



Tesis Doctoral

Evaluación de la distribución de contaminantes orgánicos persistentes (COPs) en aire en la zona de la cuenca del Plata mediante muestreadores pasivos artificiales

Tesista: Lic. Malena Julia Astoviza

Director: Dr. Juan Carlos Colombo

Facultad de Ciencias Naturales y Museo

Universidad Nacional de La Plata

AGRADECIMIENTOS

A mi Director, el Dr. Juan Carlos Colombo, por la orientación, revisión y apoyo durante todo mi trabajo de investigación así como su paciencia y compromiso, especialmente durante la elaboración del manuscrito.

A todos los integrantes y ex integrantes del LAQAB que me han ayudado en diversas actividades de mi trabajo, especialmente al Lic. Claudio Bilos por el acompañamiento en las campañas de muestreo, la Dra. Natalia Cappelletti y la Lic. Carolina Migoya por su ayuda y consejos en las tareas analíticas y al Lic. Carlos Skorupka por su colaboración en los análisis estadísticos.

A la Facultad de Ciencias Naturales y Museo de la Universidad Nacional de La Plata por mi formación de grado y posgrado y a la Comisión Nacional de Ciencia y Técnica por el otorgamiento de becas de posgrado para la realización de la Tesis.

A los Dres. Karina Miglioranza, María Elena Canafoglia y Eduardo Wannaz por su generosidad al aceptar la evaluación de esta Tesis.

A mi familia y seres queridos, por el afecto y la confianza de siempre y especialmente la paciencia durante los períodos de “ausencia” en todo el proceso de trabajo,

RESUMEN

Esta Tesis presenta los resultados del estudio de Contaminantes Orgánicos Persistentes (HAPs: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos; PCBs: Bifenilos Policlorados y POCLs: Pesticidas Organoclorados incluyendo Endos: Endosulfanes; DDTs: diclorodifeniltricloroetano y sus metabolitos DDE y DDD; α - β - y γ -HCHs: hexaclorociclohexanos; y CLDs: heptaclor y su epóxido, trans- y cis- clordanos y nonaclors) en el aire de 23 localidades del Sur de la cuenca del Plata (Litoral: Entre Ríos y Santa Fe; y Buenos Aires: CABA y provincia de B.A.) capturados con muestreadores pasivos de espuma de poliuretano (MPAs) durante dos años y medio de muestreo (n=125). Se realizaron ejercicios de validación, calibración y determinación de la cinética de muestreo de los MPA desarrollados en esta Tesis, en comparación con equipos provistos por otros grupos de investigación (Ministerio de Medio Ambiente de Canadá y Universidad de Masaryk, República Checa). Se evaluaron las concentraciones de COPs en aire de la región y se compararon con resultados de otras regiones del mundo reportados para igual metodología de muestreo; se estudiaron las variaciones espaciales en relación a las actividades predominantes en cada localidad y las variaciones temporales con respecto a variables ambientales. Finalmente se caracterizó la composición de cada grupo de COPs para inferir fuentes y grado de envejecimiento de las señales registradas.

Los resultados obtenidos permitieron confirmar la eficiencia de esta técnica de muestreo para integrar la señal del aire a través del tiempo y su alta sensibilidad para distinguir sitios de alta concentración o focos de emisión. El estudio permitió distinguir los COPs según fuentes/procesos predominantes: HAPs y PCBs relacionados con aportes urbano-industriales, correlacionados entre sí y con la población, y Endosulfanes con variación inversa a HAPs y PCBs proveniente de aplicaciones agrícolas principalmente en meses cálidos cuando se detectan valores extremos inéditos en la literatura. Asimismo, se detectaron aportes actuales de plaguicidas obsoletos (DDT). A continuación se detallan los principales resultados.

El procedimiento analítico incluyó el acondicionamiento de los discos de espuma de poliuretano (PUFs, densidad: 0,03 g cm⁻³) mediante lavado con agua destilada y extracción en Soxhlet con éter de petróleo y acetona y la adición de los compuestos de depuración (PCBs 30, 119 y 207) previo al muestreo. Luego de un despliegue de 134 días promedio, los discos fueron extraídos en Soxhlet con éter de petróleo purificándose los extractos por cromatografía en gel de sílice. La cuantificación de los COPs se realizó por cromatografía gaseosa con detectores de ionización de llama y captura electrónica. Confirmación de los

picos más relevantes se realizó con detector selectivo de masas. El cálculo de concentraciones de COPs en aire (pg m^{-3}) se efectuó en función de las tasas de muestreo calculadas en base a la recuperación de los compuestos de depuración, las cuales revelaron una fuerte variabilidad ($1\text{-}18 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$) según las condiciones ambientales locales

La performance de muestreo del MPA desarrollado en esta Tesis, sus tasas de muestreo y la cinética de saturación de los PUFs se evaluaron mediante diversos ejercicios de validación previos al despliegue en el área de estudio: muestreo en simultáneo de los tres MPAs (Canadiense, Checo y LAQAB) para comparar la captura de COPs; calibración en paralelo con muestreador de alto volumen (tasa de muestreo conocida); y colocación de 6 MPAs que se retiraron individualmente a distintos intervalos de tiempo (32, 62, 92, 126, 155 y 196 días) para establecer la cinética de saturación. Los resultados obtenidos de estos ejercicios, permitieron determinar que el MPA es comparable con otros equipos de diseños similares, en cuanto a masas capturadas y tasas de muestreo y que los COPs de $\log K_{\text{OA}} < 8,5$ y todos los HAPs analizados alcanzan el equilibrio en los primeros meses de muestreo (126 días) por lo que deben ser corregidas sus concentraciones por el volumen de muestreo efectivo de cada compuesto.

Con el objeto de evaluar las variaciones temporales de COPs se realizó una caracterización climática de la zona Sur de la cuenca del Plata para el período completo de muestreo por medio de datos meteorológicos provistos por diversas fuentes estatales y privadas. La temperatura media mensual en la región presenta variaciones estacionales, con bajas diferencias entre sitios ($\leq 5,5 \text{ }^\circ\text{C}$) y gradiente decreciente de temperatura en sentido N-S. La velocidad media mensual del viento fue muy variable ($0,8\text{-}24,7 \text{ m h}^{-1}$), con valores mínimos durante el otoño y máximos en invierno-primavera, y un gradiente espacial inverso al de la temperatura (creciente en sentido N-S). La dirección del viento predominante fue del sector ESE y SSE en el Litoral y del NE y ENE en Buenos Aires. Por último, las precipitaciones medias mensuales (6-418 mm) presentaron mayor variabilidad geográfica durante el primer año y medio de muestreo, siendo en el Litoral más intensas, mientras que en el tiempo restante de muestreo fueron similares en ambas regiones.

Se evaluaron las concentraciones medias de COPs en aire del área de estudio presentando un gradiente decreciente en el orden HAPs > Endosulfanes >> PCBs > HCHs \approx CLDs > DDTs lo que refleja la predominancia de compuestos con intensas emisiones actuales respecto de los restringidos/prohibidos en Argentina desde hace más de 15 años (HAPs y Endos vs. PCBs y POCLs obsoletos).

En relación a otras regiones del mundo, las concentraciones de COPs registradas en esta Tesis (incluyendo los valores extremos), se situaron en niveles medio-altos para todos

los grupos de compuestos, a excepción de los Endosulfanes cuyos valores fueron muy elevados, con un valor extremo (50.567 pg m^{-3}) inédito en la bibliografía, reflejando la importancia de la actividad agrícola, principalmente relacionada al cultivo de la soja.

Los patrones de distribución geográfica de concentraciones de COPs en aire de la cuenca del Plata reflejaron diferentes fuentes de emisión que se relacionan con la población, tipo y grado de actividad antrópica prevaleciente en cada localidad. En función de la importancia de los núcleos urbanos y la actividad productiva predominante se observaron dos patrones de distribución espacial contrastantes: los compuestos de fuentes industriales o no intencionales como PCBs y HAPs presentan una correlación positiva significativa entre sí y con el número de habitantes (gradiente rural – urbano/industrial), mientras que los POCLs de aplicación más reciente (Endosulfanos) muestran un gradiente inverso y relación negativa con los demás COPs, con concentraciones máximas en las zonas agrícolas. Los POCLs obsoletos, por su parte, presentaron una distribución geográfica variable; los DDTs son ubicuos con concentraciones relativamente homogéneas en toda el área de estudio; los HCHs se detectaron de manera esporádica (56% de los sitios) con concentraciones más elevadas en Buenos Aires y los CLDs presentaron concentraciones generalmente bajas, incrementándose en sitios urbanos.

Se estudiaron las variaciones temporales en cada localidad y región, observándose que en el Litoral las concentraciones máximas de la mayoría de COPs (HAPs, PCBs, DDTs y CLDs) se registraron en los períodos frío y templado de 2011, mientras que en Buenos Aires, sólo HAPs y PCBs presentaron una variación similar con un gradiente decreciente de concentración en el tiempo en CABA y hacia el Sur.

Las relaciones entre las concentraciones de COPs y las variables ambientales mostraron patrones fluctuantes. Para los HAPs, la temperatura presentó una correlación positiva significativa en algunos sitios bonaerenses y en sitios de veraneo reflejando la mayor actividad antrópica en los períodos cálidos en estas localidades. Las precipitaciones y la velocidad del viento insinuaron en general una tendencia negativa con las concentraciones de estos compuestos. En cuanto a los PCBs, se observó una relación positiva con la temperatura especialmente en los sitios con niveles más elevados, indicando la revolatilización desde equipos y superficies contaminados. Los demás parámetros ambientales no mostraron tendencias claras con las concentraciones de COPs, especialmente para los POCL obsoletos.

Las concentraciones de Endosulfanes fueron más elevadas durante los períodos cálidos en todas las localidades, en coincidencia con la estacionalidad de su aplicación en los cultivos en los meses de noviembre-abril; asimismo se registró una tendencia

decreciente de las mismas a lo largo de todo el estudio, posiblemente debido a cambios incipientes en la regulación de este pesticida.

Por último, se analizaron las composiciones de COPs en cada localidad a fin de determinar los diferentes aportes o fuentes de emisión e inferir la degradación/antigüedad de la señales. La composición general de HAPs presentó un patrón muy conservativo con predominancia de compuestos de 3 anillos, especialmente Fenantreno y sus especies metiladas que junto con los Naftalenos reflejan el aporte petrogénico, mientras que la abundancia de Fluoranteno y Pireno indican aportes pirogénicos. La comparación de índices diagnósticos con fuentes específicas (crudo, coque, combustión de madera, gas natural y carbón y escapes de motores nafteros y diésel) indicaron el predominio de fuentes pirogénicas (combustión de biomasa vegetal y carbón) en la mayoría de las localidades rurales y sitios de veraneo, mientras que el resto de las localidades presentaron aportes mixtos pirogénicos-petrogénicos.

La composición de PCBs mostró predominancia de congéneres con 3-6 cloros, comparable a las mezclas comerciales de mediano grado de cloración (Aroclor 1248 y 1254), con diferentes patrones según la concentración absoluta de estos compuestos. En los sitios más contaminados, se observó una mayor proporción de congéneres más livianos ($\leq 4\text{-Cl}$), mientras que en las estaciones con niveles más bajos predominaron los pentaclorobifenilos. Esto es reflejado por el índice PCB31-28/PCB101 (3/5 cloros) que aumenta progresivamente con las concentraciones totales de PCBs reflejando la variación de señales más envejecidas a más frescas. La única excepción es la estación Zárata a (barco; fuente puntual con valores extremos de PCBs) con composición similar a la de los sitios de baja concentración sugiriendo aportes distintos, posiblemente pinturas contaminadas.

El perfil de composición de Endosulfanes fue muy conservativo, con importante predominancia de los productos originales (Endo I y Endo II) por sobre el producto de degradación (EndoS), relación EndoS/(EndoI+EndoII) muy baja y relación I/II, similares a la mezcla técnica, reflejando aportes recientes.

La composición de POCLs obsoletos reveló diferente grado de degradación; por un lado la señal de DDTs, con predominancia del compuesto original sobre los productos de degradación, especialmente en el Litoral y en los sitios de mayor concentración absoluta indicó aportes frescos, mientras que la señal de HCHs, semejante a la mezcla técnica con predominio del isómero α - por sobre los isómeros γ - y β -HCHs y relación α/γ HCH elevada aumentando con la concentración absoluta, indicó aportes históricos. Por último, los Clordanos con composición heterogénea en los diferentes sitios, presentaron

predominancia del producto de degradación, epóxido de heptaclor en sitios de baja y mediana concentración, mientras que en sitios con concentraciones más elevadas se encontraron proporciones más equilibradas de Heptaclor y su epóxido.

ABSTRACT

This Thesis presents the results of the study of Persistent Organic Pollutants (PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; PCBs: Polychlorinated Biphenyls; OCLPs: Organochlorine Pesticides, including Endos: Endosulfans, DDTs: diclorodiphenyltrichloroethane and its metabolites DDE and DDD; α - β - and γ -HCHs: hexachlorocyclohexanes and CHLDs: heptachlor and heptachlor epoxide, trans- and cis-chlordane and nonachlors) in air at 23 sites in the South sector of del Plata basin (Litoral: Entre Rios y Santa Fe; and Buenos Aires: CABA and B. A. province) collected with polyurethane foam passive samplers (PAS) during two and a half years of sampling (n=125). Several exercises were performed to evaluate calibration, validation and sampling kinetic of PAS developed in this thesis, compared with devices provided by other research groups (Environment Canada; Research Centre for Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Masaryk University, Czech Republic). Concentrations of POPs in air in the study area were evaluated and compared with data from literature; spatial and temporal variations were studied and related to principal activities and climate parameters in each site. Finally, the composition of POPs was characterized to discriminate sources and evaluate the age/degradation of the signal.

The results obtained confirmed the efficiency of the PAS technique to integrate the air signals over time and also its great sensitivity to distinguish hot spots. The study allowed the distinction of COPs according to predominant sources/processes: PAHs and PCBs related to urban-industrial inputs presented a positive correlation with population, whereas Endosulfans presented an inverse covariation with PAHs and PCBs reflecting agricultural sources, basically due to intense applications in warm periods when unprecedented absolute maxima were detected. Also, actual emissions of obsolete pesticides (DDT) were detected. Next are detailed the principal results of this Thesis.

The analytical scheme included a pre-treatment of polyurethane foam disks (PUFs; 0.03 g m^{-3} density) which were washed with distilled water, Soxhlet extracted with acetone and petroleum ether. Ten nanograms of Depuration Compounds (PCB 30, 119 and 207) were added. After sampling (mean 134 days), PUFs were Soxhlet extracted with petroleum ether, extracts were cleaned up by silica gel chromatography and analyzed by gas chromatography with electron capture and flame ionization detectors (major chromatographic peaks were confirmed with mass spectrometry detector). Concentrations of POPs in air (pg or ng m^{-3}) were calculated from sampling rates based on the recovery of

deuration compounds which showed large variability ($1-18 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$) according to local environmental conditions.

The PAS performance, sampling rates and PUF's saturation kinetics were evaluated by various exercises: simultaneous sampling of three PAS (Canadian, Czech and LAQAB) to compare COPs capture; calibration with high volume sampler (sampling rate known), and placement of 6 PAS which were individually collected at various time intervals (32, 62, 92, 126, 155 and 196 days) to establish saturation kinetics. The results of these exercises revealed that the LAQAB PAS performs similar to other designs in terms of mass captured and sampling rates with equilibrium being reached at ≈ 126 days for POPs with $K_{OA} < 8.5$ which requires correction of analyte levels by the effective volume sampled for each compound.

In order to evaluate the temporal variations of POPs, a climatic characterization of South of del Plata basin was performed (for two and a half years of sampling) using meteorological data supplied by various public and private sources. The average monthly temperature in the region showed seasonal variations with low differences between sites ($\leq 5.5 \text{ }^\circ\text{C}$) and a decreasing N-S gradient. The average monthly wind speed was highly variable (0.8 to 24.7 m h^{-1}), with minimum values in autumn and maximum in winter - spring and an inverse spatial gradient than temperature (N-S increase). The prevalent wind direction was ESE and SSE in Litoral and NE and ENE in Buenos Aires. Finally, the average monthly rainfall ($6-418 \text{ mm}$) showed higher geographical variability during the first year of sampling (higher in the Litoral), with more homogeneous values afterwards.

Average concentrations of POPs in air from the study area decreased in the order: PAHs > Endosulfans >> PCBs > HCHs \approx CLDs > DDTs reflecting current, intensive emissions compared to compounds prohibited for more than 15 years (PAHs and Endos vs. PCBs and obsolete OCLPs).

In relation to other world regions, the concentrations of POPs found in this work (including outliers) were in the intermediate-high level for all COPs, with the exception of Endosulfans whose levels were very high, with an unprecedented extreme value ($50,567 \text{ pg m}^{-3}$), reflecting the importance of soybean agriculture.

The geographical distribution patterns of POPs in air of del Plata Basin reflected different emission sources related to population, type and degree of human activity in each site. According to the importance of urban centers and dominant productive activity, two different distribution patterns were observed: compounds from industrial or unintentional emissions such as PCBs and PAHs with a significant positive correlation with each other

and with the number of inhabitants (rural - urban/industrial gradient), and pesticides with recent applications (Endosulfans) which show an inverse gradient and negative relationship with PAHs and PCBs, and higher concentrations in agricultural areas. Outdated OCLPs, meanwhile, had a variable geographical distribution; DDTs are ubiquitous with relatively homogeneous concentrations throughout the study area, HCHs were detected sporadically (56 % of sites) with higher concentrations in Buenos Aires and CHLDs showed generally low concentrations , increasing in urban sites.

The evaluation of temporal variations, in each site and region were studied and revealed maximum concentrations of most POPs (PAHs, PCBs, DDTs and CLDs) in the Litoral during cold and warm periods of 2011, while in Buenos Aires, PAHs and PCBs showed a similar variation with decreasing concentration gradient along the study (CABA to south).

The relationships between concentrations of POPs and environmental parameters showed fluctuating patterns. For PAHs, the temperature had a significant positive correlation in some sites, especially in touristic resorts with increased human activity in warm, summer periods. Rainfall and wind speed insinuated generally negative patterns with COP concentrations. For PCBs, a positive relationship with temperature, especially at sites with higher levels, was observed suggesting re-volatilization from contaminated equipment and surfaces. Endosulfan concentrations were higher during warm periods in all locations, in concordance with the seasonal application on crops from November to April. They also showed a decreasing trend along the entire period of study, possibly due to incipient changes in the regulation of this pesticide.

Finally, the compositions of POPs in each locality were analyzed to determine the different contributions or emission sources. The overall composition of PAHs presented a very conservative pattern with predominance of 3-ring compounds, especially Phenanthrene and methylated compounds along with Naphthalenes that reflect petrogenic contributions, while the abundance of Fluoranthene and Pyrene indicate pyrogenic inputs. Comparison of PAH diagnostic ratios with specific sources (oil, coke, wood, natural gas and coal burning, exhausts from gasoline and diesel engines) indicated the predominance of pyrogenic sources (vegetable biomass and coal combustion) in most rural sites in summer, while the rest of the towns had mixed petrogenic- pyrogenic inputs.

The composition of PCBs showed a predominance of congeners with 3-6 chlorines, similar to commercial mixtures of medium degree of chlorination (Aroclor 1248 and 1254), with different patterns according to the absolute concentration of these compounds. In most contaminated sites, a higher proportion of lighter congeners (≤ 4 -Cl) was observed,

whereas at stations with lower levels penta-CBs predominated. This is reflected by PCB31-28/PCB101 ratios (3/5 chlorines) which progressively increases with the total concentrations of PCBs reflecting fresher inputs in most contaminated sites. The only exception is Zarate a (ship, point source with extreme PCB values) with a signature similar to low concentration sites, suggesting different sources, possibly contaminated paints.

The composition profile of Endosulfans was very conservative, with significant predominance of original products (Endo I and EndoII) over the degradation product (endosulfan sulfate); endosulfan sulfate / (EndoI +EndoII) and I / II relationships were very low, similar technical mixture, reflecting recent contributions.

The composition of obsolete POCLs reflected different degrees of degradation: DDT showed predominance of the parent compound over the degradation products, especially in Litoral and in most polluted sites, indicating fresh inputs, while HCHs composition was similar to the technical mixture with the α - isomer predominating over β - and γ - HCHs and a high α/γ HCH ratio increasing with the absolute concentration, indicating historical contributions. Finally, Chlordanes show variable composition with a general predominance of the degradation product, epoxide heptachlor, principally in low-level sites, whereas most polluted sites showed more balanced heptachlor-heptachlor epoxide proportions.

INDICE

Resumen.....	3
Abstract.....	8
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	17
1.1- Contaminantes Orgánicos Persistentes.....	17
1.1.1- Distribución ambiental de los COPs.....	19
1.1.2- COPs estudiados en esta Tesis:.....	24
1.2.1- Muestreo de Contaminantes Orgánicos Persistentes en aire.....	33
1.2.2- Teoría del muestreo pasivo de aire con muestreadores de espuma de poliuretano.....	36
1.2.3- Influencia de las variables ambientales en la dinámica de los MPA-PUFs.....	43
1.3- Área de estudio: Sur de la cuenca del Plata.....	45
1.4- Hipótesis y objetivos.....	47
CAPITULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS.....	48
2.1.1- Diseño y fabricación de los muestreadores pasivos.....	48
2.1.2- Discos de espuma de poliuretano (PUFs).....	49
2.1.3- Acondicionamiento de discos de espuma de poliuretano (PUFs).....	49
2.2- Muestreo.....	50
2.2.1- Protocolo de muestreo.....	50
2.2.2- Región de muestreo.....	50
2.2.3- Períodos de muestreo.....	53
2.3- Análisis químicos.....	53
2.4- Control de calidad.....	56
2.5- Análisis de datos.....	56
2.6- Datos meteorológicos.....	57
2.7- Cálculo del volumen efectivo de cada COP.....	58
CAPITULO 3: RESULTADOS.....	59
3.1- Validación del MPA construido en el LAQAB.....	59
3.2- Cinética de muestreo de los MPA-PUFs.....	63
3.3- Cálculo de las tasas de muestreo (R).....	66
3.4- Variables ambientales.....	71
3.5- Concentraciones totales de COPs.....	75
3.6- Variaciones espaciales.....	90
3.7- Variaciones temporales.....	103
3.8- Análisis de la composición de COPs.....	115
CONCLUSIONES.....	129

BIBLIOGRAFIA	134
ANEXO. Rosas de los vientos por estación meteorológica.....	153

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Destilación Global y saltos de COPs por volatilización-deposición sucesivos. .	23
Figura 2. Estructura molecular de algunos HAPs prioritarios	26
Figura 3. Estructura molecular de PCB.....	27
Figura 4. Isómeros de Endosulfán y su producto de degradación	29
Figura 5. Estructura molecular del DDT y sus productos de degradación	30
Figura 6. Estructura molecular del Dicofol	31
Figura 7. Estructura molecular de isómeros de HCHs	31
Figura 8. Estructura molecular de los isómeros más importantes de clordano técnico....	32
Figura 9. Muestreadores pasivos de aire: membranas semipermeables rellenos de trioleína (SPMD), resinas XAD y disco de espuma de poliuretano	35
Figura 10. Esquema de la dinámica de flujo de COPs desde el aire ambiente hacia el disco PUF	37
Figura 11. Curva teórica de la captura de COPs por el MPA-PUF	40
Figura 12. Relación de la tasa de muestreo (R , $m^3 \text{ día}^{-1}$) con la velocidad del viento que actúa directamente sobre el disco PUF	44
Figura 13. Cuenca del Plata. En recuadro zona de estudio diferenciando entre región Litoral (Entre Ríos y Santa Fe) y región Buenos Aires (CABA y provincia de Bs. As.).	46
Figura 14. Esquema y foto del MPA.	48
Figura 15. Mapa del Sur de la cuenca del Plata (con cobertura de suelo; DIVA GIS) y sitios de muestreo.....	51
Figura 16. Períodos de muestreo por sitio.....	53
Figura 17. Gráficos y valores de estadísticos (t y p) del test de t de Student para las pendientes de regresión entre los diferentes MPA (tomados de a pares) para los tres grupos de COPs.	61
Figura 18. Concentración de HAPs ($ng \text{ PUF}^{-1} \text{ día}^{-1}$), PCBs y POCLs ($pg \text{ PUF}^{-1} \text{ día}^{-1}$) en relación a la cantidad de días de muestreo de cada ejercicio de validación.	62
Figura 19. Concentración de PCBs, POCLs ($ng \text{ PUF}^{-1}$) y HAPs ($\mu g \text{ PUF}^{-1}$) durante el ejercicio para la evaluación de saturación del PUF.....	63
Figura 20. Concentración de diferentes congéneres de PCBs, POCLs ($ng \text{ PUF}^{-1}$) y HAPs ($\mu g \text{ PUF}^{-1}$) vs tiempo de muestreo.....	64

Figura 21. Tasas de muestreo ($\text{m}^3 \text{ día}^{-1}$) calculadas mediante calibración con MAC, comparada con la bibliografía.	67
Figura 22. Tasas de muestreo ($\text{m}^3 \text{ día}^{-1}$) calculadas con CDs, comparadas con las reportadas en la bibliografía.....	68
Figura 23. Tasas de muestreo ($\text{m}^3 \text{ día}^{-1}$) por sitio.....	69
Figura 24. Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y velocidad del viento (km h^{-1}) medias mensuales por estación meteorológica en las dos regiones de la cuenca.....	72
Figura 25. Distribución de los vientos en el Sur de la cuenca del Plata	73
Figura 26. Precipitaciones mensuales (mm) por estación meteorológica en las dos regiones de la cuenca	74
Figura 27. Comparación de concentraciones de HAPs en el Sur de la cuenca del Plata con otras regiones.....	76
Figura 28. Comparación de concentraciones de PCBs en el Sur de la cuenca del Plata con otras regiones.....	78
Figura 29. Comparación de concentraciones de Endosulfanes en el Sur de la cuenca del Plata con otras regiones.....	81
Figura 30. Comparación de concentraciones de DDTs en el Sur de la cuenca del Plata con otras regiones.....	84
Figura 31. Comparación de concentraciones de HCHs en el Sur de la cuenca del Plata con otras regiones.....	85
Figura 32. Comparación de concentraciones de CLDs en el Sur de la cuenca del Plata con otras regiones.....	86
Figura 33. Concentración de COPs en aire del Sur de la cuenca del Plata comparada con otros sitios del mundo, según clasificación de sitios.	89
Figura 34. Distribución espacial de las concentraciones de HAPs (ng m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata.	91
Figura 35. Relación de la concentración HAPs (ng m^{-3}) con el número de habitantes en cada localidad.....	92
Figura 36. Distribución espacial de las concentraciones de PCBs (pg m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata.	94
Figura 37. Relación de la concentración PCBs (pg m^{-3}) con el número de habitantes en cada localidad.....	95
Figura 38. Distribución espacial de las concentraciones de Endos (pg m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata.	97
Figura 39. Relación de la concentración Endos (pg m^{-3}) con el grado de actividad agraria (en miles de pesos del valor agregado bruto) en localidades bonaerenses.....	97
Figura 40. Distribución espacial de las concentraciones de DDTs (pg m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata.	99
Figura 41. Distribución espacial de las concentraciones de HCHs (pg m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata.	100
Figura 42. Distribución espacial de las concentraciones de CLDs (pg m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata.	101
Figura 43. Covariación de HAPs, Endosulfanes y PCBs.	102

Figura 44. Concentraciones de HAPs en los distintos períodos de muestreo según temperaturas medias.....	105
Figura 45. Concentraciones de PCBs en los distintos períodos de muestreo según temperaturas medias.....	107
Figura 46. Concentraciones de Endos en los distintos períodos de muestreo según temperaturas medias.....	109
Figura 47. Concentraciones de DDTs en los distintos períodos de muestreo según temperaturas medias.....	110
Figura 48. Concentraciones de HCHs en los distintos períodos de muestreo según temperaturas medias.....	111
Figura 49. Concentraciones de CLDs en los distintos períodos de muestreo según temperaturas medias.....	112
Figura 50. Composición media de HAPs según número de anillos, en el aire de las diferentes localidades muestreadas.	116
Figura 51. Patrón de composición de HAPs en aire del Sur de la cuenca del Plata. Sitios discriminados según rangos de concentraciones absolutas	117
Figura 52. Índices diagnósticos, BaA/(BaA+Cri) y Fla/Fla+Pir, de muestras de aire del Sur de la cuenca del Plata y de fuentes específicas.....	117
Figura 53. Composición media de PCBs agrupados por número de Cloros, en el aire de las diferentes localidades muestreadas, comparadas con mezclas técnicas comerciales.....	118
Figura 54. Patrón de composición de congéneres de PCBs en aire del Sur de la cuenca del Plata. Sitios discriminados según rangos de concentraciones absolutas.....	119
Figura 55. Relación del índice PCB31-28/ PCB 101 con las concentraciones medias de Σ PCBs en aire del Sur de la cuenca del Plata.....	120
Figura 56. Composición media de Endosulfanes y relación entre isómeros I y II en el aire de las diferentes localidades muestreadas, comparadas con la mezcla técnica comercial.....	121
Figura 57. Patrón de composición de isómeros de Endosulfanes y su producto de degradación en aire del Sur de la cuenca del Plata. Sitios discriminados según rangos de concentraciones absolutas.....	122
Figura 58. Composición media de DDTs en el aire de las diferentes localidades muestreadas, comparadas con el DDT comercial.....	1233
Figura 59. Patrón de composición de DDT y sus productos de degradación en aire del sur de la cuenca del Plata. Sitios discriminados según rangos de concentraciones absolutas.	124
Figura 60. Relación del índice DDT/(DDE+DDD) con las concentraciones medias de Σ DDT en aire del Sur de la cuenca del Plata	124
Figura 61. Composición media de HCHs en el aire de las diferentes localidades muestreadas, comparadas con la mezcla técnica comercial y lindano	125
Figura 62. Patrón de composición de HCHs en aire del sur de la cuenca del Plata. Sitios discriminados según rangos de concentraciones absolutas	126
Figura 63. Relación del índice α/γ HCH con las concentraciones medias de Σ HCH en aire del Sur de la cuenca del Plata	126

Figura 64. Composición media de CLDs en el aire de las diferentes localidades muestreadas, comparadas con las mezclas técnicas de Clordano y Heptaclor comercial.....	127
Figura 65. Patrón de composición de CLDs en aire del Sur de la cuenca del Plata. Sitios discriminados según rangos de concentraciones absolutas	128
Figura 66. Relación del índice t-CLD/c-CLD con las concentraciones medias de Σ CLDs en aire del Sur de la cuenca del Plata.....	128

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Listado de compuestos incluidos y en revisión (1) en el CLRTAP y CE.....	18
Tabla 2. Valores de $\log K_{OA}$ a diferentes temperaturas.	21
Tabla 3. Vida media ($T_{1/2}$) de algunos COPs en diferentes compartimentos abióticos....	24
Tabla 4. HAPs prioritarios según EPA y clasificación según IARC.	26
Tabla 5. Cuadro comparativo entre MAC y MPA.	34
Tabla 6. Sitios de muestreo y clasificación.	52
Tabla 7. Tipo de columna, detector y programa del horno de HRGC..	55
Tabla 8. Tipos y fuentes de información de parámetros ambientales para cada localidad muestreada.....	58
Tabla 9. Dimensiones de muestreadores pasivos desarrollados por el LAQAB, el Ministerio de Ambiente de Canadá y el RECETOX, Rep. Checa.....	59
Tabla 10. Concentración de COPs ($\text{pg PUF}^{-1} \text{ día}^{-1}$) en diferentes MPA.....	60
Tabla 11. Concentraciones de $\Sigma 13\text{HAPs}$ (ng m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata y otras regiones.....	77
Tabla 12. Concentraciones de PCBs (pg m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata y otras regiones.....	79
Tabla 13. Concentraciones de Endosulfanes (pg m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata y otras regiones.....	82
Tabla 14. Concentraciones de DDTs, HCHs y CLDs (pg m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata y otras regiones.....	86
Tabla 15. Estadísticas de las correlaciones (Spearman) entre las concentraciones de COPs y la temperatura.....	113
Tabla 16. Estadísticas de las correlaciones (Spearman) entre las concentraciones de COPs y la velocidad del viento y precipitaciones.....	114

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1- Contaminantes Orgánicos Persistentes

Entre los numerosos productos emitidos por la actividad antrópica se encuentran compuestos tóxicos tanto de origen inorgánico (ej. metales pesados) como orgánico (p.ej. pesticidas, detergentes, combustibles, productos de combustión, productos industriales; Seoáñez Calvo, 1996). Dentro de este último grupo, los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) son definidos como “sustancias orgánicas que poseen propiedades tóxicas, resisten la degradación, se bioacumulan y se transportan por aire, agua o especies migratorias cruzando fronteras internacionales, depositándose lejos de sus fuentes de origen y acumulándose en los ecosistemas acuáticos y terrestres” (UNECE, 1998).

Debido a sus características, los COPs han sido objeto de creciente preocupación para científicos y entidades gubernamentales (Vallack et al., 1998). Desde fines del siglo XX, numerosas iniciativas internacionales han sido formuladas con el objetivo de reducir y/o eliminar las descargas y emisiones de COPs, reconociendo la necesidad de acciones globales conjuntas (protocolos y tratados internacionales). Entre los tratados más importantes, se encuentran el Convenio sobre la Contaminación Atmosférica Transfronteriza a Larga Distancia de la Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa (CLRTAP UN-ECE, 1979) y el Convenio de Estocolmo (CE, 2001) administrado por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. A este último están actualmente subscriptos 179 Naciones, incluyendo Argentina, y su objetivo principal es “proteger la salud humana y el ambiente de los químicos que permanecen intactos por largos períodos, se distribuyen ampliamente por la geografía del globo, se acumulan en los tejidos lipídicos y provocan efectos adversos en la salud del Hombre o del ambiente” (Secretariado del Convenio de Estocolmo, 2011). Ambos convenios presentan en sus anexos el tipo de regulación impartida y exigida a los países integrantes (eliminación; restricción y reducción de emisiones no intencionales), aunque difieren en las sustancias consideradas (Tabla 1). El proceso de revisión continua de estudios científicos en relación a las características de toxicidad, persistencia, lipofilicidad y transporte global de diversos compuestos orgánicos ha dado por resultado una lista de COPs prioritarios, en cada tratado, en la que se encuentran pesticidas, productos industriales y compuestos de producción no intencional. La inclusión en dichas listas se basa en diferentes criterios de selección (UNECE, 2010a):

- ❖ vida media en compartimentos abióticos (2 días en aire, 2 y 6 meses en agua y sedimentos/suelos, respectivamente);
- ❖ factor de bioacumulación (superior a 5000 o a falta de datos coeficiente de partición octanol-agua superior a 10^5);
- ❖ potencial transporte a grandes distancias desde sus fuentes de emisión a través de mediciones en lugares remotos y/o sitios donde nunca han sido aplicados.

Tabla 1. Listado de compuestos incluidos y en revisión (1) en el CLRTAP y CE.
*reconocidos como COPs aunque todavía no añadidos a la lista. Adaptado de UNECE, 2010a (en **negrita** los compuestos tratados en esta Tesis).

	Compuestos	CLRTAP	CE
Productos no intencionales	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs)	√	√
	Dibenzodioxinas y Dibenzofuranos Policlorados (PCDDs/Fs)	√	
Productos Industriales	Hexabromociclododecano (HBCD)	√ ¹	√
	Bifenilos Policlorados (PCBs)	√	√
	Hexabromobifenilo (HBB)	√	√
	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs)	√	
	Éteres de BifenilosPentabromados (PentaBDE)	√*	√
	Éteres de BifenilosOctabromados (OctaBDE)	√*	√
	Sulfonato de perfluorooctano (PFOS)	√*	√
	Hexaclorobutadieno	√*	
	Naftalenos Policlorados (PCNs)	√*	
Parafinas Cloradas de Cadena Corta (SCCP)	√*	√ ¹	
Pesticidas	Endosulfán	√ ¹	√
	DicloroDifenilTricloroetano (DDT)	√	√
	Aldrina	√	√
	Dieldrina	√	√
	Endrina	√	√
	Hexaclorociclohexanos (HCHs)	√	√
	Hexaclorobenceno (HCB)	√	√
	Mirex	√	√
	Toxafeno	√	√
	Clordano	√	√
	Clordecona	√	√
	Heptaclor	√	√
	Pentaclorobenceno	√*	√
	Dicofol	√ ¹	
	Trifluralina	√ ¹	
	Pentaclorofenol (PCP)	√ ¹	

Para evaluar su eficiencia, el CE en su artículo 16 plantea la necesidad de realizar un monitoreo global de COPs en dos matrices fundamentales: la leche materna por ser representativa de las concentraciones en la población mundial y el aire ambiente como compartimento abiótico. La elección de este último se basó en que la atmósfera es una matriz relativamente más homogénea que la hidrósfera o los suelos, presenta un tiempo de respuesta a los cambios en las emisiones atmosféricas muy corto, a la vez que es un medio de transporte a diferentes escalas (tanto local, regional como global) y una vía de entrada a las cadenas tróficas (UNEP, 2007).

1.1.1- Distribución ambiental de los COPs

La distribución y destino final de los COPs en el medio ambiente dependen tanto de sus propiedades físico-químicas como del tipo de emisión o descarga, su transporte, las características del ambiente (ej. pH, temperatura, humedad relativa) y las reacciones de transformación o degradación:

❖ Características físico-químicas

Entre las más importantes, que determinan su afinidad por los diferentes compartimentos ambientales, se encuentran la solubilidad en el agua, la presión de vapor/volatilidad y la susceptibilidad a la transformación o degradación (Mackay et al., 1997).

Por su estructura y composición molecular los COPs son sustancias poco polares, lo cual los hace poco solubles en medios acuosos y afines por los lípidos y carbono orgánico (Jones y de Voogt, 1999). El reparto selectivo entre estas fases inmiscibles se puede evaluar mediante la relación de las concentraciones en n-octanol (C_{oct}) y en agua (C_{agua}) a través del coeficiente de reparto octanol-agua (K_{OW})

$$K_{OW} = C_{oct}/C_{agua}$$

donde el n-octanol en el numerador representa la fase orgánica (materia orgánica en fase particulada de aire, suelo y cuerpos de agua, y lípidos de organismos). Los COPs presentan elevados K_{OW} (10^3 y 10^{10}) reflejando su alta hidrofobicidad y lipofilidad, que favorece la

bioacumulación en los organismos y la biomagnificación en las cadenas tróficas (Oliver y Niimi, 1988; Muir et al., 1988; Mackay y Fraser, 2000).

Por su parte, la volatilidad es la tendencia de un compuesto a pasar a la fase gaseosa, se relaciona directamente con la presión de vapor (P_v) y es altamente dependiente de la temperatura (aumento de energía cinética que favorece el pasaje a la fase gaseosa; Falconer y Bidleman, 1994). Los valores de P_v entre 10^{-2} y 10^{-7} Pa de los COPs (Connell, 1997) los convierte en compuestos semivolátiles que tienden a repartirse entre las fases sólidas orgánicas (carbón orgánico del suelo, ceras de la cutícula de las plantas y film orgánico que recubre las partículas atmosféricas) y el aire, dependiendo de la temperatura (Wania y Mackay, 1995; de Souza Pereira et al., 2007; Rodriguez et al., 2010). El coeficiente de reparto octanol-aire (K_{OA}) describe esta propiedad (Harner y Bidleman, 1998a) y se define como la relación entre la concentración del soluto en octanol (C_{oct}) y la concentración del mismo en el aire (C_{aire}) en el equilibrio:

$$K_{OA} = C_{oct}/C_{aire}$$

Puede ser calculado a partir del K_{OW} a través de:

$$K_{OA} = K_{OW} RT/H$$

donde H es la constante de Henry, R la constante de los gases ideales y T la temperatura en Kelvin.

Se han calculado teórica y empíricamente los valores de $\log K_{OA}$ para muchos COPs, observándose un incremento lineal con el descenso de la temperatura (entre 2,5 y 3,5 veces por cada 10°C ; Harner et al., 2000; Chen et al., 2002; Odabasi et al., 2006, 2012) por lo que puede expresarse como:

$$\log K_{OA}=A-B/T$$

donde A y B son constantes específicas de cada compuesto. En la Tabla 2 se detallan los resultados obtenidos por diversos autores para algunos COPs donde se observa un incremento en aproximadamente un orden de magnitud del K_{OA} desde 25 a 5°C , siendo los compuestos de mayor peso molecular en cada grupo, los que presentan los valores más elevados y mayor tendencia a repartirse en la fase orgánica.

Para los PCBs el cálculo de K_{OA} se realiza a partir de la relación

$$K_{OA}=a+b (RRT) \text{ (Harner y Bidleman,1996)}$$

donde RRT es el tiempo de retención relativo calculado por Harju et al., 1998 y a y b son constantes cuyo valor depende de la temperatura y de la posición de los cloros en la

molécula de PCB (PCBs multiortoclorados: $a = -2,0296 + 1310,7/T$ y $b = -5,5305 + 5879,8/T$;
 PCBs mono y no-ortoclorados: $a = 20,478 - 5194/T$ y $b = -49,35 + 18678/T$)

Tabla 2. Valores de $\log K_{OA}$ a diferentes temperaturas, calculadas a partir de:
 $\log K_{OA} = A - B/T$ (A y B son constantes específicas de cada compuesto).

HAPs	A	B	logK _{OA}			Referencias
			25°C	15°C	5°C	
Fenantreno	-3,37	3293	7,68	8,06	8,44	Odabasi et al., 2006
Fluoranteno	-4,34	3904	8,86	9,31	9,8	“
Criseno	-5,65	4754	9,3	10,85	11,45	“
Benzo[a]pireno	-6,5	5382	11,36	11,97	12,63	“
Benzo[g,h,i]perileno	-7,03	5834	12,56	13,25	13,98	“
PCBs						
PCB-17			7,63	8,04	8,47	Harner y Bidleman, 1996
PCB-30			7,48	7,88	8,31	“
PCB-101			9,11	9,59	10,1	“
PCB-138			10,04	10,57	11,13	“
PCB-180			10,59	11,14	11,72	“
PCB-209			11,83	12,44	13,09	“
POCLs						
<i>alfa</i> -HCH	-3,23	3231	7,61	7,99	8,39	Shoeib y Harner 2002a
<i>cis</i> -Clordano	-8,29	5127	8,91	9,51	10,15	“
<i>p,p'</i> -DDT	-5,63	4603	9,82	10,35	10,93	“
Endosulfán I	-5,9	4333	8,64	9,15	9,69	“
Endosulfán II	-4,82	4204	9,29	9,78	10,3	Odabasi y Cetin, 2012
Heptacloro epóxido	-4,12	3762	8,5	8,94	9,41	“

❖ Emisiones o descargas

El tipo de COP condiciona su liberación al ambiente. Así, los pesticidas son aplicados sobre suelos y cultivos, alcanzando la atmósfera durante el proceso o posteriormente por revolatilización en el labrado o la erosión eólica (Meire et al., 2012; Bogdal et al., 2013). Generalmente existen pulsos de emisión durante primavera y verano, dependiendo del tipo de cultivo, en coincidencia con la aparición de plagas (Moreau-Guigon et al., 2007). Otra fracción puede llegar a las aguas subterráneas por filtración y a los ríos y arroyos por escurrimiento superficial (Doong et al., 2008). Por su parte, los productos industriales como los PCBs, suelen ser emitidos durante su uso y/o síntesis y en su etapa final de

almacenamiento por volatilización, lixiviado o derrame de sus contenedores (ej. transformadores con PCBs; Vallack et al., 1998). Por último, los productos no formulados intencionalmente (ej. HAPs) se generan en la producción o combustión de otros químicos, llegando a la atmósfera en estos procesos en diversos períodos según sus fuentes de emisión (quema de materia orgánica para calefacción, destilación de combustibles, producción de acero, entre otros; Ravindra et al., 2008).

❖ Transporte y distribución ambiental

Una vez liberados al ambiente, los COPs pueden ser transportados por vía abiótica, a través de la atmósfera, las corrientes oceánicas y las aguas continentales; o en los tejidos de diversos organismos migradores, como aves y peces (Colombo et al., 2004; Speranza, 2008; Hung et al., 2013).

A nivel global, la atmósfera es el principal medio de transporte de COPs (UNEP 2009, 2013), los cuales pueden viajar miles de kilómetros desde sus fuentes de emisión hasta su destino final (van Pul et al., 1997). Así lo demuestran numerosas investigaciones en las que se han encontrado estos compuestos en regiones prístinas, alejadas de cualquier tipo de fuente (regiones polares, mar abierto y cimas de montañas; Klánová et al., 2008a; Li et al., 2012). Los COPs se volatilizan en las regiones cálidas, viajan con las masas de aire y son depositados en latitudes mayores donde las bajas temperaturas permiten la condensación. Los compuestos más volátiles, repartidos mayoritariamente en la fase gaseosa, son transportados a mayores distancias que los asociados a las partículas atmosféricas, los cuales son depositados cerca de la fuente por deposición seca o húmeda (Li et al., 2010). Este transporte diferenciado de compuestos produce la llamada “destilación global o efecto de fraccionamiento” de COPs (Wania y Mackay, 1993) graficado en la Figura 1. El proceso de evaporación-condensación puede ocurrir en repetidos ciclos de acuerdo a los cambios estacionales de temperatura en las latitudes medias y es conocido como el “efecto saltamontes” (Fernandez y Grimalt, 2003; Gouin et al., 2004).



Figura 1. Destilación Global y saltos de COPs por volatilización-deposición sucesivos. Adaptado de www.unep.org.

El ingreso de COPs a los organismos desde los distintos compartimentos ambientales (aire, agua y suelos) puede producirse por numerosas vías: oral, respiratoria (pulmones y branquias) y dérmica (Gobas y Morrison, 2000; Lee et al., 2013). Los COPs pueden ser almacenados en tejidos lipídicos como grasa subcutánea y membranas celulares, o metabolizados y transformados en compuestos más hidrofílicos para su posterior excreción (Moser y McLachlan, 2001). Debido a su alta persistencia, existe una diferencia entre las tasas de incorporación y eliminación de estos compuestos provocando un aumento de concentración en el interior de los seres vivos muy superiores a las del ambiente circundante (bioacumulación). A su vez, ocurre un proceso de biomagnificación a lo largo de las redes tróficas en el que las concentraciones de estos compuestos van aumentando en los niveles superiores de las mismas (Jones y de Voogt, 1999; Goerke et al., 2004).

❖ Persistencia

Los COPs se caracterizan por presentar una baja reactividad o alta persistencia debido a la presencia de anillos aromáticos y/o uniones carbono-halógeno en su estructura que les confieren una alta estabilidad (Connell, 1997). Una manera de medir y comparar la persistencia de los compuestos en un compartimento determinado es a través del cálculo del tiempo requerido para la desaparición del 50% del compuesto o vida media ($t_{1/2}$; Larson y Weber, 1994). En la Tabla 3 se presentan valores de $t_{1/2}$ de algunos COPs donde se

observa, en general, un aumento de $t_{1/2}$ con el peso molecular y/o el grado de cloración en los congéneres de un mismo grupo.

Tabla 3. Vida media ($t_{1/2}$) de algunos COPs en diferentes compartimentos abióticos. Tomado de Mackay, 2001.

Compuesto		Peso molecular (g/mol)	Vida media (horas)			
			Aire	Agua	Suelo	Sedimento
HAPs	Naftaleno	128,2	17	170	1700	5500
	Fenantreno	178,2	55	550	5500	17000
	Benzo(a)pireno	252,3	170	1700	17000	55000
PCBs	PCB-7	223,1	170	5500	17000	17000
	PCB-101	326,4	1700	55000	55000	55000
	PCB-153	360,9	5500	55000	55000	55000
	PCB-209	498,7	55000	55000	55000	55000
POCLs	cis-Clordano	409,8	55	17000	17000	55000
	p,p'-DDE	319,0	170	55000	55000	55000
	p,p'-DDT	354,5	170	5500	17000	55000
	Y-HCH	290,8	1040	17000	17000	55000
	α -HCH	290,8	1420	3364	1687	55000
	Heptaclor	373,4	55	550	1700	5500

1.1.2- COPs estudiados en esta Tesis:

❖ Hydrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs)

Los HAPs están compuestos por átomos de C e H formando anillos aromáticos fusionados. Sus propiedades físico-químicas dependen del número de anillos presentes en la molécula, siendo los de menor peso molecular (2-3 anillos bencénicos) los que presentan valores de K_{OA} más bajos por lo que se encuentran en el aire principalmente en la fase gaseosa, mientras que los más pesados (4-6 anillos) son menos volátiles, más lipofílicos y presentan mayor afinidad por las partículas de la atmósfera (Westerholm et al., 1988; Harner y Bidleman, 1998b).

Sus fuentes de origen son diversas clasificándose básicamente en petrogénicos (como componentes de combustibles fósiles) y pirogénicos (producidos en la combustión parcial de compuestos orgánicos). Los HAPs petrogénicos se forman por procesos diagenéticos de degradación gradual de materia orgánica a baja o media temperatura que dan por resultado la formación de petróleo y otros combustibles derivados (Douben, 2003). Se caracterizan por presentar mayoritariamente compuestos de 2-3 anillos como naftaleno, fenantreno, criseno y fluoreno, con una alta proporción de compuestos metilados (Colombo et al., 1989, 1999, 2006; Hawthorne et al., 2006). Por su parte, los HAPs de origen pirogénico se forman durante la combustión a alta temperatura de materia orgánica y combustibles fósiles en motores a explosión del tránsito vehicular (terrestre, aéreo y acuático), en la producción de energía, en procesos industriales y durante la calefacción e incineración de residuos y están representados mayoritariamente por compuestos más pesados de 4, 5 y 6 anillos (Jaward et al., 2004a; Tobiszewski et al., 2012).

La Agencia de Protección Medioambiental (EPA) de Estados Unidos propuso a 16 HAPs como prioritarios para el estudio en muestras ambientales. Por su parte, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) de la ONU los clasificó según su potencial carcinogénesis en 5 grupos: grupo 1: carcinógeno para el ser humano (existen pruebas concluyentes); 2 A: Probable carcinógeno para el ser humano (existen pruebas suficientes, pero actualmente no concluyentes); 2 B: Posible carcinógeno para el ser humano (existen algunas pruebas pero de momento están lejos de ser concluyentes); 3: No clasificado respecto a su carcinogenicidad para el ser humano (actualmente no hay pruebas de que cause cáncer a los humanos); 4: Probablemente no carcinógeno para el ser humano (existen pruebas suficientes de que no causa cáncer a los humanos).

Debido a que los HAPs generalmente se encuentran en complejas mezclas de compuestos, la Organización Mundial de la Salud recomienda reducir al máximo posible su emisión y establece como valor guía para la calidad de aire ambiente la concentración de $0,012 \text{ ng m}^{-3}$ de Benzo[a]pireno. En algunos países de la Comunidad Europea este valor guía oscila entre $0,1$ y $1,3 \text{ ng m}^{-3}$ (WHO, 2000; Comisión Europea, 2001).

En la Tabla 4 se presentan los HAPs prioritarios y su clasificación según IARC; en la Figura 2 las estructuras moleculares de algunos de ellos.

Tabla 4. HAPs prioritarios según la EPA y clasificación según IARC.

Nombre	Abreviatura	Nº de anillos bencénicos	clasificación IARC
Naftaleno	Naf	2	2B
Acenafteno	Ace	2	3
Fluoreno	Flu	2	3
Fenantreno	Fen	3	3
Antraceno	Ant	3	3
Fluoranteno	Fla	3	3
Pireno	Pir	4	3
Benzo[a]antraceno	B(a)A	4	2B
Criseno	Cri	4	2B
Benzo[b]fluoranteno	B(b)F	4	2B
Benzo[k]fluoranteno	B(k)F	4	2B
Benzo[a]pireno	B(a)P	5	1
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	Ind	5	2B
Dibenz[a,h]antraceno	D(a,h)A	5	2A
Benzo[g,h,i]perileno	B(g,h,i)P	6	3

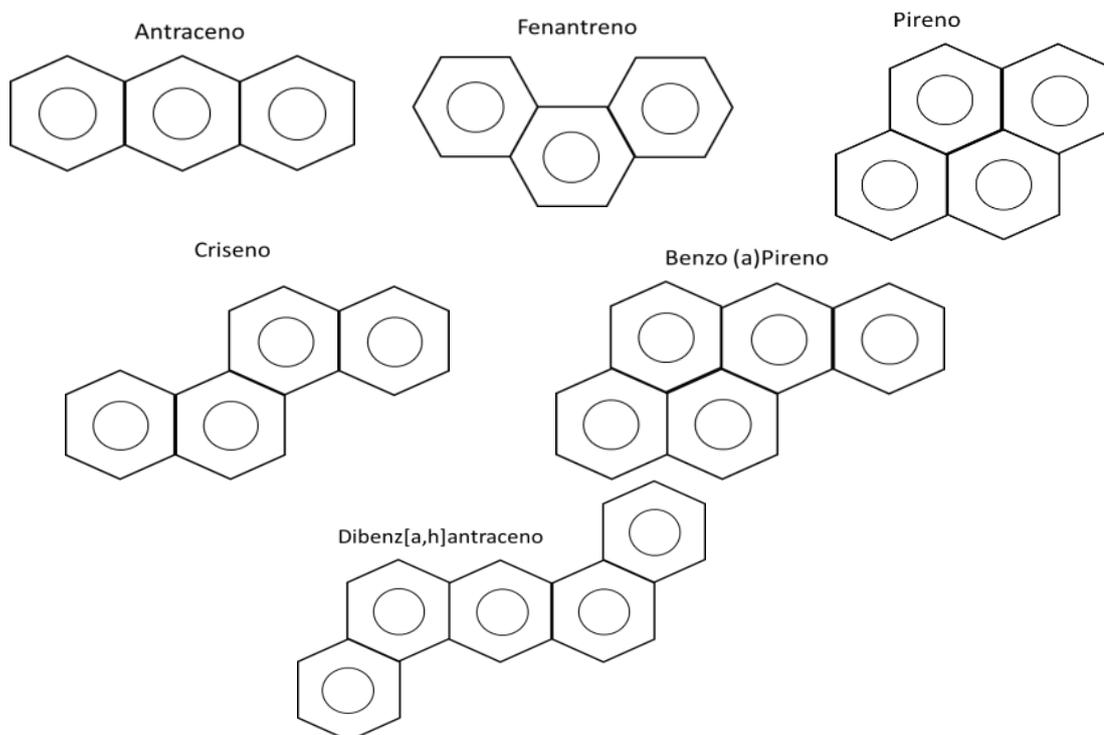


Figura 2. Estructura molecular de algunos HAPs prioritarios.

❖ Bifenilos policlorados (PCBs)

Los PCBs, conformados por dos anillos bencénicos con 1-10 cloros (Figura 3), son productos sintéticos que se caracterizan por su baja conductividad eléctrica y alta estabilidad térmica, por lo que han sido ampliamente utilizados en transformadores, capacitores y condensadores eléctricos, aislantes térmicos y aditivos de pinturas, adhesivos y lubricantes (WHO, 2000; ATSDR, 2002).

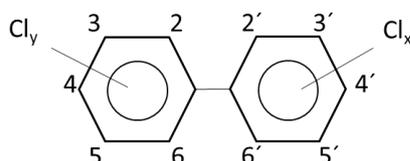


Figura 3. Estructura molecular de PCB.

Del total de los 209 congéneres posibles, sólo algunos (≈130) se hallan en las mezclas técnicas comerciales (Safe, 1990). Sus propiedades físico-químicas dependen del número de cloros presentes y de su posición (orto, meta y para) en la molécula. Los congéneres no-orto y mono-orto sustituidos (posición 2, 2', 6 y 6'; IUPAC 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189) presentan similitudes estructurales y efectos tóxicos semejantes a la 2, 3, 7, 8 tetraclorodibenzo-dioxina (van den Berg et al., 2006) por lo que son llamados PCBs similares a dioxinas (dl-PCBs, en inglés) o PCBs coplanares. Entre los numerosos efectos en la salud relacionados a su exposición se encuentran: inmunotoxicidad, hepatotoxicidad, neurotoxicidad, apoptosis, necrosis, deficiencias en el sistema endócrino y reproductivo (Safe, 1994; Brouwer et al., 1998). Debido a recientes estudios que comprueban su poder cancerígeno, en abril de 2013 la IARC cambió su clasificación de Grupo 2A a Grupo 1 (cancerígeno para el ser humano; Lauby-Secretan et al., 2013).

Su producción global, calculada en 1,3 millones de toneladas en el período 1930-1993, alcanzó su pico máximo en la década del '70, especialmente en países como Estados Unidos, Alemania, Francia, España y la ex URSS (Brevik et al., 2002). En Argentina nunca fueron sintetizados ni se conocen con certeza la cantidad importadas. Sin embargo, en la actualidad existen normas que regulan/prohíben el uso de estos compuestos en el país: la Resolución conjunta 437/01 del Ministerio de Salud y 209/01 del Ministerio de Trabajo, que prohíbe la producción, importación y comercialización de PCBs y productos y/o equipos que los contengan. Según dicha norma, "los Bifenilos Policlorados contenidos en equipos que (en perfecto estado de conservación y mantenimiento a la fecha de entrada en vigencia de la presente Resolución) se encuentren en uso deberán ser

reemplazados gradualmente mientras dure su vida útil, no excediendo un plazo máximo comprometido hasta el año 2010". A esta Resolución se le sumó una ley nacional que refuerza la obligatoriedad de eliminar los PCBs (Ley Nacional 25.670 de Presupuestos Mínimos para la Gestión y Eliminación de los PCBs, 2002) donde exige la fiscalización de las operaciones asociadas a los PCBs; la descontaminación o eliminación de aparatos que contengan PCBs; la eliminación de PCBs usados; la prohibición de ingreso al país de PCBs y la prohibición de producción y comercialización de los PCBs, estableciéndose igualmente al año 2010 como fecha límite para su total eliminación en todo el territorio nacional.

❖ Pesticidas Organoclorados (POCLs)

Los POCLs comprenden un gran grupo de químicos sintéticos que se caracterizan por presentar cloro en su molécula, ser semivolátiles y que han sido ampliamente utilizados tanto en áreas rurales como urbanas, como insecticidas para protección de cultivos, madera e incluso contra ectoparásitos de animales y el hombre (UNEP, 2006).

➤ Endosulfanes (Endos)

La mezcla técnica de Endosulfanes, con 95% de Endosulfán I (o α) y Endosulfán II (o β) en una relación 2:1 o 7:3 (Weber et al., 2010) es un insecticida de uso agrícola para el control, por contacto o ingestión, de una amplia gama de insectos en una variedad de cultivos tales como: alfalfa, algodón, cereales, girasol, lino, maní, maíz, soja, sorgo, etc. (Bejarano Gonzalez et al., 2008).

En el ambiente los isómeros I y II se degradan a Endosulfán-diol (por hidrólisis alcalina) y a Endosulfán Sulfato (por oxidación) el cual presenta la misma toxicidad pero mayor persistencia (Weber et al., 2010). En la Figura 4 se muestran sus estructuras moleculares.

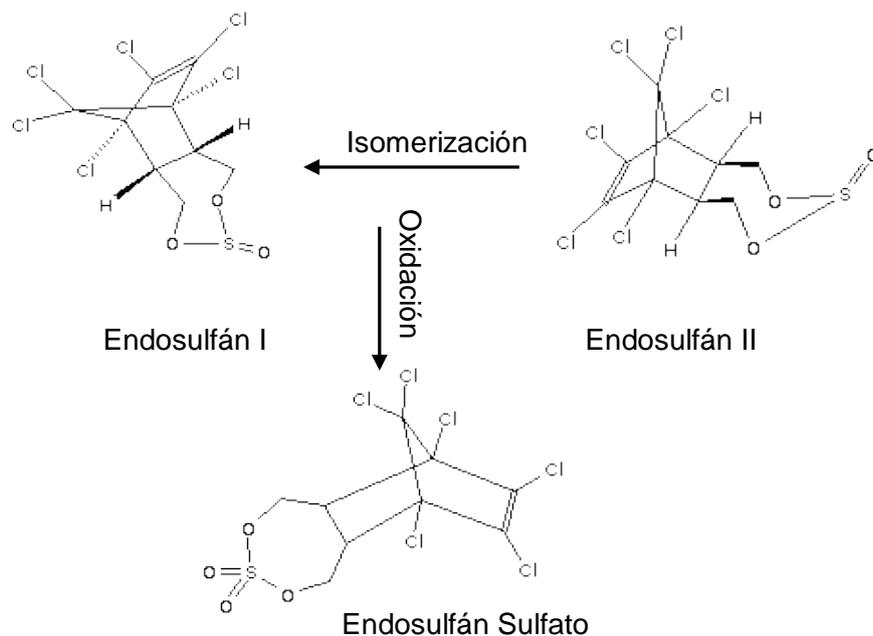


Figura 4. Isómeros de Endosulfán y su producto de degradación (endosulfán sulfato).

La exposición aguda al endosulfán (oral o respiratoria) produce sobre estimulación del sistema nervioso central resultando en hiperactividad, dificultad respiratoria, temblores, piloerección, salivación, encorvadura y convulsiones (ATSDR, 2013). Los efectos producidos por la exposición crónica reportados en humanos incluyen defectos congénitos, daño cerebral a largo plazo, convulsiones, epilepsia, retardo en la madurez sexual y aumento mamario en machos. Además se han determinado como blancos secundarios los sistemas respiratorios, cardiovascular, renal y gastrointestinal (PAN, 2008).

Se estima que actualmente se producen a nivel global 12.800 ton por año (Li y Macdonald, 2005) y que su aplicación acumulada desde 1950 a 2000 fue de 308.000 ton.

En Argentina el consumo y comercialización de Endosulfanes se ha visto incrementado en un 300% durante los últimos 10 a 15 años alcanzando el puesto n°1 de pesticidas aplicados, junto con las cipermetrininas, (Souza Casadinho en Bejarano Gonzalez et al., 2008), principalmente debido a la continua expansión del cultivo de soja.

Recientemente se han tomado medidas de regulación internacional como su incorporación a la lista de COPs prioritarios en el CE (Conferencia de Partes 5, 2011) y de restricción nacional donde el SENASA (resolución 511/11) prohibió la importación de este principio activo y todos sus productos a partir de julio de 2012 y determinó el cese de su uso a partir de julio de 2013.

➤ Diclorodifeniltricloroetano (DDTs)

El DDT o 1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano es un pesticida de amplio espectro que fue usado extensamente en el pasado para controlar insectos en cosechas agrícolas (algodón, cítricos) e insectos portadores de enfermedades tales como la malaria, el dengue y el tifus. Actualmente su uso se restringe a aquellos países, especialmente tropicales, donde la malaria es una afección importante (UNEP, 2012).

El DDT de calidad técnica es un mezcla de tres formas de DDT: p,p'-DDT (85%), o,p'-DDT (15%) y de pequeñísimas cantidades de o,o'-DDT que puede también contener DDE (diclorodifenildicloroetileno) y DDD (diclorodifenildicloroetano) como contaminantes. Sus estructuras moleculares se muestran en la Figura 5. El DDD también se usó para controlar plagas en mucha menor extensión, y una de sus formas ha sido usada en medicina para tratar el cáncer de la glándula adrenal. Tanto el DDE como el DDD son productos de la foto y biodegradación del DDT (en ambiente aeróbicos y anóxicos, respectivamente; ASTDR, 2000).

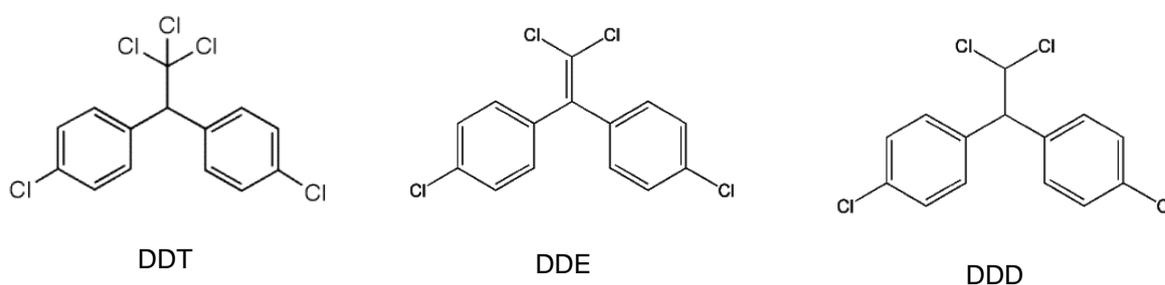


Figura 5. Estructura molecular del DDT y sus productos de degradación (DDE y DDD).

La exposición aguda a DDTs provoca trastornos en el sistema nervioso, generando temblores, sudoración, náuseas, vómitos y pérdidas del equilibrio, y disfunciones y alteraciones en las enzimas hepáticas por lo que la IARC los ha clasificado dentro del grupo 2B (posiblemente cancerígeno para seres humanos; ATSDR, 2000).

En Argentina su uso se encuentra prohibido desde la década del '60 para aplicaciones en bovinos y porcinos (Decreto 2.143/68 de SENASA) y desde 1998 para productos domosanitarios (Disp. 7.292/98 ANMAT).

El DDT también se utiliza como precursor de otros pesticidas, especialmente el dicofol (2,2,2-tricloro-1,1-bis(4-clorofenil)etanol), el cual es usado para combatir ácaros como la arañuela roja en diversos cultivos como cítricos, tomate, hortalizas y en jardinería.

A pesar de que es conocido que puede contener residuos de DDT (0,6-23%, Di Mucio et al., 1988) en las mezclas comerciales, su uso en el país está permitido. En la Figura 6 se muestra la estructura molecular del dicofol en la que se observa que un H en el C2 del DDT es reemplazado por un grupo OH.

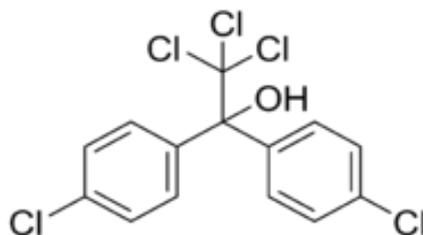


Figura 6. Estructura molecular del Dicofol.

➤ Hexaclorociclohexanos (HCHs)

Los HCHs se producen por fotocloración del benceno en el que se forman numerosos isómeros. En la llamada “mezcla técnica” se encuentran en una relación aproximada de 60-70% α -HCH, 5-12% β -HCH, 10-15% γ -HCH, 6-10% δ -HCH, y 3-4% ϵ -HCH (Kutz et al., 1991) siendo el γ -HCH o lindano el de mayor poder insecticida por lo que fue comercializado purificado, con sólo trazas de los demás isómeros (Figura 7).

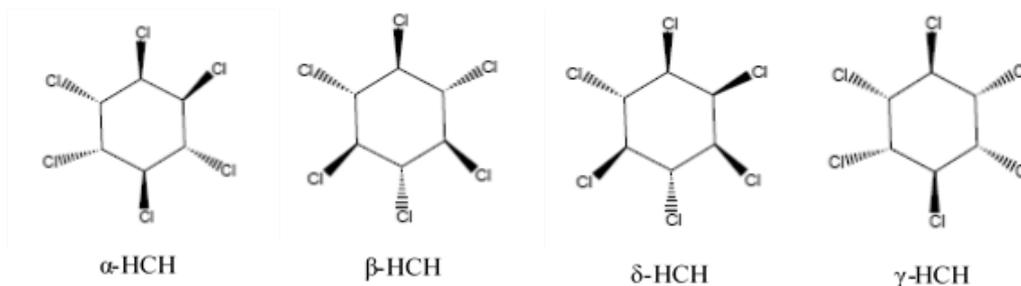


Figura 7. Estructura molecular de isómeros de HCHs.

Entre 1950 y 2000 se aplicaron aproximadamente 435.000 toneladas en todo el mundo (IHPA, 2006) como insecticida de amplio espectro en diversos cultivos como algodón, caña de azúcar, papa y tomate; en tratamiento de la madera, suelo y semillas y contra ectoparásitos como pulgas, garrapatas y piojos en el ganado, animales domésticos e incluso en medicamentos de uso humano (UNEP, 2006).

Los efectos sobre la salud más importantes producidos por exposición aguda a los HCHs incluyen dolores de cabeza, náuseas, mareos, temblores, debilidad muscular, alteraciones nerviosas, convulsiones y muerte, mientras que por exposición crónica

provocan problemas nerviosos, hepáticos, renales, hormonales, ginecológicos, sanguíneos (anemias; Desi, 1974; ATSDR, 2005) e incluso pueden provocar diferentes tipos de cáncer por lo que la IARC los ha clasificado como Grupo 2B (posibles carcinógenos para el ser humano).

Nuestro país ha sido consumidor y productor de lindano y HCH técnico (Álvarez, 1998), pero a partir del año 1968, se tomaron medidas gradualmente restrictivas para sus aplicaciones en actividades agropecuarias (Decreto 2143/68, Sanidad Animal; Disposición 80/71 y 47/72, Sanidad Vegetal), hasta que en 1998 fueron prohibidos todos sus usos y aplicaciones (Disposición 7292/98 ANMAT).

➤ Clordanos (CLDs)

El clordano técnico es una mezcla formada por aproximadamente 140 compuestos en la que los isómeros más abundantes (60-85%) son cis-clordano (CC), trans-clordano (TC), cis-nonaclor (CN) y trans-nonaclor (TN) pudiendo contener hasta 10% de heptaclor y otras sustancias traza (Buchert et al., 1989). El heptaclor, a su vez, ha sido sintetizado independientemente como insecticida de contacto, el cual se metaboliza en suelo, plantas y animales en su epóxido que es más estable en el aire y en los sistemas biológicos (ATSDR, 2007).

En la Figura 8 se muestran las estructuras moleculares de los componentes mayoritarios del clordano técnico y del producto de degradación del heptaclor.

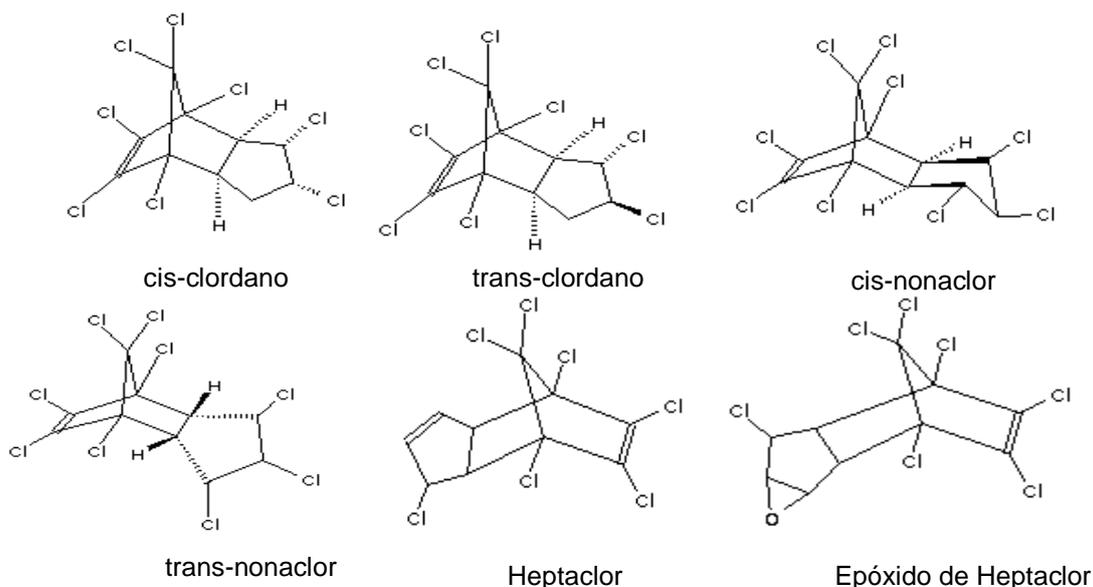


Figura 8. Estructura molecular de los isómeros más importantes de clordano técnico.

La producción global acumulada de Clordano técnico se estima en 70.000 toneladas (Dearth y Hites, 1991), siendo los principales productores India, China y Argentina (IARC,

2001). En nuestro país su aplicación comenzó principalmente en cultivos como algodón, maíz y cítricos, y luego se extendió a zonas urbanas para combatir plagas como termitas y hormigas cortadoras de madera. El heptaclor, por su parte, también ha sido usado contra insectos del suelo, principalmente termitas; en algodón, contra la langosta y para combatir el paludismo (CNRCOP, 2004).

La inhalación de altos niveles de clordano, puede producir dolores de cabeza, irritabilidad, confusión, debilidad, problemas de la vista, vómitos, calambres estomacales, diarrea e ictericia. Tanto en seres humanos como en animales, afecta al sistema nervioso, sistema digestivo y al hígado e incluso hay estudios que lo relacionan con la aparición de diversos tipos de cáncer hepático (ATSDR, 1994).

La IARC clasificó al clordano como perteneciente al grupo 2B (posiblemente cancerígeno para humanos) y a partir de fines de la década de 1960 el Estado Nacional comenzó a tomar medidas restrictivas de uso (Sanidad Animal: Decreto 2.143/68, Ley 18.073/69, Decreto 26778/69) hasta su prohibición definitiva en 1998 (Resolución 513/98 de Sanidad Vegetal y Disposición 7.292/98 del ANMAT).

1.2.1- Muestreo de Contaminantes Orgánicos Persistentes en aire

Los COPs se caracterizan por ser compuestos trazas que se encuentran en el orden de los pg o ng m⁻³ de aire (Bogdal et al., 2013). Por esta razón, los métodos utilizados para su cuantificación en aire deben ser muy sensibles o capaces de muestrear grandes volúmenes a fin de poder capturar suficiente masa de analitos que supere los límites de detección/cuantificación. Entre las metodologías existentes se destacan dos grandes grupos: los muestreadores activos (MAC) y los pasivos (MPA).

Los MAC son equipos que están conectados a una fuente de energía eléctrica para permitir la aspiración forzada de aire y retener los COPs en filtros y adsorbentes. Las partículas, clasificadas por su diámetro (partículas suspendidas totales, PST <100 µm; inhalables o respirables, PM10 <10 µm; finas, PM2.5 < 2,5 µm; y ultrafinas, PM1 < 1µm) son capturadas con filtros de fibra de vidrio, teflón o cuarzo de diferente tamaño de malla (EPA, 1999). Para la captura de COPs en fase gaseosa se utilizan diversos adsorbentes

(espuma de poliuretano, resinas XAD) ubicados por debajo de los filtros. Entre los distintos MAC se encuentran los llamados de alto volumen, con capacidad de muestreo de 13-30 m³ h⁻¹, especialmente usados en estudios de contaminación en ambientes externos; y los de bajo volumen con un rango de muestreo de entre 0,3 y 3,6 m³ h⁻¹, cuya aplicación como muestreadores personales se centra en la exposición laboral (Yusà et al., 2009).

Todos los MAC presentan la limitación de no poder ser usados de forma continua por más de 24-48 hs (dependiendo de la concentración de partículas en aire) ya que los filtros se saturan de partículas. Una alternativa para realizar estudios por períodos prolongados (de días a años) son los MPA (Tuduri et al., 2012). Estos se caracterizan por no requerir de corriente eléctrica ni bombas, por lo que el aire circula libremente por ellos hasta el medio colector que tiene una alta capacidad de retención de los contaminantes. A diferencia de los MAC, son de menor costo económico y su colocación puede ser realizada incluso en regiones remotas o sin acceso a energía eléctrica (Jaward et al., 2005). Por su diseño y configuración, capturan mayoritariamente los COPs de la fase gaseosa, aunque una fracción no cuantificada de partículas (<100nm), pueden quedar retenidas en su interior (Chaemfa et al., 2009; Bohlin et al, 2010). En la Tabla 5 se resumen comparativamente las ventajas y desventajas de los MAC y MPA.

Tabla 5. Cuadro comparativo entre MAC y MPA.

	Muestreador Activo (MAC)	Muestreador Pasivo (MPA)
Ventajas	Volumen exacto de aire muestreado. Muestreo de fase gaseosa y/o particulada según filtro utilizado.	Tiempo de muestreo prolongado. Integra variabilidades ambientales como temperatura y vientos. Bajo costo económico. No requiere energía eléctrica, potencial colocación en sitios remotos
Desventajas	Tiempo de muestreo limitado. Dependencia de energía eléctrica. No integra variabilidades ambientales. Manejo por personal especializado y entrenado. Alto costo económico. Sensible a cambios ambientales.	Se requieren cálculos posteriores para determinar el volumen de aire muestreado. Muestreo de fase gaseosa + un mínimo porcentaje de partículas (no cuantificado).

Se han desarrollados numerosas configuraciones de MPAs entre los que se encuentran: las membranas semipermeables (SPMDs), los rellenos con copolímeros de estireno/divinilbenceno (resinas XAD-2) y los compuestos por discos de espuma de poliuretano (MPA-PUFs) que se muestran en la Figura 9.



Figura 9. Muestreadores pasivos de aire: membranas semipermeables rellenos de trioleína (SPMD), resinas XAD y disco de espuma de poliuretano.

Los SPMDs se componen de una membrana no porosa de baja densidad de polietileno, rellena de una fase lipídica (trioleína) dispuesta sobre una estructura metálica en forma de “telaraña” en el interior de una cámara metálica (Moeckel et al., 2009). Los COPs se adsorben a la membrana, difunden a través de ella y quedan retenidos en la trioleína que tiene una alta afinidad por ellos. Esto permite que los SPMDs puedan utilizarse en fase lineal de muestreo por períodos de meses/años. Sin embargo, una de las principales desventajas de este método es el deterioro con el tiempo de la fase lipídica, debido a que ciertas impurezas de la misma pasan a través de la membrana modificándose la masa del relleno interno. Esto hace que tanto la purificación del material como la cuantificación de los compuestos sea dificultosa (Gioia et al., 2007).

Los MPA XAD están formados por un tubo perforado de acero inoxidable relleno de resina XAD-2. Éste se encuentra dentro de un cilindro metálico abierto en su parte inferior que permite la entrada y salida de aire (Wania et al., 2003). La alta afinidad de la resina por los compuestos hidrofóbicos y su importante área superficial, permite que los COPs queden adsorbidos sin llegar a la saturación por meses/años (Gouin et al., 2008); aunque deben estar expuestos por al menos tres meses para capturar masas de compuestos que superen los límites de cuantificación analíticos (Wania et al., 2003).

Por último, los MPA-PUFs consisten en un disco de espuma de poliuretano suspendido en el centro de una cámara metálica formada por dos semiesferas con una abertura entre ellas. El aire que ingresa por ese espacio, atraviesa el PUF dejando retenidos los COPs, y sale por los orificios inferiores. Debido a que son de muy bajo costo y pueden estar expuestos durante semanas/meses han sido elegidos, junto con los MPA XAD, para el monitoreo a escala global de COPs en aire por el Convenio de Estocolmo

(UNEP, 2007). Los MPA PUFs, presentan menores interferencias analíticas en los blancos que los XAD por los que su uso ha crecido exponencialmente en todo el mundo (Gioia et al., 2007). Una de las principales desventajas, que comparte con los demás MPA, es que las mediciones de volúmenes de aire muestreado son indirectas, es decir a través del cálculo de las tasas de muestreo, y que el porcentaje de partículas capturadas varía con las condiciones ambientales (Melymuk et al., 2011).

1.2.2- Teoría del muestreo pasivo de aire con muestreadores de espuma de poliuretano

El muestreo pasivo se basa en el libre flujo de las moléculas del analito desde el ambiente hacia un medio colector como resultado de la diferencia entre los potenciales químicos (Górecki y Namiesnik, 2002). Muchos autores han descrito la teoría del muestreo pasivo en distintos medios como agua (Kot et al., 2000), sedimentos (Fernandez et al., 2009), suelo (Tao et al., 2008) y biota (de Souza Pereira et al., 2007). En aire se destaca el trabajo realizado por Bartkow et al., (2005) en el que describen detalladamente los pasos que siguen los compuestos semivolátiles e hidrofóbicos desde el ambiente hacia el interior del medio muestreador (en este caso la espuma de poliuretano, PUF). En resumen, se trata de un proceso de tres pasos en los que los compuestos semivolátiles pasan primero desde el aire ambiente que rodea al MPA hacia el aire interno del mismo, luego desde éste hacia la interfase PUF-aire y por último hacia el PUF (Figura 10). En estos últimos pasos, el mecanismo de transporte es la difusión molecular exclusivamente, ya que la turbulencia es mínima dentro de la cámara protectora.

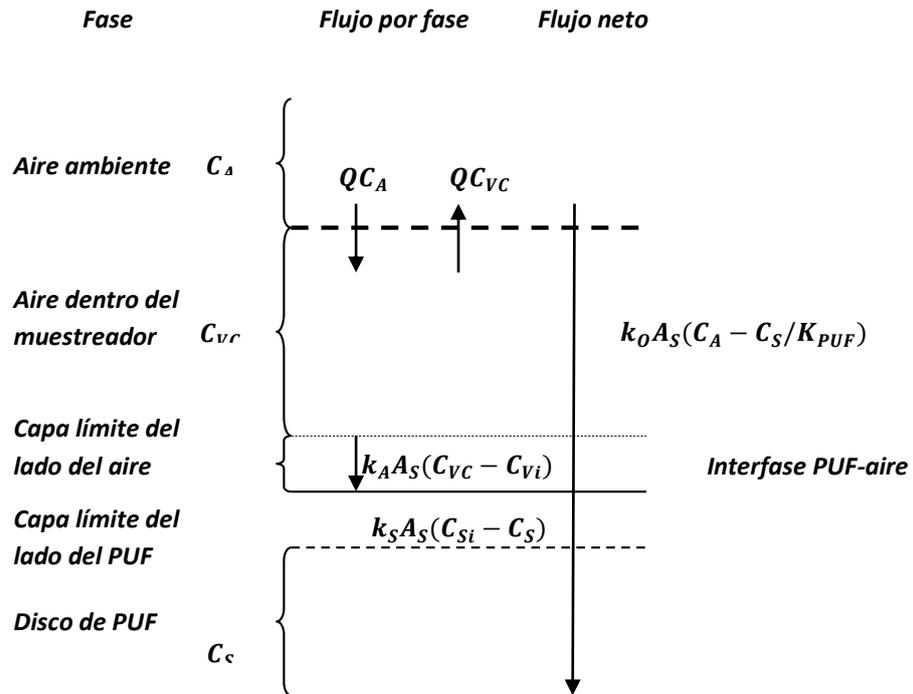


Figura 10. Esquema de la dinámica de flujo de COPs desde el aire ambiente hacia el disco PUF.

La primera ley de Fick describe la difusión molecular como un flujo (F , en masa * tiempo⁻¹), el cual es función del coeficiente de difusión (D , distancia²*tiempo⁻¹), del área transversal del medio (A , distancia²) y del gradiente de concentración perpendicular a A (dC/dx , (masa*volumen⁻¹)*distancia⁻¹).

$$F = -DA \frac{dC}{dx} \quad \text{ec.1}$$

El coeficiente de difusión es dimensionalmente el producto de una velocidad y la distancia sobre la que ésta se aplica (dx). Al expresarse como un coeficiente de transferencia de masa (k_i , en distancia*tiempo⁻¹) y ser sustituido en la ecuación anterior, el flujo queda descrito de manera más intuitiva (Mackay, 1991)

$$F_i = k_i A \Delta C \quad \text{ec.2}$$

siendo ΔC la diferencia de concentración entre una fase y otra.

Así, cada paso en la transferencia desde el aire ambiente hacia el disco PUF puede describirse de la siguiente manera:

Paso 1: desde el aire ambiente hacia el interior de la cámara. La cantidad de COP que ingresa al muestreador depende de la tasa de aire que entra cargado con cierta

concentración de compuesto (QC_V), menos la tasa de aire, con ese mismo analito, que sale de su interior (QC_{VC}); siendo Q la tasa de entrada de aire (en volumen*tiempo⁻¹)

$$F = QC_A - QC_{VC} \quad \text{ec.3}$$

Paso 2: desde el aire dentro del muestreador hacia la interfase espuma-aire. El flujo hacia la interface (F_V) depende del coeficiente de transferencia de masa para la capa límite del lado del aire (k_A), el área del muestreador (A_S) y la diferencia de concentración del compuesto entre el contenido dentro de la cámara (C_{VC}) y del lado del aire en la interfase (C_{Vi}):

$$F_V = k_A A_S (C_{VC} - C_{Vi}) \quad \text{ec.4}$$

Paso 3: desde la interfase hacia la espuma. Análogamente al paso anterior, el flujo hacia el disco PUF (F_S) es función del coeficiente de transferencia de masa para la capa límite del lado del PUF (k_S), el área del disco y la diferencia de concentración entre la interfase (C_{Si}) y el PUF (C_S):

$$F_S = k_S A_S (C_{Si} - C_S) \quad \text{ec.5}$$

En resumen, el flujo total es función del coeficiente de transferencia de masa total (k_O), el área del muestreador y el gradiente de concentración entre el aire ambiente y el contenido en la espuma, en función de las características químicas del analito, específicamente el coeficiente de partición PUF-aire (K_{PUF-A} , adimensional)

$$F = k_O A_S \left(C_V - \frac{C_S}{K_{PUF-A}} \right) \quad \text{ec.6}$$

La resistencia total ($1/k_O$) o inversa de k_O es igual a la suma de las resistencias de la capa límite del lado del aire ($1/k_A$), la resistencia de la capa límite del lado de la espuma ($1/(k_S K_{PUF-A})$), y de la cámara protectora (Q/A_S).

$$\frac{1}{k_O} = \frac{1}{k_A} + \frac{1}{k_S K_{PUF-A}} + \frac{1}{(Q/A_S)} \quad \text{ec.7}$$

Por ser el disco PUF considerado un medio uniforme y poroso en el que los contaminantes pueden penetrar, adsorberse y quedar retenidos, su capacidad de

acumulación depende de su coeficiente de partición espuma-aire (K_{PUF-A}), el cual está definido por la concentración del compuesto semivolátil en el PUF (C_S) y en el aire (C_A), en estado de equilibrio:

$$K_{PUF-A} = \frac{C_S}{C_A} \quad \text{ec.8}$$

Los valores de K_{PUF-A} para la mayoría de los contaminantes orgánicos persistentes estudiados aquí son del orden de $>10^7$, por lo que la resistencia de la capa límite del lado del muestreador, ($1/(k_S K_{PUF-A})$), se hace mínima. Por su parte, A_S es pequeña en relación a Q por lo que $1/(Q/A_{PUF})$ también se considera insignificante. Es así que la transferencia de masa de los analitos hacia MPA-PUF está controlada por la resistencia de la capa límite del lado del aire ($K_O \approx K_A$)

$$F = k_A A_S \left(C_A - \frac{C_S}{K_{PUF-A}} \right) \quad \text{ec.9}$$

Esta ecuación de flujo puede escribirse de modo diferencial:

$$V_S \frac{dC_S}{dt} = k_A A_S \left(C_A - \frac{C_S}{K_{PUF-A}} \right) \quad \text{ec.10}$$

donde V_S es el volumen del disco de espuma de poliuretano.

Integrando la ecuación 9 se logra una descripción más exacta de la captura de compuestos orgánicos semivolátiles en la espuma (Shoeib y Harner, 2002b):

$$C_S = K_{PUF-A} C_A \left(1 - \exp - \left[\left(\frac{A_S}{V_S} \right) \left(\frac{k_A}{K_{PUF-A}} \right) \right] t \right) \quad \text{ec.11}$$

Cabe aclarar que el cambio de concentración de un compuesto en el disco PUF a través del tiempo, no sólo dependerá de la captura del mismo, sino también de la eliminación o revolatilización desde el PUF:

$$\frac{dC_S}{dt} = \left(k_O \frac{A_S}{V_S} \right) C_A - \left(k_O \frac{A_S}{K_{PUF-A} V_S} \right) C_S \quad \text{ec.12}$$

Donde el primer término $\left(k_O \frac{A_S}{V_S} \right) = k_u$ es la constante de primer orden de captura; y el segundo $\left(k_O \frac{A_S}{K_{PUF-A} V_S} \right) = k_e$, la constante de primer orden de eliminación, ambas en tiempo⁻¹

Es así que puede interpretarse la dinámica de acumulación de COPs en la espuma como un proceso en tres fases (Figura 11):

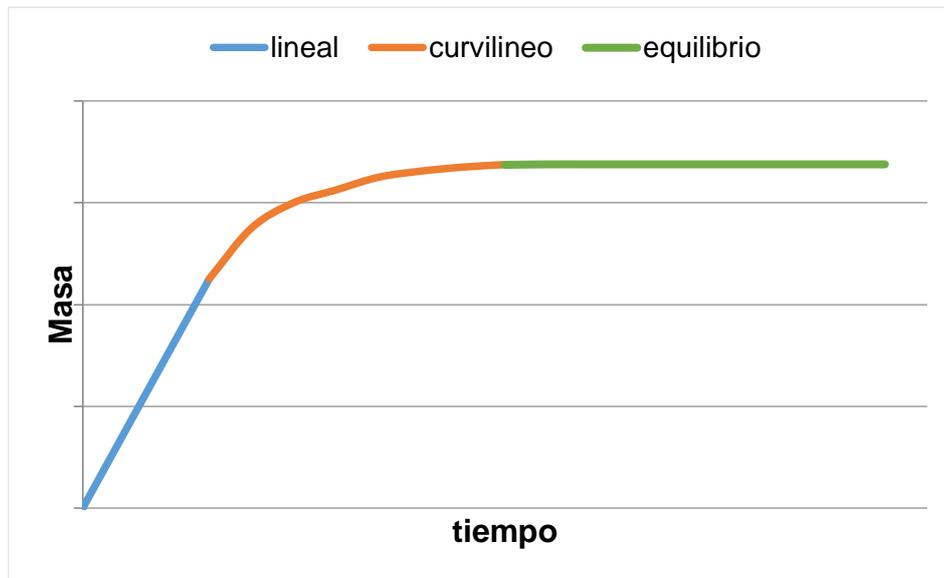


Figura 11. Curva teórica de la captura de COPs por el MPA-PUF, mostrando las fases lineal, curvilínea y de equilibrio (Shoeib y Harner, 2002).

Al principio ocurre una acumulación lineal (en color celeste), debido a que la concentración del compuesto semivolátil en el PUF (C_S) es mínima o nula, siendo la eliminación desde el PUF despreciable y por lo tanto, la captura función de k_A , A_S y C_A .

$$V_S \frac{dC_S}{dt} = k_A A_S C_A = k_U V_S C_A \quad \text{ec.13}$$

o
$$C_S = k_U C_A t$$

El término $k_A A_S$ representa la tasa de muestreo del MPA-PUF (R), es decir el volumen de aire que pasó a través del MPA-PUF por unidad de tiempo ($\text{m}^3 \text{ día}^{-1}$) que sirve para determinar la concentración en el aire:

$$C_A = \frac{M_{PUF}}{R \Delta t} \quad \text{ec. 14}$$

Siendo M_{PUF} la masa de compuesto capturado por la espuma.

En la segunda fase (color rojo), C_S/K_{PUF-A} se empieza a hacer cada vez más importante por lo que la captura de analito es menor y el gráfico se hace curvilíneo.

Por último, se llega a un equilibrio (color verde) entre la concentración en la espuma y el aire siendo $C_A = C_S/K_{PUF-A}$.

El tiempo que tarda un compuesto en llegar al equilibrio (99% de captura, Bartkow et al., 2005) entre el aire y MPA depende del diseño del muestreador y de las propiedades fisicoquímicas del compuesto.

Shoeb y Harner, (2002b) demostraron que K_{PUF-A} está muy correlacionado con el coeficiente de partición octanol-aire, K_{OA} , a partir de

$$\log K_{PUF-A} = \delta_{PUF} 0.6366 \log K_{OA} - 3.1774 \quad (r^2 = 0.87) \quad \text{ec. 15}$$

δ_{PUF} es la densidad del disco PUF

Un compuesto con un alto valor de K_{OA} alcanzará el equilibrio después que uno con menor K_{OA} . Es importante tener presente esto ya que se pretende analizar los compuestos en su fase lineal para poder conocer la concentración real en el aire ambiente. Sin embargo, no siempre es posible, ya que algunos químicos llegan al equilibrio al cabo de pocos días mientras que otros necesitan semanas e incluso meses para hacerlo. Es por eso que en estos casos se habla de volumen efectivo de aire (V_{ef}) para calcular la concentración de cada analito ($C_{i,aire}$) en el ambiente (Motelay-Massei et al., 2005):

$$V_{ef} = K_{PUF-A} V_{PUF} \left(1 - \exp - \left(\frac{A_{PUF} k_A}{V_{PUF} K_{PUF-A}} \right) t \right) \quad \text{ec. 16}$$

y por lo tanto

$$\boxed{C_{i,aire} = \frac{M_{i,PUF}}{V_{ef}}} \quad \text{ec. 17}$$

Tasa de muestreo (R):

Como se describió anteriormente, la tasa de muestreo (R) es el volumen de aire por unidad de tiempo que pasa a través del MPA-PUF ($m^3 \text{ tiempo}^{-1}$); por lo que su cálculo es esencial para determinar la concentración (masa m^{-3}) de los compuestos de interés en el aire ambiente.

Existen diferentes métodos para calcularla. Uno de ellos es mediante la utilización en paralelo de muestreadores de tipo activo (MAC) con los que se determina la concentración de cada compuesto en el aire. Conociendo este valor, junto con la masa de COPs

capturadas por el MPA-PUF y el tiempo de despliegue en el ambiente, se puede determinar R para cada compuesto:

$$R = \frac{M_{\text{PUF}}}{C_A \Delta t} \quad \text{ec. 18}$$

Esta metodología ha sido ampliamente utilizada (Chaemfa et al., 2008; Shoeib y Harner, 2002b; Peerson et al., 2009), y es especialmente útil para la calibración de MPA-PUFs en ambientes estables como los interiores de oficinas o construcciones, ya que la toma de muestras activas no presenta importantes variaciones con los parámetros climáticos que provocan diferencias en las concentraciones de los compuestos.

Otra forma de calcular R , es con la utilización de compuestos de referencia o de depuración (CDs). Éstos son sustancias marcadas isotópicamente, o inexistentes en el aire, que son colocadas en los discos PUF previo a su despliegue en el ambiente y a partir de cuya recuperación se calcula su tasa de pérdida (k_e) durante el muestreo, considerando que es igual a la tasa de captura (k_u) de los analitos (Pozo et al., 2004).

Se calcula con:

$$R = \frac{-\ln\left(\frac{C_{\text{CD}}^{\text{corr}}}{C_{\text{CD},0}}\right) * K_{\text{PUF-A}} * \delta_{\text{PUF}} * V_{\text{PUF}}}{t} \quad \text{ec. 19}$$

donde $C_{\text{CD},0}$ y C_{CD} son las concentraciones de los CDs al inicio y al final del período de muestreo, respectivamente. Los valores de C_{CD} están corregidos por la recuperación de un CD estable, que no se volatilizará del PUF. Esto se realiza para eliminar posibles errores de cálculo debido a la variabilidad en la colocación de los CDs, y pérdidas durante el procesamiento

$$C_{\text{CD}}^{\text{corr}} = \frac{C_{\text{CD}}}{\frac{C_{\text{CD-estable}}}{C_{\text{CD-estable},0}}} \quad \text{ec. 20}$$

Esta metodología tiene la ventaja de que los CDs se verán afectados por los factores ambientales, como temperatura y vientos, en igual grado que los analitos, por lo que la capacidad de adsorción/desorción de los mismos en el PUF serán similares. Sin embargo, presenta como desventaja el hecho de que sólo considera los compuestos en su fase semivolátil y no los asociados a partículas. De esta fracción particulada presente en el aire, se ha calculado que $\approx 10\%$ puede ser muestreada por los MPA-PUF, dependiendo de las concentraciones absolutas y variables ambientales propias de cada sitio (Klánová et al., 2008b).

Debido a que la utilización de igual número de CDs marcados isotópicamente como compuestos a estudiar no es factible, se utilizan sólo unos pocos. Las condiciones para una óptima utilización de los mismos son: que sus valores de K_{OA} sean del orden de los que presentan los analitos, y que su recuperación sea del 20-80% de su concentración inicial (Gouin et al., 2005). Con ellos se calcula k_A que permite determinar el volumen efectivo de cada compuesto (ec16).

1.2.3. Influencia de las variables ambientales en la dinámica de los MPA-PUFs

En un ambiente estacionario la captura de COPs por los MPAs durante la fase lineal sólo depende de las características del medio colector (afinidad por los compuestos y geometría), de los gradientes de concentración entre el aire y el PUF, y de las propiedades físico-químicas de los compuestos (Coeficiente de difusión molecular, K_{OA})

Sin embargo, la atmósfera es un compartimiento ambiental muy inestable cuyos parámetros (temperatura, velocidad del viento y radiación UV, entre otras) varían fuertemente en el tiempo y con la geografía, lo que introduce una variabilidad significativa en la dinámica de muestreo de COPs.

❖ Temperatura

El coeficiente de difusión molecular (D) es débilmente dependiente de la temperatura:

$$D = \{10^{-3}T^{1,75}[(1/m_{aire}) + (1/m)]^{\frac{1}{2}}\}/P[V_{aire}^{\frac{1}{3}} + V^{\frac{1}{3}}]^2 \quad (\text{Shoeib y Harner, 2002})$$

donde T es la temperatura (Kelvin), m_{aire} es el promedio de la masa molecular del aire (28,97 g mol⁻¹), m es la masa molecular del compuesto, P es la presión atmosférica (atm), V_{aire} es el volumen molar promedio del aire (20,1 cm³ mol⁻¹) y V es el volumen molar del compuesto. Las variaciones de temperatura ambiental, provocan pequeños cambios en D , por lo que un aumento de 20°C produce un incremento de D , y por consiguiente de R , sólo en ≈13% (Shoeib y Harner, 2002b).

A pesar de esta baja variabilidad de D con la temperatura, los aumentos de la misma son importantes ya que modifican el comportamiento de los COPs, principalmente sus K_{OA} .

Aquellos compuestos que se encuentran mayormente adsorbidos a las partículas en condiciones templadas/frías, pasan a la fase gaseosa durante los días cálidos, aumentando su tasa de captura en los MPA (Klánová et al., 2008b).

❖ Viento

Es el factor ambiental más influyente en las tasas de muestreo. Al aumentar su velocidad se reduce el espesor de la interfase PUF-aire (δ) y por consiguiente aumenta R . Tuduri et al., (2006) en su estudio de MPA en túnel de viento, han demostrado que los valores de R describen un aumento gradual con la velocidad del viento, (descrita como “fase semi-plana”), hasta alcanzar los $6,35 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ a los $13\text{-}15 \text{ km h}^{-1}$. En la Figura 12 se muestra este comportamiento, destacándose que cuando la velocidad del viento supera este valor, correspondiente a una velocidad efectiva del aire sobre el disco PUF encerrado en el MPA de $0,9 \text{ m s}^{-1}$, la pendiente de R se hace más pronunciada alcanzando los $40 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ a 25 km h^{-1} .

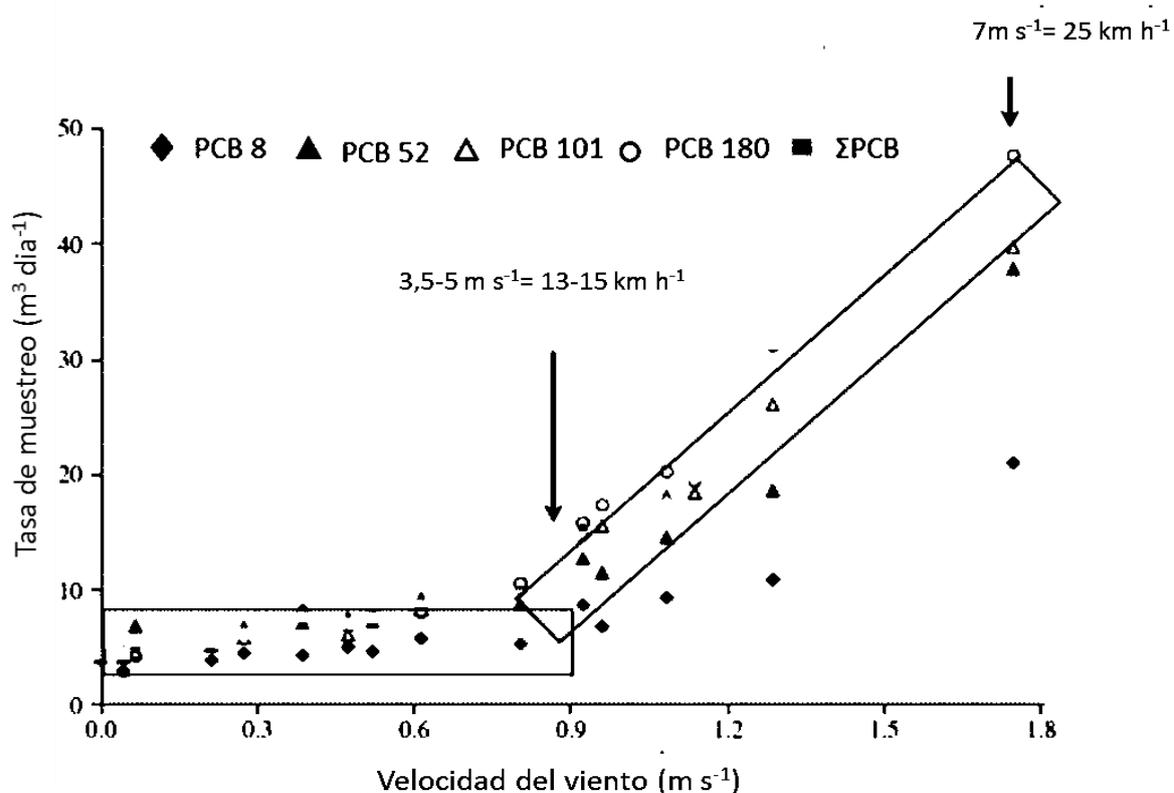


Figura 12. Relación de la tasa de muestreo (R , $\text{m}^3 \text{ día}^{-1}$) con la velocidad del viento que actúa directamente sobre el disco PUF. Las flechas indican los puntos críticos y máximos cuyos valores ambientales corresponden a $3,5\text{-}5 \text{ m s}^{-1}$ y 7 m s^{-1} . (Tomado de Tuduri et al., 2006).

1.3- Área de estudio: Sur de la cuenca del Plata

La cuenca del Plata se extiende por 3.100.000 km², siendo la segunda más grande del continente, después de la amazónica, con 17 % de la superficie de América del Sur. Conformada por tres sistemas hídricos principales: Paraguay, Paraná y Uruguay (estos dos últimos desembocando en el estuario del Río de la Plata), abarca el territorio de Paraguay, parte del sur, sudeste y centro-oeste de Brasil; el sudoeste de Bolivia; gran parte de Uruguay y las regiones de la mesopotamia, noreste y la pampa húmeda de la Argentina.

Su importante riqueza de recursos naturales hace de esta región la zona de Sudamérica con mayor desarrollo económico, generándose en ella más del 60 % del Producto Bruto Interno de los países que la componen (Koutoudjian, 2007), al tiempo que se ubican 57 ciudades de más de 100.000 habitantes, incluyendo las capitales nacionales Brasilia, Asunción, Buenos Aires y Montevideo

La región sur de la cuenca comprendida por las provincias argentinas de Buenos Aires, Entre Ríos y Santa Fe y la Ciudad Autónoma de Buenos Aires (CABA) producen aproximadamente entre el 40 y 70% de los cereales y oleaginosos del país (fuente: MAGyP) además de tener una fuerte actividad ganadera. Por otra parte, en esta zona se encuentra el Frente Fluvial Pampeano o Frente Industrial Paraná-Plata (Roccataglia, 1992), desde San Lorenzo, Santa Fe, hasta la ciudad de La Plata, el cual es el más importante del país. En él se ubican numerosas industrias como destilerías de petróleo y fabricación de coque (La Plata, Berisso y Ensenada), metalúrgicas, siderúrgicas (especialmente en San Nicolás con la planta de Trinium-Siderar más grande del país), curtiembres, frigoríficos, químicas y agroquímicas, fábricas de alimentos y bebidas, madereras, papeleras, industrias plásticas.

En la Figura 13 se presenta la extensión general de la cuenca y el área de estudio de esta Tesis.

Numerosos estudios reflejan el impacto de las actividades antrópicas en los distintos compartimentos ambientales de la región, especialmente el medio acuático, encontrándose elevadas concentraciones de PCBs, Clordanos, DDTs, Hidrocarburos Alifáticos, Alquilbencenos lineales, esteroides fecales, dioxinas y furanos y metales pesados tanto en agua, sedimentos, material particulado en suspensión y biota (Bilos et al., 1998; Colombo et al., 2000, 2005a, 2005b, 2006, 2007 a, b). En aire, por su parte, los trabajos que reportan COPs, han sido realizados con un enfoque local y en sectores restringidos del área, a través de la colocación de diversos muestreadores activos (Catoggio et al., 1989; Colombo et al., 1999; Vasconcellos et al., 2011).

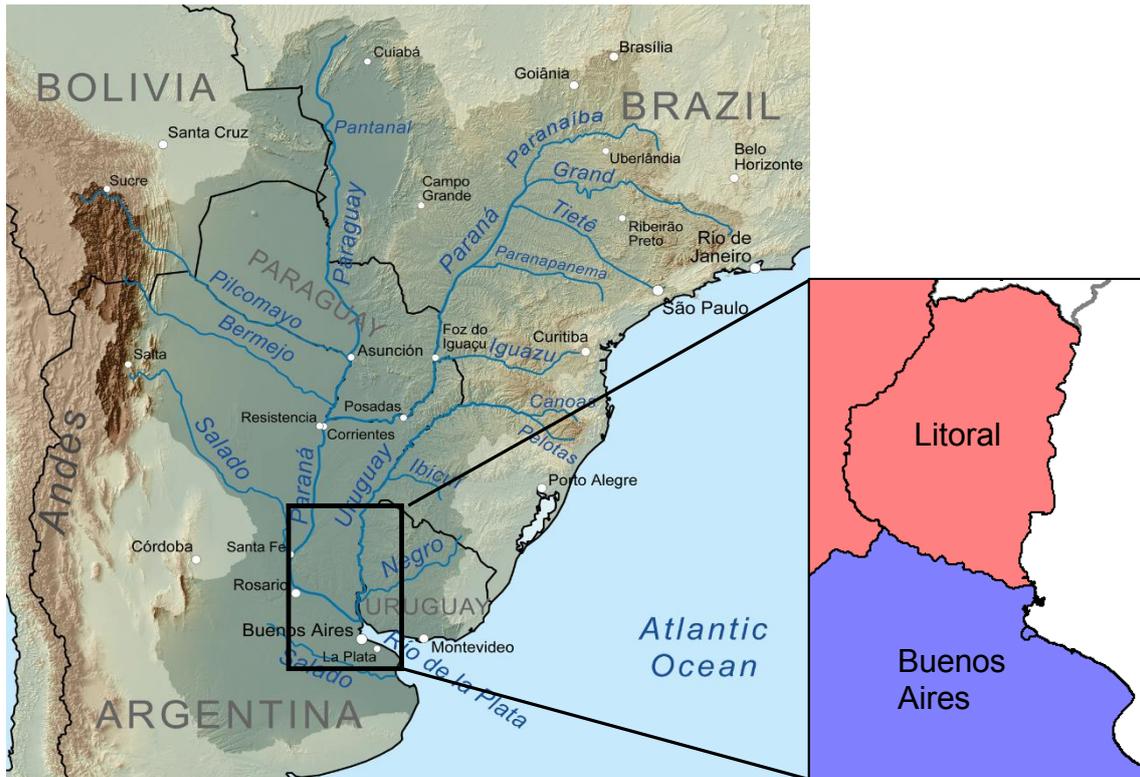


Figura 13. Cuenca del Plata. En recuadro zona de estudio diferenciando entre región Litoral (Entre Ríos y Santa Fe) y región Buenos Aires (CABA y provincia de Bs. As.).

1.4- Hipótesis y objetivos

En la presente Tesis se estudian los niveles y composición de COPs en aire del Sur de la cuenca del Plata con muestreadores pasivos de espuma de poliuretano.

Hipótesis

- Los muestreadores pasivos (MPA-PUFs) integran las señales del aire y permiten evaluar gradientes espaciales, según la resolución del muestreo, y también diferencias temporales.
- Debido a las diferentes actividades antrópicas de la región los aportes de COPs semi-volátiles al aire son significativos y a su vez presentan diferencias cuali- y cuantitativas.
- Las diferencias de los parámetros ambientales condicionan la evaporación, transporte y condensación de COPs produciendo diferencias temporales

Objetivo principal

Evaluar las concentraciones de COPs y su composición en aire de la cuenca, sus gradientes geográficos y tendencias temporales con muestreadores pasivos de espuma de poliuretano.

Objetivos particulares

- Optimizar y calibrar la técnica de muestreo pasivo de contaminantes semi-volátiles en aire con espumas de poliuretano (PUFs).
- Evaluar las concentraciones de COPs en aire del área muestreada y compararlas con otras regiones del mundo.
- Caracterizar diferencias espaciales de COPs en la zona Sur de la cuenca del Plata.
- Evaluar las concentraciones de COPs según las actividades antrópicas de la región.
- Caracterizar las diferencias temporales en la concentración de COPs y evaluar la influencia de las variables ambientales.
- Caracterizar la composición de los COPs para inferir fuentes y antigüedad de emisión.

CAPITULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS

2.1.1- Diseño y fabricación de los muestreadores pasivos

El muestreo de contaminantes orgánicos persistentes semivolátiles en aire mediante muestreadores pasivos (MPA) de espuma de poliuretano es relativamente reciente (primer trabajo reportado por Shoeib y Harner, 2002b). Debido a esto, no existen aún normas de estandarización internacionales que regulen el diseño y la configuración de los equipos. Es así que en la actualidad los distintos grupos de trabajo que se han especializado en esta técnica han desarrollado sus propios modelos.

A partir de equipos provistos por el Ministerio de Medio Ambiente, Gobierno de Canadá (Harner et al., 2004; Pozo et al., 2004) y del Centro de Investigación de Química Ambiental y Ecotoxicología (RECETOX) de la Universidad de Masaryk, República Checa (Klánová et al., 2006), se confeccionó un modelo para su fabricación en el laboratorio (Figura 14). Éste consistió en dos semiesferas de acero inoxidable con diámetros externos de 24,5 y 22,5 cm unidos por una bisagra de acero inoxidable; con una separación entre ellos de 2 cm, y perforaciones de 0,5 cm de diámetro en la base y el borde de la semiesfera inferior para una mejor circulación del aire en el interior de la cámara. En su interior se colocó una estructura de alambre de acero inoxidable que sostiene al disco de espuma de poliuretano (14 cm de diámetro; 1,5 cm de espesor y $\sim 0,03 \text{ g cm}^{-3}$ de densidad) dejándolo suspendido en el centro de la cámara.

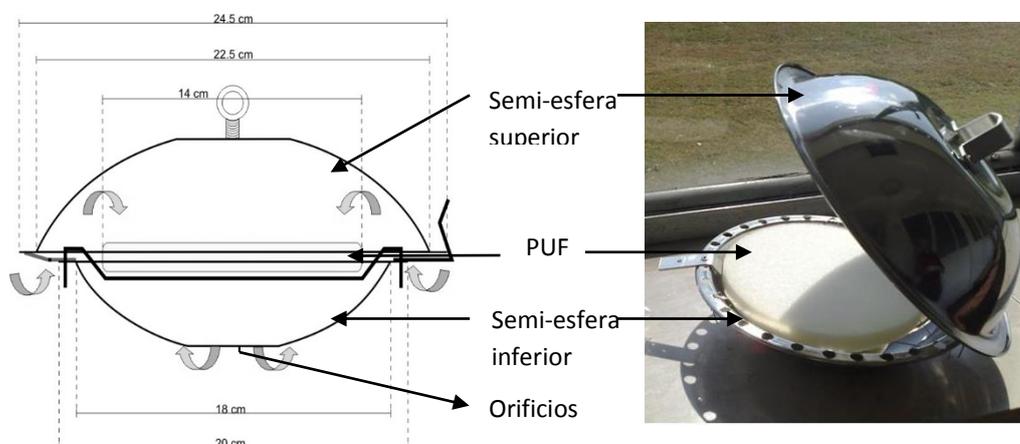


Figura 14. Esquema y foto del MPA. Flechas indican circulación del aire dentro del mismo.

Luego de realizar ejercicios de validación y calibración con equipos extranjeros y muestreadores activos (descrita más abajo), se fabricaron artesanalmente más de 50 MPA para el desarrollo de esta Tesis.

2.1.2- Discos de espuma de poliuretano (PUFs)

Para la utilización de los discos PUFs se realizó una búsqueda de proveedores de materia prima que cumpliera con ciertas condiciones: no poseer agregados químicos como colorantes, compuestos ignífugos o retardantes de llama que pudieran interferir en el análisis de COPs y presentar una densidad de entre 0,021 y 0,035 g cm⁻³ como los usados en la bibliografía. Una vez localizados los potenciales proveedores, se realizaron diversos ejercicios de limpieza y extracción con varios solventes orgánicos para el posterior análisis cromatográfico obteniéndose por resultado que el producto proveniente del distribuidor Tapitel SA presentaba todas las características requeridas además de la ventaja de que la propia empresa realizaba el corte de los discos.

2.1.3- Acondicionamiento de discos de espuma de poliuretano (PUFs)

Los discos PUFs fueron lavados con agua destilada y secados a temperatura ambiente o sobre estufa entre papeles tipo tissue. Para la limpieza se extrajeron durante 24 h en aparatos soxhlet con acetona + 24 h de éter de petróleo, o con mezcla 1:1 acetona: éter de petróleo. Una vez retirados de los soxhlets se envolvieron en sobre de papel aluminio y se dejaron a temperatura ambiente hasta que se hubiera evaporado todo el solvente. Para su preservación se guardaron los sobres individualmente en bolsas de polietileno con cierre tipo zip-lock en freezer a -18°C hasta su utilización.

Antes de su uso (entre 2 y 7 días) se les adicionaron los estándares de depuración (PCB 30, 119 y 207, 10 ng de cada uno) en una solución de 5 ml de éter de petróleo, se dejó evaporar bajo campana el excedente de solvente durante 3-6 h y se volvieron a guardar en su respectivo sobre de papel aluminio dentro de las bolsas de polietileno, en freezer a -18°C.

2.2- Muestreo

2.2.1- Protocolo de muestreo

Los MPA, lavados previamente en el laboratorio con agua y detergente, agua destilada, acetona y éter de petróleo, fueron llevados a campo individualmente en bolsas de polietileno, mientras que los discos PUFs acondicionados y con CDs, fueron transportados dentro de sus sobres de papel aluminio y bolsas de polietileno en frío dentro de conservadoras portátiles.

La manipulación de cada disco PUF para su colocación y retiro del MPA fue realizada en el sitio de muestreo con pinza de acero inoxidable. Para el transporte hacia el laboratorio, cada disco se colocó en un nuevo sobre de papel aluminio dentro de bolsa de polietileno y se guardó dentro de conservadora portátil. En el laboratorio las muestras fueron almacenadas en freezer a -18°C hasta su análisis.

2.2.2- Región de muestreo

Se muestrearon 23 sitios de la zona Sur de la cuenca del Plata, en las regiones de: Litoral, comprendida por las provincias de Entre Ríos (7) y Santa Fe (1); y en la región Buenos Aires, en la provincia del mismo nombre (13) y Ciudad Autónoma de Buenos Aires (CABA, 2)

En un orden Norte-Sur, en la región del Litoral se muestrearon localidades sobre las márgenes del río Paraná (La Paz, Paraná y Victoria), río Uruguay (Concordia, San José-Colón y Ñandubaysal, a 13 km de la ciudad de Gualeguaychú) y río Gualeguay, al centro de la provincia de Entre Ríos (Villaguay); y en la provincia de Santa Fe a 900 mts del puente Rosario-Victoria en Granadero Baigorrea, en las afueras de la ciudad de Rosario. En la región Buenos Aires, sobre el Río Ramallo, afluente del Paraná (San Nicolás), sobre el Río Paraná de la Palmas (Zárate), en la región agraria del NO sobre el Arroyo Areco (San Antonio de Areco) y el Río Pergamino (Pergamino) y sobre el Río de la Plata, en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires (Recoleta y Costanera Sur), en la localidad de Quilmes (sobre el río y el Aliviador Jimenez), en Punta Lara, centro de la ciudad de La Plata, barrio El Dique de la ciudad de Ensenada, La Balandra-Berisso, Magdalena y Punta Indio (graficados en la Figura 15).

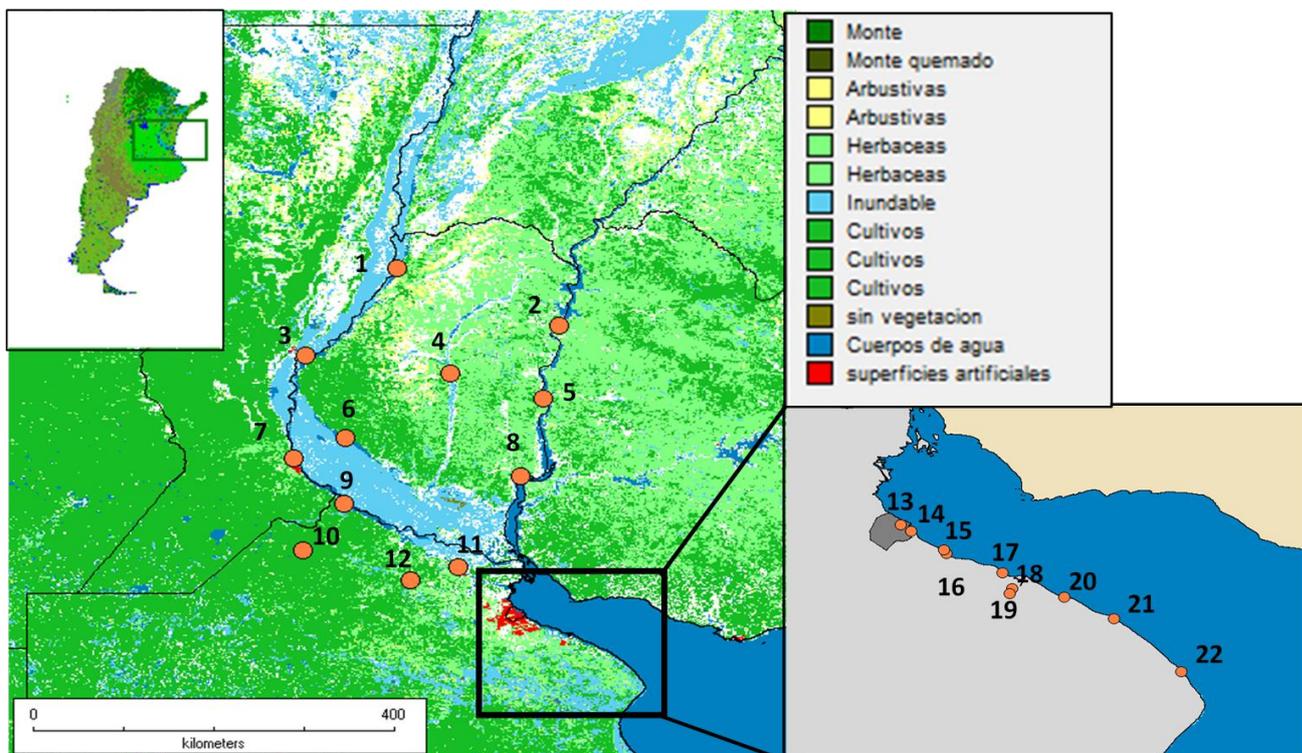


Figura 15. Mapa del Sur de la cuenca del Plata (con cobertura de suelo; DIVA GIS) y sitios de muestreo: 1 La Paz; 2 Concordia; 3 Paraná, 4 Villaguay; 5 San José-Colón; 6 Victoria; 7 Rosario; 8 Ñandubaysal-Guauguaychú; 9 San Nicolás; 10 Pergamino; 11 Zárate a y b; 12 San Antonio de Areco; 13 CABA a (CPFR); 14 CABA b (CPFL); 15 Quilmes a; 16 Quilmes b (Arroyo Jimenez); 17 Ensenada a (Punta Lara); 18 Ensenada b (El Dique); 19 La Plata; 20 La Balandra; 21 Magdalena; 22 Punta Indio.

La clasificación de los sitios se basó en función del número de habitantes (Censo 2010, INDEC): urbano (>100.000), suburbano (50.000-100.000), rural (10.000-50.000) y remoto (<10.000); y a las actividades antrópicas, medidas a través del Producto Bruto Geográfico (Direcciones Provinciales de Estadística de las Provincias de Buenos Aires y Entre Ríos, Dirección General de Estadística y Censos de la CABA y el Instituto de Investigaciones Económicas de la Facultad de Ciencias Económicas y Estadística de UNR) en agrario, industrial y mixto (con más de una actividad importante).

En la Tabla 6 se detallan los sitios de muestreo, su clasificación y codificación.

Tabla 6. Sitios de muestreo y clasificación.

Región	Estación	Código	Posición Geográfica		n° habitantes	Clasificación	
						Población	Actividad
Litoral	La Paz	LPZ	30°43'35,46"S	59°38'5.53"O	28.000	Rural	Agrario
	Concordia	CON	31°21'59,30"S	57°59'41.59"O	170.033	Urbano	Mixto
	Paraná	PAR	31°42'20,48"S	60°33'37.78"O	339.930	Urbano	Mixto
	Villaguay	VGY	31°54'46,76"S	59° 5'55.45"O	48.965	Rural	Agrario
	San José-Colón	COL	32°11'9,64"S	58° 9'45.57"O	18.178	Rural	Agrario
	Victoria	VIC	32°37'47,88"S	60°10'6.39"O	35.767	Rural	Agrario
	Granadero Baigorrea-Rosario	ROS	32°51'45,67"S	60°41'29.07"O	32.250	Suburbano	Mixto
	Ñandubaysal-Gualeguaychú	Ñd	33° 04'0,53"S	58°23'24.87"O	<5.000	Remoto	Agrario
Buenos Aires	San Nicolás	SN	33°22'29,13"S	60°10'19.00"O	145,857	Urbano	Industrial
	Pergamino	PER	33° 54'4,31"S	60°35'33.26"O	104,590	Urbano	Agrario
	Zárate a	ZARa	34°06'15,39"S	58°59'40.03"O	114,269	Urbano	Industrial
	Zárate b	ZARb	34°05'31,83"S	59° 1'2.34"O	114,269	Urbano	Industrial
	San Antonio de Areco	SAA	34°14'22,32"S	59°29'55.86"O	23,138	Rural	Agrario
	CABA a	CPFR	34°35'26,38"S	58°24'1.39"O	289,0151	Urbano	Mixto
	CABA b	CPFL	34°37'10,85"S	58°21'26.70"O	289,0151	Urbano	Mixto
	Quilmes a	AoJ	34°44'18,69"S	58°12'6.46"O	582,943	Urbano	Industrial
	Quilmes b	QUI	34°42'25,90"S	58°13'5.17"O	582,943	Urbano	Industrial
	Ensenada a (Punta Lara)	PTL	34°48'54,42"S	57°58'31.20"O	56,729	Suburbano	Industrial
	Ensenada b (El Dique)	EDQ	34°53'25,61"S	57°56'0.91"O	56,729	Suburbano	Industrial
	La Plata	LPT	34°54'51,99"S	57°56'40.26"O	654.324	Urbano	Mixto
	La Balandra	BLD	34°55'45,76"S	57°43'1.90"O	88.470	Suburbano	Industrial
	Magdalena	MGD	35°01'44,57"S	57°30'27.12"O	19.301	Rural	Agrario
	Punta Indio	PI	35°16'38,91"S	57°13'24.46"O	9.888	Remoto	Agrario

La colocación específica de los MPA dependió de la disponibilidad de soportes tipo postes de luz o árboles para poder colgar los muestreadores a por lo menos 2,5 mts de altura y al mismo tiempo donde pudieran ser vigilados por personal de la zona para prevenir hechos vandálicos. Así, en La Paz, Paraná y Granadero Baigorrea, el MPA fue colocado sobre la barranca del río Paraná, en casas particulares, en el Norte, NO y Sur de la ciudad, respectivamente; en Concordia, Victoria, San Nicolás, San Antonio de Areco, Zárate y Quilmes (estaciones b) los sitios de muestreo pertenecían a clubes de pesca/náuticos privados, mientras que en San José-Colón, Ñandubaysal, Zárate (estación a), Magdalena y Punta Lara el muestreador se colocó en campings/club de veraneo. En las localidades más urbanas, el MPA se instaló sobre la vía pública (Pergamino), en casas particulares

(sobre el Aliviador Jimenez y en terrazas de edificios en CABA Recoleta y La Plata), o en edificios pertenecientes a entidades gubernamentales (SENASA en costanera sur y Min. Seguridad Provincia de Bs As en El Dique). Por último, el sitio de muestreo de Villaguay se ubicó en las cercanías del río Gualeguay, en la zona agrícola donde se encuentra la balsa San Justo que une esta localidad con Rosario del Tala.

2.2.3- Períodos de muestreo

El muestreo se realizó durante el período Julio 2010- Febrero 2013. En la Figura 16 se marcan con flechas el comienzo y el final de cada muestreo por sitio, marcando en rojo aquellas muestras que se perdieron por sustracción o caída de los equipos. Las diferencias entre la cantidad de días de duración de cada período se debieron a problemas de logística y coordinación para el retiro de las muestras.

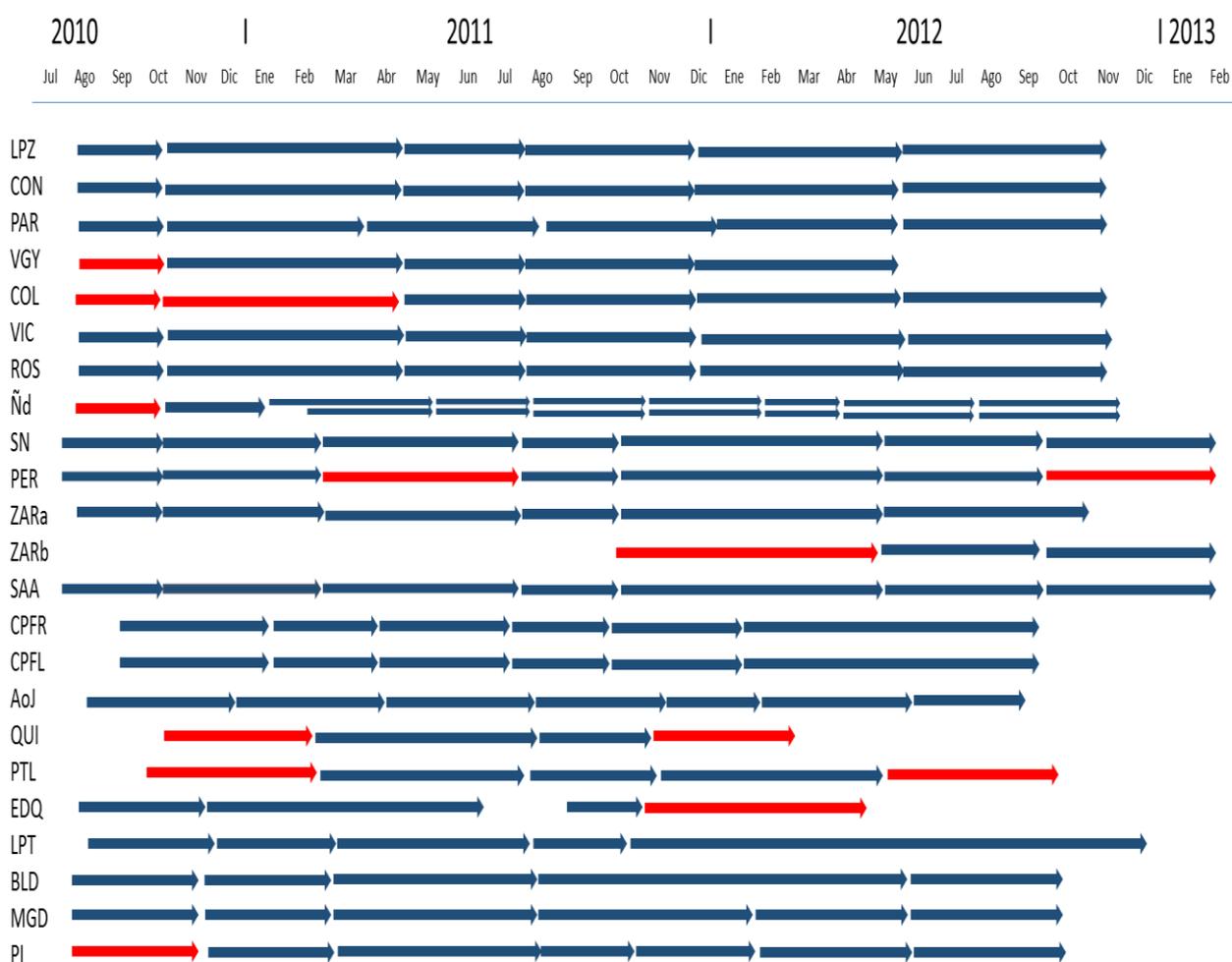


Figura 16. Períodos de muestreo por sitio. Las flechas indican inicio y final de cada uno. En rojo las muestras perdidas.

2.3.1- Procesamiento inicial y extracción

En el laboratorio los discos fueron cortados y colocados individualmente dentro de los cuerpos de aparatos soxhlet con tijera y pinzas de acero quirúrgico, previamente enjuagadas con solvente entre muestra y muestra. Se le adicionaron estándares internos, para evaluar la recuperación del método (PCB103, PCB198, Fenantreno-d10 y Criseno-d12; $^{37}\text{Cl}_4$, 96%; AbsolutStandard y Cambridge Isotope Laboratories) y se extrajeron durante 24 hs con éter de petróleo a por lo menos dos ciclos por hora. Luego se concentraron los extractos a 5 ml mediante evaporación en calor bajo flujo de nitrógeno.

2.3.2- Purificación y fraccionamiento

El fraccionamiento se realizó mediante cromatografía en columna de gel de sílice neutro (J.T Baker, 60-200 μm) eluída con 5 ml de éter de petróleo (F1: PCBs), 5 ml de éter de petróleo-cloruro de metileno (2:1; F2: POCIs e HAPs) y 5 ml de cloruro de metileno-metanol (1:1, F3: Endosulfán I, II y sulfato). Cada fracción se concentró a 500 μl bajo flujo de nitrógeno y la F3 se cambió dos veces de solvente a éter de petróleo.

2.3.3- Identificación y cuantificación

El análisis de COPs se realizó por cromatografía gaseosa de alta resolución utilizando detector de captura electrónica (ECD; Agilent 6890N y 7890N, para PCBs y POCIs respectivamente) y detector de ionización de llama (FID, Agilent 7890 N, para HAPs) según condiciones resumidas en la Tabla 7. Adicionalmente se confirmó la identidad de picos cromatográficos dudosos mediante cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas (HRGC/MS; Agilent 6850 / 5973N), utilizando una columna capilar HP-5 de 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm y las condiciones cromatográficas resumidas en la Tabla 7. El detector de masas fue operado en el modo escaneo total para masas de 50-500 m/z a 70 eV, con la fuente de iones, cuadrupolo y interfase a 230 $^{\circ}$, 150 $^{\circ}$ y 280 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente.

Tabla 7. Tipo de columna, detector y programa del horno de HRGC.

	ECD/Agilent 6890	ECD/Agilent 7890	FID/Agilent 7890	MS/Agilent 6850
Compuestos analizados	PCBs	POCLs	HAPs	Picos relevantes
Gas Portador	Helio	Helio		Helio
Flujo gas portador	1,5 ml/min	1 ml/min		1 ml/min
Columna	HP-5 MS (30 m x 250 µm x 0,25 µm)	Agilent 19091J-413 (30 m x 320 µm x 0,25 µm)		HP-5 MS (30 m x 250 µm x 0,25 µm)
Temperatura Inyector	250°C	250°C	250°C	250°C
Temperatura Detector	330°C	330°C	330°C	280°C
Temperatura Inicial	65°C	65°C	65°C	65°C
Temperatura Final	300°C	300°C	300°C	280°C
Rampa 1 a 130°C	10 °C/min	10 °C/min	10 °C/min	10 °C/min
Rampa 2 a 300°C	5 °C/min	5 °C/min	5 °C/min	5 °C/min

2.3.4- Determinación de COPs

♦ ΣHAPs: se determinaron un total de 13 congéneres de entre 2 y 5 anillos bencénicos: (Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno) y 15 compuestos metilados (mono-, di- y trimetilnaftaleno; mono-, di- y tri-metilfenantreno y mono-metilcriseno) identificados por comparación de los tiempos de retención con los obtenidos de estándares auténticos (Z-014G-R y estándares individuales; AccuStandard Inc.) La cuantificación se efectuó mediante factores de respuesta calculados para cada congéner en soluciones estándares cubriendo un rango de 2 órdenes de magnitud (0,2, 1, 5, 25, 50 ng).

♦ ΣPCBs: se determinaron 58 congéneres, desde di a decaclorados (diclorados:8-5; triclorados: 16-32, 17, 18, 31-28, 33-20; tetraclorados: 41, 44, 49, 52, 53, 70, 74; pentaclorados: 82, 87-115, 95-66, 96, 99, 101, 110-77, 118; hexaclorados: 128-167, 132-105, 138, 141, 149-123, 151, 153, 158, 171-156, 187; heptaclorados: 170, 174, 177, 179, 180, 183, 191; octaclorados: 194, 195-208, 199, 203-196, 205; nonaclorados: 206; decaclorados: 209) identificados por comparación de los tiempos de retención con los obtenidos de estándares auténticos (C-QME-01 Accustandard Inc.). La cuantificación se efectuó mediante factores de respuesta calculados para cada

congéner en soluciones estándares cubriendo un rango de 2 órdenes de magnitud (2, 10, 50, 250 pg).

♦ **POCs: ΣENDOs:** Endosulfanes (Endosulfán I, II y Sulfato); **ΣDDT:** diclorodifeniltricloroetano (DDT) y sus metabolitos (DDE, DDD); **ΣHCHs:** hexaclorociclohexanos (α -HCH, β -HCH y γ -HCH); y **ΣCLDs:** clordanos (trans- y cis-clordano; trans- y cis-nonaclores; heptaclor y su epóxido) mediante la comparación de los tiempos de retención con los obtenidos de estándares auténticos (M-680P Pesticide Mix AccuStandar Inc.). La cuantificación se efectuó mediante factores de respuesta calculados para cada congéner en soluciones estándares cubriendo un rango de 2 órdenes de magnitud (2, 10, 50, 250 y 500 pg).

2.4- Control de calidad

Para evaluar la posible contaminación durante el traslado y almacenamiento de las muestras, por cada campaña de muestreo se realizó un blanco de campo. Este consistió en un disco PUF limpio que fue transportado junto a los demás hacia la región de muestreo y vuelto al laboratorio sin utilizarse. Además, por cada conjunto de muestras extraídas (9-14) se extrajo un disco PUF limpio como blanco de extracción.

El límite de detección (LD) fue calculado a partir de determinaciones de distintos analitos presentes en los blancos: $LD = \text{media} + 3 \text{ veces el desvío estándar}$. Así, el LD fue de 124-500 pg disco⁻¹ (0,2-0,7 pg m⁻³) para los PCBs, 12-224 ng disco⁻¹ (16-302 pg m⁻³) para los HAPs y 0,6-14,7 ng disco⁻¹ (1-20 pg m⁻³) para los POCs.

2.5- Análisis de datos

Los datos se presentan como promedio \pm desvío estándar. Se consideraron valores extremos aquellos que presentaron una relación (dato - media aritmética)/desvío estándar >3 y <-3 .

Para el análisis estadístico se utilizó el software XLstat (Addinsoft SRL, Paris 2007). La evaluación de las concentraciones de COPs capturadas por los tres diseños de MPA se realizó a través del cálculo de las regresiones entre pares de equipos y se evaluó la significancia de las diferencias de las pendientes con respecto al valor hipotético de

muestreo exactamente igual entre MPA (=1) mediante test de *t* de Student. La comparación entre pares de medias de concentración de contaminantes en las dos regiones analizadas se evaluó mediante el uso del test de *t* de Student. Para la evaluación de la incidencia del tamaño poblacional y PBG bonaerense; y de las variables ambientales en las concentraciones medias por sitio y variaciones temporales, respectivamente, se realizaron correlaciones, cuya significancia fue evaluada mediante el coeficiente de correlación de Spearman. En todos los casos el nivel de significancia utilizado fue $p > 0,05$.

2.6- Datos meteorológicos

Durante los 2 ½ años de muestreo se consultaron diversas fuentes oficiales para la obtención de datos de temperatura, velocidad y dirección del viento y precipitaciones en cada uno de los sitios de muestreo. Así, para las localidades pertenecientes a la provincia de Entre Ríos se utilizó la información proveniente de la Dirección Provincial de Hidráulica (DHER), la cual presenta una completa red de estaciones meteorológicas automáticas en toda la provincia que reportan datos cada 10 minutos. Una excepción fue la localidad de Concordia cuya información fue suministrada por el INTA, al igual que para la ciudad de Pergamino, en la provincia de Buenos Aires, con reportes horarios. El Servicio Meteorológico Nacional (SMN) fue consultado para las localidades de Rosario, CABA, La Plata y Punta Indio. Por último, para completar la base de datos, se utilizó la información de la estación meteorológica del aeródromo de San Fernando (presentada en el sitio web www.tutiempo.net), para las localidades de San Antonio de Areco y Zárate; y los datos reportados en www.windguru.cz para Quilmes, Punta Lara y La Balandra, debido a que el MPA en estas estaciones se encontraba instalado en las cercanías de estas estaciones meteorológicas privadas. En la Tabla 8 se resumen los tipos de datos obtenidos y fuentes consultadas para cada sitio de muestreo.

Tabla 8. Tipos y fuentes de información de parámetros ambientales para cada localidad muestreada. Entre paréntesis se cita la localidad utilizada cuando no se encontraron datos para el sitio muestreado. *incompleto.

Sitio	Temperatura	Viento		Precipitaciones	Fuente
		Velocidad	Dirección		
LPZ	√*	√	√		DHER
CON	√	√	√	√	INTA
PAR	√	√	√	√	DHER
VGY	√	√	√	√	DHER
COL	√				DHER (Concepción del Uruguay)
VIC	√	√	√*	√*	DHER
ROS	√	√	√*	√	SMN
Ñd	√	√	√	√	DHER
SN	√				SMN ROS
PER	√	√	√		INTA
SAA	√				tutiempo.net (San Fernando)
ZARa	√				tutiempo.net (San Fernando)
ZARb	√				tutiempo.net (San Fernando)
CPFL	√	√	√*	√	SMN
CPFR	√	√	√*	√	SMN
AoJ	√				SMN (Aeroparque)
QUI	√	√	√		Windguru.cz
PTL	√	√	√		Windguru.cz
EDQ	√				SMN (LPT)
LPT	√	√	√*	√	SMN
BLD	√	√	√		Windguru.cz
MGD	√				SMN (LPT)
PI	√	√	√*		SMN

Esta información se utilizó para el cálculo de las tasas de muestreo, caracterización del clima de la región y análisis de tendencias temporales en la concentración de COPs

2.7- Cálculo del volumen efectivo de cada COP

En función de los datos meteorológicos, la tasa de muestreo, la cantidad de días de muestreo y el valor de K_{OA} , se realizó el cálculo del volumen efectivo muestreado de cada compuesto según cálculos descritos en la sección 1.2.2, ecuaciones 15 y 16.

CAPITULO 3: RESULTADOS

3.1- Validación del MPA construido en el LAQAB

Diferentes grupos de investigación internacionales han desarrollado MPA-PUFs siguiendo un diseño general en el que una cámara de acero inoxidable o aluminio formada por dos semiesferas, encierra al disco de espuma de poliuretano que está suspendido en el centro (Jaward et al., 2004b; Harner et al., 2004; Klánová et al., 2006; He y Balasubramanian, 2010). Las dimensiones y proporciones de cada semiesfera y la densidad y superficie de los discos PUFs difieren en cada tipo de muestreador por lo que sus tasas de captura de COPs pueden ser distintas (Chaemfa et al., 2008).

El MPA confeccionado en el LAQAB presenta una configuración similar a la de los equipos utilizados por el Ministerio de Medio Ambiente de Canadá y el Centro de Investigaciones de Compuestos Tóxicos en el Ambiente (RECETOX), República Checa. En la Tabla 9 se muestran las dimensiones de cada uno de ellos, donde se distingue que el MPA LAQAB producido con el material disponible en plaza, se diferencia por ser más aplanado que los otros dos y menos voluminoso que MPA RECETOX, por lo que para facilitar el intercambio de aire, se perforaron numerosos orificios en el borde de la semiesfera inferior (ver Figura 14).

Tabla 9. Dimensiones de muestreadores pasivos desarrollados por el LAQAB, el Ministerio de Ambiente de Canadá y el RECETOX, Rep. Checa.

		LAQAB	RECETOX	Canadá
Semiesfera superior	Diámetro (cm)	24,5	27,5	24
	Profundidad (cm)	6,5	8,5	7
Semiesfera inferior	Diámetro (cm)	22,5	22,0	19,5
	Profundidad (cm)	6,0	7,0	10,5

Con el objeto de determinar si existían diferencias significativas en la captura de COPs entre estos tres diseños de MPA, se realizaron tres experiencias de campo donde se instalaron en paralelo los tres equipos. Los muestreos se realizaron durante 29, 42 y 91

días en el exterior del predio del LAQAB (dos en los jardines circundantes, a 3 m de altura, y el otro en la terraza a ≈ 15 m de altura) en períodos de muestreo diferentes (Marzo, Abril-Junio y Noviembre-Febrero). Para comparar la performance de los equipos, las concentraciones de Σ HAPs, Σ PCBs y Σ POCLs se normalizaron en función de la cantidad de días muestreados, expresándolas en $\text{pg PUF}^{-1}\text{día}^{-1}$. En la Tabla 10 se presentan los resultados de cada experiencia. De ella se desprende que las concentraciones de cada grupo de COPs en los tres MPA fueron en general similares; las diferencias menores al 30%, decrecen con el tiempo de muestreo, alcanzando valores mínimos a los 91 días (diferencias entre los MPA 1-12% respecto a la media). Esta tendencia puede ser causada por la acumulación progresiva y saturación de los COPs en los PUFs (ver sección próxima).

Tabla 10. Concentración de COPs ($\text{pg PUF}^{-1}\text{ día}^{-1}$) en diferentes MPA.

Experiencia	MPA	Tiempo de muestreo (días)	Concentración ($\text{pg PUF}^{-1}\text{ día}^{-1}$)		
			HAPs	POCLs	PCBs
1	LAQAB	29	211250	2157	1784
	RECETOX		191148	1951	1178
	Canadá		157273	1722	1610
2	LAQAB	42	311048	3926	3074
	RECETOX		349594	5187	3935
	Canadá		282106	5127	3243
3	LAQAB	91	108199	1863	1846
	RECETOX		107032	1910	1738
	Canadá		101780	1591	1781

A fin de realizar una valoración estadística del comportamiento de los compuestos individuales durante las experiencias de muestreo comparativo de los MPA, se calcularon las regresiones entre pares de equipos evaluándose si las pendientes diferían significativamente de 1 ($\alpha=0,05$) mediante test de Student en cada caso (Figura 17). Las pendientes calculadas para cada COP resultaron muy cercanas a 1 (rango: 0,66-0,98) sin diferencias significativas entre los tres diseños. Estos resultados coinciden con los reportados por Chaemfa et al. (2008, 2009), quienes compararon los dispositivos desarrollados por la Universidad de Lancaster (Reino Unido), y los otros dos extranjeros utilizados aquí, para mediciones ambientales de PCBs, POCLs y Éteres de Difenilos Polibromados (PBDEs). También en este caso no existieron diferencias estadísticamente significativas entre los MPA-RECETOX y MPA-Canadá.

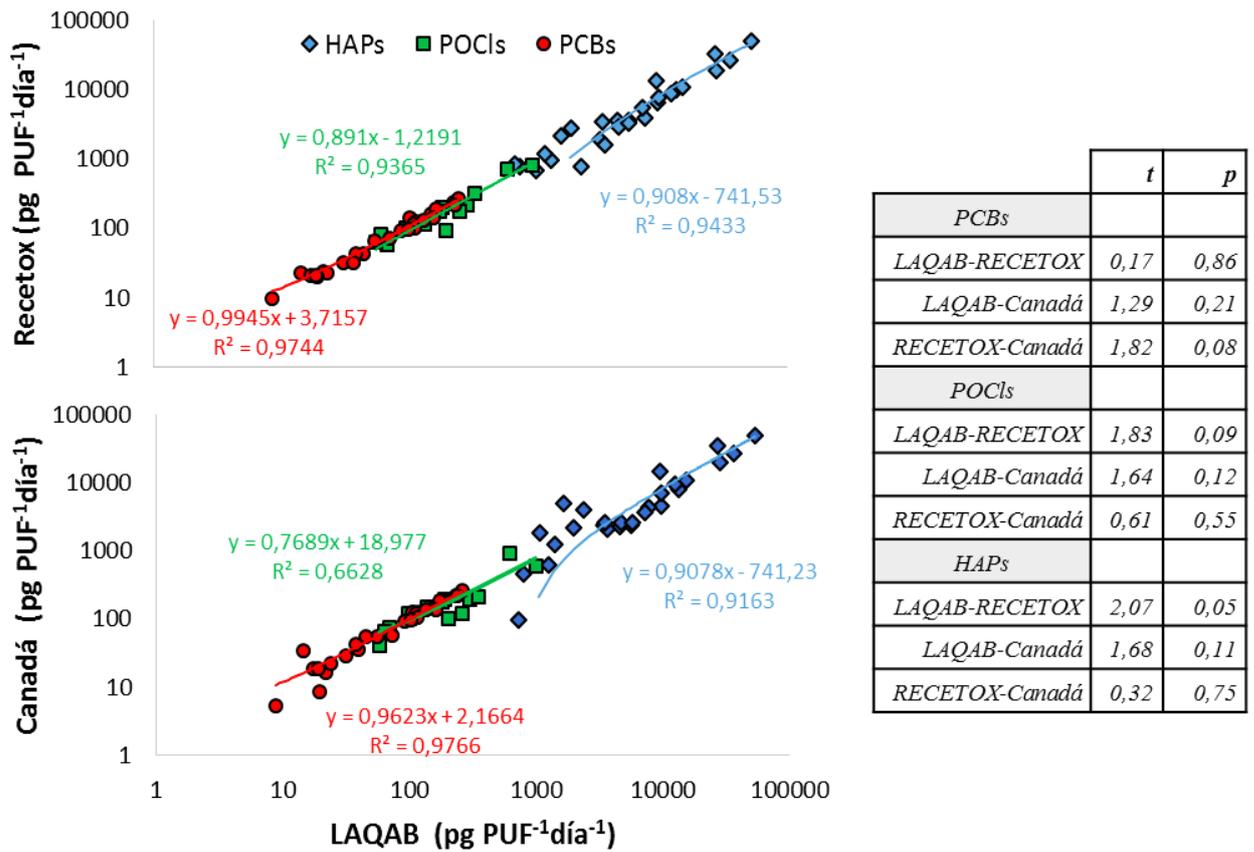


Figura 17. Gráficos y valores de estadísticos (*t* y *p*) del test de *t* de Student para las pendientes de regresión entre los diferentes MPA (tomados de a pares) para los tres grupos de COPs. Nota: $p > 0,05$ indica que no hay diferencias significativas entre la pendiente y el valor teórico de pendiente =1 para muestreo exactamente igual.

Como se mencionó en “Influencia de las variables ambientales en la dinámica de los MPA-PUFs”, la variabilidad atmosférica (temperatura y velocidad del viento, principalmente) influye en la tasa de muestreo de los MPA y por lo tanto en la cantidad de compuestos colectados. En la Figura 18 se comparan las concentraciones totales de cada grupo de COPs (masa $\text{PUF}^{-1} \text{ día}^{-1}$) en función del tiempo de muestreo y las temperaturas promedio para cada período. En ella se observa que en las experiencias de 29 y 91 días se muestrearon concentraciones similares (valores medios de ΣHAPs : 186 y 106 $\text{ng PUF}^{-1} \text{ día}^{-1}$, ΣPCBs : 1524 y 1788 $\text{pg PUF}^{-1} \text{ día}^{-1}$ y ΣPOCLs : 1943 y 1788 $\text{pg PUF}^{-1} \text{ día}^{-1}$, respectivamente) mientras que la experiencia de 42 días se distinguió por presentar valores entre 1,6 y 3 veces superiores de todos los COPs (ΣHAPs : 314 $\text{ng PUF}^{-1} \text{ día}^{-1}$, ΣPCBs : 3417 $\text{pg PUF}^{-1} \text{ día}^{-1}$ y ΣPOCLs : 4746 $\text{pg PUF}^{-1} \text{ día}^{-1}$). Esta diferencia es básicamente atribuida al hecho de que esta experiencia fue realizada en la azotea del edificio del campus de Varela a unos 15 m de altura donde la exposición a los vientos es mayor. La correlación positiva entre la velocidad del viento y las tasas de muestreo de HAPs, PCBs y POCLs ha

sido ampliamente reportada en la bibliografía (Tuduri et al., 2006 y Klánová et al., 2008 b). En una experiencia realizada sobre una torre meteorológica, Moeckel et al., 2009 reportan un incremento exponencial de las tasas de muestreo con la altura debido al aumento de la velocidad del viento cuando se supera el nivel medio de la rugosidad del paisaje circundante (en nuestra experiencia, el edificio del predio es la construcción más elevada de la zona).

El otro factor ambiental que puede producir un aumento en las tasas de muestreo es la temperatura ($\approx 5\%$ para un incremento de $7,1^{\circ}\text{C}$; Shoeib y Harner, 2002). Sin embargo, en nuestra experiencia la variación de la temperatura (rango: $16,9\text{-}20,4^{\circ}\text{C}$) y las tasas de muestreo es opuesta, observándose las tasas más elevadas durante el período más frío en la experiencia realizada a mayor altura.

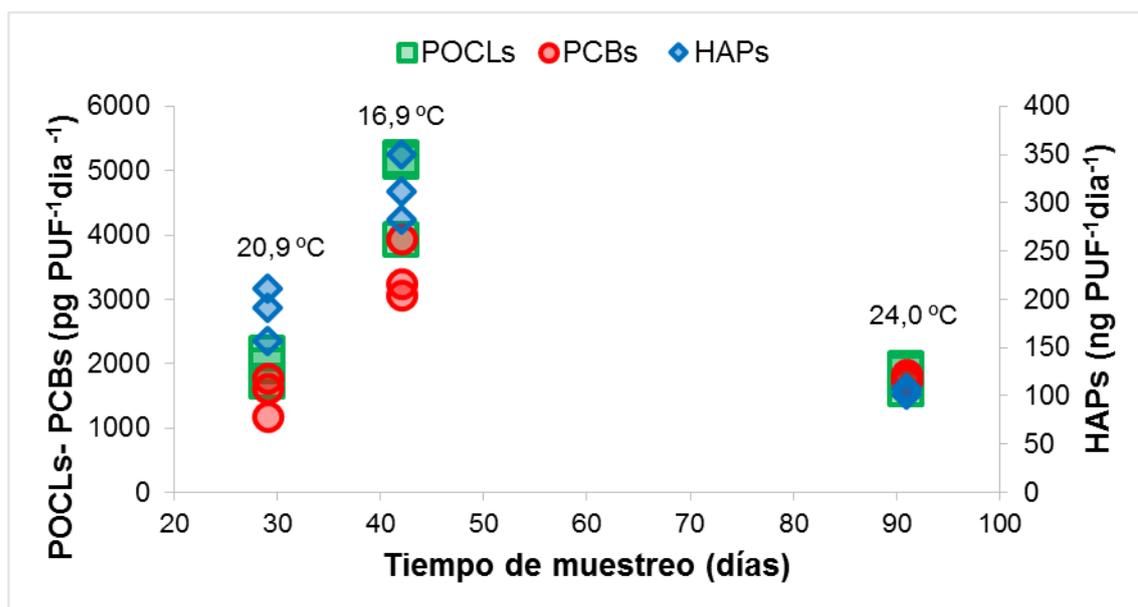


Figura 18. Concentración de HAPs ($\text{ng PUF}^{-1}\text{día}^{-1}$), PCBs y POCLs ($\text{pg PUF}^{-1}\text{ día}^{-1}$) en relación a la cantidad de días de muestreo de cada ejercicio de validación. Las temperaturas medias ($^{\circ}\text{C}$) de cada período se indican sobre los datos.

La conclusión principal de las experiencias realizadas, es que el MPA desarrollado por el LAQAB se comporta de manera similar a los equipos utilizados por RECETOX y el Ministerio de Medio Ambiente de Canadá, (incluso cuando son expuestos a diferentes condiciones ambientales).

3.2- Cinética de muestreo de los MPA-PUFs

Debido al importante número de compuestos que se analizarían en esta Tesis, con un amplio rango de valores de $\log K_{OA}$ (5-13 para temperaturas ambientales) se realizó un ejercicio con el objeto de estimar el tiempo requerido por los diferentes COPs para mantenerse en su fase lineal de muestreo. Este consistió en colocar 6 MPA-LAQAB en la terraza del predio del LAQAB (período Julio-Enero), y retirarlos individualmente a intervalos de 32, 62, 92, 126, 155 y 195 días. En la Figura 19 se presentan los resultados de las concentraciones totales (masa PUF^{-1}) de cada grupo de COPs en función del tiempo. Se observa un aumento progresivo de PCBs y POCLs (de 13 a 436 ng PUF^{-1} y 58 a 183 ng PUF^{-1} , respectivamente) describiendo una curva cercana a la recta. Los HAPs, por el contrario, aumentan rápidamente alcanzando su máxima concentración a los 92 días indicando una posible saturación del PUF compatible con sus elevadas concentraciones ambientales (ver a continuación).

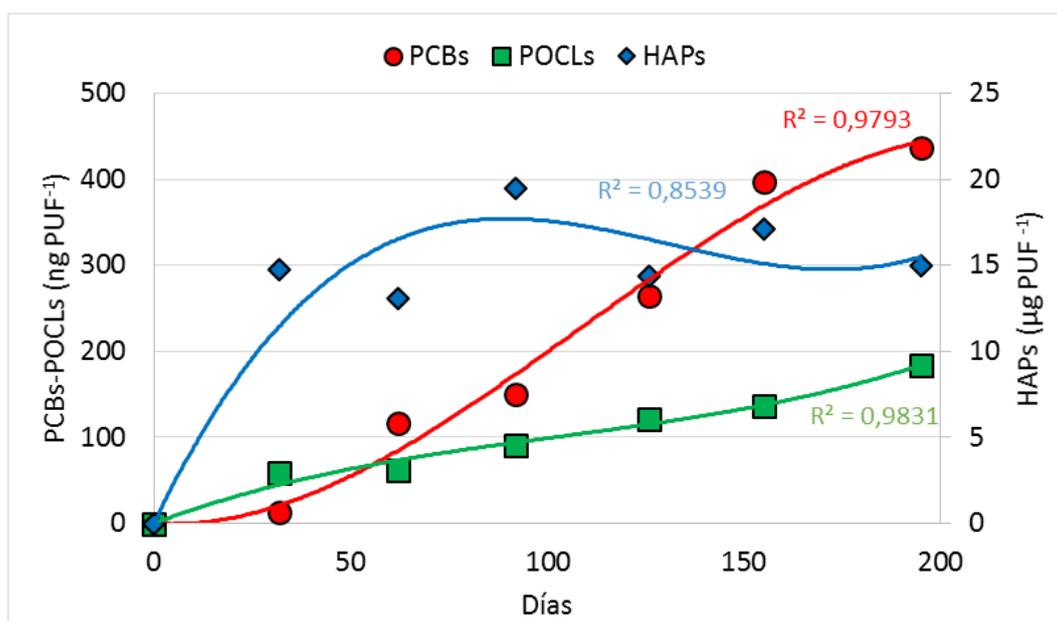


Figura 19. Concentración de PCBs, POCLs (ng PUF^{-1}) y HAPs ($\mu\text{g PUF}^{-1}$) durante el ejercicio para la evaluación de saturación del PUF.

Para poder evaluar con mayor precisión cada grupo de COP, se analizaron las concentraciones de los compuestos individualmente en función del tiempo. Así se observó que aquellos analitos cuyos valores de $\log K_{OA} < 8,5$ para la temperatura promedio del período de muestreo ($18,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), presentan curvas de acumulación lineales hasta

aproximadamente los 126 días. Luego su pendiente comienza a disminuir hasta alcanzar una meseta o fase de equilibrio. En la Figura 20 se muestran tres ejemplos de cada grupo de COP para diferentes valores de $\log K_{OA}$ (entre paréntesis), en la que se puede distinguir esta tendencia para PCB31-28 (tricloraos) y γ -HCH. Los HAPs se diferencian de los otros dos grupos en que ninguno de sus compuestos presenta una fase lineal definida desde el comienzo del ejercicio. Una posible causa de esto es que la concentración ambiental de los mismos fue de 2-3 órdenes de magnitud superior a la de los demás COPs, por lo que los discos rápidamente se han saturado con estos compuestos (consistente con la tendencia de los totales).

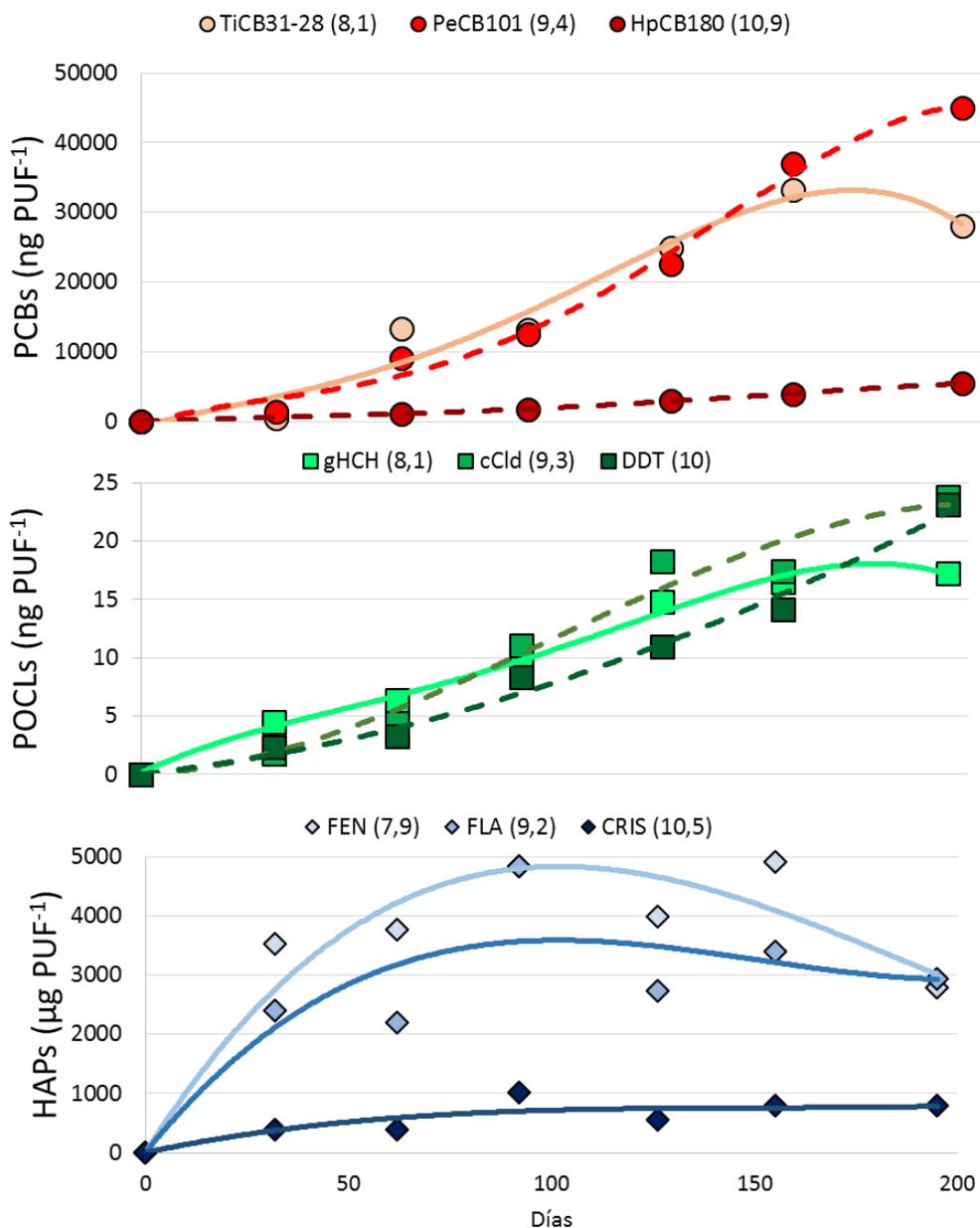


Figura 20. Concentración de diferentes congéneres de PCBs, POCLs (ng PUF⁻¹) y HAPs (µg PUF⁻¹) vs tiempo de muestreo. Entre paréntesis, sus valores de $\log K_{OA}$ para 18,5 °C.

Como se explicó anteriormente (ver sección 1.2.2:“Teoría del muestreo pasivo de aire con MPA-PUFs”), la determinación de las concentraciones de COPs en aire debe realizarse en la fase lineal del muestreo, donde simplemente se calcula considerando la masa colectada por el volumen de aire muestreado. Sin embargo, para aquellos compuestos que han alcanzado el equilibrio durante el período estudiado, este cálculo puede dar por resultado una subestimación de las concentraciones. Para evitar este error, se realiza el cálculo del volumen efectivo de aire, es decir la cantidad de aire que pasó a través del PUF antes de que el compuesto alcance el equilibrio:

$$V_{ef} = K_{PUF-A}V_{PUF} \left(1 - \exp - \left(\frac{A_{PUF}k_A}{V_{PUF}K_{PUF-A}} \right) t \right)$$

De los resultados obtenidos en este ejercicio, se concluye que algunos COPs más volátiles pueden aproximarse al equilibrio durante el muestreo de 3-4 meses. Por esta razón y debido a que los períodos de muestreo en el Sur de la cuenca del Plata superaron en su mayoría los 90 días, luego de conocer la tasa de muestreo de cada muestra en particular, se corrigieron las concentraciones de cada compuesto por el volumen efectivo muestreado para cada uno.

3.3- Cálculo de las tasas de muestreo (R)

En función del objetivo de investigación, la técnica de muestreo con MPA-PUF puede utilizarse de forma semicuantitativa, reportando los datos en términos de masa de COPs PUF⁻¹ (Klánová et al., 2006; Wannaz et al., 2013), o utilizando un único valor de tasa de muestreo (*R*), sin considerar variables ambientales o geográficas (Jaward et al., 2004b, 2005; Hogarh et al., 2012; Li et al., 2011). Para un análisis más preciso de las concentraciones de COPs por volumen de aire muestreado (masa m⁻³) es necesario determinar los valores de *R* para cada tipo de MPA y/o muestra en particular, por calibración con muestreo en simultáneo con MAC (Shoeib y Harner, 2002b; Mari et al., 2008; Peerson et al., 2009) y/o con el uso de los Compuestos de Depuración (Pozo et al., 2004; Gouin et al., 2005; Moeckel et al., 2009).

Previo al muestreo en el Sur de la cuenca del Plata, se realizó un ejercicio de calibración con MAC para evaluar la tasa de muestreo del diseño del LAQAB y compararlo con la bibliografía. Este consistió en colocar el MPA-LAQAB por triplicado durante 31 días (abril-mayo 2010) en el exterior del predio del laboratorio, y tomar tres muestras de 24 h con MAC (al inicio, en la mitad y al final del período de muestreo). Se utilizó un equipo de alto volumen (General Metals Works Inc. BM 2200X) adaptado con dos discos de espuma de poliuretano de 9 cm de diámetro por 1,5 cm de alto subyacentes a un filtro de fibra de vidrio (Whatman EPM 2000, retención 99.999% de partículas de ClNa de 0.6 μm). Se determinó la concentración de COPs en fase gaseosa del aire con las muestras activas y el volumen de aire muestreado. Luego se calculó *R*, en función del tiempo de muestreo, con:

$$R = \frac{M_{\text{PUF}}}{C_A \Delta t}$$

En la Figura 21 se muestran los valores para PCBs comparados con los reportados en la bibliografía en experiencias similares. En ella se observa que los resultados obtenidos en este ejercicio (media±desvío: 3,9±1,5 m³ día⁻¹) son similares a los publicados por otros autores. Los primeros dos datos comparativos corresponden a valores calculados en ambientes internos o “indoor” (Shoeib y Harner, 2002b; Hazrati y Harrar, 2007) mientras que los otros pertenecen a ejercicios en ambientes externos o “outdoor”. En estos últimos

se puede apreciar que existe un amplio rango de variación, posiblemente debido a la mayor variabilidad atmosférica por distintas condiciones climáticas (no reportadas en los trabajos). Cabe destacar que la diferencia entre los estudios indoor se debe principalmente a que el primero utiliza los discos de poliuretano expuestos libremente al ambiente, mientras que el segundo lo despliega con la configuración similar a la del MPA del LAQAB. Se han señalado estos dos estudios, a pesar de las diferencias en las variables ambientales con respecto a la calibración hecha aquí, por la amplia referencia y utilización de estas tasas de muestreo ($3-4 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$) por otros autores incluso para estudios en el ambiente a escala regional/continental (Jaward et al., 2004b, 2005; Li et al., 2011; Hogart et al., 2012).

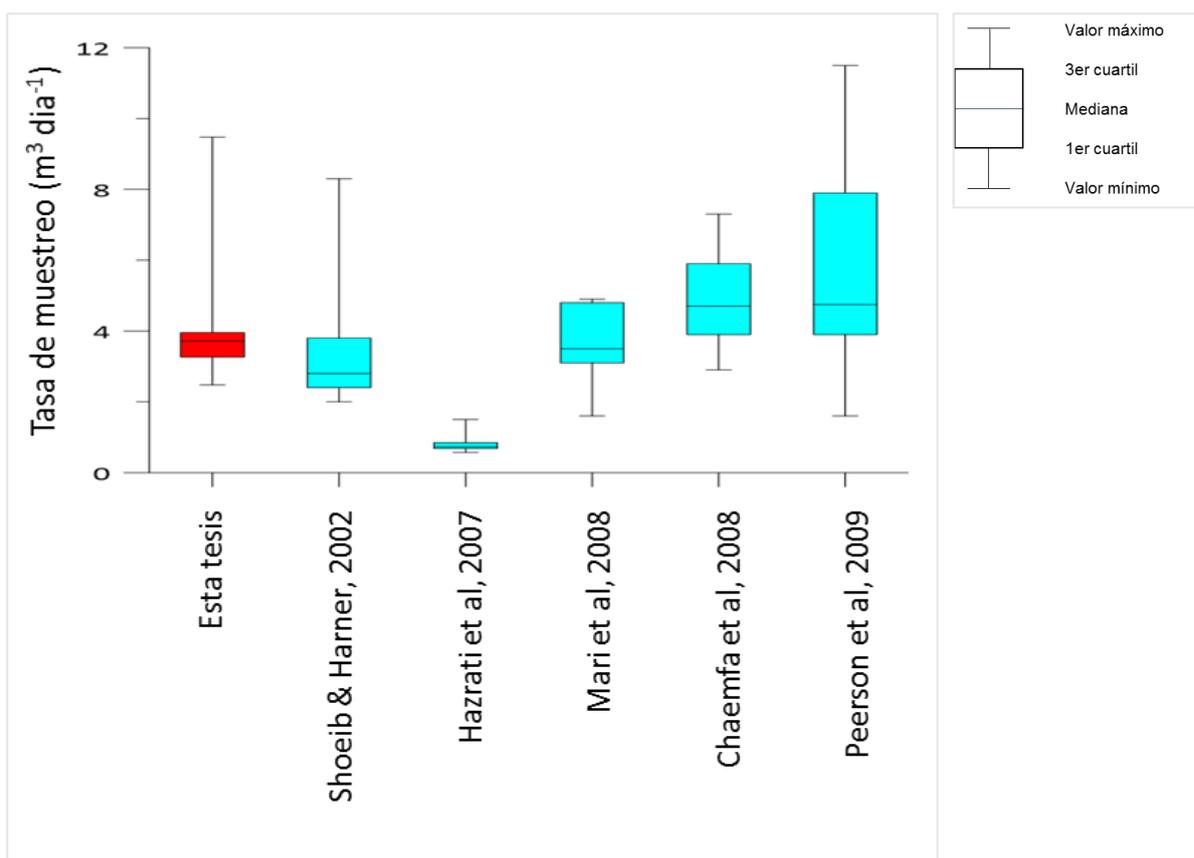


Figura 21. Tasas de muestreo ($\text{m}^3 \text{ día}^{-1}$) calculadas mediante calibración con MAC, comparada con la bibliografía.

Luego de haberse confirmado, con los ejercicios de validación y calibración, que los MPA-LAQAB son comparables a los utilizados por otros grupos de trabajo, se inició el muestreo en el área de estudio. Debido al gran número de estaciones y la lejanía de las mismas se optó por utilizar CDs para los cálculos de R en cada muestra (ver Materiales y Métodos). En la Figura 22 se muestran los valores de R para las 125 muestras obtenidas en 2 ½ años de muestreo, comparadas con los reportados en la bibliografía. En ella se

observa que las tasas calculadas en esta Tesis (media±desvío: $5,9\pm 3,6 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$) fueron del orden de las reportadas para otros estudios a escala regional realizados en América: Chile: $4,8\pm 2,3 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$; Costa Rica $5,9\pm 0,9 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$; México: $4,5\pm 1,7 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ y Canadá: $3,1\pm 0,9 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ y otras regiones: Australia: $3,5\pm 1,2 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ e India: $3,7\pm 1,9 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$.

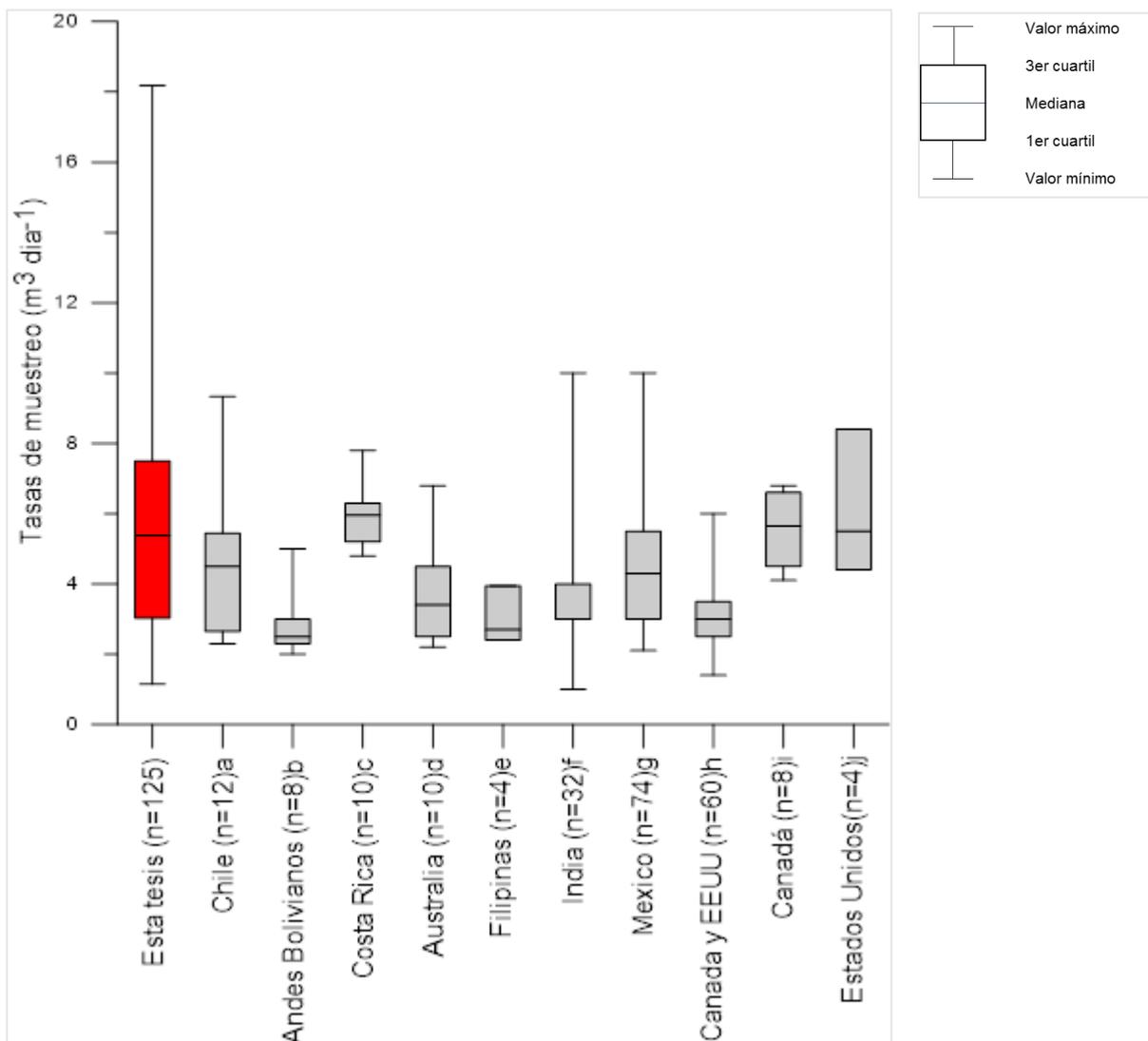


Figura 22. Tasas de muestreo ($\text{m}^3 \text{ día}^{-1}$) calculadas con CDs comparadas con las reportadas en la bibliografía (a: Pozo et al., 2004; b: Estellano et al., 2008; c: Guoin et al., 2008; d: Kennedy et al., 2010; e: Santiago y Cayetano, 2007; f: Pozo et al., 2011; g: Wong et al., 2009; h: Guoin et al., 2005; i: Hayward et al., 2010; j: Peerson et al., 2009).

El estudio realizado a escala global, en 155 sitios alrededor del mundo (“Global Atmospheric Plan Study”, GAP; Pozo et al., 2009) reportó valores de R en un amplio rango ($1\text{-}30 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$). Una variación comparable se observó en los datos obtenidos del muestreo en la cuenca del Plata ($1,1\text{-}18,2 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$), graficados en la Figura 23. En general, los R más

elevados ($>13,1 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$) se encontraron en estaciones donde el MPA estaba expuesto directamente a las corrientes de aire (por ejemplo: Paraná, Victoria, Ñandubaysal, Punta Lara y Punta Indio), en contraste con los sitios ubicados en estaciones menos expuestas, como CABA, La Plata y Ensenada b (El Dique), donde la superficie circundante presentaba mayor rugosidad por la presencia de edificios que podía modificar la velocidad del viento ($R < 2,3 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$). Asimismo, la variabilidad de R , no sólo ocurrió entre sitios sino también en la misma localidad en diferentes períodos, como por ejemplo Villaguay y Victoria que presentaron un rango de valores de $1,4\text{-}13,5 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ y $1,8\text{-} 15,3 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$, respectivamente.

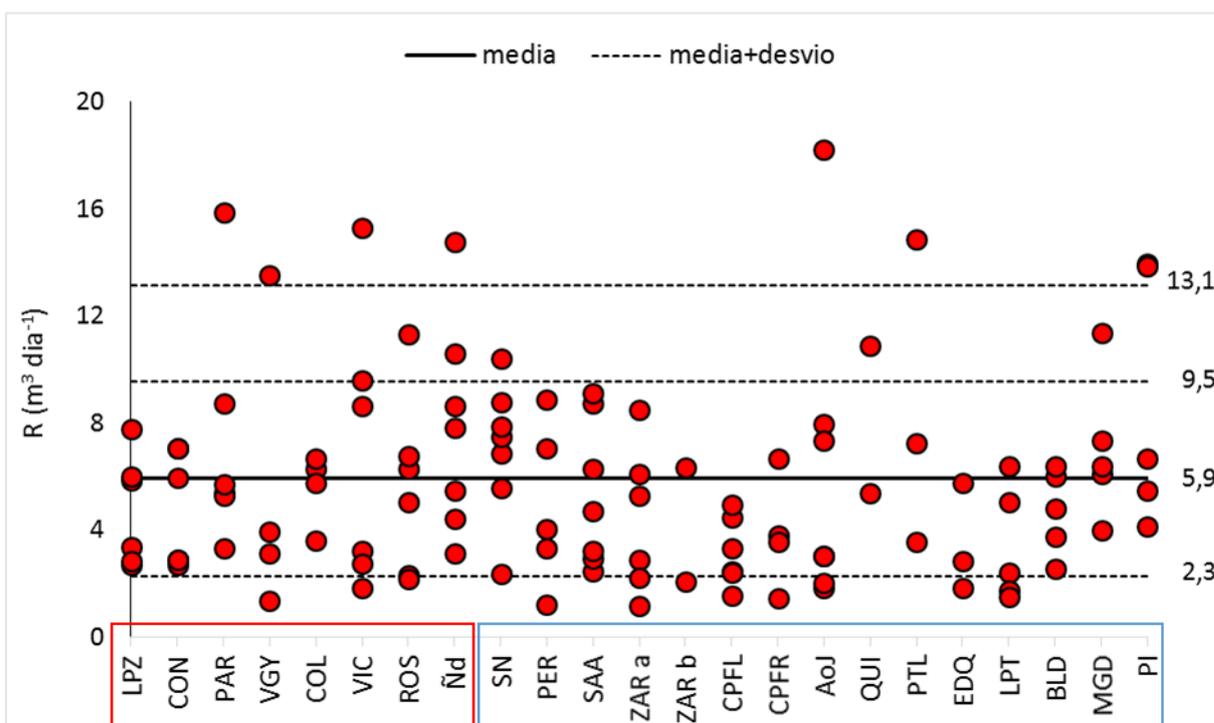


Figura 23. Tasas de muestreo ($\text{m}^3 \text{ día}^{-1}$) por sitio. Líneas horizontales representan la media y media \pm 1 y 2 desvíos de las 125 muestras.

La variabilidad de las condiciones ambientales, con tendencias geográficas de aumento de temperatura hacia el N y de velocidad del viento hacia el S (ver próxima sección), y variaciones estacionales (mayor temperatura en meses de verano y mayor velocidad del viento durante la primavera), no se correlacionó significativamente con las diferencias encontradas en los valores de R . Una posible explicación es que la información climática, provista de diversas estaciones meteorológicas refleja condiciones regionales y no estrictamente locales, en cada sitio de instalación del MPA, que son las que afectan directamente al MPA (especialmente velocidad del viento) y por ende a los CDs en el PUF.

De estos ejercicios de validación e inter-comparación se puede concluir que:

- El MPA del LAQAB no presentó diferencias significativas en el muestreo de COPs con equipos utilizados por otros grupos de trabajo.
- Los COPs de menor K_{OA} llegaron al equilibrio durante los primeros meses (3-4) de muestreo en ambientes externos. Por consiguiente, sus concentraciones debieron ser corregidas por el volumen efectivo de cada uno.
- Las tasas de muestreo calculadas con MAC y CDs durante el muestreo en el Sur de la cuenca del Plata fueron del orden de las reportadas por otros autores. En consecuencia, las concentraciones de COPs encontradas pueden ser comparados con otras regiones.
- El uso de CDs durante el muestreo de 2 ½ años permitió reconocer el amplio rango de valores que puede tomar R en diferentes sitios/períodos.

3.4 Variables ambientales

Con los datos obtenidos de diferentes fuentes y estaciones meteorológicas (ver Tabla 8) se pudo caracterizar el clima de la región del Sur de la cuenca del Plata durante los 2 años y medio de estudio.

La temperatura media mensual osciló entre 6,8 °C (julio 2012) y 27,2 °C (enero 2012) mostrando una estacionalidad anual característica de una zona templada (invierno: 12°C, primavera: 19°C, verano: 24°C y otoño: 16°C). A nivel geográfico, se observó un gradiente descendente de la temperatura hacia el Sur, con diferencias entre sitios \leq a 5,5 °C, donde los mayores valores fueron registrados en las localidades de Paraná, La Paz y Victoria, mientras que los más bajos corresponden a La Balandra y Punta Lara en el Río de La Plata.

En cuanto al viento, se observó que las velocidades medias mensuales tomaron valores en un rango de dos órdenes de magnitud (0,8- 24,7 m h⁻¹) con mínimos ocurridos durante los meses otoñales de abril a junio y máximos durante fines de invierno y primavera (agosto a noviembre). La distribución geográfica de las mismas presentó una tendencia inversa a la de la temperatura donde las mayores velocidades se observaron en la región de Buenos Aires, especialmente en Punta Indio y La Balandra, disminuyendo hacia el Norte, hacia la región Litoral, donde los valores más bajos fueron registrados en Victoria y Paraná.

En la Figura 24 se grafican los valores de temperatura (arriba) y velocidad del viento (abajo) por estación meteorológica (ordenados de N a S) durante todos los meses de muestreo (agosto 10- febrero 13) diferenciando las localidades del Litoral (en rojo) de las de Buenos Aires (en celeste) con sus promedios correspondientes.

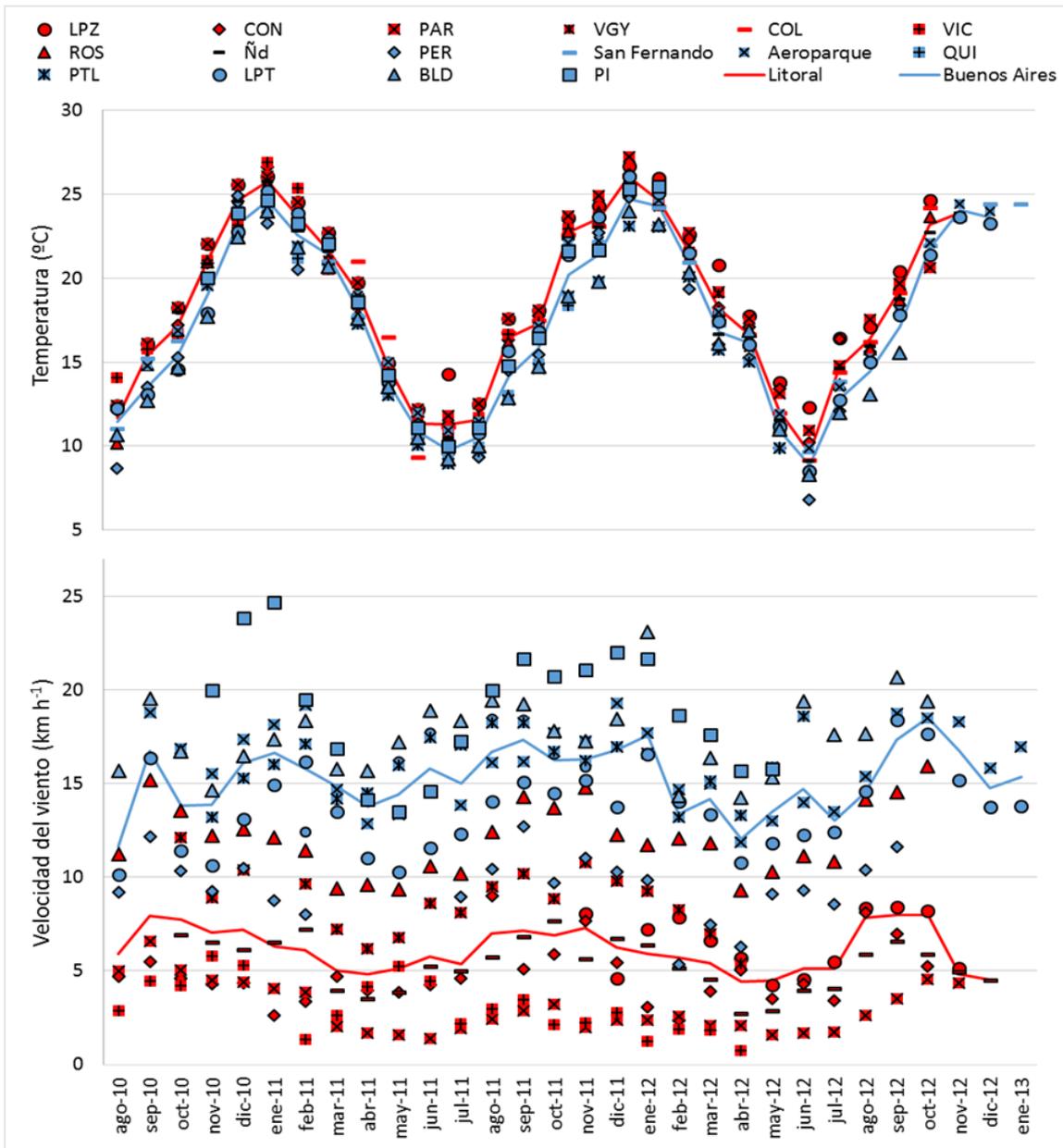


Figura 24. Temperatura (°C) y velocidad del viento (km h⁻¹) medias mensuales por estación meteorológica en las dos regiones de la cuenca (Litoral, en rojo; y Buenos Aires, en celeste).

La dirección del viento, por su parte, presentó mayor variabilidad entre períodos y localidades que los otros parámetros, aunque en general existió una predominancia en el Litoral de las masas de aire provenientes desde el ESE y SSE, (a excepción de Ñandubaysal y Rosario donde las direcciones prevalecientes fueron S, E y NE; y N y S, respectivamente), mientras que en Buenos Aires, los cuadrantes NE y ENE presentaron

mayor influencia que el resto. Dentro de esta última región, Aeroparque se distinguió por mayor presencia de masas de aire de origen ESE.

En el Anexo (pág. 153) se presentan graficadas las rosas de los vientos por estación meteorológica de la totalidad del tiempo de muestreo (de mayor tamaño) y período en particular. Allí se puede observar que los vientos en los sucesivos períodos fueron constantes en las localidades de Concordia, Paraná y Rosario, mientras que en el resto de los sitios existieron cambios en la dirección del viento en alguno de los períodos analizados. Generalmente, en el Litoral, estas diferencias ocurrieron en los meses de Otoño-Invierno y/o Invierno-Primavera de 2011 donde aumentaron los vientos procedentes del SO, al tiempo que en Buenos Aires estas diferencias no fueron constantes entre sitios (Pergamino: aumento de la proporción de vientos desde O hacia el SSO en invierno-primavera; Aeroparque con mayor cantidad de vientos desde el NO en otoño-invierno 2011; Punta Indio: primavera-verano-otoño 2012 NNE-SSO).

La Figura 25 muestra las rosas de los vientos del tiempo completo analizado sobre la mayoría de los sitios de muestreo donde se distingue la variabilidad de las direcciones en cada uno y el aumento de las velocidades (marcados en color) hacia el sur de la región.

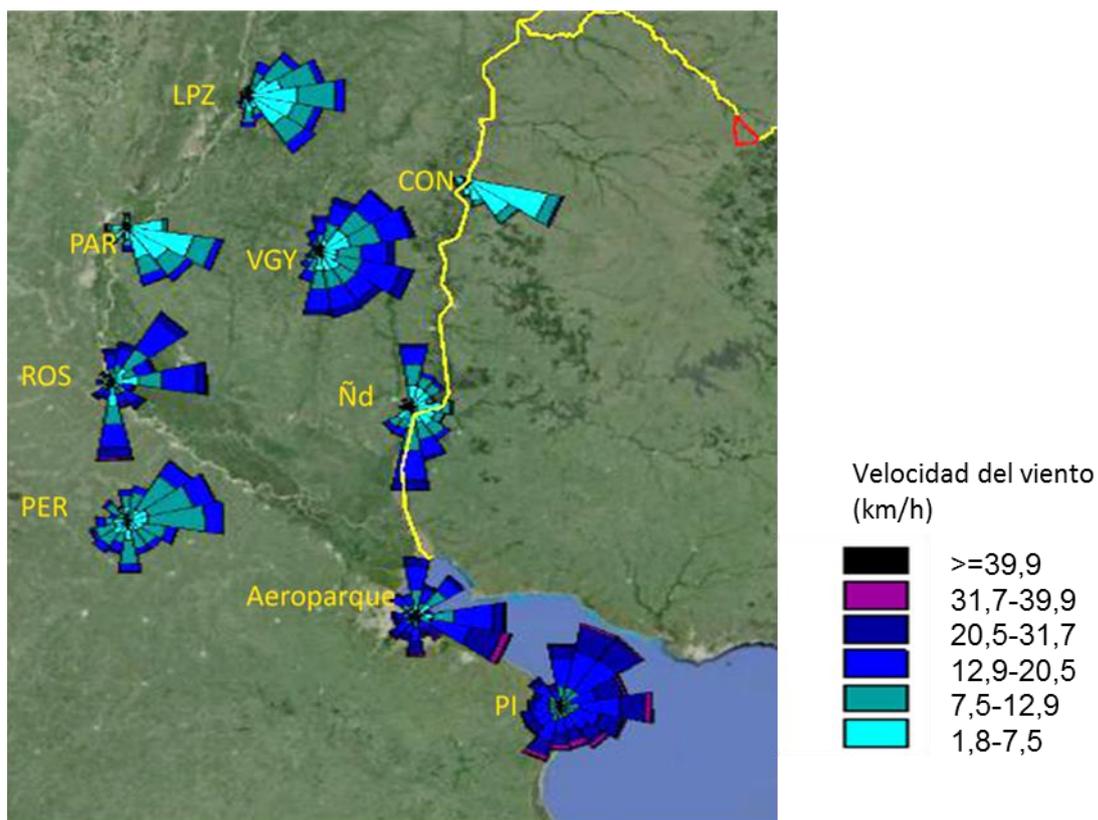


Figura 25. Distribución de los vientos en el Sur de la cuenca del Plata.

Las precipitaciones mensuales oscilaron entre 6 mm (agosto 2011; Victoria) y 418 mm (octubre 2012, Concordia), con una variabilidad interanual más importante que la estacional, presentada en la Figura 26. Durante el primer año y medio de muestreo (agosto 2010-diciembre 2011) las precipitaciones más intensas ocurrieron en la región del Litoral, especialmente durante el período verano y primavera 2011. En el tiempo restante de muestreo, la cantidad de lluvia caída aumentó en ambas regiones paralelamente, con picos de mayor intensidad en los meses de febrero, agosto y octubre 2012.

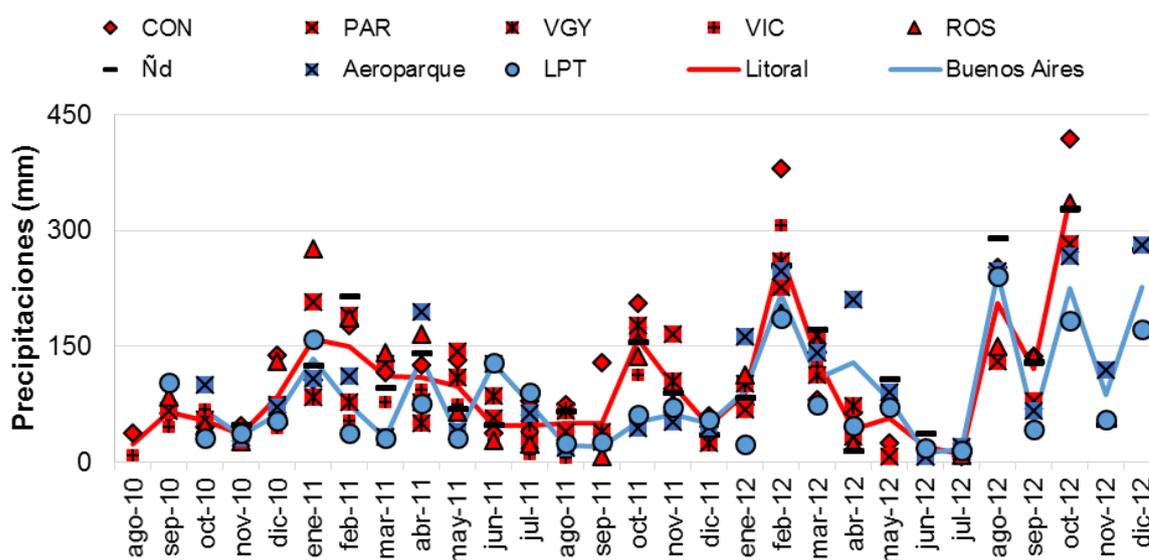


Figura 26. Precipitaciones mensuales (mm) por estación meteorológica en las dos regiones de la cuenca (Litoral, en rojo; y Buenos Aires, en celeste).

3.5 Concentraciones totales de COPs

A pesar de la existencia de numerosos estudios realizados con MPA-PUFs en distintas partes del globo, los datos reportados en la bibliografía para la mayoría de los países del sur de América son escasos. El programa de monitoreo global de aire (GAP) de Naciones Unidas ejecutado en el marco del artículo 16 del Convenio de Estocolmo, ha realizado diversos muestreos en todo el mundo, pero para Argentina sólo se reportan los datos de un sitio de muestreo (Bahía Blanca) durante dos períodos de 2005 (Pozo et al., 2009). Por ello, los datos presentados en esta Tesis constituyen los primeros registros sistemáticos de COPs en aire de la cuenca del Plata Sur con esta técnica de muestreo.

Las concentraciones medias de COPs en aire calculadas oscilaron en el rango de pocos pg m^{-3} a cientos de ng m^{-3} diferenciándose dos grandes grupos de compuestos: aquellos con intensas emisiones en la zona, tanto como productos no intencionales ($\Sigma_{28}\text{HAPs}$: $33\pm 25 \text{ ng m}^{-3}$), como por aplicación directa sobre los cultivos (Endos: $3,8\pm 4,9 \text{ ng m}^{-3}$); y los que se encuentran restringidos/prohibidos en Argentina desde hace más de 15 años, que alcanzaron concentraciones de 1-4 órdenes de magnitud inferiores. Estos últimos se presentaron en un gradiente decreciente desde PCBs (Σ_{58} : $255\pm 539 \text{ pg m}^{-3}$) > HCHs ($134\pm 376 \text{ pg m}^{-3}$) \approx CLDs ($138\pm 334 \text{ pg m}^{-3}$) a DDTs ($80\pm 61 \text{ pg m}^{-3}$).

A fin de evaluar el nivel de contaminación del aire en el área, se compararon las concentraciones totales de cada grupo de COPs con los reportados para otros países (resumidas en las Tablas 11-14; Figuras 27-32).

❖ HAPs

Las concentraciones de HAPs calculadas para el aire de la región oscilaron en un rango de dos órdenes de magnitud (Σ_{28} : 2-262 ng m⁻³; media±desvío: 33±25 ng m⁻³) con $\approx 36\pm 9\%$ de compuestos metilados. Debido a que los trabajos consultados de la bibliografía sólo reportan HAPs prioritarios no sustituidos, en la Figura 27 y la Tabla 11 se muestran los valores para estos compuestos, a fin de poder compararlos. En ellas se observa un gradiente creciente desde sitios con menor densidad poblacional y actividad antrópica (Lancaster, Reino Unido con 140.000 habitantes; Bohlin et al., 2008; o sitios remotos de Europa; Halse et al., 2011) hacia regiones con importante actividad industrial (Concepción, Chile; Pozo et al., 2012; y Ulsan, Corea del Sur; Choi et al., 2012) y/o altamente pobladas (Distrito Federal, México e Isla de Luzon, Filipinas, ≈ 20 millones y ≈ 4 millones de habitantes, respectivamente). En este contexto, las concentraciones obtenidas en esta Tesis (Σ_{13} : 2-137 ng m⁻³; media±desvío: 19±17 ng m⁻³) se ubican en una posición media y son comparables a las reportadas en estudios realizados en transectas urbano-rurales en Toronto, Canadá (Melymuk et al., 2012 y Motelay-Massei et al., 2005). Esta tendencia en la que los centros urbano-industriales son una importante fuente de HAPs, principalmente debido al intenso tránsito vehicular y otros procesos de combustión industriales, se encuentra ampliamente comprobada en la bibliografía (Wang et al., 2007; Liu et al., 2008) y también es observada en los datos de la cuenca del Plata (descriptos con más detalle en la próxima sección).

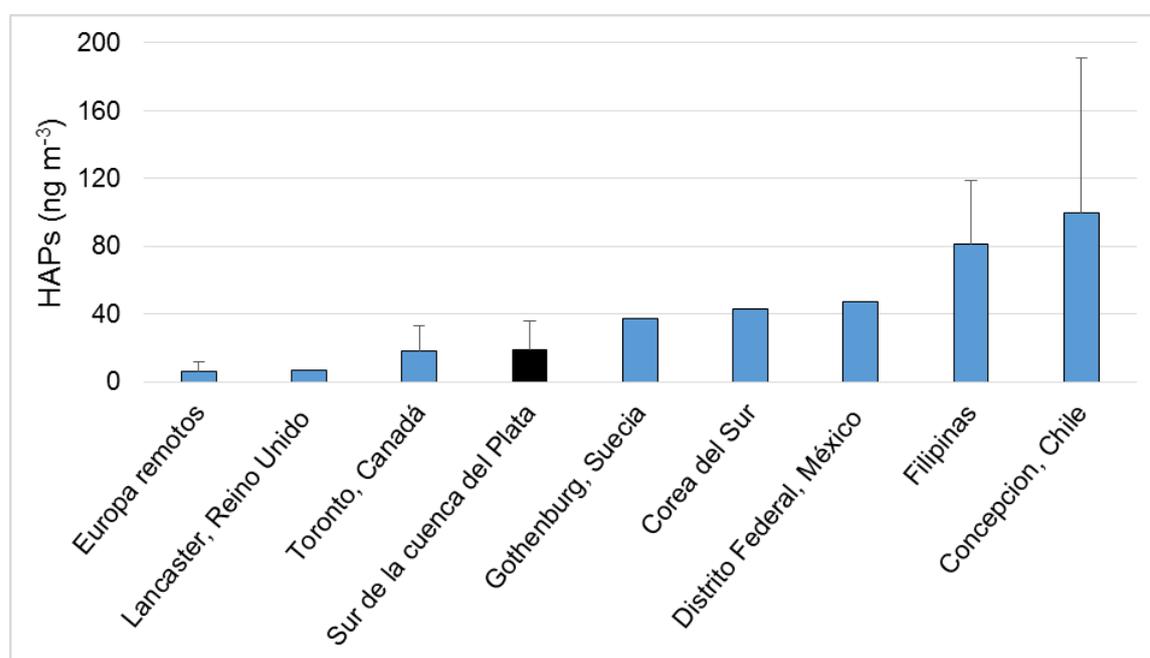


Figura 27. Comparación de concentraciones de HAPs (Σ_{13}) en el Sur de la cuenca del Plata con otras regiones. En negro los datos de esta Tesis. (referencias en Tabla 11).

Tabla 11. Concentraciones de Σ_{13} HAPs (ng m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata y otras regiones. Clasificación de los sitios, según cada autor (ver sección 2.2.2-), en urbano (ur), suburbano (sub), rural (ru) y remoto (re). Entre paréntesis concentración de Σ_{28} HAPs.

Región	Σ HAPs	N° de Sitios (tipo)	N	Rango	Media	Referencia
AMERICA						
Sur de la cuenca del Plata	Σ_{13} (Σ_{28})	23 (ur, sub, ru, re)	125	2-137 (2-262)	19 (33)	Esta Tesis
Chile	Σ_{15}	6 (ru,ur)	6	30-230	100	Pozo et al. 2012
México	Σ_{13}	5 (ur, ru)	5	32-64	47	Bohlin et al. 2008
Canadá	Σ_{19}	19 (ur, sub, ru)	76	0,3-51	15	Melymuk et al. 2012
	Σ_{17}	7 (ur, sub,ru)	20	3-61	18	Motelay-Massei et al. 2005
EUROPA						
General	Σ_8	86 (re)	92	0,2-35	6	Halse et al. 2011
Suecia	Σ_{13}	5 (ur)	5	8-68	37	Bohlin et al. 2008
Reino Unido	Σ_{13}	1 (ur)	1	7	7	Bohlin et al. 2008
ASIA						
Corea del Sur	Σ_{13}	13 (ur)	40	20-76	43	Choi et al. 2012
Filipinas	Σ_{13}	4 (ur, ru)	24	41-170	81	Santiago y Cayetano 2007

❖ PCBs

En la Figura 28 y la Tabla 12 se presentan las concentraciones (pg m^{-3}) de Σ_{58} PCBs en el aire de la cuenca del Plata Sur junto a los datos de la bibliografía. En ellas se puede observar que a nivel global, los valores más bajos ($<100 \text{ pg m}^{-3}$) corresponden a sitios remotos de diversas regiones (Antártida, Europa, Oceanía y América), aumentando hacia locaciones urbanas de países más desarrollados, especialmente del hemisferio norte (Europa y Norteamérica) donde los PCBs han sido ampliamente utilizados hasta los años 80 y 90's (Breivik et al., 2002). Las concentraciones más altas reportadas ($>1000 \text{ pg m}^{-3}$) se presentan en los países que fueron productores, como Francia, Rusia y China (Breivik et al., 2007); y especialmente en India, donde se estima que las 150.000 t de residuos eléctricos y electrónicos producidas anualmente (entre los que se encuentran transformadores y capacitores obsoletos), y que son vertidos en basurales a cielo abierto, son la principal fuente de PCBs en ese país (Pozo et al., 2011).

Las concentraciones encontradas en el aire de la cuenca del Plata Sur ($<0,2-6992 \text{ pg m}^{-3}$; $254 \pm 539 \text{ pg m}^{-3}$) se ubicaron en una posición media con respecto a la literatura

consultada, comparables a las reportados para la región de los Grandes Lagos en Estados Unidos y Canadá (Gouin et al., 2005) y al promedio de América Latina y el Caribe, donde Cuba presenta valores de un orden de magnitud superiores a los del resto de los países (Bogdal et al., 2013).

La gran variabilidad de los datos (coeficiente de variación CV= 212) de PCBs en esta Tesis, se debe a valores extremos encontrados en una estación de muestreo (ZARa), que difieren en un orden de magnitud con respecto a la estación próxima más cercana y sugieren que la misma es una fuente puntual de PCBs. Así, al retirarla del análisis, los valores de la región se reducen notablemente ($<0,2-937 \text{ pg m}^{-3}$; $146 \pm 153 \text{ pg m}^{-3}$; presentados en gris en la Figura 28) quedando en una posición semejante a la de otros países del hemisferio Sur, (países limítrofes como Brasil y Chile; Sudáfrica; Meire et al., 2012; Pozo et al., 2009 y 2012). A su vez, el coeficiente de variación también se reduce (≈ 100), reflejando el contraste entre las estaciones muestreadas en la región (sitios remotos y rurales con menores concentraciones, y urbanos con valores elevados; ver sección Gradientes espaciales).

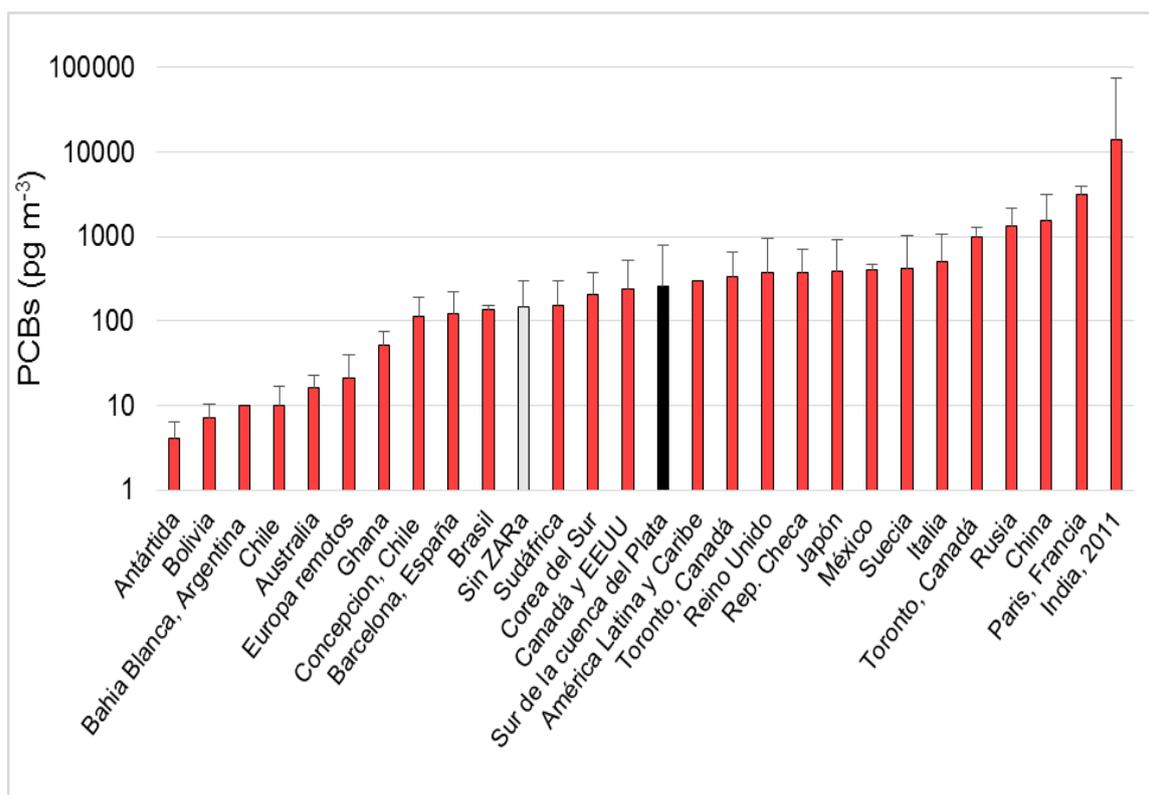


Figura 28 Comparación de concentraciones de PCBs en el Sur de la cuenca del Plata con otras regiones. En negro datos completos de esta Tesis, en gris los valores sin ZARa. (referencias en Tabla 12).

Tabla 12. Concentraciones de PCBs (pg m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata y otras regiones. Clasificación de los sitios, según cada autor (ver sección 2.2.2), en agrícola (ag), urbano (ur), suburbano (sub), rural (ru), polar (po) y remoto (re). Entre paréntesis valor del rango y media sin ZARa.

Región	Σ PCBs	Sitio	N	Rango	media	Referencias
AMERICA						
Sur de la cuenca del Plata	$\Sigma 58$	23 (ur, sub, ru, re)	125	<0,2-6992 (<0,2-937)	255 (146)	Esta Tesis
América Latina y Caribe	$\Sigma 7$	11 países	62	1-7281	296	Bogdal et al. 2013
Argentina	$\Sigma 48$	1 (ag)	1	10	10	Pozo et al. 2009
Bolivia	$\Sigma 48$	4 (re)	16	0,1-12	7	Estellano et al. 2009
Brasil	$\Sigma 30$	8	16	25-620	187	Meire et al. 2012
	$\Sigma 48$	1 (re)	3	113-146	135	Pozo et al. 2009
Chile	$\Sigma 48$	6 (ur)	6	40-350	160	Pozo et al. 2012
	$\Sigma 48$	6 (ur, re)	6	2-53	18	Pozo et al. 2004
	$\Sigma 48$	2 (re)	8	6-18	10	Pozo et al. 2009
México	$\Sigma 43$	2 (ur, ru)	5	230-660	440	Bohlin et al. 2008
	$\Sigma 48$	1 (ru)	1	399	399	Pozo et al. 2009
Canadá	$\Sigma 13$	7 (ur, sub, ru)	20	66-1346	332	Motelay-Massei et al. 2005
	$\Sigma 48$	7 (ur, ru, re)	26	6-300	52	Pozo et al. 2009
	$\Sigma 86$	19 (ur, sub, ru)	76	6-1300	980	Melymuk et al. 2012
Canadá y EEUU	$\Sigma 48$	15 (ur, ru, re)	60	14-960	234	Gouin et al. 2005
Estados Unidos	$\Sigma 48$	4 (ru, po, ag)	14	8-161	52	Pozo et al. 2009
EUROPA						
General	$\Sigma 7$	86 (re)	92	2-121	21	Halse et al. 2011
Rep. Checa	$\Sigma 48$	1 (re)	4	62-109	86	Pozo et al. 2009
	$\Sigma 29$	5 (ur, ru)	5	107-1100	433	Jaward et al. 2004b
Finlandia	$\Sigma 48$	1 (ru)	3	25-122	57	Pozo et al. 2009
	$\Sigma 29$	2 (ur, ru)	2	73-207	134	Jaward et al. 2004b
Francia	$\Sigma 48$	1 (ur)	3	2401-	3097	Pozo et al. 2009
	$\Sigma 29$	4 (ur, ru)	4	129-2016	573	Jaward et al. 2004b
Italia	$\Sigma 48$	1 (re)	4	23-39	31	Pozo et al. 2009
	$\Sigma 29$	8 (ur, sub, ru)	8	59-1916	500	Jaward et al. 2004b
	$\Sigma 6$	19 (ur, ru, ag)	19	<10-310	50	Estellano et al. 2012
Rusia	$\Sigma 48$	1 (ru)	4	158-350	262	Pozo et al. 2009
	$\Sigma 29$	2 (ur, ru)	2	650-2180	1337	Jaward et al.
España	$\Sigma 48$	1 (ur)	4	33-259	122	Pozo et al. 2009
	$\Sigma 29$	8 (ur, sub, ru, sru)	8	59-422	159	Jaward et al. 2004b
Suecia	$\Sigma 29$	4 (ur, ru)	4	26-1484	421	Jaward et al. 2004b
	$\Sigma 43$	1 (urb)	5	59-170	120	Bohlin et al. 2008
Reino Unido	$\Sigma 43$	1 (urb)	1	120	120	Bohlin et al. 2008
	$\Sigma 29$	9 (ur, ru, sru)	9	37-1835	373	Jaward et al. 2004b

ASIA						
India	$\Sigma 48$	2 (ag)	6	1302-	2877	Pozo et al. 2009
	$\Sigma 48$	9 (ur, re, ag)	16	20-	13947	Pozo et al. 2011
China	$\Sigma 48$	4 (ur, ru, re)	8	20-249	80	Pozo et al. 2009
	$\Sigma 202$	20 (ur, ru)	20	585-7766	1512	Hogarh et al. 2012
Japón	$\Sigma 48$	1	2	11-749	380	Pozo et al. 2009
	$\Sigma 202$	55 (ur, sub, ru)	55	40-760	184	Hogarh et al. 2012
Corea del Sur	$\Sigma 202$	30 (ur, sub, ru)	30	72-397	171	Hogarh et al. 2012
	$\Sigma 48$	2 (ur, ru)	4	36-600	156	Pozo et al. 2009
Filipinas	$\Sigma 48$	1 (ur)	4	318-2826	1252	Pozo et al. 2009
AFRICA						
Ghana	$\Sigma 48$	1 (ru)	4	35-68	51	Pozo et al. 2009
Sudáfrica	$\Sigma 48$	2 (re)	8	nd-252	151	Pozo et al. 2009
OCEANIA						
Australia	$\Sigma 48$	2 (re)	8	6-27	16	Pozo et al. 2009
ANTARTIDA						
Isla King George	$\Sigma 7$	5	5	1,7-6	4	Li et al. 2012

❖ POCLs

- Endosulfanes

Como se mencionó en la Introducción, los Endosulfanes fueron los últimos POCLs incorporados a la lista de compuestos prioritarios en el Convenio de Estocolmo (año 2011). Sin embargo, hasta su regulación, estos pesticidas han sido ampliamente utilizados en numerosos cultivos alrededor del mundo (leguminosas, cereales, frutas, café, té y algodón, especialmente) registrándose concentraciones en aire muy superiores a las de los demás POCLs (\approx un orden de magnitud).

En la Figura 29 y la Tabla 13 se comparan las concentraciones encontradas en el aire del Sur de la cuenca del Plata con los reportados para otras partes del globo. Las concentraciones medias $>1000 \text{ pg m}^{-3}$ corresponden a los países indicados como los mayores consumidores de este pesticida (India, Brasil, Argentina y Corea del Sur con 5.000 t/año, 4.400-7.200 t/año, 1.500 t/año y 900-1.000 t/año, respectivamente; UNECE, 2010b; Baek et al., 2013) y a los productores más importantes (India, Corea del Sur; Pozo et al., 2011). Los valores calculados en esta Tesis se presentaron en un amplísimo rango ($2-50567 \text{ pg m}^{-3}$; $3798 \pm 4901 \text{ pg m}^{-3}$) con el máximo encontrado en Pergamino (durante el período Primavera-Verano 2011), inédito en la bibliografía y dos veces superior a valores

extremos reportados para México e India. Estas notables concentraciones de Endosulfanes en aire, del orden de las reportadas en Bahía Blanca (Pozo et al., 2009), reflejan la gran importancia de la actividad agrícola de la región, especialmente debido a un aumento en casi un 400% de 1992 a 2012 del área cultivada con soja en el país (FAOSTAT, 2013), convirtiendo a la Argentina en el tercer exportador mundial de esta leguminosa (Cuniberti et al., 2011). Este cultivo se caracteriza por su alto rendimiento debido a las nuevas tecnologías de siembra directa, semillas transgénicas resistentes a glifosato, y al paquete de pesticidas con los que son fumigados para combatir plagas (Jergentz et al., 2005) donde la cipermetrina, el clorpirifos y los endosulfanes alcanzan el 75% del total aplicados (informe de Auditoría General de la Nación, 2012).

La amplitud de las concentraciones de Endosulfanes en el aire ($CV > 130$), se debe a la variabilidad espacial registrada en la cuenca (ver próxima sección) y principalmente a la temporal ya que estos compuestos son aplicados sobre los cultivos durante los meses más cálidos del año, en concordancia con la explosión de diversas plagas (ver sección de variabilidad temporal). Esta misma tendencia se presenta en los datos de la literatura, donde se describen valores máximos durante el verano de las distintas regiones (diciembre-marzo en el hemisferio S, y junio-septiembre en el hemisferio N; Pozo et al., 2009).

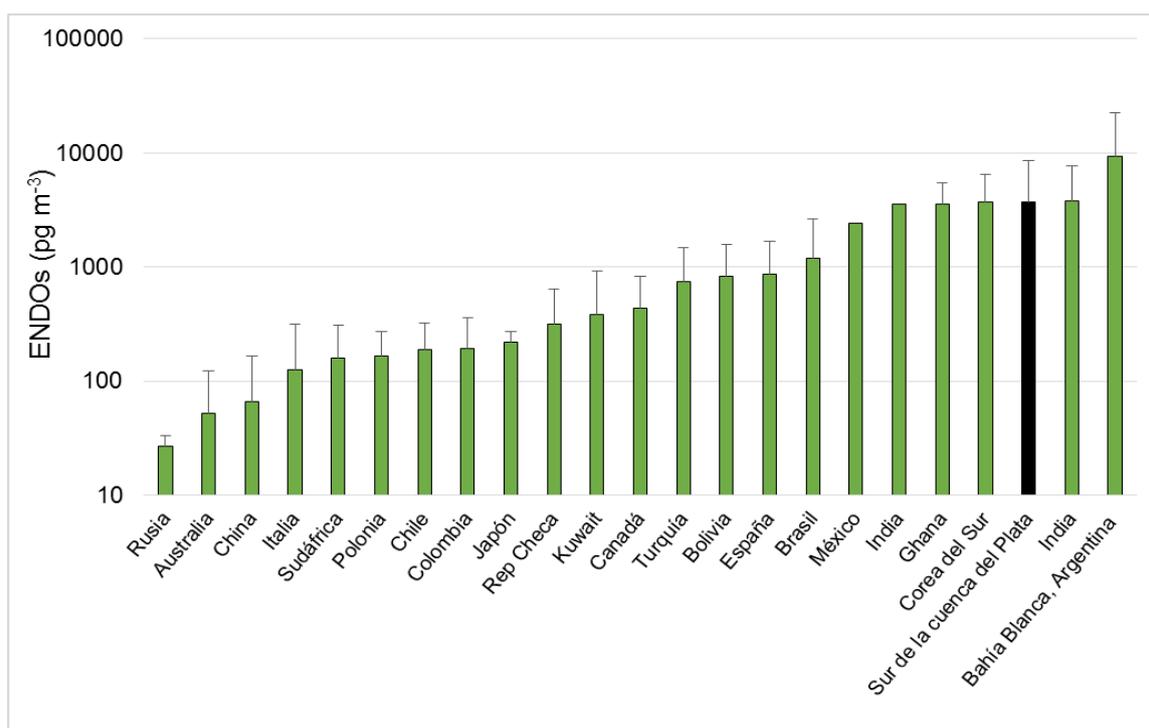


Figura 29. Comparación de concentraciones de Endosulfanes en el Sur de la cuenca del Plata con otras regiones. En negro los datos de esta Tesis. (referencias en Tabla 13).

Tabla 13. Concentraciones de Endosulfanes (pg m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata y otras regiones. Clasificación de los sitios, según cada autor (ver sección 2.2.2), en agrícola (ag), urbano (ur), suburbano (sub), rural (ru), polar (po) y remoto (re).

	Sitio	N	Rango	media	Referencias
AMERICA					
Sur de la cuenca del Plata	23 (ur, sub, ru, re)	125	2-50567	3798	Esta Tesis
Argentina	1 (ag)	2	57-18739	9398	Pozo et al. 2009
Bolivia	1 (re)	4	43-1751	838	Pozo et al. 2009
	4 (re)	16	28-1751	412	Estellano et al. 2008
Brasil	1 (re)	3	163-2822	1197	Pozo et al. 2009
Chile	6 (ur)	6	nd-20	14	Pozo et al. 2012
	6 (ur, re)	6	4-101	33	Pozo et al. 2004
	2 (re)	8	29-235	191	Pozo et al. 2009
Colombia	1 (ru)	4	51-378	192	Pozo et al. 2009
México	11 (ag, ur, sub, ru)	75	36-26800	2399	Wong et al. 2009
Canadá	7 (ur, sub, ru)	20	13-1283	434	Motelay-Massei 2005
	7 (ur, ru, re, po, ag)	26	7-579	105	Pozo et al. 2009
Canadá y EEUU	15 (ur, ru, re)	60	33-430	182	Gouin et al. 2005
Estados Unidos	4 (ru, po, ag)	14	nd-107	37	Pozo et al. 2009
EUROPA					
Rep Checa	1 (re)	4	29-603	315	Pozo et al. 2009
Francia	1 (ur)	3	445-4520	2907	Pozo et al. 2009
Italia	1 (re)	4	21-413	125	Pozo et al. 2009
	19 (ur, ru)	19	nd-2200	340	Estellano et al. 2012
Polonia	1 (ru)	4	23-267	165	Pozo et al. 2009
Rusia	1 (ru)	4	20-35	27	Pozo et al. 2009
España	1 (ur)	4	71-1738	870	Pozo et al. 2009
Turquía	1 (ur)	4	151-1823	746	Pozo et al. 2009
ASIA					
India	2 (ag)	6	534-10898	3772	Pozo et al. 2009
	9 (ur, re, ag)	16	111-25959	3542	Pozo et al. 2011
China	4 (ur, ru, re)	8	0,2-310	66	Pozo et al. 2009
Indonesia	1 (re)	3	37-201	126	Pozo et al. 2009
Japón	1	2	186-256	221	Pozo et al. 2009
Corea del Sur	2 (ur, ru)	4	228-5407	3698	Pozo et al. 2009
Kuwait	1 (ur)	4	77-1185	388	Pozo et al. 2009
Filipinas	1 (ur)	4	13-66	46	Pozo et al. 2009
AFRICA					
Ghana	1 (ru)	4	952-5198	3571	Pozo et al. 2009
Sudáfrica	2 (re)	8	9-350	160	Pozo et al. 2009
OCEANIA					
Australia	2 (re)	8	8-220	52	Pozo et al. 2009

- POCLs obsoletos

El resto de los POCLs se encontraron en el aire de la cuenca del Plata en concentraciones de 2-3 órdenes de magnitud inferiores a las de Endosulfanes, reflejando las restricciones aplicadas desde hace más de 15 años. Sin embargo, como se verá a continuación, las concentraciones halladas en esta Tesis corresponden a valores medios y medio altos (con respecto al resto del mundo) por lo que pueden deberse a la revolatilización de los mismos desde superficies donde han sido aplicados en el pasado, al transporte global desde otras regiones del mundo o a aplicaciones ilegales de los mismos.

En la Figura 30 y la Tabla 14 se presentan los datos de DDTs, comparadas con la bibliografía donde se observa un gradiente creciente de concentración desde $<10 \text{ pg m}^{-3}$ a $>1000 \text{ pg m}^{-3}$ en el que los valores mayores se encuentran en países donde estos pesticidas son aplicados con fines sanitarios para combatir insectos vectores de enfermedades como paludismo, dengue y leishmaniasis. (por ejemplo, México que ha reportado fumigaciones hasta el año 2000 en el sur del país; ISAT, 2001, y la India que ha utilizado, en el período 2009-2011, 10.520 t de este compuesto; UNEP, 2012). También presentan concentraciones altas de DDTs en aire ($>100 \text{ pg m}^{-3}$), aquellos países como Canadá y Estados Unidos donde su aplicación en el pasado ha sido especialmente intensa (600.000 t o 34% de la fabricación global de DDTs en el período 1945-1972; Walker et al., 2003). En este contexto, las concentraciones de DDTs encontradas en aire del Sur de la cuenca del Plata ($<1-504 \text{ pg m}^{-3}$; $80 \pm 61 \text{ pg m}^{-3}$), se ubican en una posición intermedia o intermedia alta ($<100 \text{ pg m}^{-3}$) comparables a los reportados para países europeos como República Checa y Polonia que fueron productores de DDTs hasta los años '70s y '80s, y donde la revolatilización a partir de stocks remanentes son una fuente de DDTs en la actualidad (Holoubek et al., 2008).

Argentina nunca fue productor de DDT pero, como se mencionó en la Introducción, estos pesticidas pueden encontrarse como impurezas del Dicofol, el cual se considera la principal fuente de DDTs en países sin malaria (Liu et al., 2009; Muñoz-Arnaz y Jimenez, 2011). En nuestro país se utiliza para el combate de ácaros en diversos cultivos intensivos como hortalizas, tomates, pimientos y cítricos (INTA, 1996). Estos últimos son especialmente importantes en la región muestreada ya que el 33% de la superficie cultivada con estas especies en Argentina (principal exportador mundial de limones y con una cosecha que representa el 2-21% de la producción global de cítricos) se encuentra en las provincias de Entre Ríos y Norte de Buenos Aires (Federación Argentina de Citrus, Informe 2010).

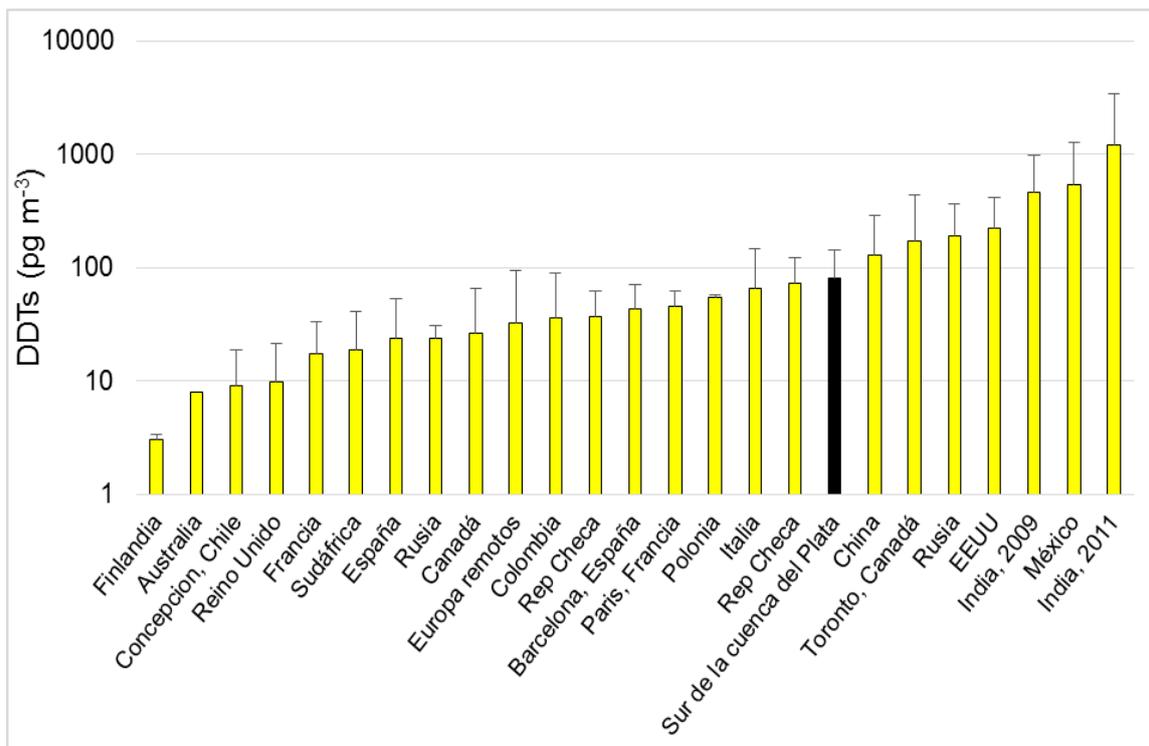


Figura 30. Comparación de concentraciones de DDTs en el Sur de la cuenca del Plata con otras regiones. En negro los datos de esta Tesis. (referencias en Tabla 14).

En la Figura 31 y Tabla 14 se presentan los datos de HCHs comparados con el resto del mundo. Las concentraciones en el aire global se encuentran en el rango $<10 \text{ pg m}^{-3}$ y $>1000 \text{ pg m}^{-3}$, con los valores más altos presentes en India, el principal productor actual de lindano y donde su aplicación contra diversos insectos y ectoparásitos del hombre y animales aún es aceptada (UNEP, 2002; UNEP/WHO, 2004; Pozo et al., 2011). Un orden de magnitud por debajo, se encuentran los países que fueron productores en el pasado, como Italia, Francia y España (UNEP, 2006) y donde su aplicación fue extensiva hasta los años 70s y 90s (Li, 1999; Li et al., 2003). Estas concentraciones son comparables a las encontradas en el Sur de la cuenca del Plata ($<1-2240 \text{ pg m}^{-3}$; $134 \pm 376 \text{ pg m}^{-3}$).

Sin embargo, al igual que para los PCBs, la estación ZARa presentó valores 1 orden de magnitud superiores a la media general de la cuenca, y entre 1-3 con respecto a la estación próxima más cercana, por lo que también se la considera como una fuente puntual de estos pesticidas. Así, al retirarla del análisis, las concentraciones medias y desvío se reducen notablemente, quedando en un rango medio bajo ($<1-314 \text{ pg m}^{-3}$; $30 \pm 25 \text{ pg m}^{-3}$),

comparables con las registradas en Bahía Blanca, Argentina y otros países de Latinoamérica como Bolivia y Chile.

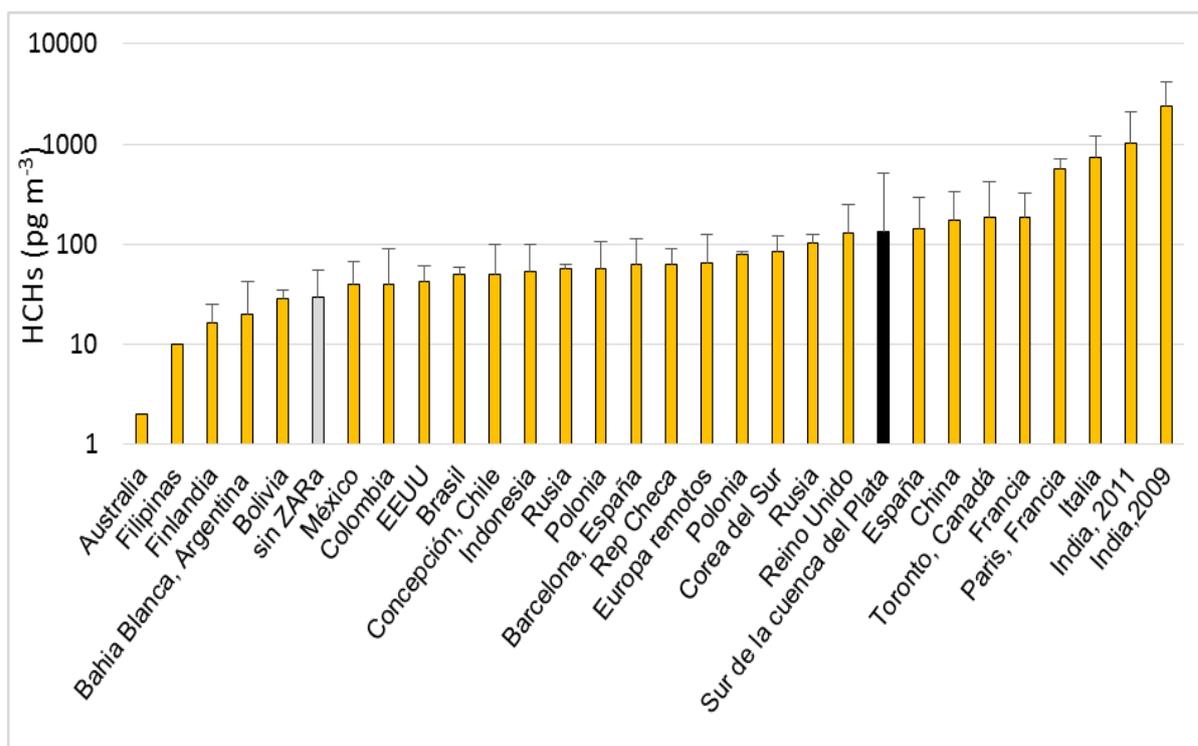


Figura 31. Comparación de concentraciones de HCHs en el Sur de la cuenca del Plata con otras regiones. En negro los datos de esta Tesis; en gris, los valores sin la estación ZARa (referencias en Tabla 14).

Por último, los CLDs se presentan en la Figura 32 y Tabla 14 donde se observa que las concentraciones en aire a nivel global se presentan en un rango de un orden de magnitud menor a la de los demás POCLs obsoletos (de $<10 \text{ pg m}^{-3}$ a $>100 \text{ pg m}^{-3}$) reflejando las restricciones de su aplicación en la mayoría de los países del mundo, incluso en India, desde los años '80s y el cese de su producción mundial en 1997 (web de UNEP).

Las concentraciones en aire del Sur de la cuenca ($<1 -3664 \text{ pg m}^{-3}$; $138 \pm 335 \text{ pg m}^{-3}$) corresponden a un nivel medio-alto, del orden de las reportadas para Bolivia y Japón, donde estos compuestos fueron extensamente aplicados para combatir plagas de cultivos, termitas en los cimientos de las edificaciones, e incluso contra vectores transmisores de paludismo (Jaward et al., 2005; Estellano et al., 2008). En Argentina, el uso intensivo contra hormigas y termitas hasta fines del sXX se vio reflejado en dos sitios urbanos de esta Tesis, donde los valores máximos encontrados superaron notablemente (1 orden de magnitud) a los reportados para el resto del mundo. La gran variabilidad de los datos ($CV \gg 100$) se debe a que el $\approx 50\%$ de los sitios de la cuenca presentaron concentraciones $<10 \text{ pg m}^{-3}$,

≈20% supero los 100 pg m^{-3} , y dos sitios (CPFL y AoJ) presentaron valores extremos, indicando una notable variabilidad espacial en la región.

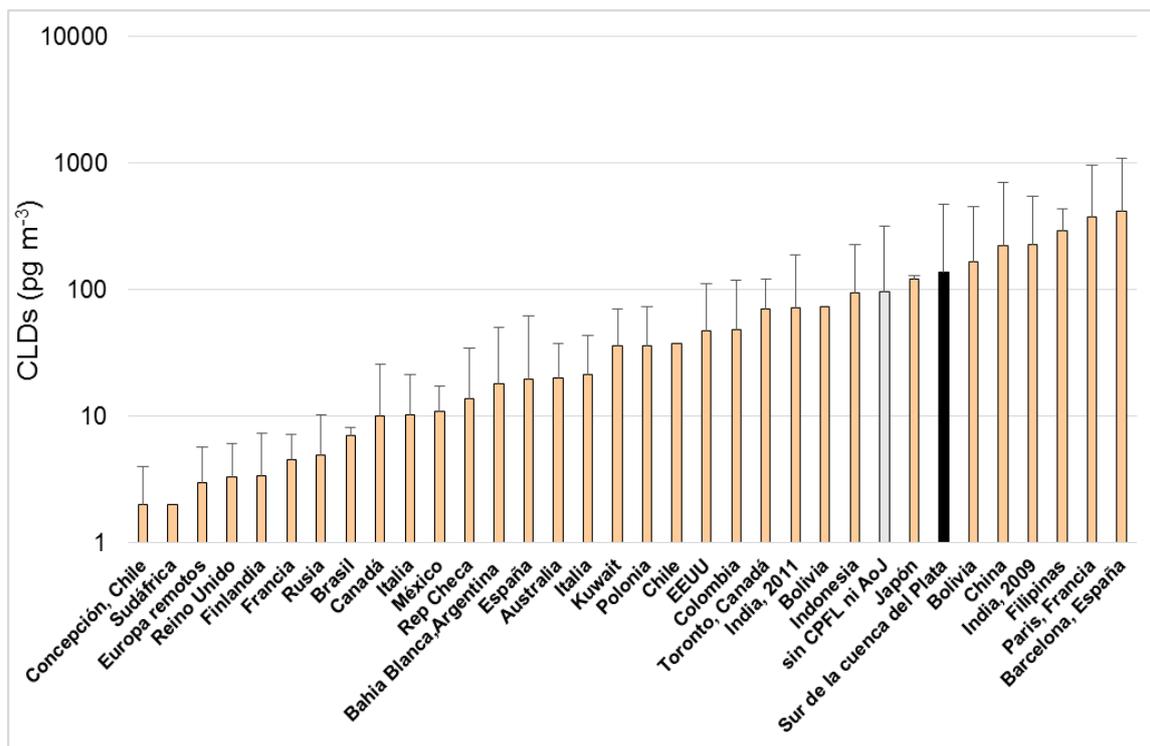


Figura 32. Comparación de concentraciones de CLDs en el Sur de la cuenca del Plata con otras regiones. En negro los datos de esta Tesis; en gris sin CPFL ni AoJ. (referencias en Tabla 14).

Tabla 14. Concentraciones de DDTs, HCHs y CLDs (pg m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata y otras regiones. Clasificación de los sitios, según cada autor, en agrícola (ag), urbano (ur), suburbano (sub), rural (ru), polar (po) y remoto (re). En HCHs entre paréntesis, rango y media sin la estación ZARa.

Sitio	N	DDTs		HCHs		CLDs		Referencias	
		rango	media	rango	media	Rango	medi		
AMERICA									
Sur de la cuenca del Plata	23 (ur, sub, ru, re)	125	<1-504	80	<1-2240 (<1-314)	134 (30)	<1-3664 (<1-1922)	138 (96)	Esta Tesis
Argentina	1 (ag)	2			4-36	19	5-67	36	Pozo et al. 2009
Bolivia	1 (re)	4			23-35	29	1-253	127	Pozo et al. 2009
	4 (re)	16			0,1-19	7	1-278	74	Estellano et al. 2008
Brasil	1 (re)	3			41-60	50	6-8	7	Pozo et al. 2009
Chile	6 (ur)	6	<5-30	9	5-120	50	nd-3	2	Pozo et al. 2012
	6 (ur,	6			10-49	18	5-190	38	Pozo et al. 2004

	2 (re)	8	1-3	3	nd-6	4	nd-2	1	Pozo et al. 2009
Colombia	1 (ru)	4	2-97	36	3-111	40	nd-141	48	Pozo et al. 2009
México	11 (ag, ur, sub,	75	15-2360	538	10-120	50	1-18	11	Wong et al. 2009
	5 (ur,	5	38-160	110	2-22	15	7-16	11	Bohlin et al. 2008
	1 (ru)	1			49	49	11	11	Pozo et al. 2009
Canadá	7 (ur, sub, ru)	20	12-1154	172	47-1095	183	13-186	70	Motelay-Massei 2005
	7 (ur, ru, re,	26	<0,1-112	18	2-57	29	nd-40	10	Pozo et al. 2009
EEUU	4 (ru,	14	<0,1-464	130	nd-119	38	nd-126	57	Pozo et al. 2009

EUROPA

General	86 (re)	92	1-356	32	9-311	64	0,2-19	3	Halse et al. 2011
Rep	1 (re)	4	30-137	72	36-93	64	2-26	9	Pozo et al. 2009
Checa	5 (ur,ru)	5			56-75	61	0,6-1	1	Jaward et al 2004b
Finlandia	1 (ru)	3			15-78	36	1-8	3	Pozo et al. 2009
	2 (ur,ru)	2				22	1-1	1	Jaward et al. 2004b
Francia	1 (ur)	3	29-62	45	429-710	559	31	18	Pozo et al. 2009
	4 (ur, ru)	4	3-36	17		242	28-554	205	Jaward et al. 2004b
Italia	1 (re)	4	11-58	34	4-22	15	3-49	21	Pozo et al. 2009
	19 (ur, ru, ag)	19	<21-730	80	nd-1330	420			Estellano et al. 2012
	8 (ur, sub, ru)	8	5-244	65		80	1-32	12	Jaward et al. 2004b
Polonia	1 (ru)	4	19-159	72	16-121	57	2-46	20	Pozo et al. 2009
	3 (sub, ru)	3	16-56	41		52	1-1	1	Jaward et al. 2004b
Rusia	1 (ru)	4	19-29	24	51-64	57	2-13	5	Pozo et al. 2009
	2 (ur,ru)	2	72-310	191		101	1-1	1	Jaward et al. 2004b
España	1 (ur)	4	11-66	43	nd-118	47	12-601	215	Pozo et al. 2009
	8 (ur, sub, ru)	8	1-91	24		345	3-125	22	Jaward et al. 2004b
Reino Unido	1 (ur)	1	10	10	370	370	1	1	Bohlin et al. 2008
	9 (ur, ru)	9	1-38	11		145	0,5-10	3	Jaward et al. 2004b

ASIA

India	2 (ag)	6	85-1350	466	nd-4993	1779	11-531	172	Pozo et al. 2009
	9 (ur,	16	<5-10930	1174	15-4510	1014	nd-77	6	Pozo et al. 2011
China	4 (ur,	8	<0,1-135	129	2-467	174	0,2-310	103	Pozo et al. 2009
Indonesia	1 (re)	3			nd-98	40	1-190	95	Pozo et al. 2009
Japón	1	2			nd-86	32	112-130	121	Pozo et al. 2009
Corea del Sur	2 (ur, ru)	4			nd-127	34	0,8-6	3	Pozo et al. 2009
Kuwait	1 (ur)	4			2-80	30	6-93	32	Pozo et al. 2009
Filipinas	1 (ur)	4			nd-21	10	104-453	321	Pozo et al. 2009

AFRICA

Sudáfrica	2 (re)	8	2-44	19	0,4-184	66	0,6-3	2	Pozo et al. 2009
-----------	--------	---	------	----	---------	----	-------	---	------------------

OCEANIA

Australia	2 (re)	8	nd-8	8	1-3	2	4-50	22	Pozo et al. 2009
-----------	--------	---	------	---	-----	---	------	----	------------------

La amplitud en los valores de las concentraciones de cada grupo de COPs en el aire de la cuenca del Plata (3-5 órdenes de magnitud), demuestra la importante variabilidad espacial y temporal de COPs en la región (en la próxima sección se hará hincapié en la distribución de los COPs en cada sitio de muestreo para la identificación de tendencias espaciales). Así, para una comparación más detallada en relación a otras regiones del globo, en la Figura 33 se grafican las concentraciones de los diferentes COPs según el tipo de localidad muestreada. Cabe aclarar que en los trabajos internacionales aquí nombrados no figura ningún protocolo de clasificación específica, por lo que la nomenclatura de cada estación de muestreo corresponde al criterio subjetivo de cada autor. En ella se puede observar que los sitios urbanos y suburbanos de la cuenca se encuentran en un nivel medio-alto y alto en relación a todos los COPs analizados, mientras que las localidades rurales y remotas se ubican en un nivel medio-bajo y bajo, a excepción de Endosulfanes. Este pesticida se diferenció del resto por encontrarse en altas concentraciones en todos los tipos de sitios, superando los registros reportados para los demás lugares consultados en la bibliografía; y fue el único con medias mayores en sitios rurales. El resto de los COPs presentaron, en general, un orden de concentración decreciente urbano > suburbano > rural > remoto indicando a los sitios con mayor densidad poblacional/actividad industrial, como emisores primarios (p.ej. HAPs) o secundarios (por revolatilización de COPs obsoletos).

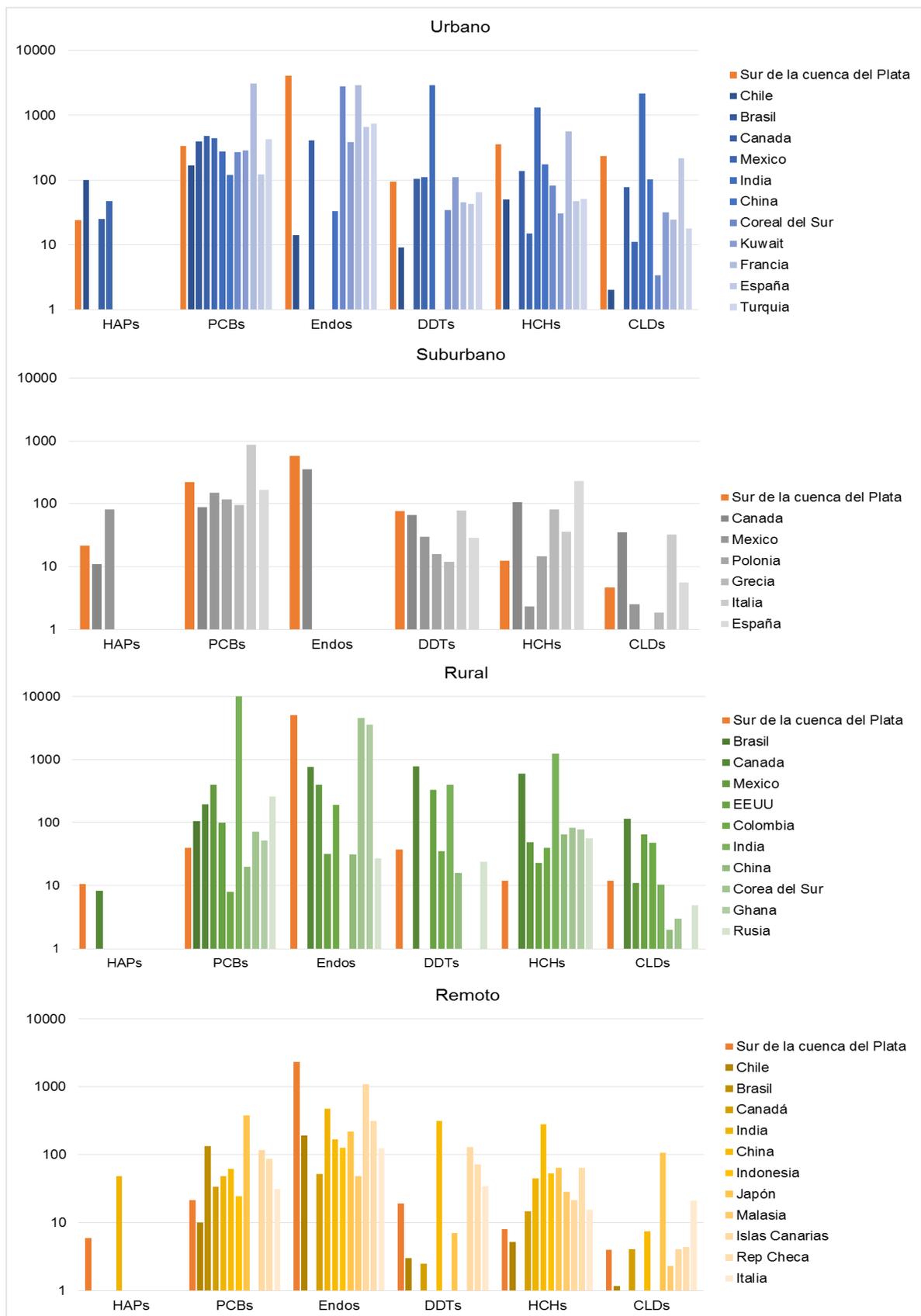


Figura 33. Concentración de COPs (HAPs en ng m^{-3} , los demás en pg m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata comparada con otros sitios del mundo, según clasificación de sitios.

3.6 Variaciones espaciales

Las concentraciones de COPs en aire de la cuenca del Plata presentan diversos patrones de distribución geográfica que responden a características propias de cada grupo de contaminantes (usos y/o tipo de emisión, regulación impartida sobre ellos) y de las diversas localidades analizadas. Entre estas últimas, la población y el tipo y grado de actividad antrópica prevaleciente juegan un rol determinante en el perfil y las concentraciones de COPs en aire de cada sitio. A continuación se evalúa la distribución espacial de cada grupo de COPs en el área de estudio.

❖ HAPs

En la Figura 34 se presentan las concentraciones de Σ_{28} HAPs (ng m^{-3}) en los 23 sitios muestreados. Las concentraciones oscilan entre 3,4 y 117 ng m^{-3} y permiten diferenciar la región de Buenos Aires respecto del Litoral ($32,1 \pm 27,5$ Vs. $16,5 \pm 10,7$ ng m^{-3} ; $p < 0,05$).

Las concentraciones máximas de HAPs corresponden a la localidad de San Nicolás ($117 \pm 58,3$ ng m^{-3}) que tiene un importante polo industrial (San Nicolás- Ramallo), donde se localizan diversas industrias del rubro de la construcción, metalúrgicas y la mayor planta de acero del país (Ternium – Siderar). Aquí se procesa la materia prima (hierro, caliza, dolomita y coque) en los altos hornos para la elaboración de planchas y láminas de chapa y acero. Las concentraciones de HAP de SN son comparables a los datos reportados para la región industrial de Concepción, Chile (50-230 ng m^{-3} ; Pozo et al., 2012).

En Buenos Aires, la zona de CABA, Quilmes a (AoJ), La Plata y El Dique, que se caracteriza por poseer alta densidad poblacional e importantes puertos e industrias (petroquímicas, fábricas de plásticos y derivados), presenta concentraciones elevadas de HAPs (>30 ng m^{-3}), por debajo de SN. Desde esta región se observa un gradiente decreciente de concentraciones hacia el Sur (hasta Punta Indio; <10 ng m^{-3}) donde las localidades son menos pobladas e industrializadas.

En el Litoral, la localidad de Granadero Baigorrea (ROS), contigua a la ciudad de Rosario, presenta los valores de HAPs más elevados de esa región ($36,3 \pm 15,4$ ng m^{-3}), posiblemente debido a la cercanía (900 mts) del punto de muestreo con el puente interprovincial Rosario-Victoria, por el que circulan ≈ 6000 vehículos diarios (<http://transito.vialidad.gov.ar>). Esta misma ruta puede haber influenciado en las

concentraciones observadas en Victoria, ya que a pesar de ser una localidad rural, sus concentraciones corresponden a un rango medio ($25,9 \pm 11,6 \text{ ng m}^{-3}$).

Entre las estaciones con concentraciones más bajas ($< 20 \text{ ng m}^{-3}$) se encuentran, en general, localidades poco pobladas (≤ 50.000 habitantes) que presentan baja actividad a lo largo del año con incremento turístico estival. Estos sitios se encuentran tanto en el Litoral (La Paz, Ñandubaysal, Villaguay y San José-Colón) como en la Pcia. de Buenos Aires (Punta Lara, Magdalena y Punta Indio; Dirección de Estadística de Entre Ríos; Municipalidad de Ensenada). Paraná representa una aparente contradicción ya que es la capital de Entre Ríos con 339.330 habitantes y bajas concentraciones de HAPs ($12,6 \pm 17,2 \text{ ng m}^{-3}$). Esta estación de muestreo corresponde a una zona residencial de baja densidad poblacional con abundantes terrenos arbolados en el extremo NO de la ciudad (a 4,5 km del centro cívico/comercial) sobre una barranca frente al río desde donde soplan los vientos predominantes. Quilmes b (QUI) presenta una situación similar de elevada población y bajos niveles de HAPs (582.943 habitantes y sólo $3,4 \pm 3,4 \text{ ng HAPs m}^{-3}$). En este caso el MPA fue instalado en el extremo de un muelle de pescadores (375 m desde la costa) con vientos predominantes del Río de la Plata (ENE-NE; ver anexo). Estos resultados indican una alta sensibilidad de los MPA para reflejar condiciones locales, con poco o ningún efecto de los núcleos urbanos aledaños.

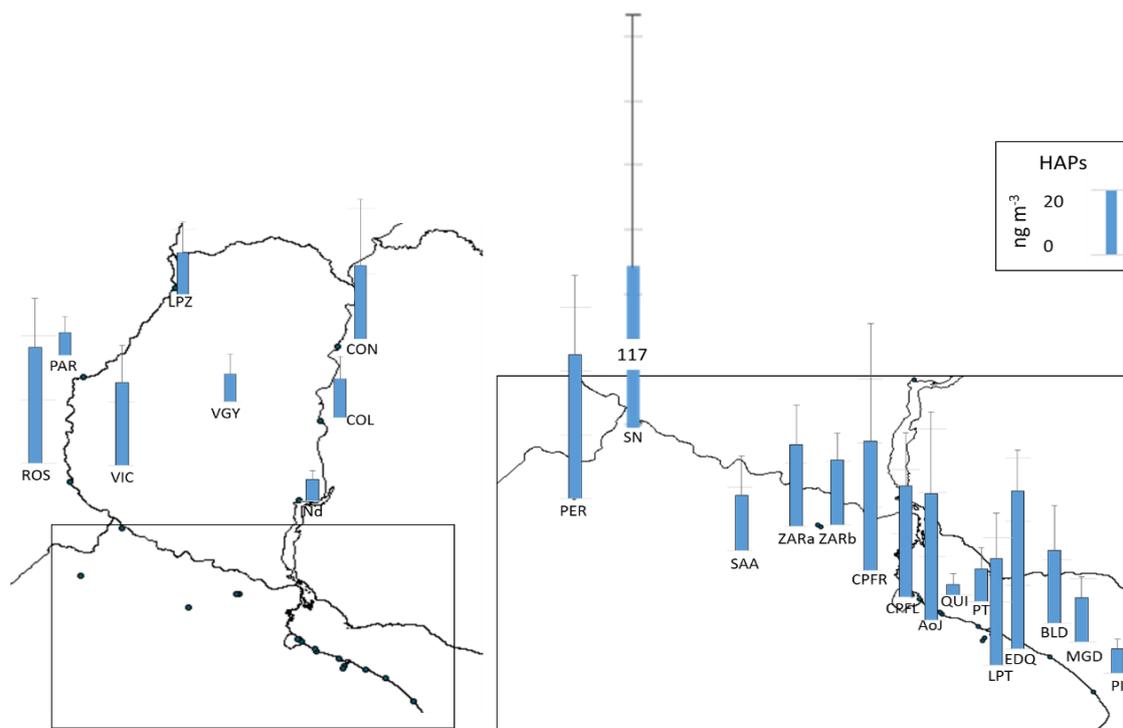


Figura 34. Distribución espacial de las concentraciones de HAPs (ng m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata. Sobre la barra de San Nicolás (valor máximo) se indica la concentración media.

Las numerosas fuentes de emisión de HAPs a la atmósfera incluyen procesos de quema de combustibles fósiles, tanto en actividades industriales como domésticas (calefacción, cocción de alimentos, etc.), y principalmente la liberación de escapes de motores a explosión (Baek et al., 1991; Marr et al., 1999). La cantidad de vehículos que transitan en cada localidad se relaciona directamente con el tamaño poblacional de la misma (1 cada 2-5 personas, según datos de vehículos registrados al 2009, DNRPA, y número de habitantes, CENSO 2010, discriminados por partido). La Figura 35 presenta la relación entre concentración de HAPs y cantidad de habitantes para cada localidad (sin valores extremos). Se observa una correlación positiva estadísticamente significativa ($p < 0,01$; $R^2 = 0,5$), de tipo potencial, posiblemente debido a que inciden sinérgicamente dos factores: el aumento de la población y densidad de vehículos por un lado, y la limitada dispersión de HAPs en ambientes urbanos por el mayor desarrollo de construcciones (Radojevic y Bashkin, 2006).

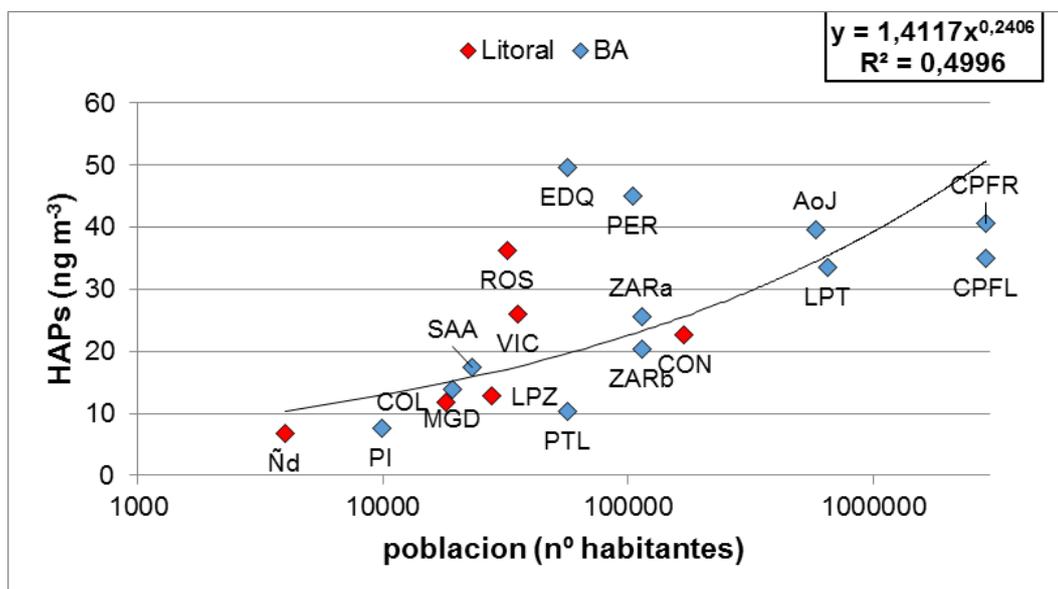


Figura 35. Relación de la concentración HAPs (ng m^{-3}) con el número de habitantes en cada localidad. Sin valores extremos (SN, PAR y QUI).

❖ PCBs

El patrón de distribución de PCBs en aire del Sur de la cuenca del Plata (Figura 36) es comparable al de los HAPs con concentraciones significativamente más elevadas en la región de Buenos Aires respecto del Litoral (203 ± 166 Vs. $47,3 \pm 41,7$ pg m^{-3} ; $p < 0,01$). Como se mencionó en la sección anterior, la estación ZARa, presentó concentraciones de 1-2

órdenes de magnitud superiores en todos los períodos analizados por lo que se la trató como valor extremo y no se la incluyó en el análisis de la región de Buenos Aires (ver más abajo).

La mayoría de las localidades de la región Buenos Aires presentan altas concentraciones de PCBs ($>100 \text{ pg m}^{-3}$), especialmente en CABA, Pergamino y El Dique, en donde, al igual que en el caso de los HAPs, se observa una tendencia decreciente de concentración desde la región urbano/industrial de La Plata-Ensenada hacia el Sur, hasta Punta Indio.

Las concentraciones de PCBs en la región del Litoral se ubican en los rangos bajos ($<10 \text{ pg m}^{-3}$; Villaguay y San José-Colón) y medios ($10\text{-}100 \text{ pg m}^{-3}$; todos los demás) y sólo Victoria alcanza una media de 105 pg m^{-3} . En este último grupo también se encuentran las localidades bonaerenses de <50.000 habitantes (San Antonio de Areco, Punta Lara, Magdalena y Punta Indio) y la estación ZARb.

El caso extremo de ZARa con concentraciones máximas de PCBs ($2631 \pm 2426 \text{ pg m}^{-3}$), similares a las descritas para sitios altamente contaminados del mundo (Delhi, India; Pozo et al., 2009), contrasta con el de la estación contigua más cercana, (ZARb, a 2,5 km de distancia) con niveles 40 veces inferiores ($70,3 \pm 41,6 \text{ pg m}^{-3}$). Esos resultados indican que este sitio de muestreo, ubicado en la cubierta de un barco de más de 40 años de antigüedad actualmente utilizado como hotel, es en sí una fuente puntual de PCBs. Numerosos autores han determinado que algunos navíos pueden presentar residuos de PCBs tanto en pinturas, como en selladores y material eléctrico (UNEP, 1999; Hogarth et al., 2012) por lo que las elevadas concentraciones registradas en ZARa se adjudican a la reemisión desde estos componentes.

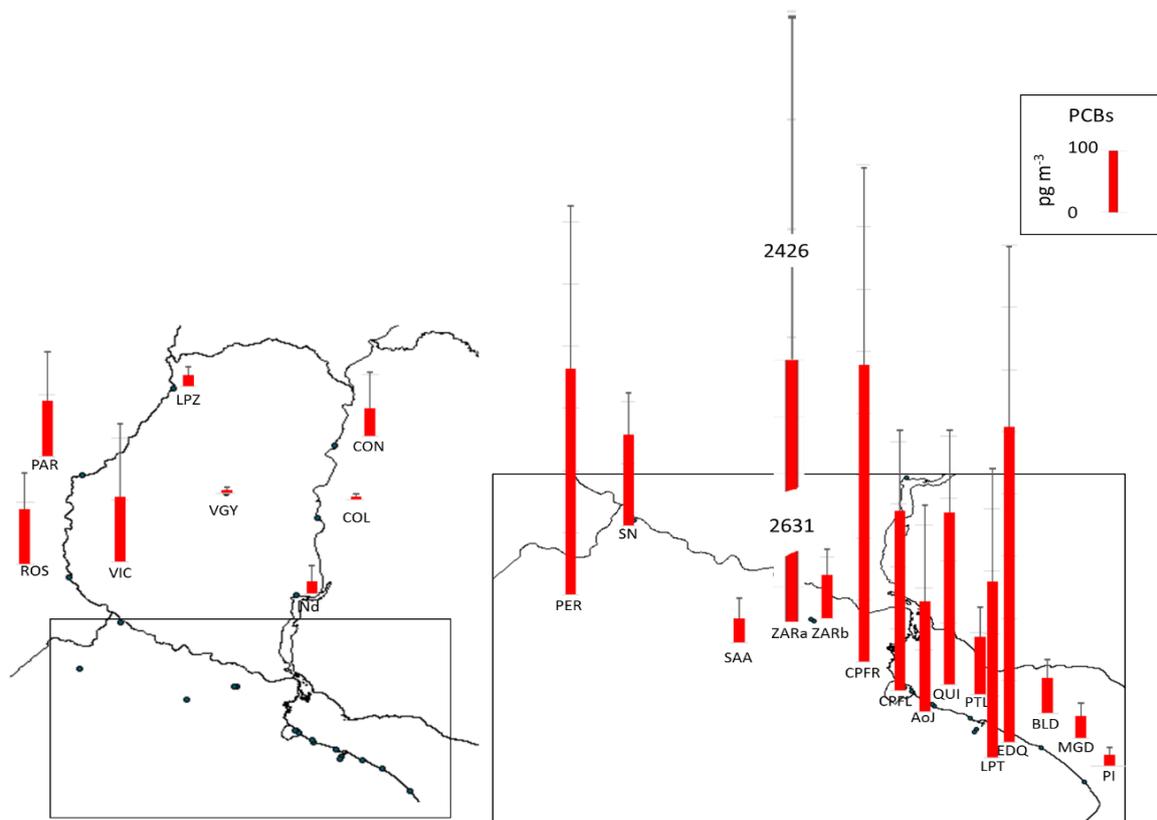


Figura 36. Distribución espacial de las concentraciones de PCBs (pg m^{-3}) en aire del Sur de la Cuenca del Plata. Sobre la barra de ZAR a (valor extremo) se indica la concentración media y el desvío.

Se calcula que desde los comienzos de 1930 se han sintetizado 1,3 millones de toneladas de mezclas de PCBs alrededor del mundo y que aproximadamente el 50% se ha utilizado como aislante dieléctrico en capacitores y transformadores (Breivik et al., 2007; UNEP, 1999). En condiciones normales de uso, la liberación de PCBs desde estos equipos cerrados es mínima (10% del total de emisiones; Breivik et al., 2007), pero existe una emisión potencial de los mismos durante los servicios de mantenimiento y reparación de equipos, e incluso la rotura y consecuente derrame de su contenido puede producir importantes descargas al ambiente (UNEP, 1999). Por esta razón, se han desarrollado planes de eliminación y/o reemplazo alrededor del mundo desde la década de 1970 (Melymuk et al., 2012). En nuestro país, la Ley Nacional 25.670/01 dispuso como fecha límite para esta acción el año 2010. Sin embargo, aún hoy se encuentran equipos con este tipo de aislante en diversas regiones del territorio argentino.

Existen diversos organismos estatales que informan sobre la situación actual de estos equipos en las distintas jurisdicciones. A nivel nacional, el Ente Nacional de Regulación de la Energía, en su informe anual de 2011, publica que todavía existen 11

equipos pertenecientes a las empresas EDENOR, EDESUR y EDELAP, con concentraciones superiores al límite tolerable dispuesto por la citada ley (<50 ppm). Por otro lado, el gobierno de la Ciudad de Buenos Aires, mantiene actualizada la base de datos con información detallada de la ubicación geográfica y contenido de material aislante de más de 7.100 transformadores conectados a la red eléctrica (<http://data.buenosaires.gob.ar/>). En ella se observa que en ≈2% de los equipos (141 de 7.174) las concentraciones de PCBs supera el límite tolerable y el 63% contiene entre <3 y 50 ppm. En Entre Ríos, por su parte, la Secretaria de Medio Ambiente provincial anuncia que serán declarados en 2014 aproximadamente 1100 transformadores con estos compuestos, en diversos puntos de la región (Villaguay, Victoria, Concordia y Gualaguaychú) para continuar con un plan de tratamiento de transformadores en los que se procesaron 72 equipos durante 2012-13. Por último, el Organismo Provincial para el Desarrollo Sostenible de la Provincia de Buenos Aires, posee una lista de más de 12.000 transformadores de diversas empresas de energía e industrias, pero la misma se encuentra desactualizada ya que corresponde al año 2003.

El tamaño de las redes eléctricas depende de los requerimientos energéticos de cada localidad que su vez se relaciona con el tamaño poblacional de la misma. En la Figura 37 se grafican las concentraciones de PCBs en función de la cantidad de habitantes en cada sitio de muestreo (sin valor extremo). Se observa una correlación positiva potencial que resulta más significativa ($p < 0,01$; $R^2 = 0,52$) que la observada para HAPs.

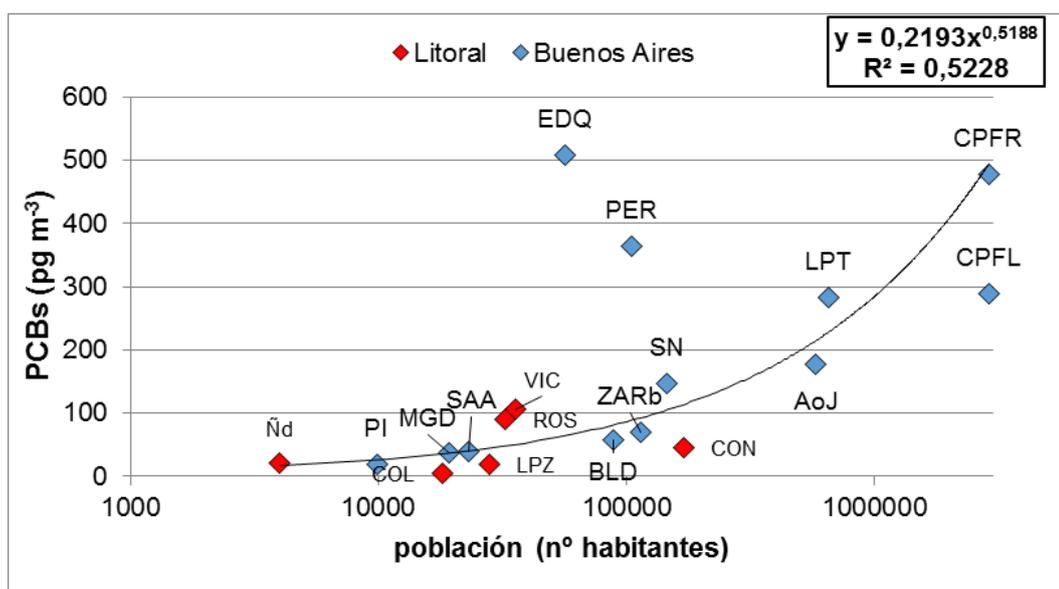


Figura 37. Relación de la concentración PCBs (pg m^{-3}) con el número de habitantes en cada localidad.

POCLs

- Endosulfanes

El patrón de distribución de Endosulfanes en aire del Sur de la cuenca del Plata difiere notablemente al del resto de los COPs. En la Figura 38 se grafican sobre el mapa las concentraciones medias para cada sitio de muestreo donde se distingue claramente que las regiones agrícolas del Litoral y norte de Buenos Aires presentan los valores máximos.

La mayor diferenciación de sitios se observa en la región Buenos Aires (3153 ± 5750 pg m⁻³) donde todas las localidades desde Zárate (inclusive) hacia el SE presentan concentraciones bajas (≤ 2500 pg m⁻³) mientras que en el NO, los valores son mucho más elevados (San Nicolás y San Antonio de Areco con 4003 ± 4110 pg m⁻³ y 7411 ± 10247 pg m⁻³, respectivamente). Pergamino es la localidad con concentraciones máximas de Endosulfanes en toda el área estudiada, superando en un orden de magnitud a los demás sitios (22840 ± 26302 pg m⁻³) e incluso por encima de los valores máximos reportados en la literatura (México con 26800 pg m⁻³; Wong et al., 2009). En la Figura 39 se presenta la correlación positiva (significativa, $p < 0,05$) encontrada entre la actividad agraria de cada localidad bonaerense (en miles de pesos del valor agregado del PBG) y la concentración media de Endosulfanes, que refleja la importancia del uso de este pesticida en los cultivos (ej. la soja), especialmente en la región NO de la provincia.

En la región Litoral la distribución de Endosulfanes es más homogénea (4810 ± 2616 pg m⁻³), pero cada estación presenta fuerte variabilidad temporal (ver sección de tendencias temporales). Sólo la localidad de San José-Colón presenta concentraciones medias < 1000 pg m⁻³ con menor variabilidad ($< 75\%$) lo que podría relacionarse con que su principal actividad agraria es la producción avícola-ganadera. Por otra parte, los datos de esta localidad abarcan sólo un período estival (Abril 2011- Noviembre 2012), cuando la fumigación con Endosulfanes es más importante, ya que los otros MPA se perdieron por hechos vandálicos.

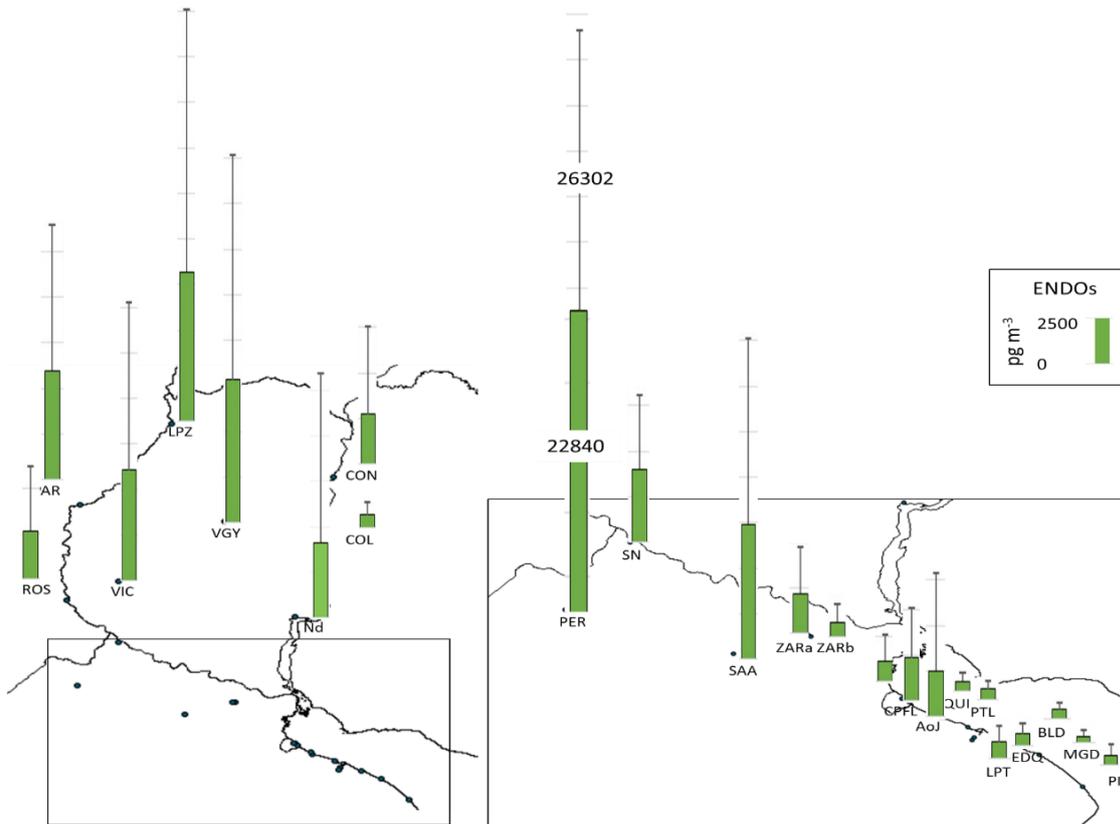


Figura 38. Distribución espacial de las concentraciones de Endosulfanes (pg m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata. Sobre la barra de Pergamino (valor máximo) se indica la concentración media y el desvío.

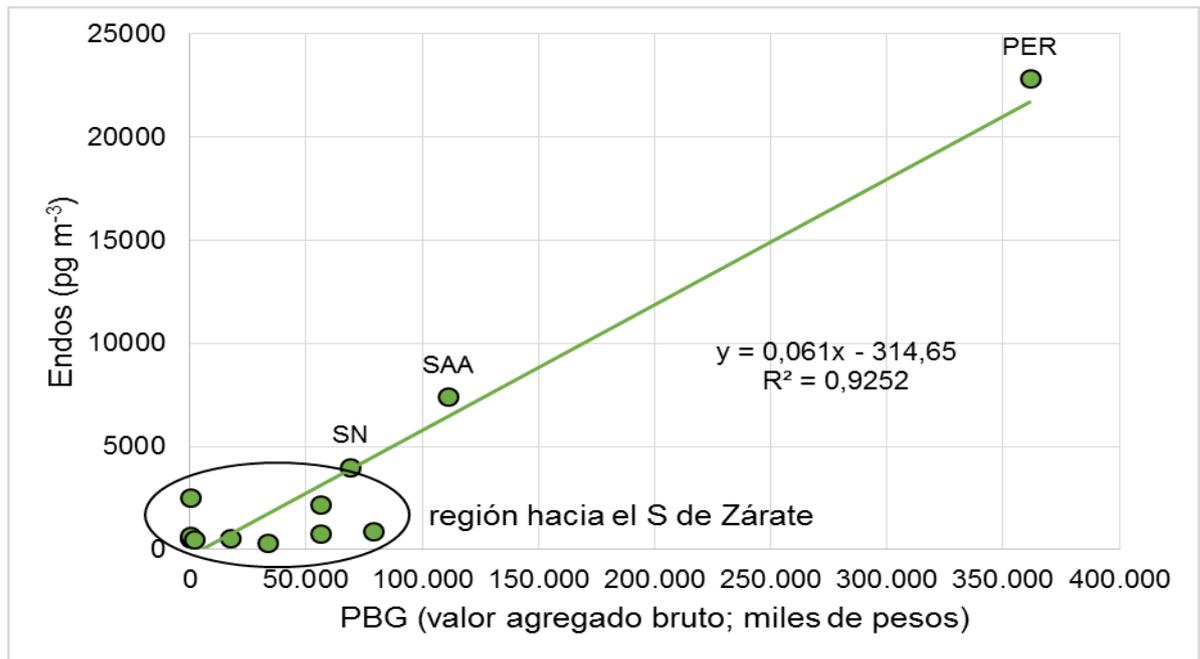


Figura 39. Relación de la concentración de Endosulfanes (pg m^{-3}) con el grado de actividad agraria (PBG, en miles de pesos del valor agregado bruto) en localidades bonaerenses. En círculo, localidades al sur de Zárate de baja concentraciones de Endos.

- POCLs obsoletos

Los otros tres grupos de POCLs (DDTs, HCHs y CLDs) presentan patrones de distribución espacial diferentes.

En la Figura 40 se grafican las concentraciones de DDTs, donde se puede distinguir una distribución relativamente homogénea sin diferencias significativas entre Litoral ($101 \pm 79,7 \text{ pg m}^{-3}$) y Buenos Aires ($68,8 \pm 46,6 \text{ pg m}^{-3}$).

Del total de sitios muestreados, el 43% (7 en Buenos Aires y 3 en el Litoral) presenta concentraciones bajas ($<75 \text{ pg m}^{-3}$), y sólo en ZARb no alcanzan valores cuantificables en ninguno de los muestreos. En la región Buenos Aires el resto de las localidades se ubica en el rango de valores intermedios ($75\text{-}150 \text{ pg m}^{-3}$), con los máximos para la zona de El Dique (Ensenada b) y San Nicolás, mientras que en el Litoral las estaciones de Paraná, Victoria y Concordia presentan concentraciones más elevadas de DDTs ($>150 \text{ pg m}^{-3}$).

Desde la década de 1940, y hasta su prohibición en la mayoría de los países de Sudamérica, la principal fuente de DDTs fue su aplicación para el control de insectos vectores de enfermedades como paludismo, dengue y tifus (Pozo et al., 2012). En nuestro país, a través del Ministerio de Salud de la Nación y en el marco del Programa de Erradicación de la Malaria se realizaron diversas campañas de fumigación durante más de 40 años (Curto et al., 2003). Estas se concentraron especialmente en la región del NOA y NEA por ser áreas endémicas y epidémicas de la enfermedad; pero a partir de 1998 quedó totalmente prohibido el uso de este insecticida en el territorio argentino (ANMAT, disposición 7292/98). Las concentraciones halladas en aire de la región muestreada no refleja diferencias significativas entre la región Litoral (más próxima a las zonas de fumigación) y Buenos Aires, por lo que la presencia de DDTs en el aire parecería reflejar la incidencia de otros factores. Entre ellos, el uso de Dicofol (con 0,1- 20% de residuos de DDTs; Qiu et al., 2005; Liu et al., 2009) se considera una importante fuente de DDTs “fresco” en países libres de paludismo (Muñoz-Arnanz y Jimenez, 2011; Miglioranza et al., 2013). En Argentina, todavía se encuentra autorizada su aplicación (Villaamil Lepori et al., 2006; Gonzalez et al., 2010; INTA, 2007) por lo que podría ser una fuente relevante de DDT, aunque no se dispone de información sobre volúmenes de uso.

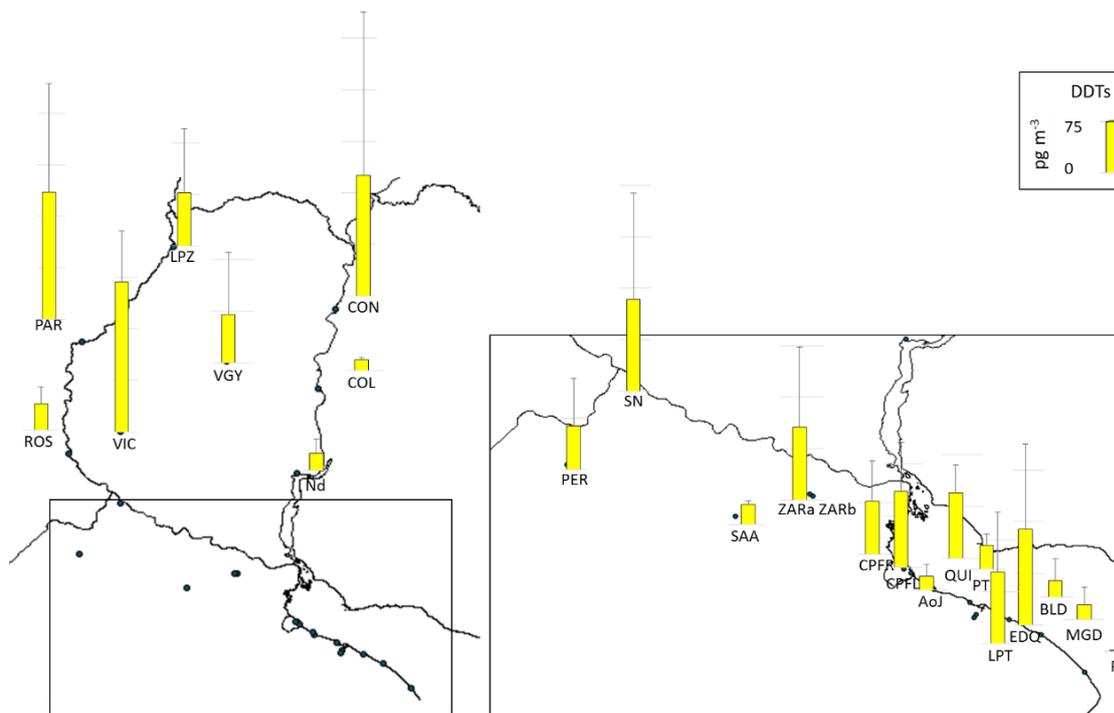


Figura 40. Distribución espacial de las concentraciones de DDTs (pg m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata.

La distribución espacial de las concentraciones de HCHs se presenta en la Figura 41 donde se distingue claramente la importante diferencia entre las dos regiones muestreadas, tanto en la distribución como en los valores absolutos.

En la región Buenos Aires ($37,3 \pm 25,2 \text{ pg m}^{-3}$, sin valor extremo) los HCHs se encuentran presentes en la mayoría de las localidades (10 de 14), con concentraciones heterogéneas que van desde $<20 \text{ pg m}^{-3}$ en Quilmes y El Dique, de $20\text{-}40 \text{ pg m}^{-3}$ en la zona NO -San Nicolás, Pergamino y San Antonio de Areco- y al sur de CABA; a elevados, $>40 \text{ pg m}^{-3}$ en La Plata y CABA (Recoleta). En la región del Litoral ($8,2 \pm 4,8 \text{ pg m}^{-3}$), la situación es completamente diferente ya que sólo en 3 de las 8 localidades muestreadas, los HCHs alcanzan valores superiores al límite de detección (1 pg m^{-3}), con concentraciones $< 20 \text{ pg m}^{-3}$ (Concordia, Rosario y Ñandubaysal).

Al igual que para PCBs, las concentraciones de HCHs en el sitio ZARa son superiores en 2-3 órdenes de magnitud a las del resto de las localidades y presentan una amplia diferencia con el punto de muestreo más cercano (1383 ± 809 Vs. no detectable) por lo que se lo considera un valor extremo y una fuente puntual de estos compuestos (antiguo navío

usado como hotel que posiblemente fue fumigado en el pasado contra diversas pestes, como por ej. cucarachas y pulgas).

La mezcla de HCHs primero y luego el lindano (γ -HCH), se emplearon a nivel mundial para combatir diferentes insectos fitófagos de los cultivos, así como también contra ectoparásitos del ganado, las mascotas y el hombre (ATSDR, 2005). En nuestro país, su uso se extendió hasta el año 1998 en agricultura, y hasta el 2011 se encontraba en diversas lociones piojicidas (Della Ceca, 2012). Hasta los años 90 cerca de la ciudad de Rosario, la fábrica Duperial sintetizaba pastillas de lindano (marca comercial “gamexane”) las cuales fueron ampliamente utilizadas para combatir plagas urbanas como cucarachas y pulgas en establecimientos educativos y públicos

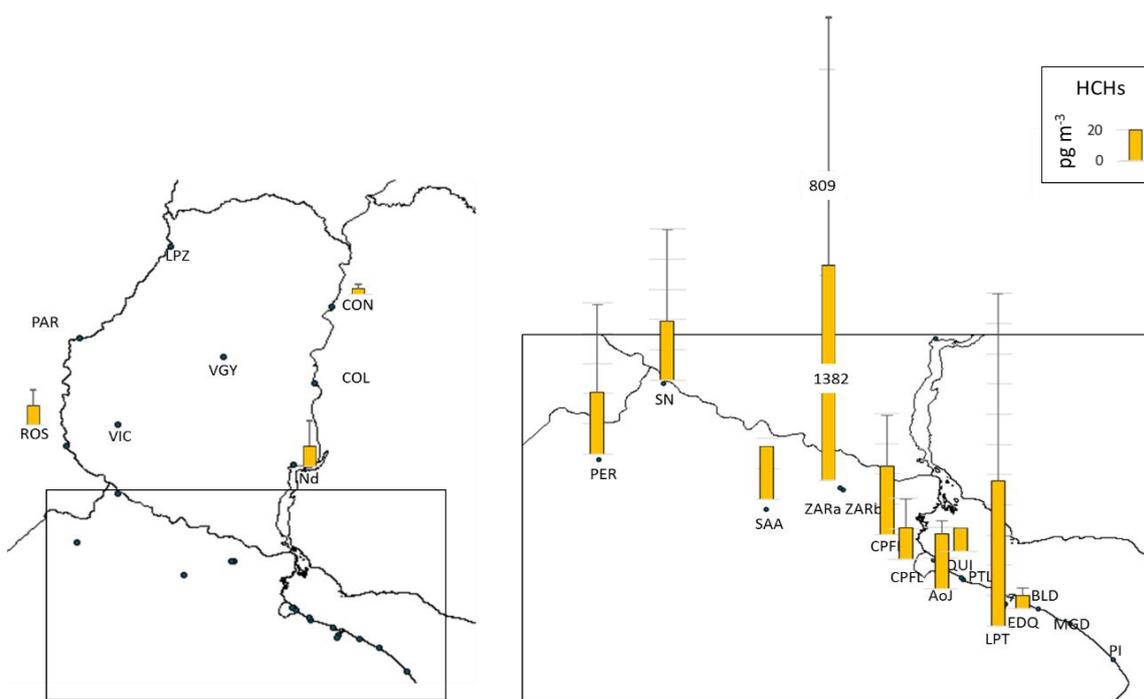


Figura 41. Distribución espacial de las concentraciones de HCHs (pg m^{-3}) en aire del Sur de la cuenca del Plata. Sobre la barra de ZAR a (valor extremo) se indica la concentración media y el desvío.

Por último, los CLDs muestran una distribución geográfica particular (Figura 42) en la que la mayoría de los sitios (56%) presentan concentraciones comparables a las reportadas para sitios remotos de Europa ($<10 \text{ pg m}^{-3}$; Halse et al., 2011). El resto de las localidades se distribuyen entre valores medios ($10\text{-}100 \text{ pg m}^{-3}$; La Paz, Paraná,

Pergamino, ZARa y La Plata) y altos ($>100 \text{ pg m}^{-3}$; Concordia, San Nicolás y CABA Recoleta).

Como se mencionó en la sección anterior, en dos sitios (CPFL y AoJ) se registraron concentraciones máximas que superan en 1 orden de magnitud a los datos reportados para el resto del mundo, por lo que se los consideraron como valores extremos.

Los valores más elevados de CLDs corresponden a localidades urbanas, posiblemente debido a la extensa utilización de estos compuestos para combatir termitas y hormigas xilófagas en jardines, casas y edificios (ATSDR, 1994; Motelay-Massei et al., 2005). Resultados similares en que las ciudades constituyen fuentes de emisión de CLDs se reportan para otras regiones del mundo (ej. Toronto, Canadá; Harner et al., 2004; diferentes países de Asia; Jaward et al., 2005).



Figura 42. Distribución espacial de las concentraciones de CLDs (pg m^{-3}) en aire del Sur de la Cuenca del Plata. Sobre la barra de CPFL y AoJ (valores extremos) se indica la concentración media y el desvío.

A modo de resumen, las concentraciones de COPs en el aire de la zona sur de la cuenca del Plata presentan dos patrones de distribución contrastantes en función de la importancia de los núcleos urbanos y la actividad productiva predominante (Figura 43). Los compuestos derivados de productos industriales y/o no intencionales (PCBs y HAPs) muestran una correlación positiva entre ellos y con el número de habitantes de cada sitio marcando un gradiente entre zonas rurales poco habitadas a localidades urbanas e industriales. Por otro lado, los POCLs de aplicación más reciente como los Endosulfanos presentan un gradiente inverso y relación negativa con los demás COPs, con concentraciones máximas en zonas agrícolas. Asimismo, un grupo de localidades (San José-Colón, ZARb, Punta Lara, La Balandra, Magdalena y Punta Indio) presentan bajas concentraciones de Endosulfanos (<1000 pg m⁻³) y de PCBs (<100 pg m⁻³), posiblemente debido a que corresponden a sitios en general alejados o pequeños (<50.000 habitantes) cuya actividad agraria es baja o diferente al cultivo de soja (ej. Producción ganadera-avícola).

Estos resultados, junto a lo indicado en ZARa para PCBs y HCHs, demuestra la capacidad de los MPAs para integrar señales tanto a nivel regional como local e incluso para identificar fuentes puntuales en cortas escalas espaciales.

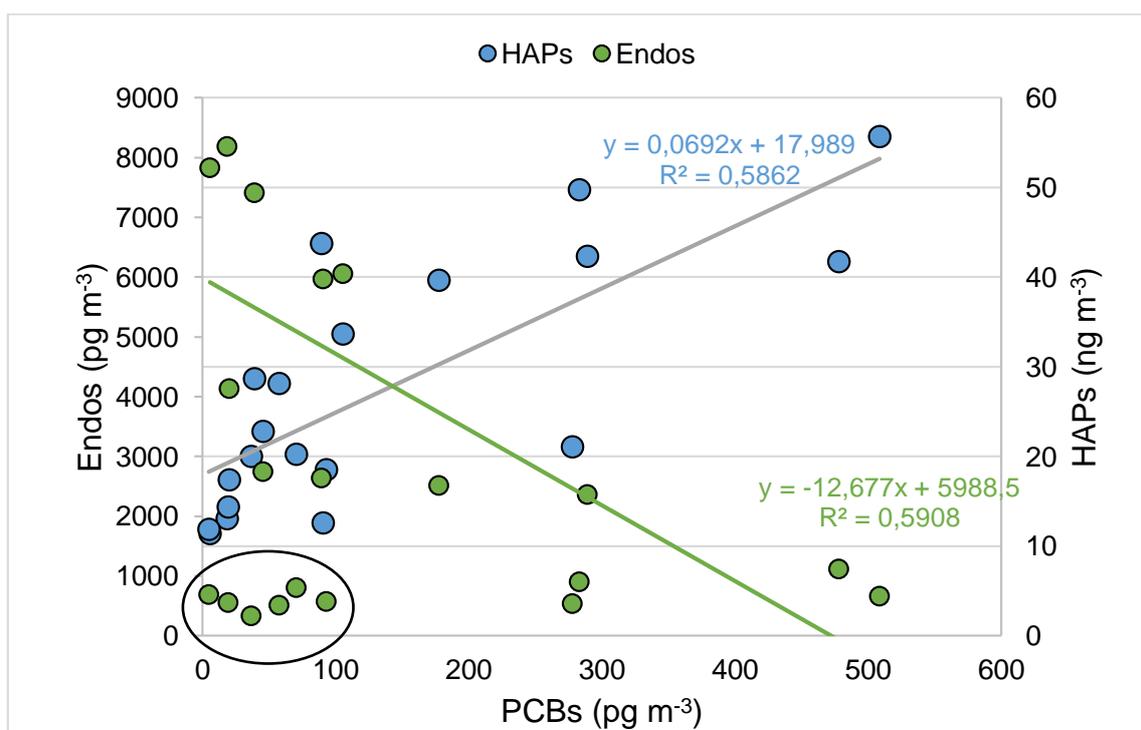


Figura 43. Covariación de HAPs, Endosulfanos y PCBs (sin valores extremos). En círculo, sitios con bajas concentraciones de Endos y PCBs (excluidos del cálculo de correlación).

3.7 Variaciones temporales

Las concentraciones de COPs en el aire normalmente presentan fuerte variabilidad temporal debido a diferencias en las fuentes de emisión, cambios en sus propiedades físicas e influencia de factores ambientales (Lohman et al., 2007; Moreau-Guigon et al., 2007). Entre estas últimas, la temperatura modifica especialmente la volatilidad, presión de vapor y K_{OA} de los compuestos, provocando un mayor reparto de los mismos en la fase gaseosa en períodos cálidos (Wania et al., 1998). Por otra parte, el viento y las precipitaciones condicionan la difusión y el transporte de los COPs desde las fuentes de emisión hacia otras regiones y/o compartimentos del ambiente (ej. deposición húmeda de COPs adsorbidos a partículas; Ravindra et al., 2008).

En esta sección se analizan las concentraciones de COPs en aire a lo largo del Sur de la cuenca del Plata durante los dos años y medio de muestreo y su relación con las condiciones ambientales más importantes (temperatura, velocidad y dirección del viento y precipitaciones) evaluada mediante correlaciones cuyas estadísticas se presentan en las Tablas 15 y 16. En las Figuras 44-49 se presentan las concentraciones de los distintos COPs para cada período de muestreo (en orden cronológico) distinguiéndolos por sus temperaturas medias en fríos ($<15^{\circ}\text{C}$), templados ($15\text{-}20^{\circ}\text{C}$) y cálidos ($>20^{\circ}\text{C}$).

❖ HAPs

La variación temporal de las concentraciones de HAPs en aire de la zona Sur de la cuenca del Plata se presenta en la Figura 44. En ella se observa que en el Litoral (arriba), y en San Nicolás existe una tendencia creciente hasta alcanzar los máximos durante los períodos frío y templado de 2011 (abril-julio y julio-octubre), mientras que en las localidades bonaerenses (abajo) desde el sur de CABA (CPFL) hasta Punta Indio las concentraciones disminuyen gradualmente.

Las relaciones con los parámetros ambientales resultan fluctuantes en las diferentes localidades (Tabla 15), existiendo una tendencia positiva con la temperatura en la mayoría de los sitios de Buenos Aires (estadísticamente significativa en Magdalena, El Dique y Zárate) mientras que en el Litoral la tendencia es inversa. Con respecto a la velocidad del viento la pendiente negativa existente en la mayoría de los sitios, (estadísticamente

significativa en Pergamino; Tabla 16), junto con una tendencia negativa con las precipitaciones sugiere que ambos factores influyen en la reducción de estos compuestos en el aire de la región. A pesar de que no se encontraron valores estadísticamente significativos para la relación inversa entre concentraciones de HAPs en aire y precipitaciones, esta tendencia coincide con lo reportado por otros autores para lugares con marcada estacionalidad hídrica donde las concentraciones caen entre 25-80% para un aumento de $\approx 200-300$ mm (Filipinas; Santiago y Cayetano, 2007; Córdoba, Argentina; Wannaz et al., 2013).

En otras regiones del mundo, donde gran parte de la calefacción de los hogares y la cocción de alimentos se realiza a base de materia vegetal (carbón y madera) las mayores concentraciones de HAPs se presentan durante los meses de invierno y otoño (Wang et al., 2011; Masih et al., 2012), mientras que en zonas urbanas de países desarrollados como Canadá, que utilizan energía eléctrica y gas natural como principal combustible para uso doméstico, la estacionalidad es diferente encontrándose los valores más altos durante la primavera. En esa época del año, el aumento de la temperatura provoca una disminución del K_{OA} de los compuestos, permitiendo su desorción de las partículas que fueron depositadas durante el invierno por las abundantes nevadas (Motelay- Massei et al., 2005).

La ausencia de una tendencia homogénea a lo largo del tiempo de muestreo podría relacionarse a la multiplicidad y continuidad de emisión de las fuentes de HAPs (escapes de vehículos, procesos de combustión industriales y domésticos, etc.) y a que la región de estudio es una zona templada, sin variaciones térmicas importantes con precipitaciones distribuidas a lo largo de todo el año y variabilidad interanual mayor que la estacional (INTA, 2007). El principal combustible utilizado para calefacción y cocción en la mayoría de las localidades es el gas natural, y el uso de carbón vegetal es característico en la cocción de carne asada al aire libre por lo que mayoritariamente se realiza en los meses más cálidos. Esta práctica ejercida por numerosos turistas en sitios de veraneo (San José-Colón, Ñandubaysal, Punta Lara, Magdalena y Punta Indio), junto a la emisión de los vehículos más numerosos en esta época, podrían ser factores decisivos para explicar el aumento de los HAPs en los períodos más cálidos de estas localidades.

En relación a los cambios en la dirección del viento (ver rosas en el Anexo), este parece no ser influyente pues los cambios encontrados en los diferentes períodos de muestreo no se reflejan en variaciones de concentraciones de HAPs.

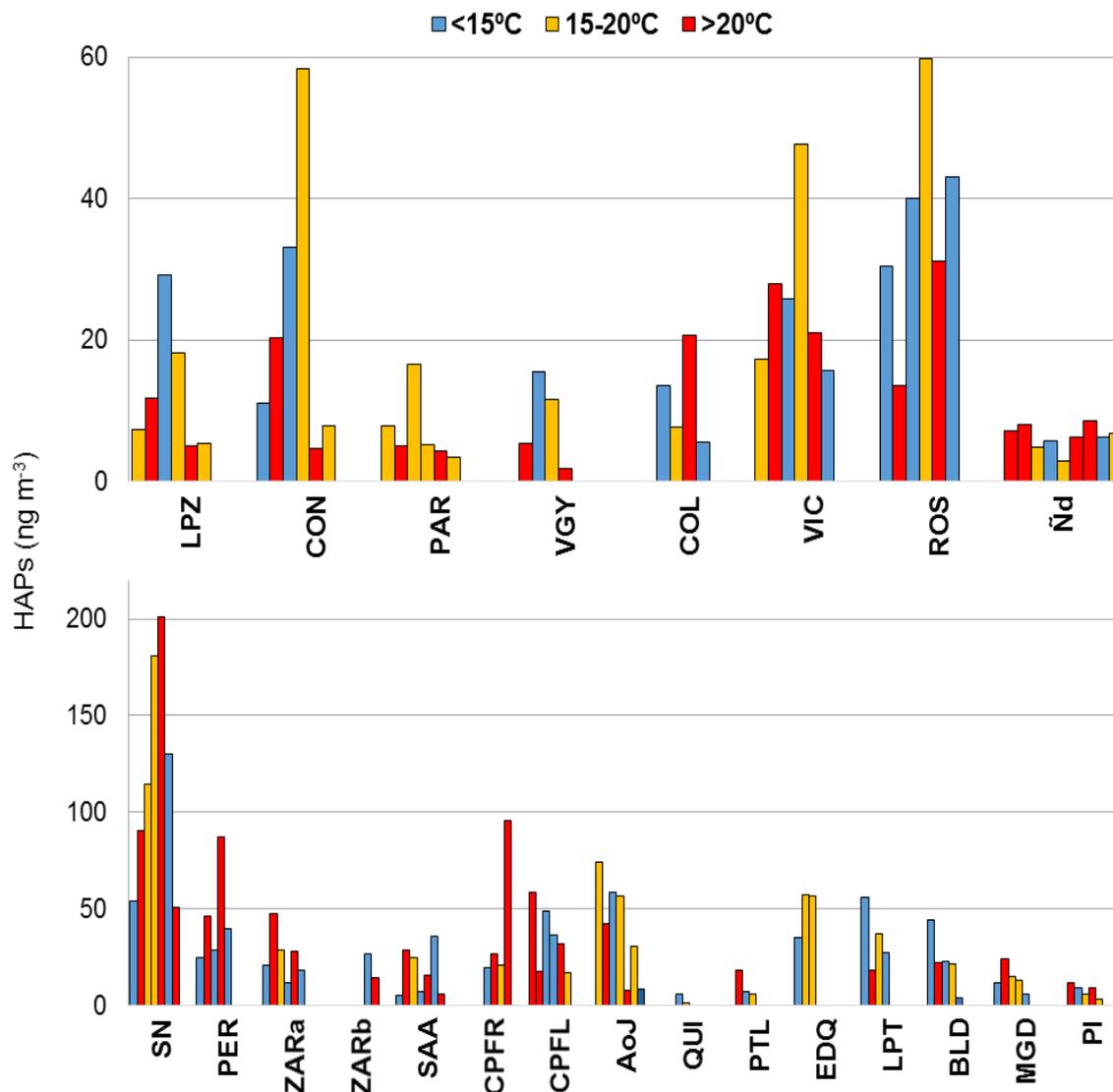


Figura 44. Concentraciones de HAPs en los distintos períodos de muestreo según temperaturas medias.

❖ PCBs

Debido a que los PCBs son productos industriales cuya producción, comercialización e importación se encuentra prohibida en el país desde 2001 (Resolución Min. Salud 437/01), su emisión a la atmósfera se realiza principalmente por revolatilización o emisión secundaria desde equipos y superficies que los contienen como componentes eléctricos y

electrónicos y materiales de la construcción como selladores y pinturas (Estellano et al., 2008; Yao et al., 2013).

La Figura 45 presenta la distribución de las concentraciones de PCBs a lo largo del tiempo. Se observa una variación temporal similar a la registrada para los HAPs: Litoral con aumento gradual hasta máximos en períodos frío y templado de 2011 y luego un descenso; y sitios de Buenos Aires desde CABA hasta PI con gradiente decreciente en el tiempo.

La variable ambiental con mayor incidencia en las concentraciones de PCBs en aire es la temperatura que presenta una relación positiva en la mayoría de los sitios de la región Buenos Aires (con niveles más elevados), especialmente en las estaciones de muestreo El Dique y ZARa, donde es estadísticamente significativa. Esta tendencia junto con la alta pendiente de la relación en ZARa apoya la interpretación de que el barco donde estaba colocado el MPA es una fuente puntual de PCBs. Resultados similares, con incremento de las concentraciones de PCBs durante los períodos más cálidos debido a la revolatilización desde materiales de construcción antiguos, han sido reportados por otros autores tanto para zonas rurales como urbanas en otras regiones del mundo (en Canadá: Motelay-Massei et al., 2005; Melymuk et al., 2012; y Filadelfia, Estados Unidos: Du et al., 2009).

Los demás parámetros ambientales presentan relaciones con tendencias contrastantes, no siendo significativa ninguna de ellas.

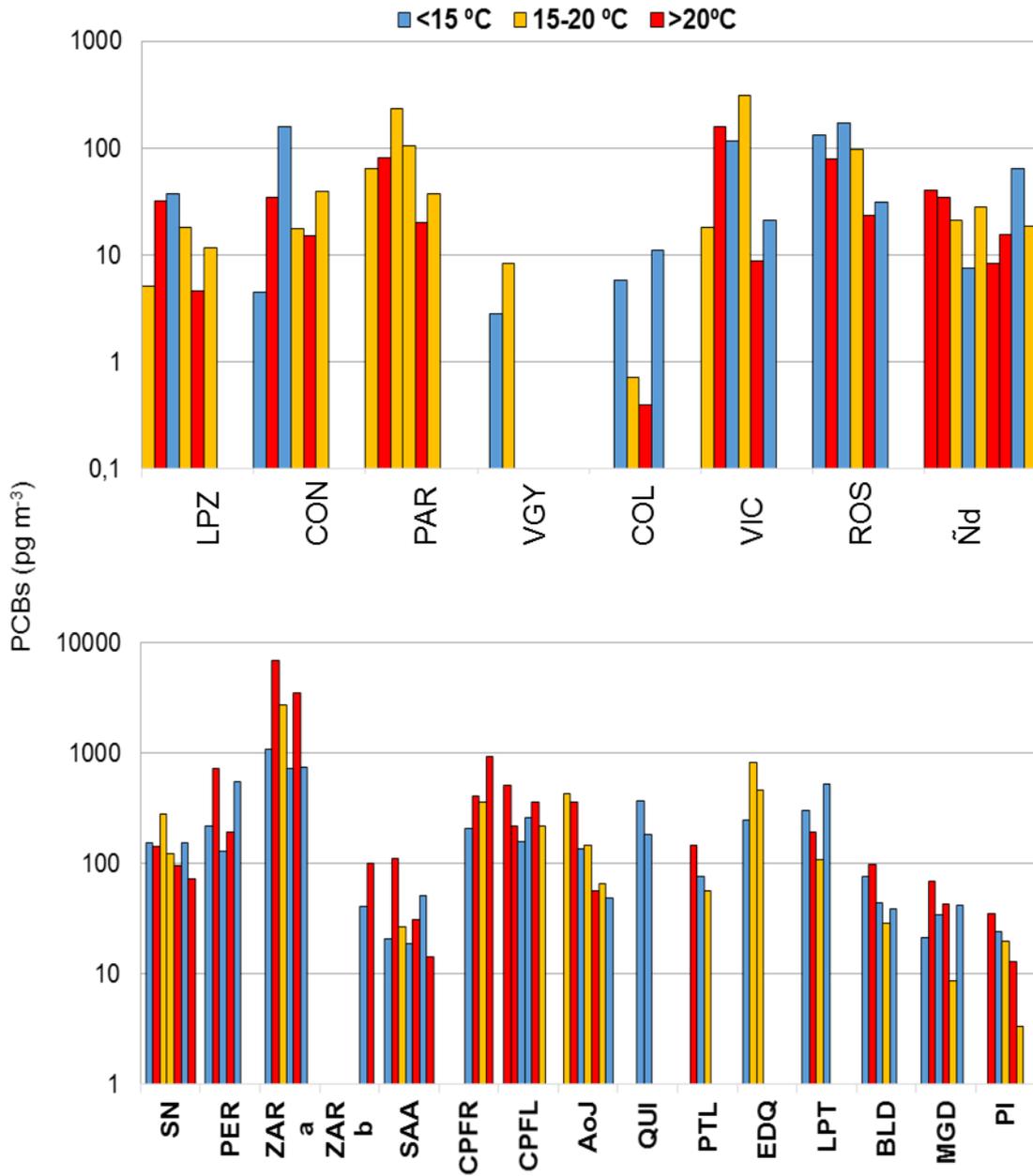


Figura 45. Concentraciones de PCBs en los distintos períodos de muestreo según temperaturas medias.

- ❖ POCLs
- Endosulfanes

El patrón de variación temporal de los Endosulfanes es el más evidente de todos los grupos de COPs analizados en esta Tesis y se presentan en la Figura 46.

A lo largo de los dos años y medio de muestreo, se han registrado picos de elevada concentración de Endosulfanes durante los períodos cálidos en todas las localidades. Este generalizado y consistente patrón temporal coincide con la estacionalidad en la aplicación de este pesticida en los meses de noviembre-abril (Jergentz et al., 2005). Además, se observa una tendencia decreciente a lo largo de todo el estudio. En la región de Litoral y Norte de Buenos Aires donde las concentraciones son más elevadas, el patrón decreciente entre los períodos templado-cálidos de 2010-2011 y 2011-2012 es más marcado (~ un orden de magnitud), mientras que en el resto de las estaciones es más atenuado (Figura 46). Esta tendencia podría reflejar el incipiente efecto de la restricción a la importación impuesta para este pesticida en todos los cultivos por el gobierno nacional en Julio 2012 (prohibición de uso en julio 2013; resolución 511/11 SENASA) cuya regulación obligaría al cambio gradual del paquete comercial de químicos aplicados para el control de plagas (la tendencia será corroborada en próximos estudios con una serie de datos más larga en el norte de Buenos Aires).

Por lo expuesto anteriormente, la correlación positiva entre la concentración de Endosulfanes en aire con la temperatura observada en todos los sitios (significativa para seis localidades en Buenos Aires) no es atribuible a su revolatilización desde compartimentos que han funcionado como depósitos o trampas de COPs por emisiones pasadas como en el caso de los PCBs, sino básicamente como respuesta a la estación del año en la que ocurre la aplicación a los cultivos.

Con respecto a los demás parámetros ambientales, las relaciones son variables existiendo sólo en CABA Recoleta una correlación positiva significativa entre las concentraciones de Endosulfanes y la velocidad del viento (principalmente del sector E). Por otra parte las precipitaciones no parecen influir de manera significativa en las concentraciones de Endosulfanes cuya concentración en aire está básicamente controlada por la periodicidad de la aplicación.

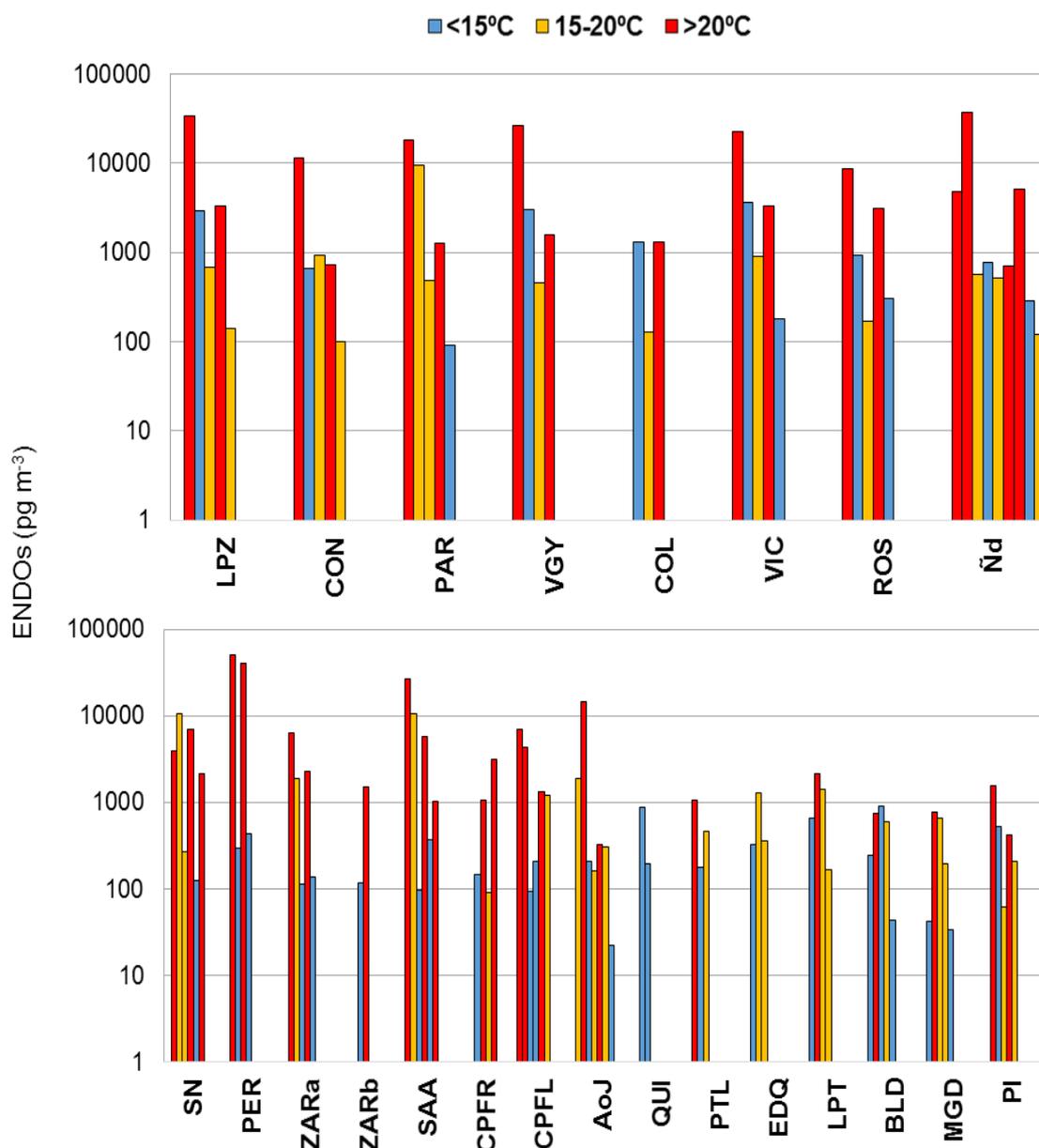


Figura 46. Concentraciones de Endos en los distintos períodos de muestreo según temperaturas medias.

- POCLs obsoletos

Las concentraciones de DDTs, presentadas en la Figura 47, muestran patrones de variación temporal diferentes en las dos regiones analizadas.

En el Litoral, en general, sólo en el $\approx 50\%$ de los períodos las concentraciones de DDTs superan el límite de detección, con los valores más elevados registrados durante el período frío de 2011 a partir del cual existe un gradiente decreciente en el tiempo. En

Buenos Aires, por el contrario, las concentraciones son fluctuantes sin una tendencia clara a lo largo del tiempo.

Estas diferencias entre regiones también se manifiestan en la relación con las variables ambientales ya que en el Litoral las concentraciones de DDTs se correlacionan negativamente con la temperatura y la velocidad del viento (significativos para La Paz y Rosario, respectivamente), mientras que en Buenos Aires estas relaciones son positivas (significativas: con temperatura en Zárate, San Antonio de Areco y El Dique; con la velocidad del viento en Recoleta). Estas diferencias (junto con variaciones en la composición, ver próxima sección) podrían sugerir fuentes distintas o variaciones en los períodos de contribución. En ambas regiones las precipitaciones y la dirección del viento predominante no son influyentes.

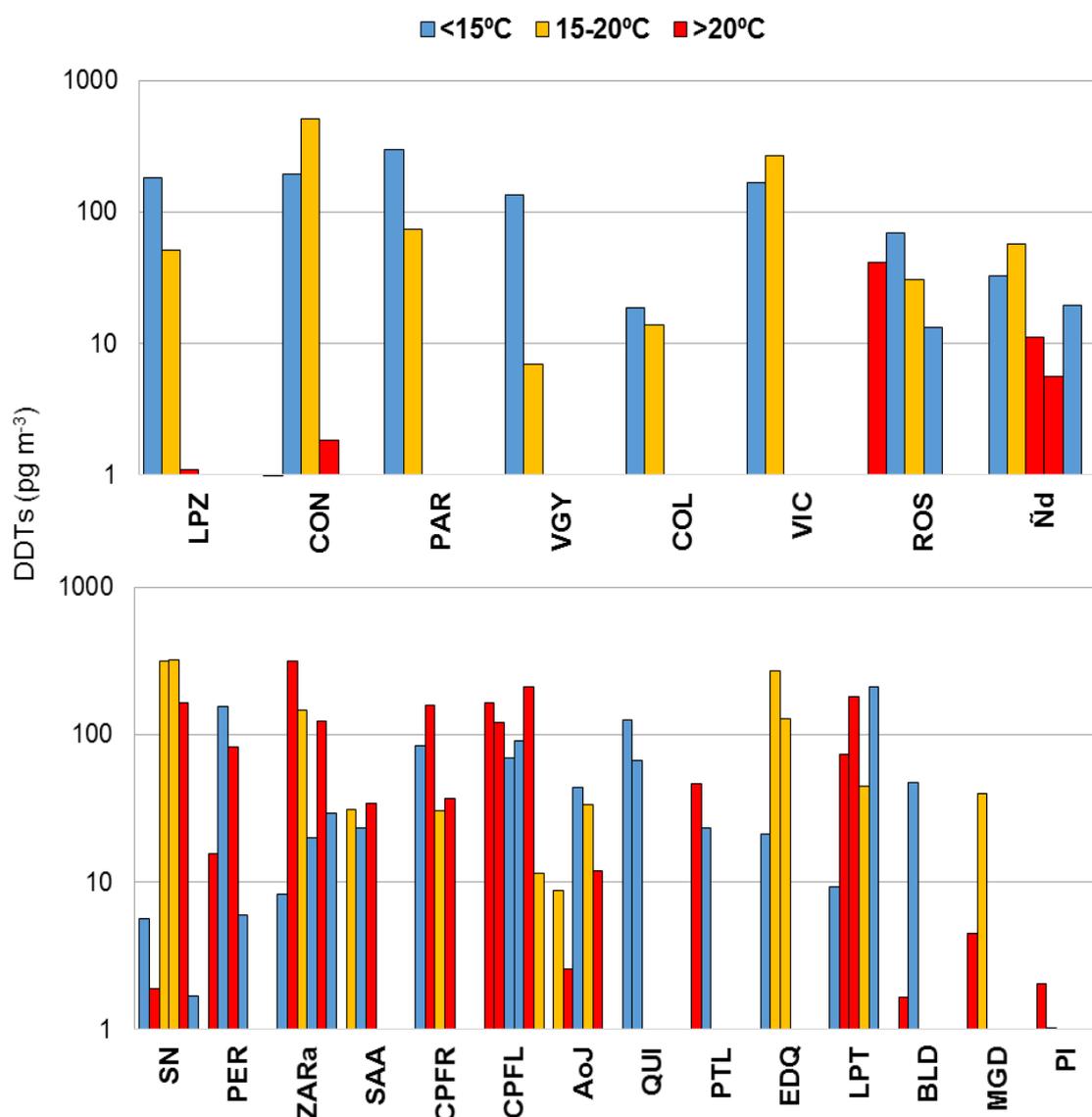


Figura 47. Concentraciones de DDTs en los distintos períodos de muestreo según temperaturas medias.

Como se indicó en la sección de variaciones espaciales, las concentraciones de HCHs en gran parte de las muestras de aire analizadas, no superaron el límite de detección o lo hicieron en pocos períodos en cada estación muestreada, por lo que las variaciones temporales de estos compuestos son fragmentarias y se presentan en la Figura 48.

En el Litoral sólo tres estaciones presentaron concentraciones detectables en 1-2 períodos, mientras que Buenos Aires tiene una mayor representación de HCHs en todas las localidades (especialmente en ZARa donde se pudo cuantificar en todas las muestras). Se observan concentraciones generalmente más elevadas en períodos cálidos, con una relación positiva con la temperatura (significativa en La Plata) lo que podría evidenciar una revolatilización desde suelos y construcciones que fueron fumigados en el pasado. Con respecto a los demás parámetros ambientales, no se observan tendencias claras, ni relaciones significativas con las concentraciones de HCHs.

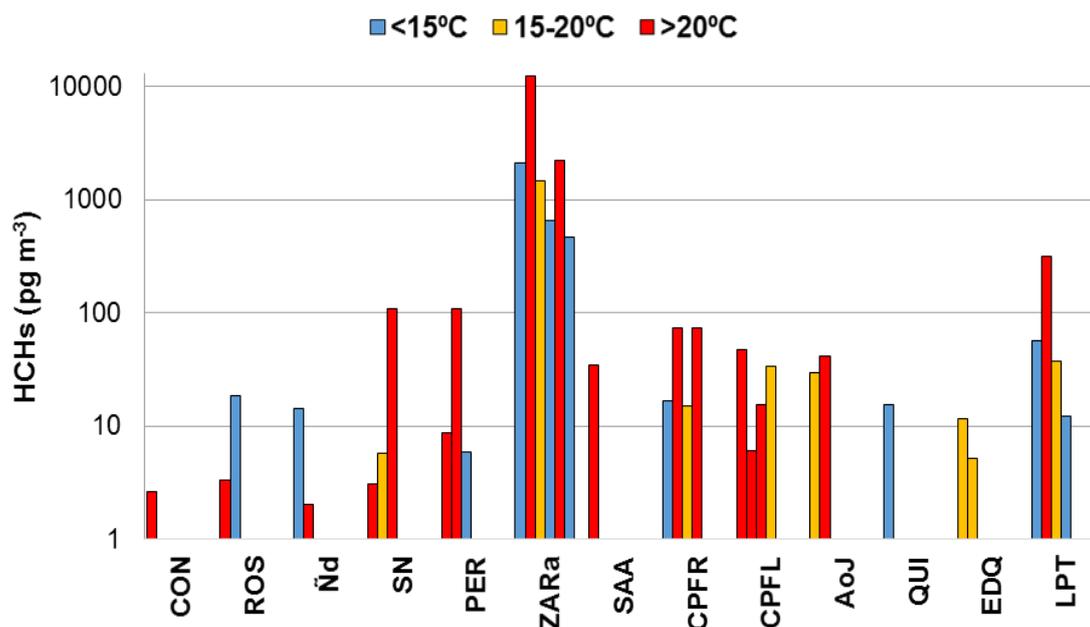


Figura 48. Concentraciones de HCHs en los distintos períodos de muestreo según temperaturas medias.

Por último, los clordanos presentan variaciones temporales de concentración notables, con diferencias entre períodos de más de un orden de magnitud (Figura 49).

En el Litoral, las concentraciones máximas se registran en los períodos frío y templado de 2011, con diferencias en un orden de magnitud en relación a los demás

períodos en Concordia, La Paz y Paraná. En el resto de las localidades este aumento es menos marcado y en Ñandubaysal se mantienen valores relativamente constantes (en Villaguay no se detectan CLDs en ningún período).

La región Buenos Aires se caracteriza por una mayor variabilidad, con sitios que presentan gradiente de concentración creciente (Pergamino y CABA Recoleta), decreciente (La Plata y Punta Indio) y casi sin variaciones temporales (Balandra, El Dique y Punta Lara) a lo largo de los dos años y medio de muestreo.

Globalmente, no se observan tendencias claras de las concentraciones de estos COPs con las variables ambientales. En el Litoral la relación negativa y significativa con la temperatura (Rosario), los vientos y la lluvia (Paraná), se contraponen a los observado en Buenos Aires donde se presenta una correlación positiva significativa con la temperatura (Magdalena) y las precipitaciones (CABA Recoleta) y negativa con la velocidad del viento (Pergamino; Tablas 15 y 16).

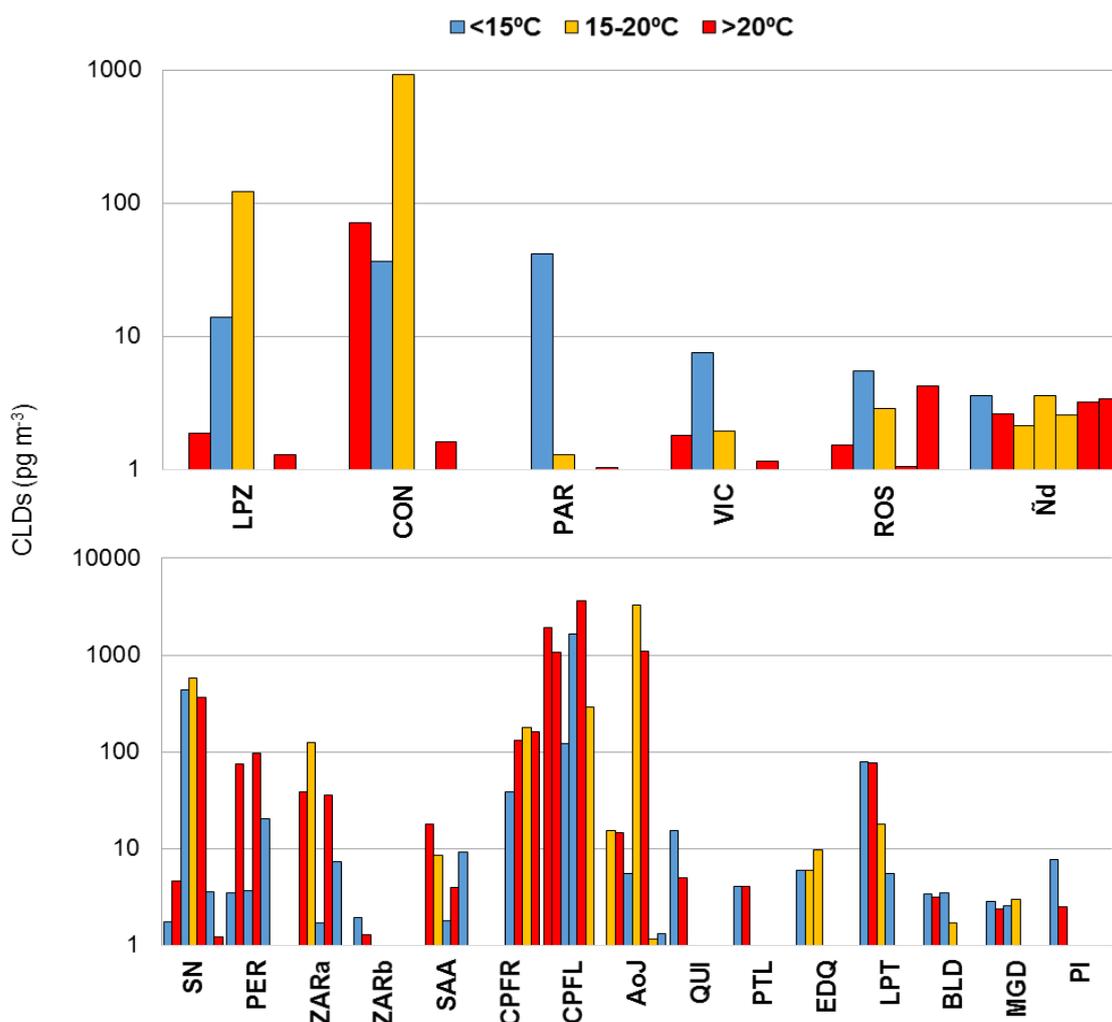


Figura 49. Concentraciones de CLDs (pg m⁻³) en los distintos períodos de muestreo según temperaturas medias.

Tabla 15. Estadísticas de las correlaciones (Spearman) entre las concentraciones de COPs y la temperatura (a: pendiente; R²: Coeficiente de determinación). El asterisco indica los valores significativos p<0,05).

	Temperatura	HAPs		PCBs		ENDOs		DDTs		HCHs		CLDs	
		a	R ²	a	R ²	a	R ²						
LPZ		-0,8	0,16	-0,04	1	2302	0,44	-20,4	0,89			-1	0,005
CON		-0,8	0,024	-5,9	0,17	788	0,46	-32,9	0,36			5,7	0,002
PAR		-0,7	0,28	-7,6	0,16	746	0,14						
VGY		-1,2	0,86			1400	0,25						
COL		0,5	0,15	-0,75	0,47	-27	0,04						
VIC		0,7	0,06	4,5	0,02	1443	0,4					-0,35	0,22
ROS		-1,9	0,28	-7,4	0,31	633	0,62	-0,68	0,02			-41	0,95*
Ñd		0,2	0,24	-0,9	0,05	461	0,09	-2,2	0,36			0,01	0,006
SN		0,5	0,001	-7,9	0,28	114	0,01	2,2	0,004	7,1	0,13	-0,29	1
PER		3,5	0,48	20	0,15	4910	0,99*	-3,4	0,07	4,4	0,17	8,1	0,89
ZARa		2,5	0,77*	513	0,84*	519	0,74*	23,6	0,72*	802	0,54	1,1	0,009
SAA		0,013	1	2,9	0,17	1126	0,25	1,1	0,77*			0,66	0,23
CPFR		3,5	0,14	36,4	0,22	204	0,33	8,9	0,38	7,8	0,89	5	0,11
CPFL		-0,8	0,05	16,3	0,29	354	0,32	12,6	0,61	-3,1	0,34	214	0,52
AoJ		-0,7	0,01	9,5	0,07	643	0,29*	-3,2	0,69			37,6	0,02
PTL		1,1	0,59	7	0,49	95,4	0,93*						
EDQ		6,0	0,95*	130	0,85*	175	0,48*	58	0,87*			0,32	0,08
LPT		-2	0,52	-7	0,09	130,3	0,67	0,4	1	24,9	0,96*	3,4	0,24
BLD		0,009	1	3,6	0,26	46	0,29					0,005	1
MGD		1,8	0,91*	3,1	0,29	70,8	0,58*					0,05	0,84*
PI		0,5	0,42	0,6	0,04	90,8	0,42						

Tabla 16. Estadísticas de las correlaciones (Spearman) entre las concentraciones de COPs y la velocidad del viento y precipitaciones (a: pendiente; R²: Coeficiente de determinación). El asterisco indica los valores significativos (p<0,05).

		HAPs		PCBs		ENDOs		DDTs		HCHs		CLDs	
		a	R ²	a	R ²	a	R ²	a	R ²	a	R ²	a	R ²
CON	velocidad del viento	10,6	0,39	-14,3	0,08	-1356	0,14	155	0,91			269	0,67
PAR		-0,9	0,07	-21,6	0,15	4876	0,26					-38,6	0,99*
VGY		0,2	0,001			-740	0,003						
VIC		-0,7	0,004	20,4	0,03	3865	0,19					3,2	0,44
ROS		4,3	0,13	-13,3	0,09	-603	0,05	-11,1	0,93*			-0,3	0,05
Ñd		-0,9	0,19	-1,7	0,005	-8761	0,35	10,7	0,19			-0,004	<0,001
PER		-20,2	0,55*	-149	0,27	-17915	0,49	49,2	0,55	-170	0,77	-38,7	0,68*
CPFR		11,1	0,28	81,2	0,2	536	0,43*	15,4	0,21	14,3	0,56	-12,4	0,12
CPFL		2,1	0,03	75,8	0,62	804	0,16	41,1	0,61*	1,2	0,005	860	0,8*
PTL		-0,9	0,01	-281	0,25	-281	0,25						
LPT		-3,2	0,23	-37,8	0,01	-37,8	0,01	-22,5	0,52	26,7	0,2	4,1	0,06
BLD		-15	0,64	-270	0,32	-270	0,32					-0,6	0,16
PI		-0,09	0,01	-0,02	0,15	-58,2	0,15						
CON	precipitaciones	-21,3	0,06	-0,03	0,02	-1,5	0,002	-0,97	0,25			-0,61	0,07
PAR		-14,5	0,29	-0,13	0,09	22,6	0,12					-0,21	0,89*
VGY		-29,6	0,49			-37,1	0,19						
VIC		-12,7	0,03	-0,25	0,11	-8,4	0,02					-0,04	0,13
ROS		-24,1	0,22	-0,15	0,62	7,5	0,38	-0,02	0,17			-0,003	0,29
Ñd		3,1	0,1	0,02	0,06	34,9	0,24	-0,07	0,16			-0,001	0,35
PER													
CPFR		58,6	0,27	0,64	0,44	2,1	0,23	-0,09	0,25	0,03	0,1	0,19	0,95*
CPFL		-35,4	0,44	-0,09	0,05	-0,1	0,01	0,37	0,72	<0,001	<0,001	-0,9	0,04
PTL													
LPT		-5,7	0,002	4,9	0,51	5,00	0,51	0,52	0,76	0,23	0,04	0,003	<0,001
BLD													
PI													

3.8 Análisis de la composición de COPs

En esta sección se describen los perfiles de composición de los diferentes COPs en aire del Sur de la cuenca del Plata con el objeto de reconocer los diferentes aportes o fuentes de emisión e inferir la degradación/antigüedad de la señales.

❖ HAPs

La composición general de HAPs en el aire del Sur de la cuenca del Plata presentó un patrón muy conservativo en todas las localidades (Figura 50). Se observa un claro predominio de compuestos con 3 anillos ($59\pm 7\%$), seguidos por HAPs con 4 ($18\pm 7\%$), 2 ($14\pm 10\%$) y 5 anillos ($8\pm 7\%$). Esta predominancia de HAPs relativamente livianos, coincide con lo reportado por otros autores para MPA (Pozo et al., 2012; Estellano et al., 2012), apoyando la idea de que los MPA-PUF capturan mayoritariamente HAPs de menor K_{OA} , que se encuentran en la fase gaseosa. Se estima que solo $\approx 10\%$ del total de partículas suspendidas en aire es muestreado por estos equipos (Klánová et al., 2008 b) aunque puede existir gran variabilidad dependiendo de las condiciones específicas de cada sitio muestreado.

La Figura 51 presenta el perfil de composición en porcentaje del total, en los diferentes sitios distinguiendo aquellos con concentraciones absolutas altas ($>30\text{ ng m}^{-3}$, intermedias $10\text{-}30\text{ ng m}^{-3}$ y bajas $<10\text{ ng m}^{-3}$). Se observa un patrón similar en los tres grupos de localidades con una clara dominancia general del Fenantreno ($27\pm 5\%$) y MetilFenantrenos ($19\pm 7\%$), seguidos por Fluoranteno ($10\pm 3\%$) y Pireno ($7\pm 3\%$). El contraste composicional más notable entre los sitios con concentraciones bajas, intermedias y altas se observa en la variación opuesta de MetilNaftalenos y Benzo [a] Pireno (3 ± 5 ; 15 ± 11 ; 14 ± 6 y 12 ± 10 ; 8 ± 5 ; $3\pm 3\%$ respectivamente).

Esta señal con predominancia de Fenantreno, junto con la abundante presencia de productos metilados ($31\pm 9,5\%$) sugiere el aporte de fuentes petrogénicas. Por otra parte, la presencia de Fluoranteno y Pireno marca la incidencia de fuentes pirogénicas en el aire de la zona de estudio. Esta misma señal ha sido identificada en sedimentos y material particulado en suspensión del Río de la Plata (Colombo et al., 2006) a través de índices diagnósticos que son relaciones entre HAPs de igual peso molecular (Ravindra et al., 2006). El índice Fluoranteno/(Fluoranteno + Pireno) es uno de los más utilizados pues se

considera como uno de los más conservativos (Tobiszewski y Namiesnik, 2012), y permite diferenciar entre señales petrogénicas ($<0,4$) y pirogénicas ($>0,5$). En el aire del área de estudio, esta relación osciló entre 0,48 (Quilmes a) y 0,72 (Punta Indio) indicando una influencia creciente de los procesos de combustión. Debido a que en general, los índices presentan variabilidad dentro de una misma categoría de fuentes y similitudes entre fuentes, es conveniente utilizar más de uno a la vez para una mejor interpretación de los datos (Tobiszewski y Namiesnik, 2012). En la Figura 52 se grafican los índices Fluoranteno/ (Fluoranteno + Pireno) y Benzo[a]Antraceno/ (Benzo[a]Antraceno + Criseno) para cada localidad analizada junto con los valores para crudo y coque, combustión de madera, gas natural y carbón y escapes de motores nafteros y diésel (Colombo et al., 2006; Zhao et al., 2011). En ella se observa que la mayoría de las localidades rurales (La Paz, Villaguay, San José-Colón y Magdalena; Tabla 6) y sitios de veraneo (Punta Lara y Punta Indio) presentan una clara dominancia de fuentes pirogénicas, posiblemente combustión de biomasa vegetal y carbón, mientras que las demás tienen influencia de tipo mixtas con aportes petrogénicos, consistente con la abundancia generalizada de HAPs metilados.

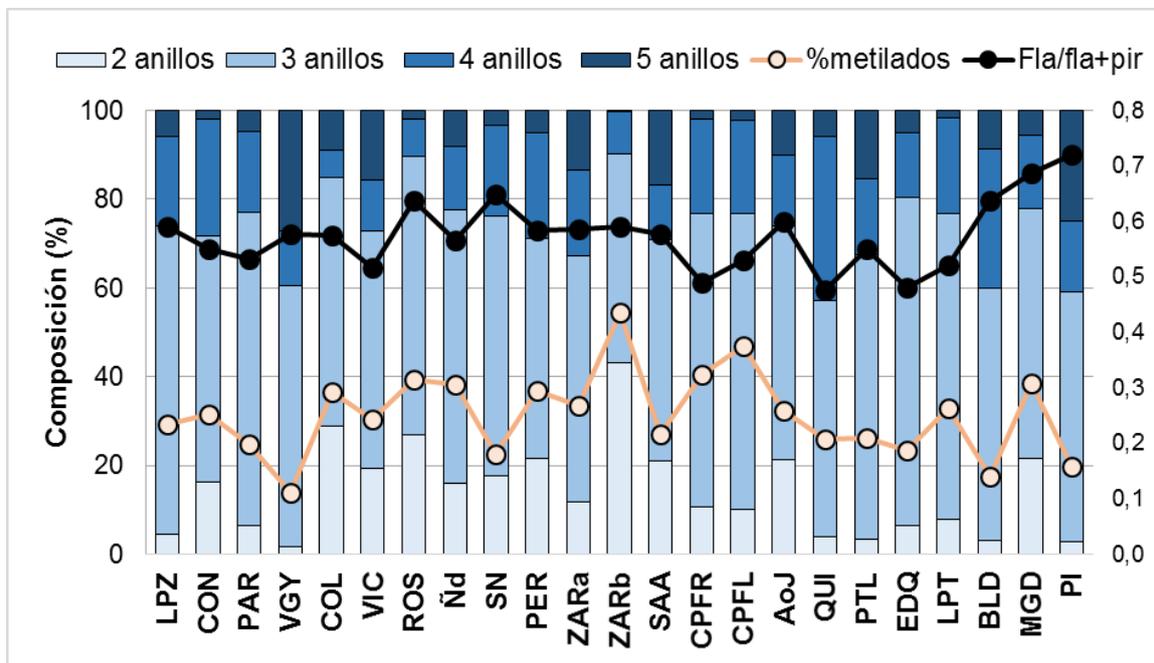


Figura 50. Composición media de HAPs según número de anillos en el aire de las diferentes localidades muestreadas. Asimismo se indica la proporción total de especies metiladas y el índice diagnóstico Fla/(Fla+Pir).

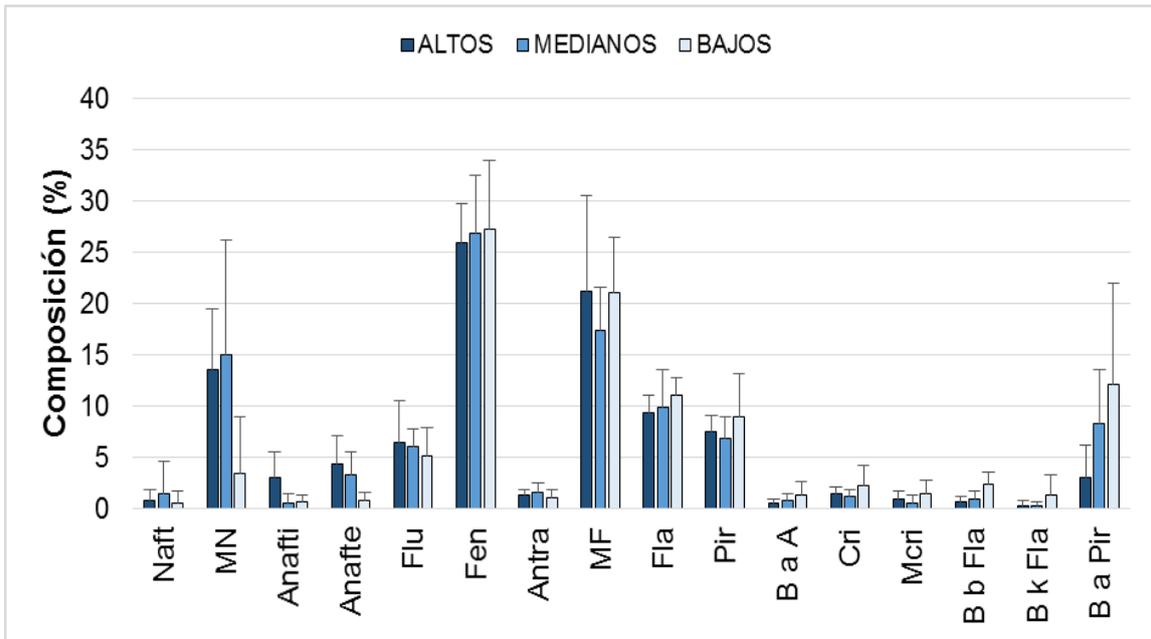


Figura 51. Patrón de composición de HAPs en aire de la cuenca del Plata. Sitios discriminados según rangos de concentraciones absolutas.

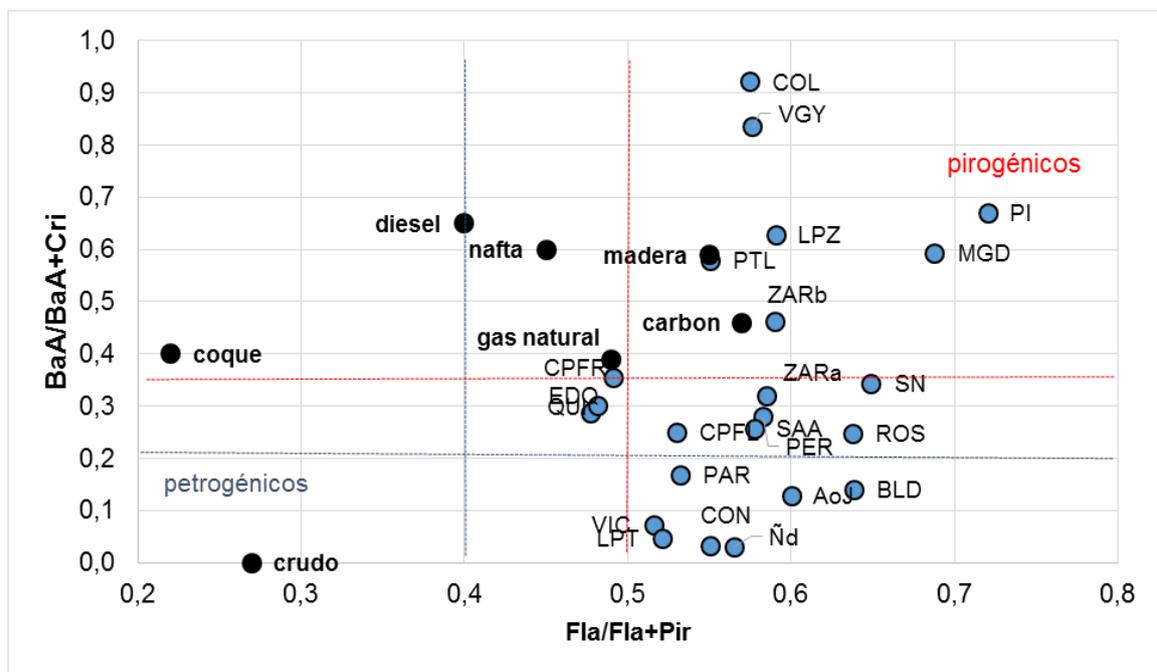


Figura 52. Índices diagnósticos $BaA/(BaA+Cri)$ y $Fla/Fla+Pir$ de muestras de aire del Sur de la cuenca del Plata y de fuentes específicas (petrogénicas: crudo y coque; pirogénicas: combustión de madera, gas natural y carbón, escapes de motores nafteros y diésel).

❖ PCBs

La composición de PCBs se caracterizó por la mayor proporción de congéneres con 3-6 cloros en la molécula. La abundancia relativa decrece desde pentaCB (37±16%) > triCBs (22±11%) > tetraCBs (19±8%) ~ hexaCBs (19±6%), con menor proporción de heptaCBs (3±2%), diCBs (0,5±0,7%) y octa+nonaCBs (0,5±0,5%). En la Figura 53 se grafican los patrones de composición promedio de cada sitio comparados con las mezclas comerciales que constituyen la principal fuente de PCBs en el Río de la Plata (Colombo et al, 2005). Se observa que, en general, las señales de PCBs en aire de la región son comparables a las mezclas de mediano grado de cloración, p.ej. Aroclor 1248 y 1254.

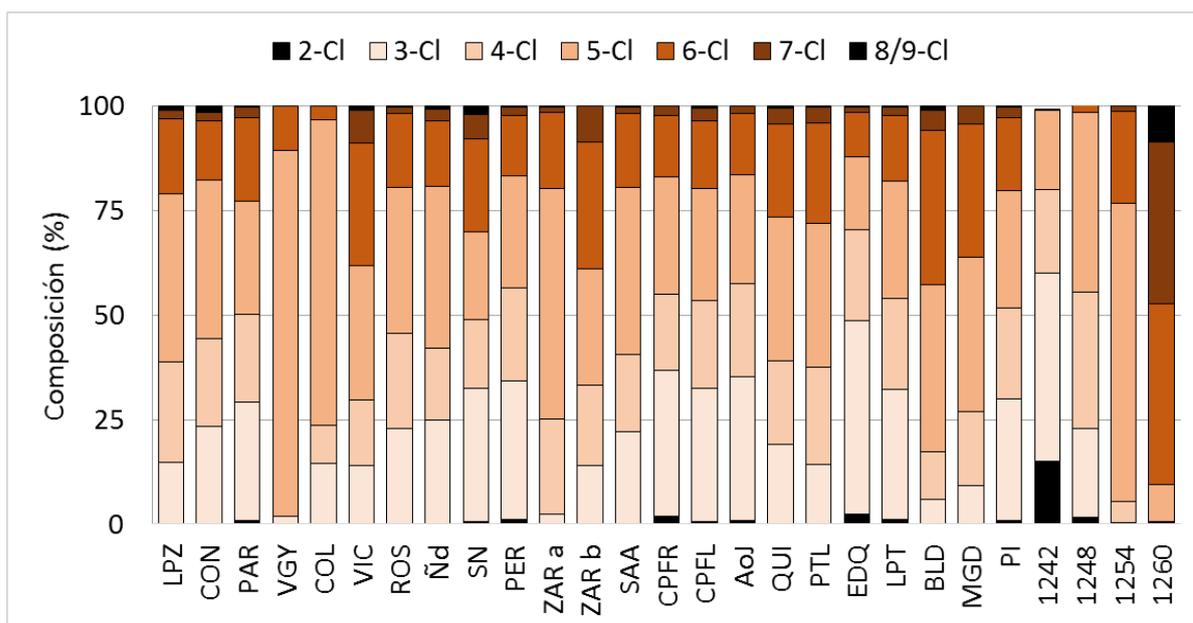


Figura 53. Composición media de PCBs agrupados por número de Cloros, en el aire de las diferentes localidades muestreadas, comparadas con mezclas técnicas comerciales.

La Figura 54 presenta el perfil promedio de composición de los congéneres individuales en los sitios clasificados según la concentración total de PCBs (altos:>100 pg m⁻³; intermedios: 10-100 pg m⁻³ y bajos:<10 pg m⁻³). Se observa que los patrones de composición varían según la concentración absoluta de estos compuestos. Las localidades con niveles más altos de PCB presentan mayor proporción de congéneres más livianos (≤4-Cl), especialmente el PCB 31-28, mientras que en los sitios con menor concentración absoluta, los pentaclorados (especialmente PCB 66-95 y PCB101) resultan dominantes. Esto es compatible con la presencia de una señal más fresca con mayor proporción de compuestos livianos en los sitios más contaminados, mientras que en los sitios alejados el

perfil resulta envejecido con enriquecimiento en los congéneres más clorados y persistentes. Resultados similares han sido reportados para partículas sedimentables y sedimentos del Río de la Plata (Colombo et al., 2007; Cappelletti, 2010) aunque es opuesto a lo reportado por otros autores que indican una mayor distancia de viaje para los congéneres más livianos que se encuentran básicamente en fase gaseosa, respecto de los más pesados mayormente adsorbidos a la fase particulada (Wania y Mackay, 1993, 1996; Li et al., 2010). En la Figura 55 se presenta la relación entre las concentraciones medias de PCBs en cada localidad y el índice PCB31-28/PCB101, que describe la relación entre PCBs livianos y pesados. En ella se observa que los sitios con concentraciones de PCBs menores a 100 pg m^{-3} presentan índices entre 0,5 y 2, indicando menor abundancia relativa de congéneres livianos, mientras que los de mayor concentración media de PCBs los valores ascienden hasta 5. Al comparar estos índices con los de las mezclas comerciales Aroclor 1248 y 1254 (3,9-5,8 y 0,03-0,06, respectivamente) se sugiere predominancia de 1248 en los sitios más contaminados y mayor proporción de 1254 en estaciones remotas. La estación ZARa, considerada como fuente puntual (con concentraciones que superan en por lo menos un orden de magnitud al resto), presenta una composición contradictoria, similar a la de los sitios con baja concentración (PCB31-28/PCB101: 0,07), sugiriendo la posibilidad de aportes composicionales (fuentes) diferentes. Por ejemplo, los aditivos de pinturas están enriquecidos en congéneres con 5 Cloros (Yao et al., 2013) lo que podría explicar la composición en el barco de Zárate, mientras que los otros sitios reflejaría la influencia de capacitores/transformadores eléctricos con predominancia de tri-CBs.

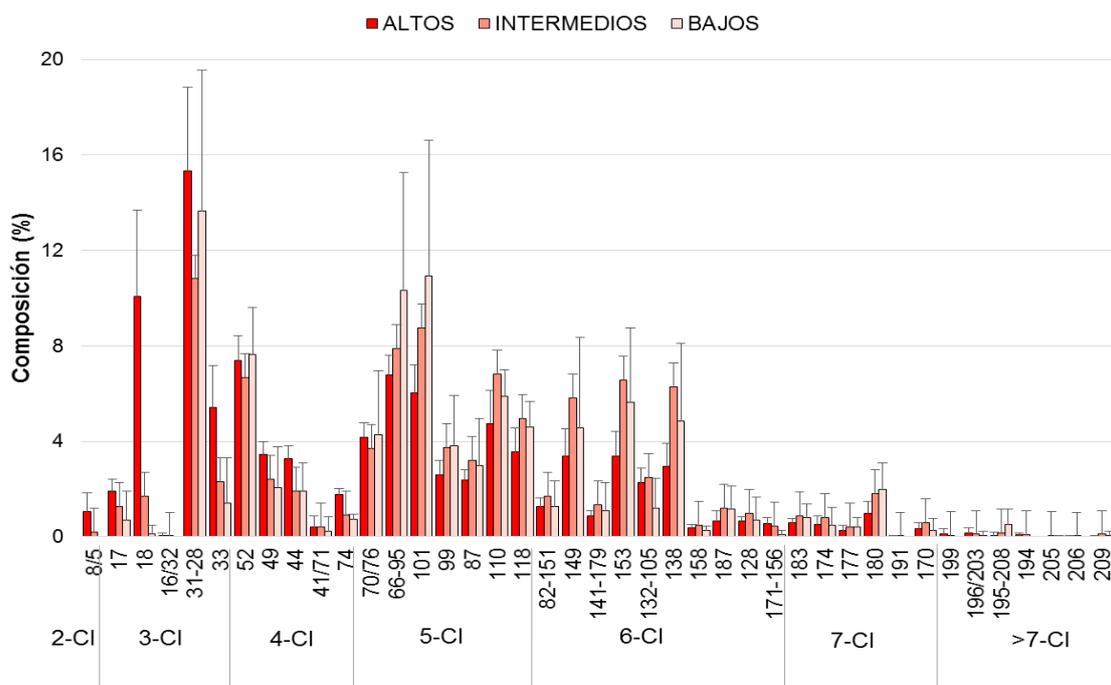


Figura 54. Patrón de composición de congéneres de PCBs en aire del sur de la cuenca del Plata. Sitios discriminados según rangos de concentraciones absolutas (sin valor extremo, ZARa).

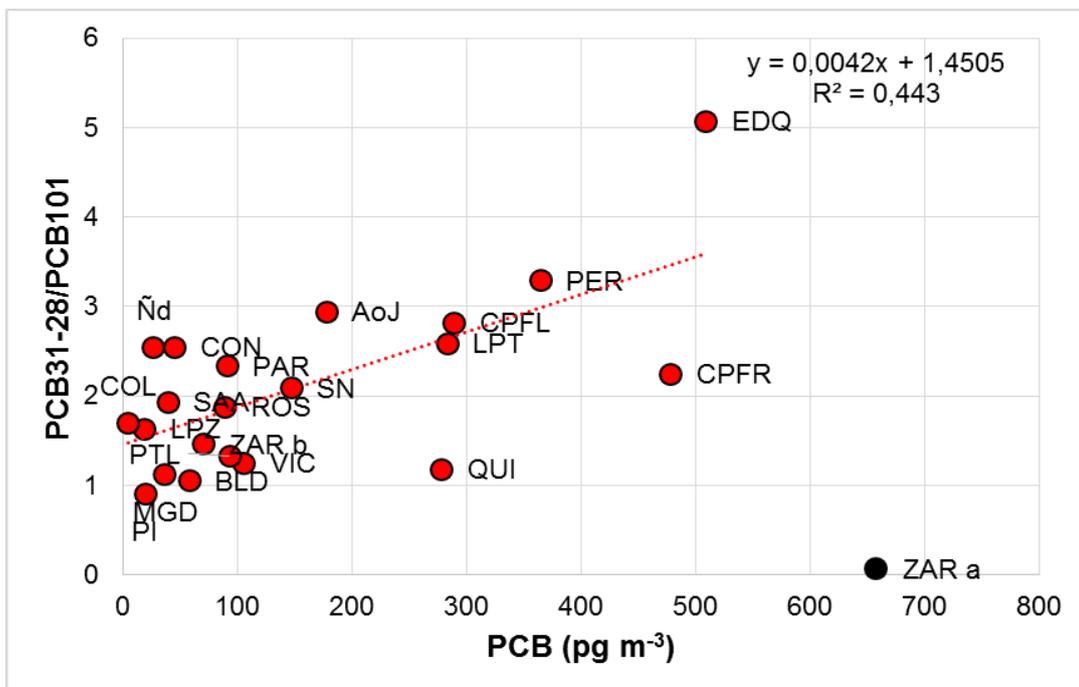


Figura 55. Relación del índice PCB31-28/ PCB 101 con las concentraciones medias de Σ PCBs en aire del Sur de la cuenca del Plata. En negro ZARa donde por cuestiones de escala se ha graficado una concentración equivalente a 1/4 de la actual (2631 pg m^{-3}).

❖ POCLs

- Endosulfanes

La composición de Endosulfanes en aire de todas las localidades del área de estudio se presenta en la Figura 56 y 57 (agrupados por nivel de concentración media: altos: $> 3000 \text{ pg m}^{-3}$; intermedios: $1000\text{-}3000 \text{ pg m}^{-3}$ y bajos: $<1000 \text{ pg m}^{-3}$). El perfil de composición fue muy conservativo, con una importante predominancia de Endo I ($69 \pm 9 \%$) y EndoII ($26 \pm 8 \%$) por sobre el producto de degradación (EndoS; $5 \pm 5 \%$) y con una relación EndoS/(EndoI+EndoII) muy baja ($0,01\text{-}0,25$; $0,06 \pm 0,06$), reflejando aportes recientes.

La mezcla técnica presenta como principios activos los isómeros Endo I y Endo II en una relación I/II= 2,3. Debido a que el isómero II es más reactivo, en el ambiente se transforma a Endo I por isomerización, aumentando la relación con el paso del tiempo (Schmidt et al., 2001; Weber et al., 2010). Los valores de este índice en el aire del Sur de la cuenca de Plata ($3,1 \pm 1,6$; Figura 56) son similares a los de la mezcla técnica ratificando

el aporte reciente de estos pesticidas al ambiente. En Rosario se presenta una excepción (~ 8,9), indicando la presencia de una señal más antigua/degradada.

Este patrón de composición (con gran predominancia de Endo I y II), junto con lo ya dicho en las secciones anteriores (alta concentración en relación al resto del mundo, especialmente en zonas agrícolas y patrón temporal marcado con picos de concentración durante períodos pre-cosecha) confirman la interpretación de pulsos por aplicación contemporánea de estos pesticidas durante los muestreos realizados.

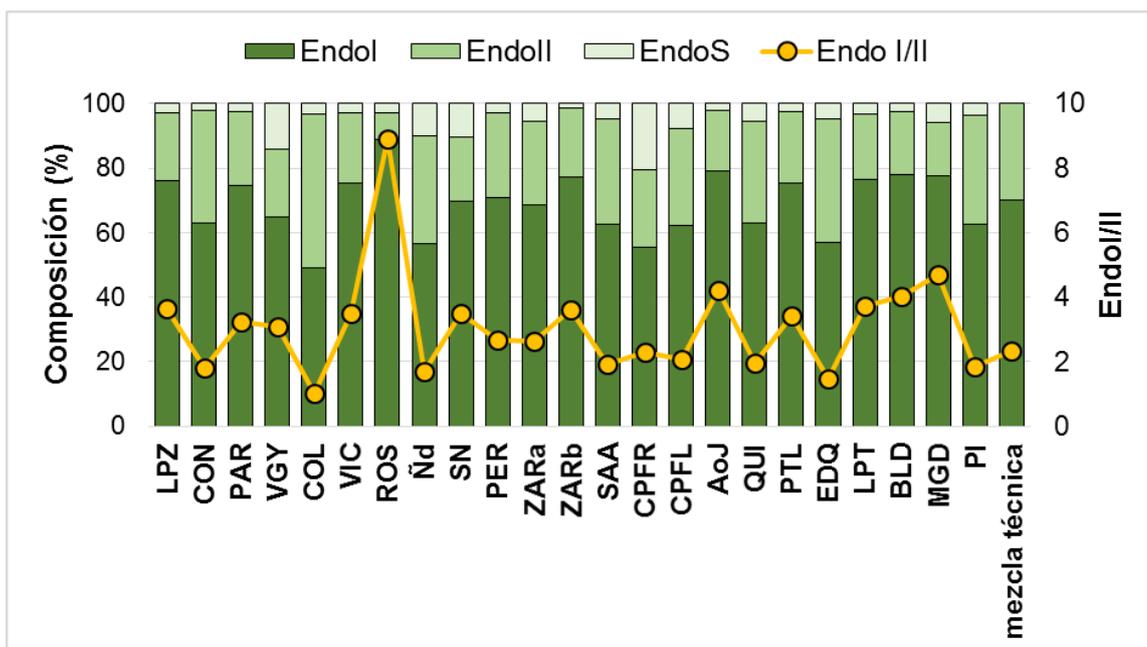


Figura 56. Composición media de Endosulfanes y relación entre isómeros I y II en el aire de las diferentes localidades muestreadas, comparadas con la mezcla técnica comercial.

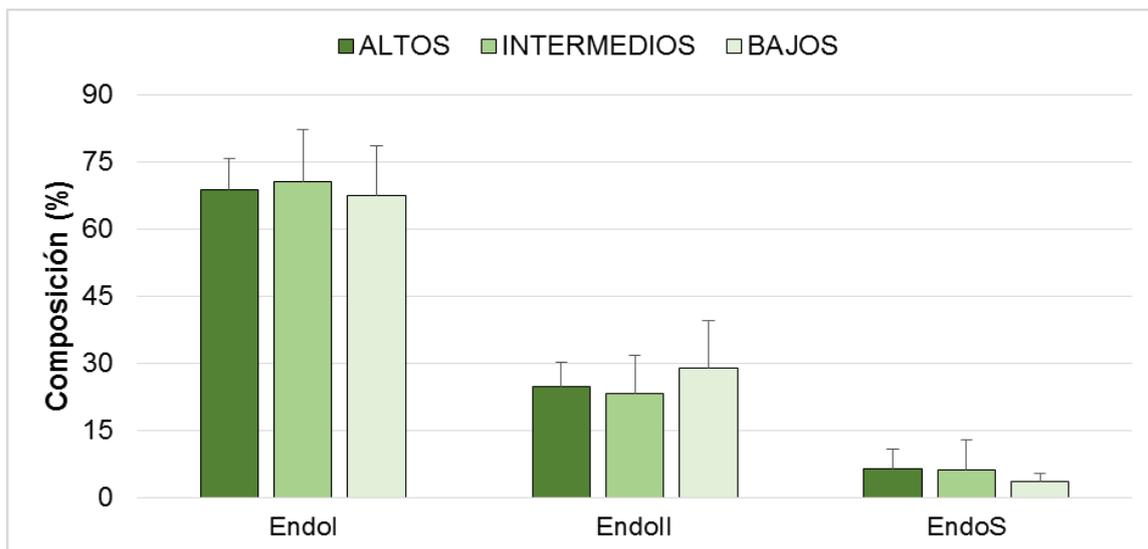


Figura 57. Patrón de composición de isómeros de Endosulfanes y su producto de degradación en aire del Sur de la cuenca del Plata. Sitios discriminados según rangos de concentraciones absolutas.

- POCLs obsoletos

Las Figura 58 y 59 presentan la composición de DDTs en aire del Sur de la cuenca del Plata por sitio y por grupos de estaciones según concentraciones medias de Σ DDTs (altos: $>150 \text{ pg m}^{-3}$; intermedios: $75\text{-}150 \text{ pg m}^{-3}$ y bajos: $< 75 \text{ pg m}^{-3}$). En todos ellos, y especialmente en la región Litoral, se observa una clara y homogénea predominancia del DDT original (general: $86\pm 16\%$; Litoral $91\pm 12\%$ vs. Buenos Aires $82\pm 18\%$), sobre los productos de degradación (DDD: $6\pm 8\%$ y DDE: $10\pm 16\%$) los cuales superaron el límite de detección sólo en el 27% de las muestras (34/125).

Generalmente la abundancia relativa del compuesto original y los metabolitos se utiliza para distinguir entre señales frescas ($\text{DDT}/\text{DDE} > 1$) de las más antiguas (Pozo et al., 2011). En los países donde el DDT se utiliza para combatir vectores de enfermedades la relación es muy superior (India: 1-16; México: 0,8-4,2; Alegria et al., 2008; Pozo et al., 2011), a la de regiones con regulación temprana de este pesticida (ej. Canadá: 0,17- 0,45; Harner et al., 2004). En el aire de la cuenca del Plata este índice es muy variable, comparable a los sitios con altas concentraciones (1-78; $11,9\pm 19,6$). Como se indicó anteriormente esta relación se calculó sólo para el 27% de las muestras por ausencia de DDT y/o sus metabolitos (considerando la mitad del límite de detección para suplantar los valores, la relación oscilaría entre 0,9-20,7; $5,4\pm 4,9$). En la Figura 60 se muestra esta

relación en función de las concentraciones medias de Σ DDT en cada localidad estudiada. En ella se puede observar que las relaciones crecen conforme se incrementan las concentraciones indicando que a pesar de las restricciones tempranas (> una década), la señal del aire es reciente consistente con aportes frescos. Esto podrían provenir básicamente de dos fuentes: aplicación ilegal de DDT como se registra para otra regiones del globo (África: Oyekunle et al., 2010, China: Tao et al., 2007; Europa del Este: Falandysz et al., 2001), o por la aplicación de dicofol con residuos de DDTs. En suelos, donde la vida media del DDT es mayor (ATSDR, 2002), se han reportado valores >1 para DDT/DDE asociados a la aplicación reciente de dicofol en diversos cultivos (Muñoz-Arnanz y Jimenez, 2011).

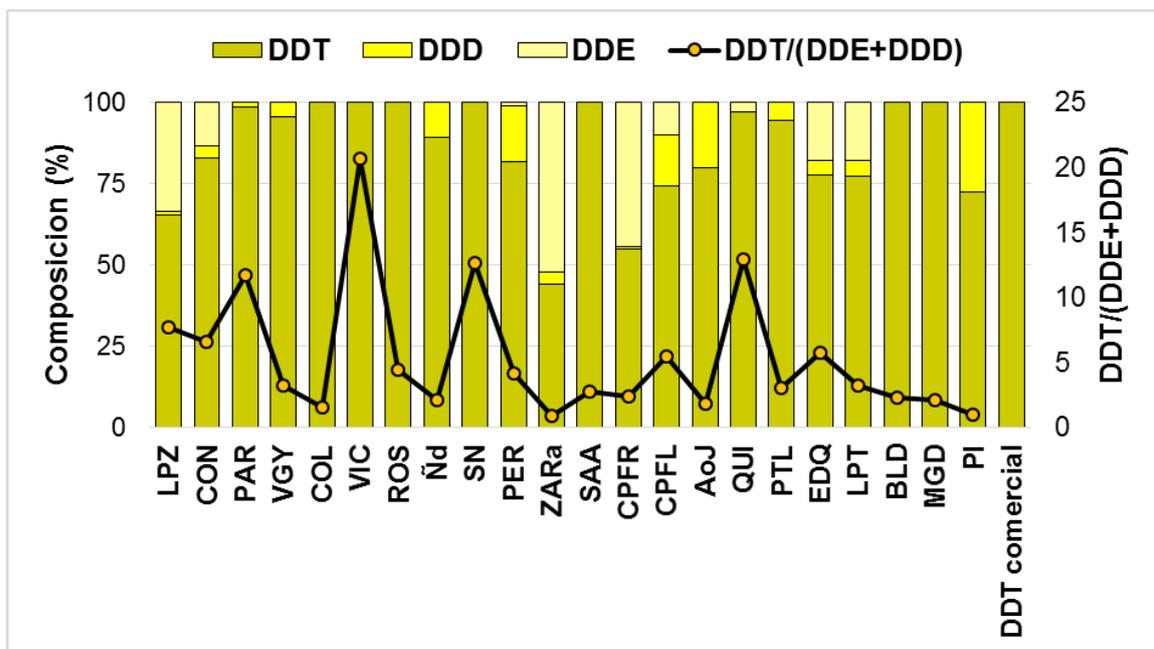


Figura 58. Composición media de DDTs en el aire de las diferentes localidades muestreadas, comparadas con el DDT comercial.

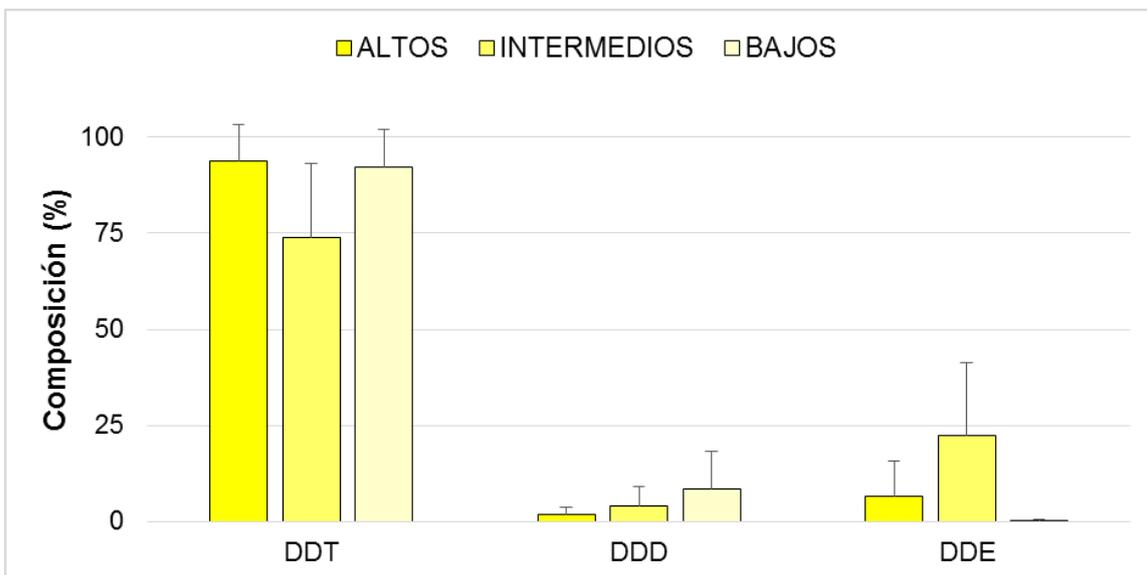


Figura 59. Patrón de composición de DDT y sus productos de degradación en aire del Sur de la cuenca del Plata. Sitios discriminados según rangos de concentraciones absolutas.

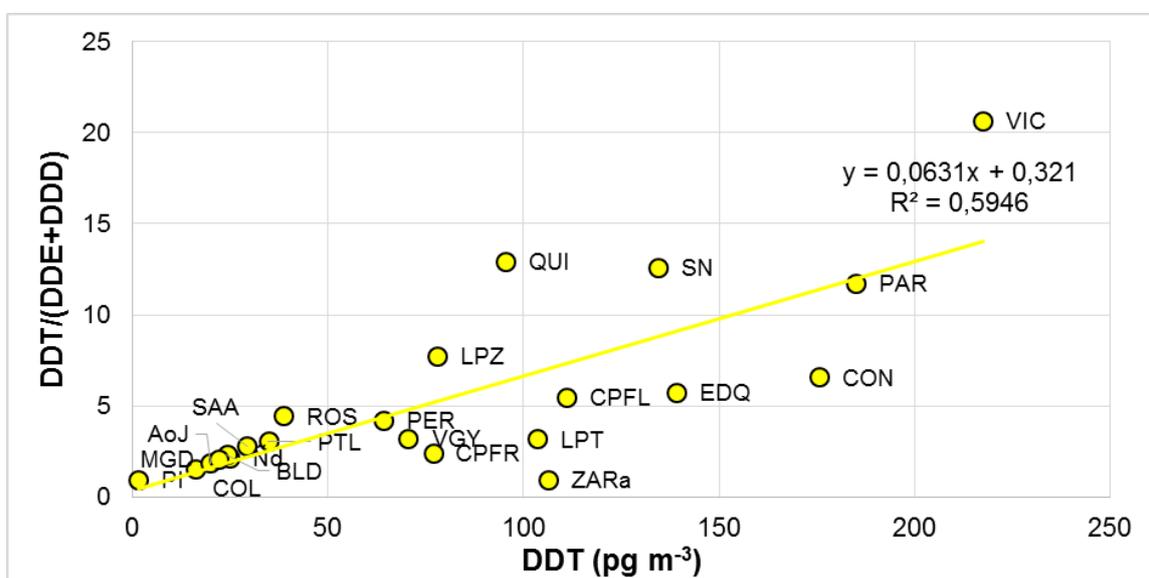


Figura 60. Relación del índice DDT/(DDE+DDD) con las concentraciones medias de ΣDDT en aire del Sur de la cuenca del Plata.

Con respecto a los HCHs, éstos se detectaron sólo en el 29% del total de la muestras (37/125). Su composición en cada sitio se presenta en la Figura 61 comparado con la mezcla técnica de HCHs y lindano y en la Figura 62, agrupados por su concentración media (altos >40 pg m⁻³; intermedios 20-40 pg m⁻³ y bajos: <20 pg m⁻³).

En general, existe un importante predominio del isómero α - ($90\pm 15\%$) por sobre los isómeros γ - y β -HCHs ($5,4\pm 8,6$ y $5,0\pm 8,4$ %, respectivamente), semejante a la mezcla técnica de HCHs. La relación α/γ HCH se utiliza normalmente para poder estimar la antigüedad de una señal de HCHs ya que, en general, las mezclas técnicas han sido aplicadas previo a la purificación industrial del γ -HCH para la producción y comercialización de lindano ($>99\%$ de γ -HCH; Pozo et al., 2011). En el aire de la cuenca del Plata, esta relación tiene valores dispares ($0,3-11$) y se grafica en la Figura 63 (vs. concentraciones medias de Σ HCHs). Se observa un aumento de α/γ con la concentración, lo que sugiere, junto con la generalizada escasa detección de HCH, una presencia residual de la mezcla técnica en la zona. Algunos autores indican que el isómero γ -HCH presenta una menor vida media en el aire debido a que es más sensible a la fotodegradación y transformación hacia el α -HCH (Iwata et al., 1994, 1995), lo que podría explicar el aumento de la mayor relación α/γ con respecto a la mezcla técnica.

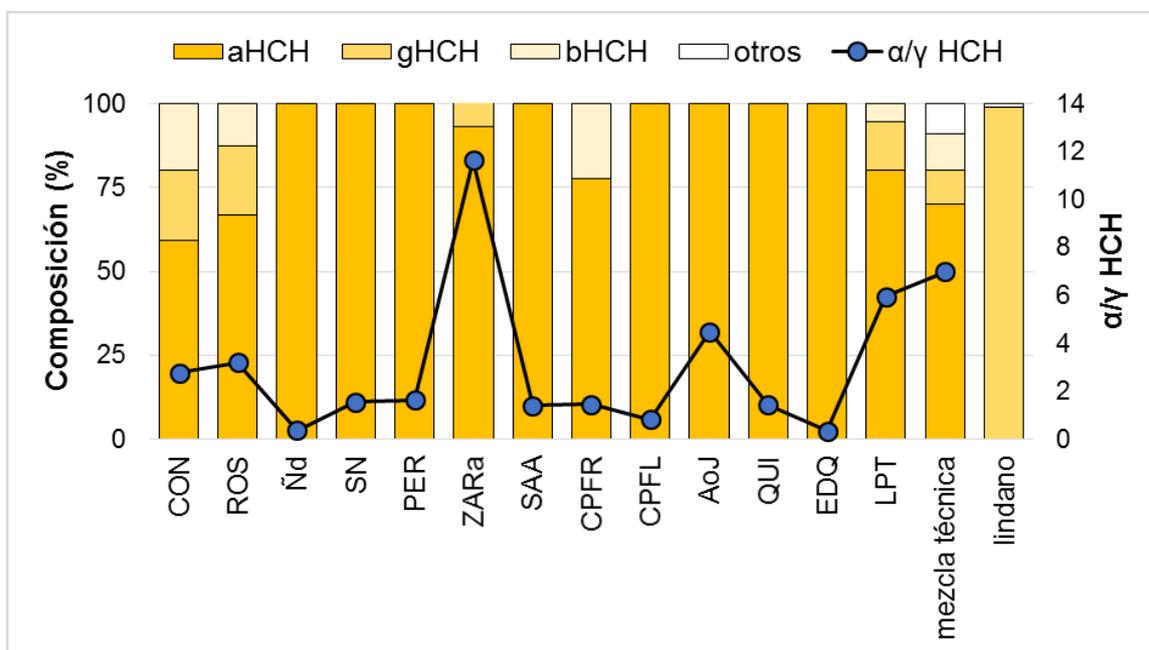


Figura 61. Composición media de HCHs en el aire de las diferentes localidades muestreadas, comparadas con la mezcla técnica comercial y lindano.

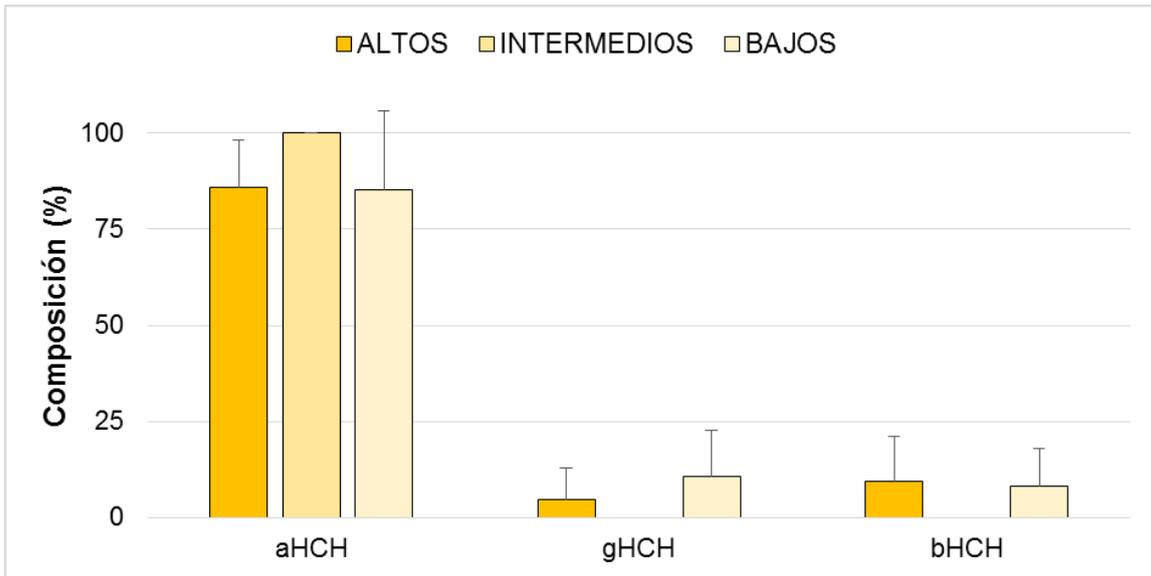


Figura 62. Patrón de composición de HCHs en aire del Sur de la cuenca del Plata. Sitios discriminados según rangos de concentraciones absolutas (sin valor extremo, ZARa).

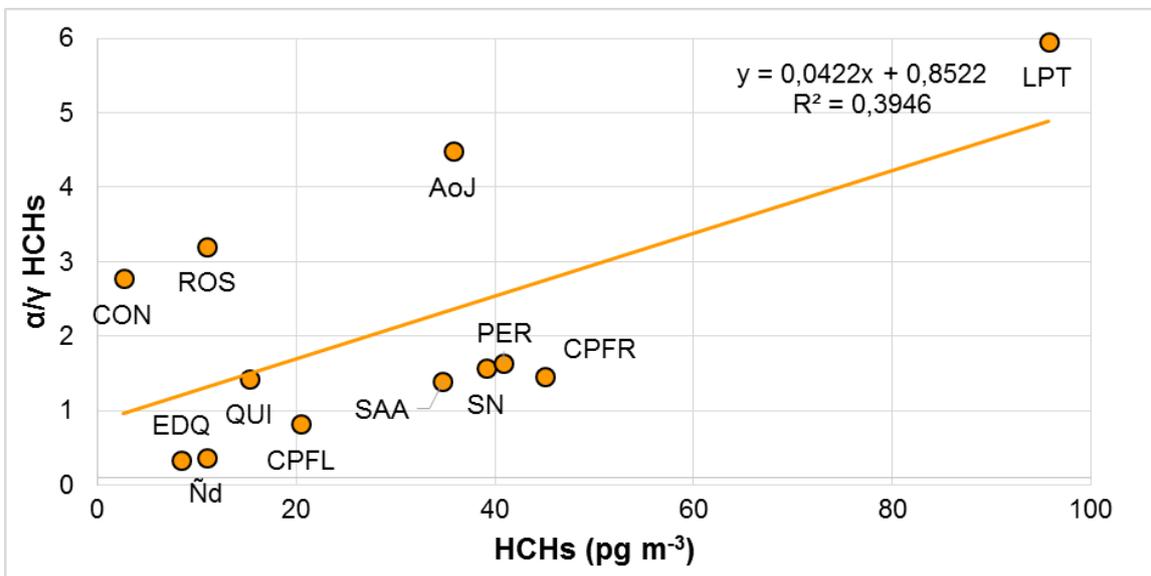


Figura 63. Relación del índice α/γ HCH con las concentraciones medias de Σ HCH en aire del Sur de la cuenca del Plata (sin valor extremo, ZARa).

Por último, los Clordanos presentan patrones de composición muy variable en los diferentes sitios estudiados (Figura 64 y 65; agrupados según concentración media en altos: $>100 \text{ pg m}^{-3}$; medios: $10\text{-}100 \text{ pg m}^{-3}$ y bajos: $<10 \text{ pg m}^{-3}$). La clara predominancia de epóxido de heptaclor en sitios de baja ($95\pm 9\%$) y mediana concentración ($60\pm 18\%$) sugiere una

señal degradada/antigua en esas localidades de la cuenca del Plata. Por el contrario, en sitios con concentraciones más elevadas se encontraron proporciones más equilibradas de Heptaclor y su epóxido (Heptaclor: 34 ± 29 vs. Epox: $28 \pm 22\%$), esta tendencia se ilustra claramente en la Figura 66.

Los demás compuestos que conforman la mezcla técnica de clordanos presentan una distribución aún más variable. El trans-CLD, presente en la mayoría de los sitios con mediana y alta concentración, es el más abundante en ambos sitios de CABA (CPFR 94% y CPFL 50%), mientras que el cis-CLD predomina en Zárate a. Debido a la mayor persistencia ambiental del tClD, la relación tCLD/cCLD es usualmente utilizada para evaluar la frescura de la señal comparándola con la mezcla técnica cuyo valor oscila entre 1,2-1,4 (Colombo et al., 1995; Halsall et al., 1998). En los sitios donde estos compuestos superaron el límite de detección, el índice tCLD/cCLD de amplio rango de valores ($1,1-7,3$; $3,7 \pm 2,5$) indicó diferentes grados de degradación de la señal.

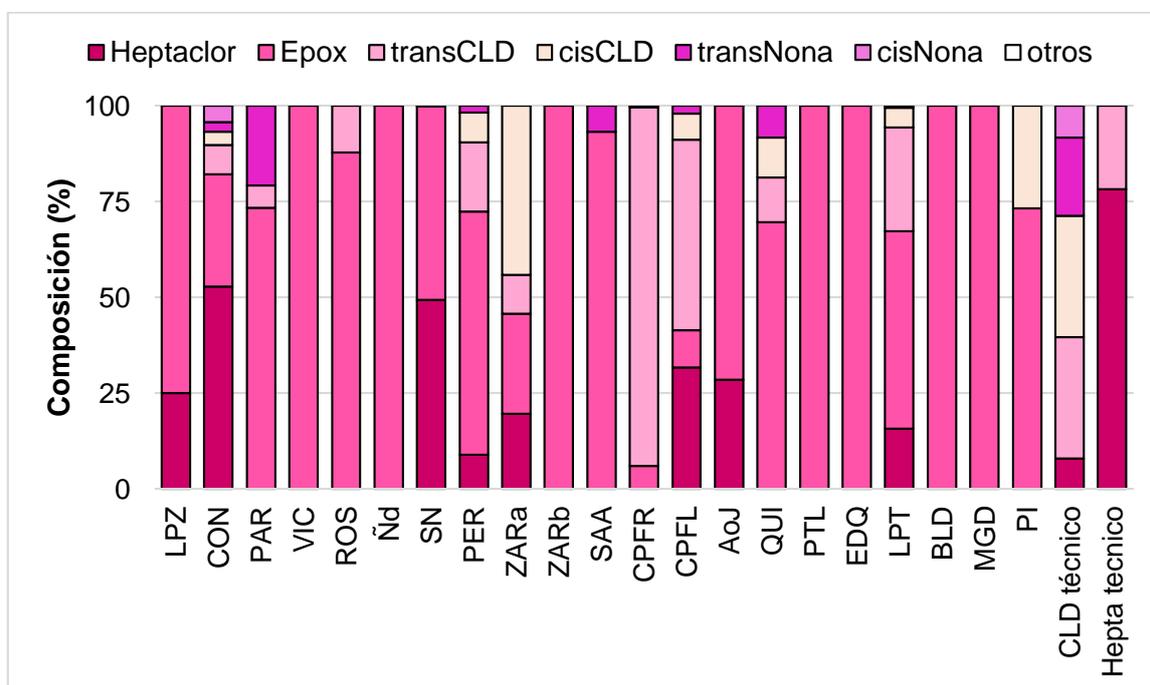


Figura 64. Composición media de CLDs en el aire de las diferentes localidades muestreadas, comparadas con las mezclas técnicas de Clordano y Heptaclor comercial.

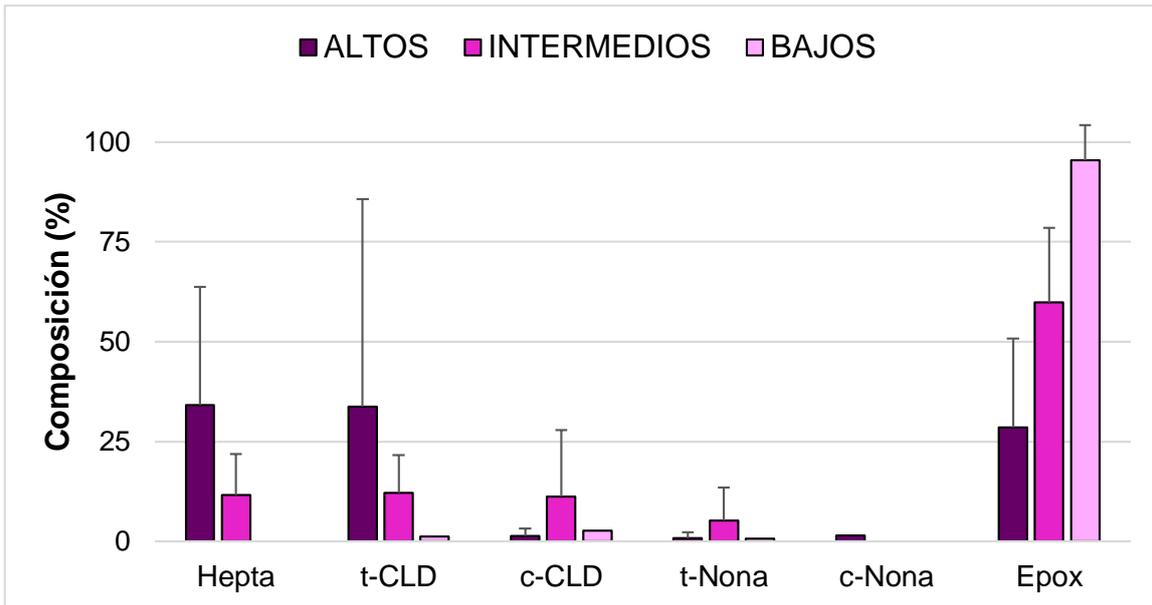


Figura 65. Patrón de composición de CLDs en aire del Sur de la cuenca del Plata. Sitios discriminados según rangos de concentraciones absolutas (sin valores extremos, CPFL y AoJ).

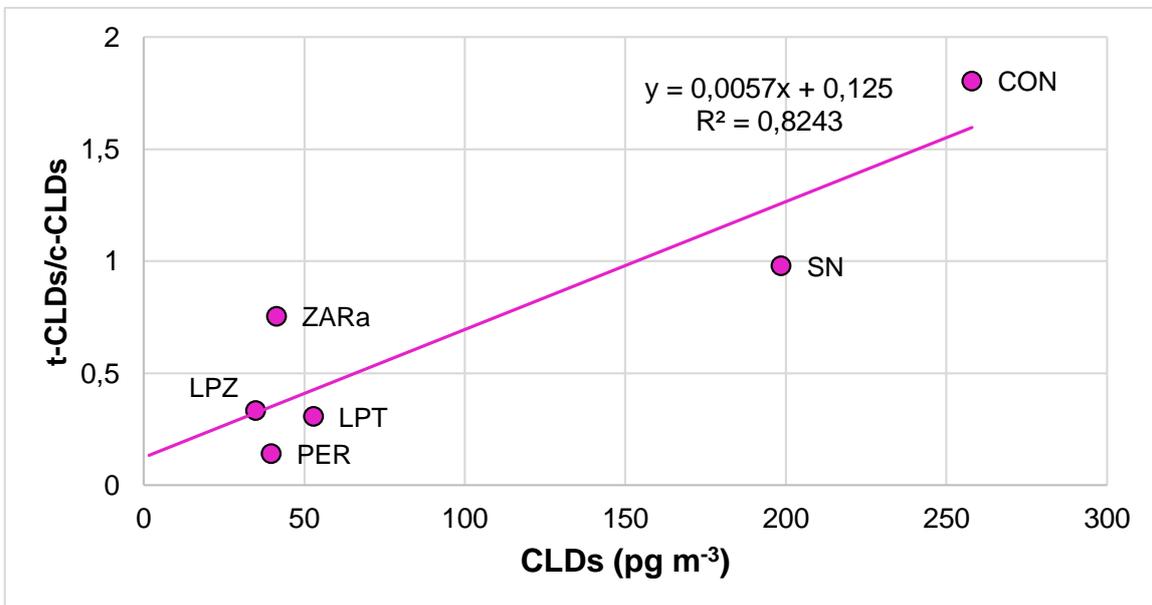


Figura 66. Relación del índice t-CLD/c-CLD con las concentraciones medias de Σ CLDs en aire del Sur de la cuenca del Plata (sin valores extremos, CPFL y AoJ).

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en esta Tesis permitieron caracterizar el aporte de Contaminantes Orgánicos Persistentes (HAPs, PCBs y Pesticidas Organoclorados-Endosulfanes, DDTs, HCHs y Clordanos) en aire del Sur de la cuenca del Plata mediante muestreadores pasivos de espuma de poliuretano (MPA) en 23 estaciones repartidas en la zona litoral (Entre Ríos-Santa Fe) y Buenos Aires (CABA y Pcia.). Los resultados fueron validados mediante comparaciones con otros equipos de programas internacionales, se evaluaron diferencias espaciales y tendencias temporales y la influencia de parámetros ambientales (temperatura, vientos y precipitación) en la distribución de los compuestos. Asimismo, se determinó la composición de COPs con el objeto de identificar las fuentes más significativas y reconocer la antigüedad de la señal registrada con los muestreadores. Las principales conclusiones del trabajo se enumeran a continuación.

❖ VALIDACION E INTERCOMPARACION DE LOS MPA

- La comparación de la capacidad de muestreo del MPA desarrollado para esta Tesis y otros equipos similares fue realizada en ejercicios a campo durante 29, 42 y 91 días (con igual tipo de disco de espuma de poliuretano), sin registrarse diferencias significativas en las masas de COPs capturados.
- La performance de los MPA fue evaluada mediante comparación con muestreadores activos de alto volumen en ensayos en paralelo. Las tasas de muestreo de los MPA calculadas a partir de las concentraciones de los muestreadores activos fueron comparables a las obtenidas mediante el uso de Compuestos de Depuración ($3,9 \pm 1,5$ Vs. $5,9 \pm 3,6 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$) y similares a las reportadas en la bibliografía lo que habilita la comparación con otras áreas.
- En concordancia con lo observado en otros trabajos, el uso de compuestos de depuración en los muestreos ($n=125$) indicó una fuerte variabilidad de la tasa de muestreo ($1-18 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$) en función de las condiciones ambientales locales.
- Un ejercicio de equilibración de los MPA realizado a lo largo de 6 meses reveló la saturación de los discos PUF para COPs de $K_{OA} < 8,5$ y para HAPs en los primeros meses de muestreo (126 días) indicando la necesidad de corregir las concentraciones por el volumen de muestreo efectivo de cada compuesto.

❖ **CARACTERIZACION AMBIENTAL DE LA REGIÓN DURANTE EL MUESTREO**

- La región Sur de la cuenca del Plata presenta baja diferencia de temperatura media mensual entre sitios ($\leq 5,5$ °C), variaciones estacionales (invierno: 12°C, primavera: 19°C, verano: 24°C y otoño: 16°C) y gradiente decreciente en sentido N-S.
- La velocidad media mensual del viento fue muy variable (0,8-25 m h⁻¹), con mínimos durante el otoño y máximos en invierno-primavera, y un gradiente geográfico inverso al de la temperatura (creciente hacia el sur de la región).
- La dirección predominante de los vientos fue del sector ESE y SSE en el Litoral; y del NE y ENE en Buenos Aires, con gran variabilidad entre períodos y localidades.
- Las precipitaciones medias mensuales (6-418 mm), presentaron mayor variabilidad geográfica durante el primer año y medio de muestreo, siendo en el Litoral más intensas.

❖ **CONCENTRACIONES TOTALES DE COPs**

- Las concentraciones de COPs en el aire del Sur de la cuenca del Plata decrecen en el orden HAPs (Σ_{13} HAPs: 18276±17964 pg m⁻³) > Endosulfanes (3798±4901 pg m⁻³) >> PCBs (255±539 pg m⁻³) > HCHs (134±376 pg m⁻³) ≈ CLDs (138±334 pg m⁻³) > DDTs (80±61 pg m⁻³) reflejando la predominancia de compuestos con intensas emisiones actuales respecto de los restringidos/prohibidos en Argentina desde hace más de 15 años (HAPs y Endos vs. PCBs y POCLs obsoletos).
- En relación a otras regiones del mundo, las concentraciones de COPs registradas en esta Tesis incluyendo los valores extremos, se situaron en niveles muy elevados para los Endosulfanes y medio-altos para el resto de los COPs.
- Las altas concentraciones de Endosulfanes, con el máximo encontrado, inédito en la bibliografía, reflejan la gran importancia de la actividad agrícola de la región, principalmente relacionada al cultivo de la soja.
- Todos los COPs (a excepción de los Endosulfanes), presentaron un orden de concentración decreciente urbano > suburbano > rural > remoto reflejando el impacto del tamaño de la población y actividad industrial, como emisores primarios y/o secundarios.

❖ **VARIACIONES ESPACIALES**

- Las concentraciones de COPs en aire de la cuenca del Plata presentan diversos patrones de distribución geográfica en función de las fuentes de emisión relacionadas con la población, tipo y grado de actividad antrópica prevaleciente.
- Se observan dos patrones de distribución espacial contrastantes en función de la importancia de los núcleos urbanos y la actividad productiva predominante. Los

compuestos de fuentes industriales o no intencionales como PCBs y HAPs presentan una correlación positiva significativa entre sí y con el número de habitantes (gradiente rural – urbano/industrial), mientras que los POCLs de aplicación más reciente (Endosulfanes) presentan un gradiente inverso y relación negativa con los demás COPs, con concentraciones máximas en zonas agrícolas.

- Las variaciones espaciales de Endosulfanes son las más notables, con concentraciones bajas ($\leq 2500 \text{ pg m}^{-3}$) desde Zárate hacia el SE, y valores más elevados hacia el NO. En Pergamino, se presenta el máximo de toda la región, que supera los valores extremos reportados en la literatura. La correlación positiva significativa entre la actividad agraria, calculada a partir del PBG Bonaerense y la concentración media de Endosulfanes refleja la importancia del uso de este pesticida en los cultivos (ej. la soja).
- Las distribuciones espaciales de POCLs obsoletos son contrastantes. Los DDTs se detectan de manera generalizada (95 % de las localidades) con una distribución más homogénea en toda el área de estudio ($80 \pm 61 \text{ pg m}^{-3}$); los HCHs son de detección menos frecuente, especialmente en el Litoral (37% de las localidades) respecto de Buenos Aires (70%) donde las concentraciones son más elevadas (37 ± 25 vs. $8,2 \pm 4,8 \text{ pg m}^{-3}$), y los CLDs presentan concentraciones bajas ($< 10 \text{ pg m}^{-3}$) en la mayoría de las muestras (56%) y valores más elevados ($> 100 \text{ pg m}^{-3}$) en sitios urbanos.
- Los gradientes espaciales registrados junto con la identificación de sitios de concentración extrema (PCB y HCH en Zárate a; CLDs en CABA costanera sur y Ayo. Jiménez-Quílmés) demuestran la capacidad de los MPAs para integrar señales tanto a nivel regional como local en cortas escalas espaciales.

❖ VARIACIONES TEMPORALES

- Las variaciones temporales más significativas se registraron en el Litoral con concentraciones máximas de la mayoría de COPs (HAPs, PCBs, DDTs y CLDs) en los períodos frío y templado de 2011. En Buenos Aires, los HAPs y PCBs mostraron un gradiente decreciente de concentración en el tiempo desde CABA hacia el Sur.
- En relación a los HAPs, la temperatura presentó una correlación positiva y significativa en algunos sitios bonaerenses y pendiente positiva en sitios de veraneo, lo que reflejaría la mayor actividad antrópica en los períodos cálidos en estas localidades. Las precipitaciones y la velocidad del viento, por otra parte, mostraron en general una tendencia negativa con las concentraciones de estos compuestos
- Las concentraciones de PCBs presentaron una relación positiva con la temperatura especialmente en los sitios con niveles más elevados, indicando la revolatilización desde equipos y superficies contaminados.

- Las concentraciones de Endosulfanes fueron más elevadas durante los períodos cálidos en todas las localidades, en coincidencia con la estacionalidad en su aplicación en los cultivos en los meses de noviembre-abril. Además se observó una tendencia decreciente de las mismas a lo largo de todo el estudio, posiblemente debido a cambios en la regulación de este pesticida a partir del siguiente año.
- Globalmente las relaciones entre concentraciones de POCLs obsoletos y variables climáticas no mostraron tendencias claras.

❖ **COMPOSICION DE LOS COPs**

- La composición general de HAPs presentó un patrón muy conservativo con predominancia de compuestos de 3 anillos ($59\pm 7\%$) respecto de los de 4 ($18\pm 7\%$), 2 ($14\pm 10\%$) y 5 anillos ($8\pm 7\%$) en todas las localidades. La predominancia de Fenantreno ($27\pm 5\%$) junto con Naftalenos y Fenantrenos metilados ($31\pm 9,5\%$) reflejan el aporte petrogénico, mientras que la presencia de Fluoranteno y Pireno ($10\pm 3\%$ y $7\pm 3\%$, respectivamente) indican un origen pirogénico. La comparación de índices diagnósticos [Fluoranteno/(Fluoranteno + Pireno) y Benzo[a]Antraceno/(Benzo[a]Antraceno + Criseno)] con fuentes específicas (crudo, coque, combustión de madera, gas natural y carbón y escapes de motores nafteros y diésel) indican que en la mayoría de las localidades rurales y sitios de veraneo prevalecen las fuentes pirogénicas (combustión de biomasa vegetal y carbón), mientras que el resto de las localidades presentan aportes mixtos pirogénicos-petrogénicos.
- La composición de PCBs mostró predominancia de congéneres con 3-6 cloros (pentaCB: 37 ± 16 , triCBs: 22 ± 11 , tetraCBs: 19 ± 8 , hexaCBs: $19\pm 6\%$, heptaCBs: 3 ± 2 , diCBs: $0,5\pm 0,7$, octa+nonaCBs: $0,5\pm 0,5\%$), comparable a las mezclas comerciales de mediano grado de cloración (Aroclor 1248 y 1254). Existen diferencias en la composición según la concentración absoluta de estos compuestos; se observa una mayor proporción de congéneres más livianos ($\leq 4\text{-Cl}$) en los sitios más contaminados mientras que los pentaclorobifenilos predominan en las estaciones con niveles más bajos. El índice PCB31-28/PCB101 (3/5 cloros) aumenta con el incremento de las concentraciones totales de PCBs indicando la variación de señales más envejecidas a más frescas. La única excepción es la estación Zárate a (barco; fuente puntual con valores extremos de PCBs) que presenta una composición similar a la de los sitios de baja concentración sugiriendo aportes distintos (pinturas contaminadas).
- Los Endosulfanes presentaron un perfil de composición muy conservativo, con importante predominancia de Endo I ($69\pm 9\%$) y EndoII ($26\pm 8\%$) por sobre el producto de degradación (EndoS; $5\pm 5\%$), relación EndoS/(EndoI+EndoII) muy baja ($0,01\text{-}0,25$;

0,06±0,06) y relación I/II (3,1±1,6), similares a la mezcla técnica, reflejando aportes recientes.

- La composición de POCLs obsoletos refleja diferente grado de degradación de los compuestos. La señal de DDTs es fresca en todos los sitios, con predominancia del compuesto original sobre los productos de degradación (DDT: 86±16,% vs.DDD: 6±8%, DDE: 10±16%), especialmente en el Litoral y una relación DDT/DDE+DDE >1 que aumenta con la concentración absoluta. Los HCHs presentan una señal histórica, semejante a la mezcla técnica con predominio del isómero α - (90±15%) por sobre los isómeros γ - y β -HCHs (5,4±8,6 y 5,0±8,4 %, respectivamente) y relación α/γ HCH elevada (0,3-11) aumentando con la concentración absoluta. Por último, los Clordanos con composición heterogénea en los diferentes sitios presentan predominancia del producto de degradación, epóxido de heptaclor en sitios de baja y mediana concentración (95±9%; 60±18%), mientras que en sitios con concentraciones más elevadas la señal es más fresca con contribución más equilibrada de Heptaclor y su epóxido (34±29 vs. 28±22%).

El presente trabajo plantea varios interrogantes que pueden constituir temas de estudio para futuras investigaciones que se enumeran a continuación:

- Registro de condiciones ambientales locales que afectan al MPA con estaciones meteorológicas automáticas ubicadas en el mismo soporte del equipo.
- Discriminación del efecto de la captura de partículas en los MPAs mediante la cobertura del PUF por un material poroso que permita la difusión de COPs en fase gaseosa y en el que queden retenidas/adsorbidas las partículas.
- Determinación de emisiones de Dicofol en el área de la cuenca del Plata para evaluar su influencia en los valores de DDTs detectados.
- Estudio de otras fuentes puntuales de COPs (ej. Dioxinas y Furanos; Éteres de Bifenilos Polibromados) y su influencia en zonas circundantes.

BIBLIOGRAFIA

- Alegria, H., Wong, F., Jantunen, L. M., Bidleman, T. F., Figueroa, M. S., Gold Bouchot, G., Ceja Moreno, V., Waliszewski, S. M., Infanzon, R. (2008) Organochlorine pesticides and PCBs in air of southern Mexico (2002-2004). *Atmospheric Environment* 42, 8810-8818
- Álvarez, N. (1998). Productos fitosanitarios. Su evolución en Argentina. Cámara Argentina de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes (CASAFE)
- ATSDR (1994) Toxicological profile for Chlordane. U.S. of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry
- ATSDR (2000) Toxicological profile for DDT, DDE and DDD. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry
- ATSDR (2002) Toxicological profile for Polychlorinated Biphenyls (PCBs). U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR (2005) Toxicological profile for Alpha-, Beta-, Gamma-, and Delta-Hexachlorocyclohexane. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR (2007) Toxicological profile for Heptachlor and Heptachlor Epoxide. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR (2013) Toxicological profile for Endosulfan. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry
- Baek, S., Goldstone, M., Kirk, P., Lester, J., Perry, R. (1991). Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. *Chemosphere* 22, 503–520.
- Baek, S. Y., Jung, J., Chang, J. S. (2013) Spatial distribution of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, and dechlorane plus in Northeast Asia. *Atmospheric Environment* 64, 40-46

- Bartkow, M. E., Booij, K., Kennedy, K. E., Müller, J. F., Hawker, D. W. (2005) Passive air sampling theory for semivolatile organic compounds. *Chemosphere* 60, 170-176
- Bejarano González, F., Souza Casadinho, J., Weber, J. M., Guadarrama Zugasti, C., Escamilla Prado, E., Beristáin Ruiz, B., Acosta, M., Cárcamo, M. I., Ramírez Muñoz, F. (2008) El endosulfán y sus alternativas en América Latina. Chile, 148 p http://www.rap-al.org/articulos_files/Alternativas_12_Julio.pdf
- Bilos, C., Colombo, J.C. y Rodriguez Presa, M.J. (1998) Trace metals in suspended particles, sediments and Asiatic Clams (*Corbicula fluminea*) of the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Pollution* 99, 1-11
- Bogdal, C., Abad, E., Abalos, M., van Bavel, B., Hagberg, J., Scheringer, M., Fiedler, H. (2013) Worldwide distribution of persistent organic pollutants in air, including results of air monitoring by passive air sampling in five continents. *Trends in Analytical Chemistry* 46, 150-161
- Bohlin, P., Jones, K. C., Tovalin, H., Strandberg, B. (2008) Observations on persistent organic pollutants in indoor and outdoor air using passive polyurethane foam samplers. *Atmospheric Environment* 42, 7234–7241
- Bohlin, P., Jones, K.C., Strandberg, B. (2010). Field evaluation of polyurethane foam passive air samplers to assess airborne PAHs in occupational environments. *Environmental Science & Technology* 44, 749-754.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M., Jones, K. C. (2002). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach: 1. Global production and consumption. *Science of the Total Environment* 290, 181–198
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M., Jones, K. C. (2007). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners— a mass balance approach: 3. An update. *Science of the Total Environment* 377, 296-307
- Brouwer A; Ahlborg UG; van Leeuwen FX; Feeley MM. (1998) Report of the WHO working group on the assessment of health risks for human infants from exposure to PCDDs, PCDFs and PCBs. *Chemosphere* 37, 1627-43.
- Buchert H, Class T, Ballschmiter, K. (1989) High-resolution gas chromatography of technical chlordane with electron-capture and mass-selective detection. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 333,211-217.

- Cappelletti, N. E. (2010) Bioacumulación de Bifenilos Policlorados planares y Éteres de Difenilos Polibromados en sábalos del Río de La Plata a partir del material sedimentable. Tesis de doctorado. FCNyM-UNLP
- Catoggio, J. A., Succar, S. D., Roca, A. E. (1989) Polynuclear aromatic hydrocarbon content of particulate matter suspended in the atmosphere of La Plata, Argentina. *Science of the Total Environment*.79 (1), 43-58.
- CNRCOP (2004) Centro Nacional de Referencia sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes, España. <http://www.cnrcop.es/gc/assets/docs/Heptacloro.pdf>
- Colombo, J. C., Pelletier, E., Brochu, C., Khaill, M. (1989) Determination of Hydrocarbon Sources Using n-Alkane and Polyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes. Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science & Technology* 23, 888-894
- Colombo, J. C., Landoni, P., Bilos, C. (1999) Sources, distribution and variability of airborne particles and hydrocarbons in La Plata area, Argentina. *Environmental Pollution* 104, 305-314
- Colombo, J.C., Bilos, C., Remes Lenicov, M., Colautti, D., Landoni, P., Brochu, C. (2000) Detritivorous fish contamination in the Rio de la Plata estuary: a critical accumulation pathway in the cycle of anthropogenic compounds. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 57, 1139-1150.
- Colombo, J.C; Speranza, E.; Barreda, A.; Cappelletti, N., Migoya, C. (2004) Detritivoría y migraciones del Sábalo como ruta crítica de acumulación y transporte de contaminantes orgánicos en la cuenca Parano-Platense. *4ta Reunión Binacional de Ecología*, Mendoza, 29 de Octubre - 5 de Noviembre de 2004.
- Colombo, J.C., Cappelletti, N., Barreda, A., Migoya, M.C., Skorupka, C. (2005a). Vertical fluxes and accumulation of PCBs in coastal sediments of the Río de la Plata estuary, Argentina. *Chemosphere* 61, 1345-1357.
- Colombo, J.C., Cappelletti, N., Laschi, J., Migoya, M.C., Speranza, E., Skorupka, C.N. (2005b). Sources, vertical fluxes and accumulation of aliphatic hydrocarbons in coastal sediments of the Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science & Technology* 39, 8227-8234.
- Colombo, J. C., Cappelletti, N., Laschi, J., Migoya, M. C., Speranza, E., Skorupka, C. (2006) Sources, Vertical Fluxes, and Equivalent Toxicity of Aromatic Hydrocarbons in

Coastal Sediments of the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science & Technology* 40, 734-740

- Colombo, J.C., Cappelletti, N., Migoya, M.C., Speranza, E. (2007a). Bioaccumulation of anthropogenic contaminants by detritivorous fish in the Río de la Plata Estuary: 2-Polychlorinated biphenyls. *Chemosphere* 69, 1253-1260.
- Colombo, J.C., Cappelletti, N., Speranza, E., Migoya, M.C., Lasci, M.J., Skorupka, N. (2007b). Vertical fluxes and organic composition of settling material from the sewage impacted Buenos Aires coastal area, Argentina. *Organic Geochemistry* 38, 1941-1952.
- Comisión Europea (2001) Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Position Paper. Working Group on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, July 27th 2001
- Connell, D. (1997). Basic concepts of environmental chemistry. CRC/Taylor and Francis Edition. 506 p.
- Cuniberti, M., Herrero, R., Masiero, B. (2011) Evolución del contenido de proteína y de aceite en la región sojera argentina. *Publicado en: Mercosoja 2011 y 5º Congreso de la soja del MERCOSUR, I Foro de la Soja Asia-MERCOSUR*. Septiembre 2011, Rosario.
- Curto, S. I., Carbajo, A. E., Boffi R. (2003). Aplicación de Sistemas de Información Geográfica en Epidemiología. Caso de estudio: malaria en la Argentina (1902-2000). *Contribuciones Científicas, GAEA, Sociedad Argentina de Estudios Geográficos*. 193-206.
- Chaemfa, Ch., Barber, J. L., Gocht, T., Harner, T., Holoubek, I., Klánová, J., Jones, K. C. (2008) Field calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for PCBs and OC pesticides. *Environmental Pollution* 156, 1290-1297.
- Chaemfa, Ch., Barber, J. L., Kim K. S., Harner, T., Jones, K. (2009) Further studies on the uptake of persistent organic pollutants (POPs) by polyurethane foam disk passive air samplers. *Atmospheric Environment* 43, 3843-3849
- Chen, J., Xue, X., Schramm K., Quan, X., Yang F., Kettrup, A. (2002) Quantitative structure–property relationships for octanol–air partition coefficients of polychlorinated biphenyls. *Chemosphere* 48, 535–544

- Choi, S. D., Kwon, H. O., Lee, Y. S., Park, E. J., Oh, J. Y. (2012) Improving the spatial resolution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons using passive air samplers in a multi-industrial city. *Journal of Hazardous Materials*, 252–258
- Dearth, M. A., Hites, R. A. (1991) Chlordane accumulation in people. *Environmental Science & Technology* 25, 1279-1285
- Della Ceca, L. S. (2012) Incidencia de la dieta y factores socio-demográficos sobre los niveles de contaminantes orgánicos persistentes (COPs) en leche materna de poblaciones urbanas y rurales de Argentina. Tesis de doctorado. FCNyM-UNLP
- Desi, I. (1974) Neurotoxicological effect of small quantities of lindane. *Internationales Archiv für Arbeitsmedizin*, 33, 153–162
- de Souza Pereira, M., Waller, U., Reifenhäuser, W., Torres, J. P. M., Malm, O., Körner, W. (2007) Persistent organic pollutants in atmospheric deposition and biomonitoring with *Tillandsia Usneoides* (L.) in an industrialized area in Rio de Janeiro state, south east Brazil – Part I: PCDD and PCDF. *Chemosphere* 67, 1728-1735
- Di Mucio, A., Camoni, I., Citti, P., Pontecorvo, D. (1988) Survey of DDT-like compounds in Dicofol formulations. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 16, 129-132
- Doong, R., Lee, S., Lee, Ch., Sun, Y., Wu, S. (2008) Characterization and composition of heavy metals and persistent organic pollutants in water and estuarine sediments from Gao-ping River, Taiwan. *5th International Conference on Marine Pollution and Ecotoxicology* 57, 846-857
- Douben, P. E. T. (2003) PAHs: an ecotoxicological perspective. Ecological & Environmental Toxicological Series. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, West Sussex, England
- Du, S., Wall, S. J., Cacia, D., Rodenburg, L. S. (2009) Passive Air Sampling for Polychlorinated Biphenyls in the Philadelphia Metropolitan Area. *Environmental Science & Technology* 43, 1287–1292
- EPA (1999). Sampling of ambient air for total suspended particulate matter (SPM) and PM10 using high volume (HV) sampler. Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, OH 45268

- Estellano, V. H., Pozo, K., Harner, T., Franken, M., Zaballa, M. (2008) Altitudinal and Seasonal Variations of Persistent Organic Pollutants in the Bolivian Andes Mountains. *Environmental Science & Technology* 42, 2528–2534
- Estellano, V. H., Pozo, K., Harner, T., Carsolini, S., Focardi, S. (2012) Using PUF disk passive samplers to simultaneously measure air concentrations of persistent organic pollutants (POPs) across the Tuscany Region, Italy. *Atmospheric Pollution Research* 3, 88-94
- Falandysz, J., Brudnowska, B., Kawano, M., Wakimoto, T. (2001). Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in soils and sediments from the cities of Kraków, Chorzów and Katowice in southern Poland. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 40, 173-178.
- Falconer, R. L., Bidleman, T. F. (1994) Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of polychlorinated biphenyl congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitution. *Atmospheric Environment* 28, 547-554
- FAOSTAT. (2013). Datos disponibles en <http://faostat.fao.org/>.
- Federación Argentina de Citrus, Informe 2010 <http://www.federcitrus.org/>
- Fernandez, P., Grimalt, J.O. (2003). On the global distribution of persistent organic pollutants. *Chimia* 57, 514-521.
- Fernandez, L. A., MacFarlane, J. K., Tcaciuc, A. P., Gschwend, P. M. (2009). Measurement of Freely Dissolved PAH Concentrations in Sediment Beds Using Passive Sampling with Low-Density Polyethylene Strips. *Environmental Science & Technology* 43, 1430-1436
- Gioia, R., Jones, K., Harner, T. (2007). The use of different designs of passive samplers for air monitoring of persistent organic pollutants. En *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol 28, Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring 2. R. Greenwood, G. Mills and B. Vrana (Editors). Elsevier
- Gobas, F., Morrison, H.A. (2000). Bioconcentration and biomagnification in the aquatic environment. Handbook of property estimation methods for chemicals, environmental and health sciences. Boethling, RS and Mackay, D., CRC Press, Boca Raton, USA

- Goerke, H., Weber, K., Bornemann, H., Ramdhor, S., Plötz, J. (2004). Increasing levels and biomagnification of persistent organic pollutants (POPs) in Antarctic biota. *Marine Pollution Bulletin* 48, 295-302.
- Gonzalez, M., Miglioranza, K. S. B., Aizpún, J. E., Moreno, Isla, F.I., Peña, A. (2010) Assessing pesticides leaching and desorption in soils with different agricultural activities from Argentina (Pampa and Patagonia). *Chemosphere* 81, 351-358
- Górecki, T., Namiesnik, J. (2002) Passive Sampling. *Trends in Analytical Chemistry* 21, 276-291
- Gouin, T., Mackay, D., Jones, K.C., Harner, T., Meijer, S.N. (2004). Evidence for the "grasshopper" effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants. *Environmental Pollution* 128, 139-148.
- Gouin, T., Harner, T., Blanchard, P., Mackay, D. (2005). Passive and active samplers as complementary methods for investigating persistent organic pollutants in the Great Lakes basin. *Environmental Science & Technology* 39, 9115-9122
- Gouin, T., Wania, F., Ruepert, C., Castillo, L. E. (2008) Field Testing Passive Air Samplers for Current Use Pesticides in a Tropical Environment. *Environmental Science Technology* 42, 6625-6630
- Halse, A. K., Schlabach, M., Eckhardt, M., Sweetman, A., Jones, K. C., Breivik, K. (2011) Spatial variability of POPs in European background air. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 1549–1564, 2011
- Harju, M., Haglund, P., and Naikwadi, K., P. (1998) Gas-chromatographic properties of the 209 PCB congeners on non-polar, chiral and liquid-crystal columns, *Organohalogen compounds* 35, 111–114
- Harner, T., Bidleman, T.F., (1996). Measurements of octanol-air partition coefficients for polychlorinated biphenyls. *Journal of Chemical & Engineering Data* 41, 895-899.
- Harner, T., Bidleman, T.F. (1998a). Octanol–air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environmental Science & Technology* 32, 1494–1502.
- Harner, T., Bidleman, T.F., (1998b). Measurement of octanol-air partition coefficients for polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated naphthalenes. *Journal of Chemical & Engineering Data* 43, 40-46.

- Harner, T., Green, N. J. L., Jones, K. (2000) Measurements of Octanol-Air Partition Coefficients for PCDD/Fs: A Tool in Assessing Air-Soil. *Environmental Science & Technology* 34, 3109-3114
- Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B. (2004) Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Environmental Science & Technology* 38, 4474-4483.
- Hawthorne, S.B., Miller, D.J., Kreitinger, J.P.(2006) Measurement of total polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in sediments and toxic units used for estimating risk to benthic invertebrates at manufactured gas plant sites. *Environmental Toxicology & Chemistry*. 25, 287–296
- Hayward, S. J., Gouin, T., Wania, F. (2010) Comparison of Four Active and Passive Sampling Techniques for Pesticides in Air. *Environmental Science & Technology* 44, 3410–3416
- Hazrati, S., Harrad, S. (2007). Calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for quantitative measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): factors influencing sampling rates. *Chemosphere* 67, 448-455
- He, J., Balasubramanian, R. (2010). A comparative evaluation of passive and active samplers for measurements of gaseous semi-volatile organic compounds in the tropical atmosphere. *Atmospheric Environment* 44, 884- 891
- Hogarh, J. N., Seike, N., Kobara, Y., Habib, A., Namd, J. J., Lee, J. S., Li, Q., Liu, X., Li, J., Zhang, G., Masunaga, S. (2012). Passive air monitoring of PCBs and PCNs across East Asia: A comprehensive congener evaluation for source characterization. *Chemosphere* 86, 718–726
- Holoubek, I., Klánová, J., Kočan, A., Čupr, P., Dudarev, A., Borůvková, J., Chromá, K. (2008) Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants Under the Stockholm Convention Article 16 on Effectiveness Evaluation. First Regional Monitoring Report Central and Eastern European and Central Asian Region. *RECETOX MU Brno. RECETOX-TOCOEN REPORTS No. 339*. 232 p
- Hung, H., MacLeod, M., Guardans, R., Scheringer, M., Barra, R., Harner, T., Zhang, G. (2013) Toward the next generation of air quality monitoring: Persistent organic pollutants. *Atmospheric Environment*, 80, 591-598

- IARC (2001) IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Some thyrotropic agents. Vol 79. Lyon, Francia 773 p
- IHPA (2006) The Legacy of Lindane HCH Isomer Production. A global Overview of residue Management, Formulation and Disposal. International HCH & Pesticides Association www.iHPA.info
- INTA (1996). Manual para productores de naranja y mandarina de la Región del Río Uruguay. Diversificación productiva. Manual Serie A N°2. Estación Experimental Agropecuaria Concordia.
- INTA (2007) Caracterización de zonas y subzonas. RIAP. Entre Ríos. Centro Regional Entre Ríos
- ISAT, Instituto de Salud Ambiente y Trabajo de México (2001) Informe regional para México y Centroamérica: “Diagnóstico Situacional del uso de DDT y el control de la Malaria” 58 p
- Iwata, H.; Tanabe, S.; Sakai, N.; Nishimura, A.; Tatsukawa, R. (1994) Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes. *Environmental Pollution* 85, 15–33.
- Iwata, H., Tanabe, S., Ueda, K., Tatsukawa, R. (1995) Persistent organochlorine residues in air, water, sediments, and soils from the Lake Baikal Region, Russia. *Environmental Science & Technology* 29, 792-801
- Jaward, F. M., Barber, J. L., Boij, K., Jones, K. C. (2004a). Spatial distribution of atmospheric PAHs and PCNs along a north-south Atlantic transect. *Environmental Pollution*. 132, 173-181
- Jaward, F. M., Farrar, N. J., Harner, T., Sweetman, A., Jones K. C. (2004b) Passive Air Sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine Pesticides Across Europe. *Environmental Science & Technology* 38, 34-41
- Jaward, F. M., Zhang, G., Nam, J. J., Sweetman, A. J., Obbard, J. P., Kobara, Y., Jones, K. C. (2005) Passive Air Sampling of Polychlorinated Biphenyls, Organochlorine Compounds, and Polybrominated Diphenyl Ethers Across Asia. *Environmental Science & Technology* 39, 8638-8645

- Jergentz, S., Mugni, H., Bonetto, C., Schulz, R. (2005) Assessment of insecticide contamination in runoff and stream water of small agricultural streams in the main soybean area of Argentina. *Chemosphere* 61, 817-826
- Jones, K., de Voogt, P. (1999) Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution* 100, 209-221
- Kennedy, K., Macova, M., Bartkow, M. E., Hawker, D. W., Zhao, B., Denison, M. S., Mueller, J. F. (2010) Effect based monitoring of seasonal ambient air exposures in Australia sampled by PUF passive air samplers. *Atmospheric Pollution Research* 1, 50-58
- Klánová, J., Kohoutek, J., Hamplová, L., Urbanová, P., Holoubek, I. (2006) Passive air sampler as a tool for long-term air pollution monitoring: Part 1. Performance assessment for seasonal and spatial variations. *Environmental Pollution* 144, 393-405
- Klánová, J., Matykiewiczová, N., Máčká, Z., Prošek, P., Lásková, K., Klán P. (2008 a) Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica. *Environmental Pollution*. 152, 416-423
- Klánová, J., Eupr, P., Kohoutek, J., Harner, T., (2008 b). Assessing the influence of meteorological parameters on the performance of polyurethane foam-based passive air samplers. *Environmental Science & Technology* 42, 550-555.
- Kot, A., Zabiegała, B., Namiesnik, J. (2000) Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. *Trends in Analytical Chemistry* 19 446-459
- Koutoufjian, A. (2007) La Cuenca del Plata. Aproximación geopolítica a su realidad (Parte I). Temas del Cono Sur. Dossier de Integración 41, 3-13
- Kutz, F. W., Wood, P. H., Bottimore, D. P. 1991. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human adipose tissue. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 120, 1-82.
- Larson, R. A., Weber, E. J. (1994) Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry. CRC-Press; 1ra edición (Marzo 19, 1994) .448 p
- Lauby-Secretan, B., Loomis, D., Groose, Y., Ghissassi, F. E., Bouvard, Y., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Baan, R., Mattock, H., Straif, K. (2013) Carcinogenicity of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. *The Lancet Oncology* 14, 287–288

- Lee, S., Ra, J., Choi, J. Yim, B., Jung, M., Kim, S. (2013) Human health risks associated with dietary exposure to persistent organic pollutants (POPs) in river water in Korea. *Science of the Total Environment* accesible en internet el 9 de septiembre de 2013
- Li, Y. F., Cai, D.J., Singh, A. (1999) Historical DDT use trend in China and usage data gridding with 1/4° by 1/6° longitude/latitude resolution. *Advances in Environmental Research*, 2, 497-506.
- Li, Y. F., Scholtz, M. T., Van Heys, B. J. (2003), Global gridded emission inventory of β -hexachlorocyclohexane. *Environmental Science & Technology* 37, 3493-3498.
- Li, Y. F., Macdonald, R. W. (2005). Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. *Science of the Total Environment* 342, 87-106.
- Li, Y., Harner, T., Liu, L., Zhang, Z., Ren, N., Jia, H., Ma, J., Sverko, E. (2010) Polychlorinated Biphenyls in Global Air and Surface Soil: Distributions, Air-Soil Exchange, and Fractionation Effect. *Environmental Science & Technology* 44, 2784–2790
- Li, X., Li, Y., Zhang, Q., Wang, P., Yang, H., Jiang, G., We, F. (2011) Evaluation of atmospheric sources of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs around a Steel industrial complex in northeast China using passive air samplers. *Chemosphere*, 81, 957-963
- Li, Y., Geng, D., Liu, F., Wang, T., Wang, P., Zhang, Q., Jiang, G. (2012) Study of PCBs and PBDEs in King George Island, Antarctica, using PUF passive air sampling. *Atmospheric Environment*, 51, 140-145
- Liu, S., Tao, S., Liu, W., Dou, H., Liu, Y., Zhao, J., Little, M. G., Tian, Z., Wang, J., Wang, L., Gao, Y. (2008) Seasonal and spatial occurrence and distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rural and urban areas of the North Chinese Plain. *Environmental Pollution* 156, 651-656
- Liu, X., Zhang, G., Li, J., Yu, L., Xu, Y., Li, X., Kobara, Y., Jones, K. (2009) Seasonal Patterns and Current Sources of DDTs, Chlordanes, Hexachlorobenzene, and Endosulfan in the Atmosphere of 37 Chinese Cities. *Environmental Science & Technology* 43, 1316-1321
- Lohmann, R., Breivik, K., Dachs, J., Muir, D. (2007) Review: Global fate of POPs: Current and future research directions. *Environmental Pollution* 150,150-165

- Mackay, D. (1991). *Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach*. Lewis Publishers, Chelsea
- Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C. (1997). *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*. Ediciones Lewis Publishers/CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida 3343
- Mackay, D., Fraser, A. (2000). Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models. *Environmental Pollution*, 110, 375-391.
- Mackay, D. (2001). *Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach*. Lewis Publishers, Chelsea. 2nd Edition, 261 p
- Mari, M., Schuhmacher, M., Feliubadalo, J., Domingo, J. L. (2008) Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers. *Chemosphere* 70, 1637-1643
- Marr, L. C., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A. (1999) Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions. *Environmental Science & Technology* 33, 3091–3099
- Masih, J., Singhvi, R., Taneja, A., Kumar, K., Masih, H. (2012) Gaseous/particulate bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), seasonal variation in North central part of rural India. *Sustainable Cities and Society* 3, 30– 36
- Meire, R. O., Lee, S. C., Yao, Y., Targino, A. C., Torres, J. P. M., Harner, T. (2012) Seasonal and altitudinal variations of legacy and current-use pesticides in the Brazilian tropical and subtropical mountains. *Atmospheric Environment* 59, 108-116
- Melymuk, L., Robson, M., Helm, P. A., Diamond, M. L. (2011) Evaluation of passive air sampler calibrations: Selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air. *Atmospheric Environment* 45, 1867-1875
- Melymuk, L., Robson, M., Helm, P. A., Diamond, M. L. (2012) PCBs, PBDEs, and PAHs in Toronto air: Spatial and seasonal trends and implications for contaminant transport. *Science of the Total Environment* 429, 272–280
- Miglioranza, K. S. B., Gonzalez, M., Ondarza, P. M., Shimabukuro, V. M., Isla, F. I., Fillmann, G., Aizpún, J. E., Moreno, V. J. (2013) Assessment of Argentinean

Patagonia pollution: PBDEs, OCPs and PCBs in different matrices from the Río Negro basin. *Science of the Total Environment* 452–453, 275–285

Moeckel, C., Harner, T., Nizzetto, L., Strandberg, B., Lindroth, A., Jones, K. C. (2009) Use of Depuration Compounds in Passive Air Samplers: Results from Active Sampling-Supported Field Deployment, Potential Uses, and Recommendations. *Environmental Science & Technology* 43, 3227-3232

Moreau-Guigon, E., Motelay-Massie, A., Harner, T., Pozo, K., Diamond, M., Chevreuil, M., Blanchoud, H. (2007). Vertical and Temporal Distribution of Persistent Organic Pollutants in Toronto. 1. Organochlorine Pesticides. *Environmental Science & Technology* 41, 2172-2177

Moser, G. A., McLachlan, M. S. (2001). The influence of dietary concentration on the absorption and excretion of persistent lipophilic organics pollutants in the human intestinal tract. *Chemosphere* 45, 201-211

Motelay-Massei, A., Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenbreg, B. (2005) Using passive air samplers to assess urban-rural trends for Persistent Organic Pollutants and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 2. Seasonal Trends for PAHs, PCBs, and Organochlorine Pesticides. *Environmental Science & Technology* 39, 5763-5773

Muir, D. C. G., Norstrom, R. J., Simon, M. (1988) Organochlorine Contaminants in Arctic Marine Food Chains: Accumulation of Specific Polychlorinated Biphenyls and Chlordane-Related Compounds. *Environmental Science & Technology* 22, 1071-1079

Muñoz-Arnanz, J., Jimenez, B. (2011) New DDT inputs after 30 years of prohibition in Spain. A case study in agricultural soils from south-western Spain. *Environmental Pollution* 159, 3640-3646.

Odabasi, M., Cetin E., Sofuoglu, A. (2006) Determination of octanol–air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: Application to gas–particle partitioning in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 40, 6615–6625

Odabasi, M., Cetin B. (2012) Determination of octanol-air partition coefficients of organochlorine pesticides (OCPs) as a function of temperature: Application to air-soil exchange. *Journal of Environmental Management* 113, 432-439

- Oliver, B. G., Niimi, A. J. (1988) Trophodynamic Analysis of Polychlorinated Biphenyl Congeners and Other Chlorinated Hydrocarbons in the Lake Ontario Ecosystem. *Environmental Science & Technology* 22, 388-397
- Oyekunle, J. A., Ogunfowokan, A. O., Torto, N., Akanni M.S. (2011) Determination of organochlorine pesticides in the agricultural soil of Oke-Osun farm settlement, Osogbo, Nigeria. *Environmental Monitoring and Assessment* 177, 51-61.
- PAN, Pesticide Action Network International (2008) Information for the consideration of Endosulfan. Provision of information to the Stockholm Convention Secretariat for use by the POPs Review Committee (POPRC)
- Persoon, C., Hornbuckle, K., C. (2009) Calculation of Passive Sampling Rates from Both Native PCBs and Depuration Compounds in Indoor and Outdoor Environments. *Chemosphere*, 74, 917-923
- Pozo, K., Harner, T., Shoeib, M., Urrutia, R., Barra, R., Parra, O., Focardi, S. (2004) Passive-Sampler Derived Air Concentrations of Persistent Organic Pollutants on a North-South Transect in Chile. *Environmental Science & Technology* 38, 6529-6537
- Pozo, K., Harner, T., Lee, S. Ch., Wania, F., Muir, D. C. G., Jones, K. C. (2009). Seasonally resolved concentrations of POPs in the global atmosphere from the first year of the GAPS study. *Environmental Science & Technology* 43, 796–803
- Pozo, K., Harner, T., Lee, S. C., Sinha, R. K., Sengupta, B., Loewen, M., Geethalakshmi, V., Kannan, K., Volpi, V. (2011) Assessing seasonal and spatial trends of persistent organic pollutants (POPs) in Indian agricultural regions using PUF disk passive air samplers. *Environmental Pollution* 159, 646-653
- Pozo, K., Harner, T., Rudolph, A., Oyola, G., Estellano, V. H., Ahumada-Rudolph, R., Garrido, M., Pozo, K., Mabilia, R., Focardi, S. (2012). Survey of persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of rural, urban and industrial areas of Concepción, Chile, using passive air samplers. *Atmospheric Pollution Research* 3, 426-434
- Qiu, X.H., Zhu, T., Yao, B., Hu, J.X., Hu, S.W. (2005). Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China. *Environmental Science & Technology* 39, 4385–4390
- Radojevic, M., Bashkin, V. N. (2006) Practical Environmental Analysis. RSC Publishing. 457p

- Ravindra, K., Sokhi, R., Vaan Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42, 2895-2921
- Roccatagliata, J. A. (1992) La Argentina: Geografía general y marcos regionales. Editorial Planeta. Buenos Aires, Argentina
- Rodriguez, J. H., Pignata, M. L., Frangmeier, A., Klumpp, A. (2010) Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in the bioindicator plants *Tillandsia capillaris* and *Lolium multiflorum* exposed at PM10. *Chemosphere* 80, 208-215
- Safe, S. (1990). Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related compounds: environmental and mechanistic consideration which support the development of toxic equivalence factors (TEFs). *Critical reviews in Toxicology* 21, 51-88
- Safe S. (1994). Polychlorinated biphenyls (PCBs): Environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment. *Critical reviews in Toxicology* 24, 87-149.
- Santiago, E. C., Cayetano, M. G. (2007) Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in the Philippines derived from passive sampler with polyurethane foam disk. *Atmospheric Environment* 41, 4138–4147
- Schmidt, W. F., Bilboulia, S., Rice, C. P., Fettinger, J. C., McConnell, L. L., Hapeman, C. J. (2001) Thermodynamic, Spectroscopic, and Computational Evidence for the Irreversible Conversion of β - to α -Endosulfan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 5372–6.
- Seoáñez Calvo, M. (1996) La contaminación del medio natural continental: aire, aguas, suelos, vegetación y fauna. Tecnologías de identificación, lucha y corrección. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid
- Shoeib, M., Harner, T., (2002 a) Using measured octanol-air partition coefficients to explain environmental partitioning of organochlorine pesticides. *Environmental Toxicology & Chemistry* 21, 984-990
- Shoeib, M., Harner, T. (2002 b) Characterization and Comparison of Three Passive Air Samplers for Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology* 36, 4142-4151

- Speranza, E., D. (2008). Cambios bioquímicos en el sábalo (*Prochilodus linearis*) relacionados a la ingesta de detritus urbano-industriales en el Río de La Plata y Río Paraná. Tesis de doctorado. FCNyM-UNLP
- Tao, S., Li, B. G., He, X. C., Liu, W. X., Shi, Z (2007) Spatial and temporal variations and possible sources of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and its metabolites in rivers in Tianjin, China. *Chemosphere* 68, 10-16
- Tao, Y., Zhang, S., Wang, Z., Christie, P. (2008) Predicting Bioavailability of PAHs in Soils to Wheat Roots with Triolein-Embedded Cellulose Acetate Membranes and Comparison with Chemical Extraction. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*.56, 10817–10823
- Tobiszewski, M., Namiesnik, J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emissions sources. *Environmental Pollution* 162, 110-119
- Tuduri, L., Harner, T., Hung, H. (2006). Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates. *Environmental Pollution* 144, 377-383
- Tuduri, L., Millet, M., Briand, O., Montury, M. (2012). Passive air sampling of semi-volatile organic compounds. *Trends in Analytical Chemistry*, 31, 38-45
- UNECE (1998) Protocol to the 1979 convention on long-range transboundary air pollution on persistent organic pollutants, United Nations.
- UNECE (2010a). Hemispheric Transport of Air Pollution. Part C: Persistent Organic Pollutants. Air Pollution Studies No. 19. 257pp
- UNECE (2010b). Risk Management Evaluation Endosulfan. May 2010 Germany
- UNEP (1999) Guidelines for the identification of PCBs and materials containing PCBs. UNEP/IOMC August 1999, Geneva, Switzerland
- UNEP (2002) UNEP, Indian Ocean Report, Regional Report, Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances 2002. <www.chem.unep.ch/pts/> .
- UNEP (2006) Informe del Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos Persistentes sobre la labor realizada en su segunda reunión. Perfil de riesgos del lindano. Noviembre de 2006, Ginebra, Suiza
- UNEP (2007) Guía para el Plan de Vigilancia Mundial de Contaminantes Orgánicos Persistentes. Febrero de 2007, Ginebra, Suiza

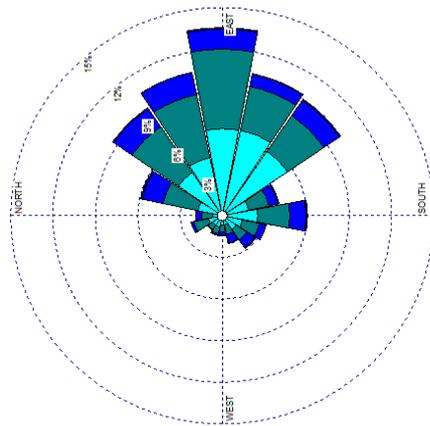
- UNEP (2009) Global monitoring report under the global monitoring plan for effectiveness evaluation UNEP/POPS/COP.4/33 Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants Fourth Meeting, Geneva, 4–8 May 2009, p. 20
- UNEP (2012) Report of the Expert Group on the Assessment of the Production and Use of DDT and its Alternatives for Disease Vector Control. UNEP/POPS/DDT-EG.4/2 Ginebra, Suiza
- UNEP (2013) Guidance on the Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants UNEP/POPS/COP.6/INF/31. Naciones Unidas, Ginebra <http://chm.pops.int/default.aspx>
- UNEP/WHO (2004) UNEP/WHO, India: A Status paper on pesticide policy and integrated pest management, In: Saxena, N.B.L., Shah, A. (Eds.). Sub-Regional Workshop on the Reduction/Elimination and Management of Pesticides in the Context of the Stockholm Convention and Related Activities of WHO, 6–12 May 2004, Bangkok, Thailand <<http://www.chem.unep.ch/pops/pdf/prbangkok2004.pdf>>
- Vallack, H.W., Bakker, D.J, Brandt, I., Broström-Lundén, E., Brouwer, A., Bull, K.R., Gough, C., Guardans, R., Holoubek, I., Jansson, B., Koch, R., Kuylenstierna, J., Lecloux, A., Mackay, D., McCutcheon, P., Mocarrelli, P., Taalman, R. D. F. (1998) Controlling persistent organic pollutants—what next?. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 6, 143–175
- van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E. (2006). The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences* 93, 223-241.
- van Pul, W., de Leeuw, F., van Jaarsveld, J., van der Gaag, M., Sliggers, C. (1997) The potential for Long-Range Transboundary Atmospheric Transport. *Chemosphere* 37,113-141.
- Vasconcellos, P. C., Souza, D. Z., Ávila, S. G., Araújo, M. P., Naoto, E., Nascimento, K. H., Cavalcante, F. S., Dos Santos, M., Smichowski, P., Behrentze, E. (2011) Comparative study of the atmospheric chemical composition of three South American cities. *Atmospheric Environment* 45, 5770–5777

- Villaamil Lepori, E., Ridolfi, A., Álvarez, G., Rodríguez Girault, M. E. (2006) Residuos de plaguicidas organoclorados en leches infantiles y productos lácteos y su evaluación de riesgo. *Acta Toxicológica Argentina* 14, 55-59
- Walker, K. R., Ricciardone, M. D., Jensen, J. (2003) Developing an international consensus on DDT: a balance of environmental protection and disease control. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 206, 423-435
- Wang, Z., Chen, J., Qiao, X., Yang, P., Tian, F., Huang, L. (2007). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban to rural soils: A case study in Dalian, China. *Chemosphere* 68, 965-971
- Wania, F.; Mackay, D. (1993) Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio* 22, 10–18.
- Wania, F., Mackay, D. (1995). A global distribution model for persistent organic chemicals. *Science of the Total Environment* 160/161, 211-232.
- Wania F, Haugen J E, Lei Y D, Mackay D. (1998). Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds. *Environmental Science & Technology* 32, 1013–1021.
- Wania, F., Shen, L., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D. C. G. (2003) Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environmental Science & Technology* 37, 1352–1359
- Wannaz, E. D., Abril, G. A., Rodríguez, J. H., Pignata, M. L. (2013) Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial and urban areas using passive air samplers and leaves of *Tillandsia capillaris*. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1, 1028-1035
- Weber, J., Halsall, C. J., Muir, M., Teixeira, C., Small, J., Solomon, K., Hermanson, K., Hung, H., Bidleman, T. (2010) Endosulfan, a global pesticide: A review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. *Science of the Total Environment* 408, 2966–2984
- Westerholm R, Stenberg U, Alsberg T. (1988) Some aspects of the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (pah) between particles and gas phase from diluted gasoline exhausts generated with the use of a dilution tunnel, and its validity for measurement in ambient air. *Atmospheric Environment* 22, 1005– 10.

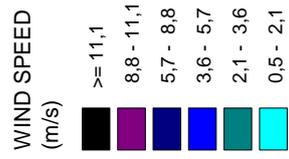
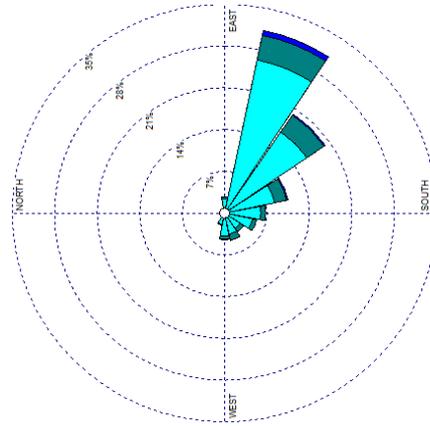
- WHO (2000) Air Quality Guidelines for Europe. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.
- Wong, F. Alegria, H. A., Bidleman, T. F., Alvarado, F., Angeles, F., Vilagarza, A., Bandala, E. R., De la Cerda Hinojosa, I., Galindo Estrada, I., Galindo Reyes, G., Gold-Bouchot, G., Macías Zamora, J. V., Murguía Gonzalez, J., Ramirez Espinosa, E. (2009) Passive Air Sampling of Organochlorine Pesticides in Mexico. *Environmental Science & Technology* 43, 704–710
- Yao, T., He, Ch., Zhang, P., Gao, H., Zhou, Ch. (2013) 2013 International Symposium on Environmental Science and Technology (2013 ISEST) Distribution and sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in surface waters of Jinzhou Bay in China. *Procedia Environmental Sciences* 18, 317 – 322
- Yusà, V., Coscollà, C., Mellouki, W., Pastor, A., de la Guardia, M.(2009) Review: Sampling and analysis of pesticides in ambient air. *Journal of Chromatography A* 1216, 2972-2983

Anexo. Rosas de los vientos por estación meteorológica

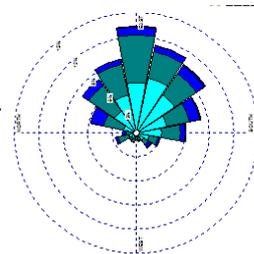
LA PAZ



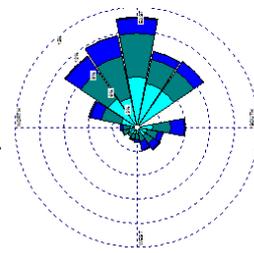
CONCORDIA



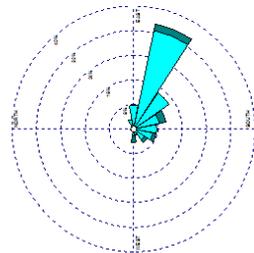
Dic-May12



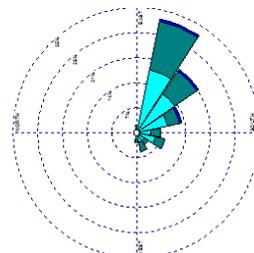
May-Nov12



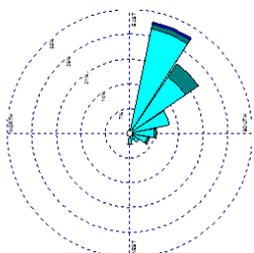
Jul-Oct10



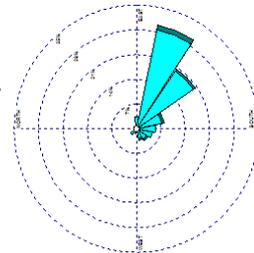
Jul.Dic11



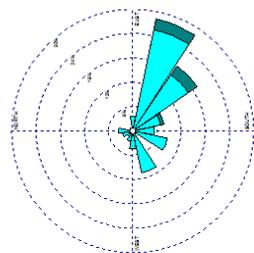
Oct10-Abr11



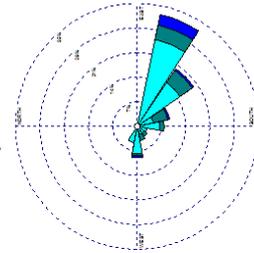
Dic11-May12



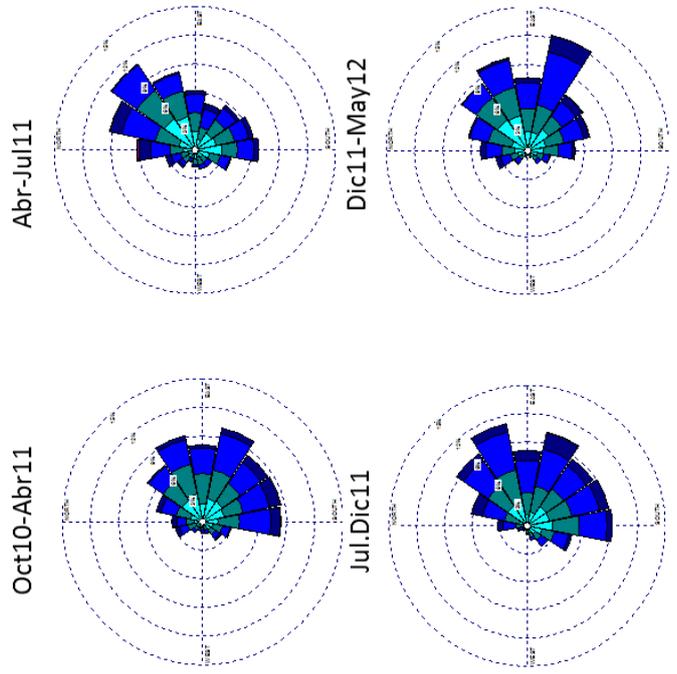
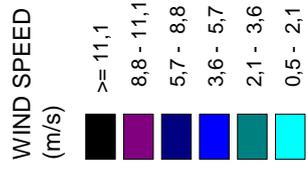
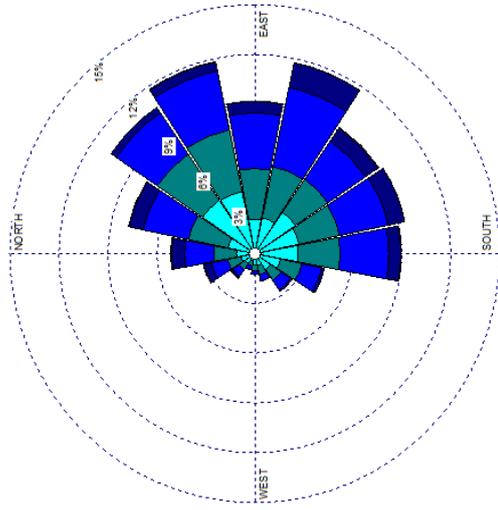
Abr-Jul11



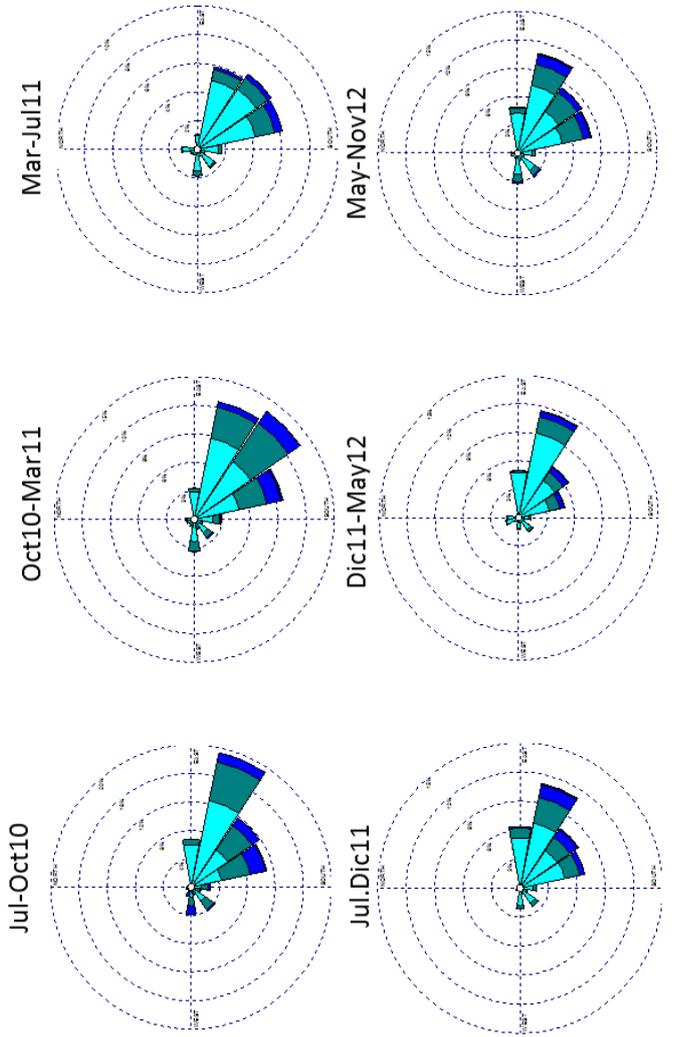
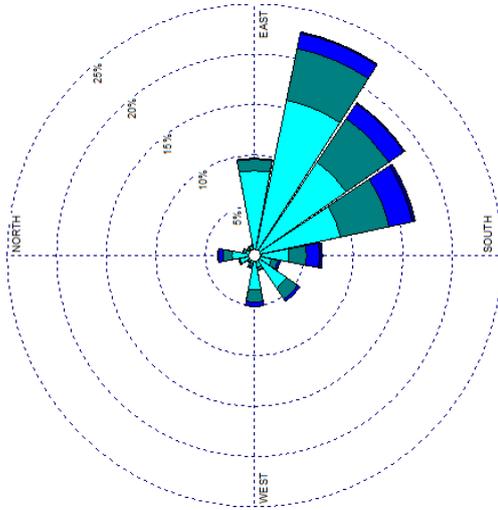
May-Nov12



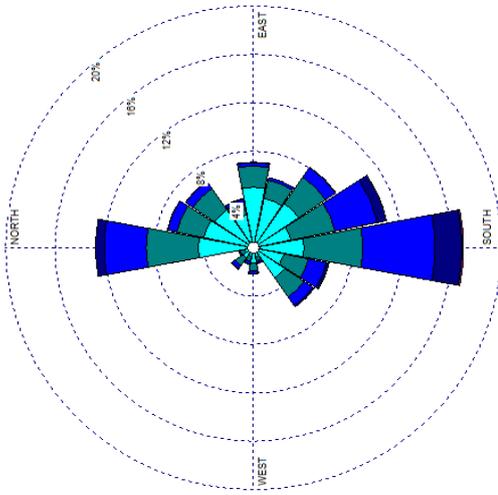
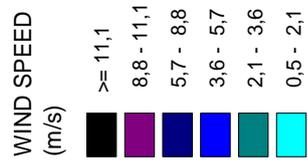
VILLAGUAY



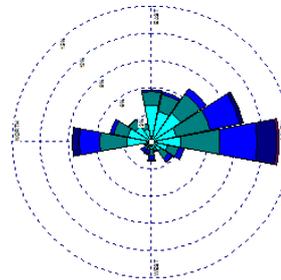
PARANÁ



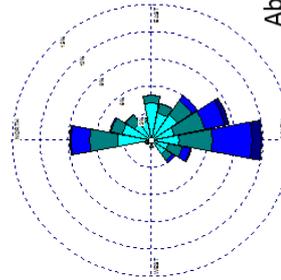
ÑANDUBAYSAL



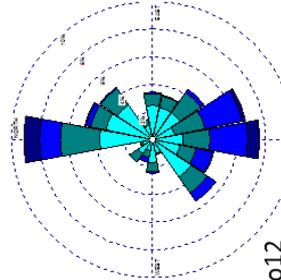
Oct10-Ene11



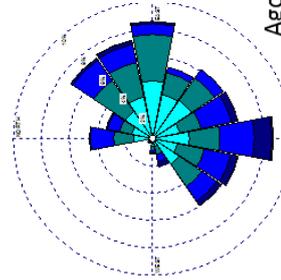
Ene-May11



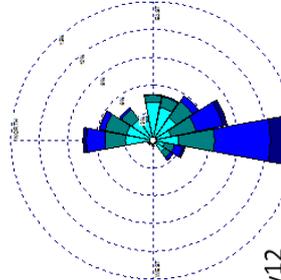
May-Ago11



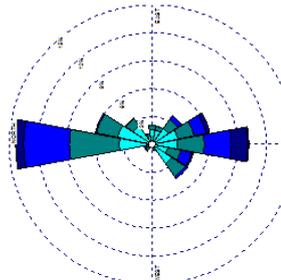
Ago-Nov11



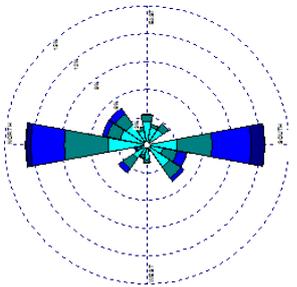
Nov11-Feb12



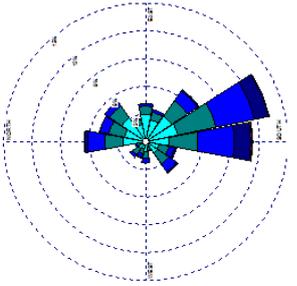
Feb-Abr12



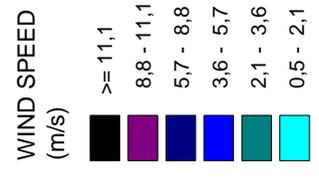
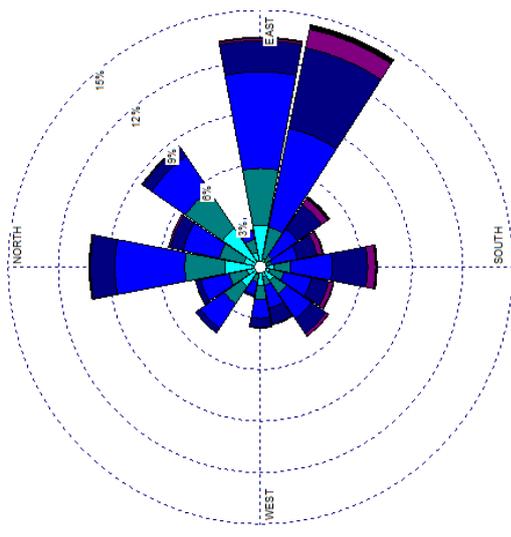
Abr-Ago12



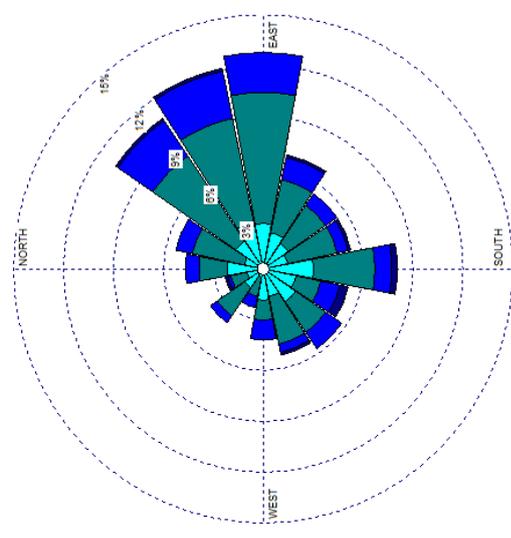
Ago-Nov12



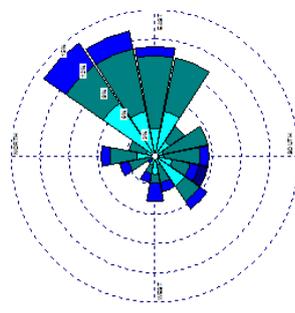
AEROPARQUE



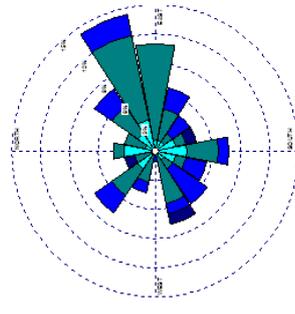
PERGAMINO



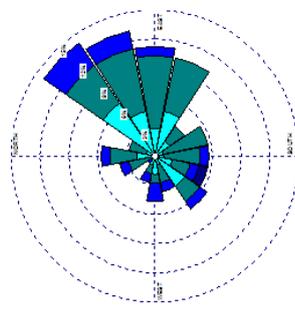
Oct10-Feb11



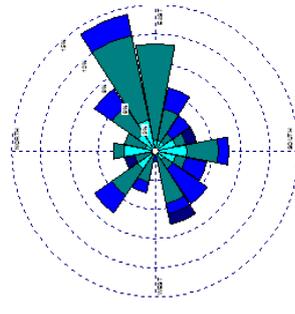
Jul-Oct10



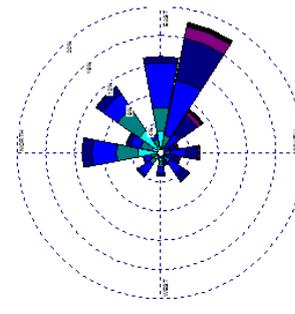
Oct10-Feb11



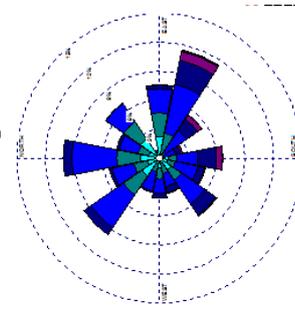
Jul-Oct10



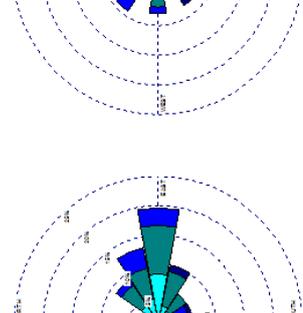
Ene-Abr11



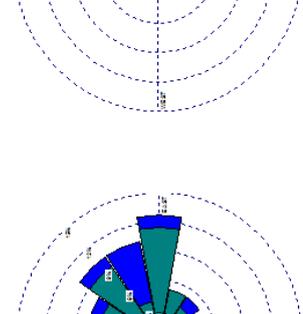
Abr-Ago11



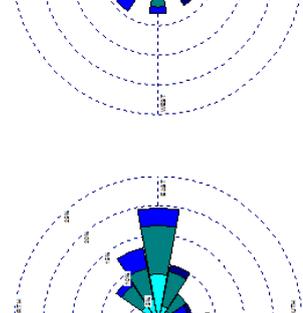
Oct10-Feb11



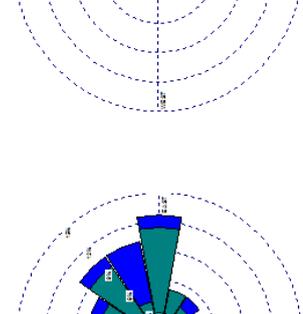
Jul-Oct10



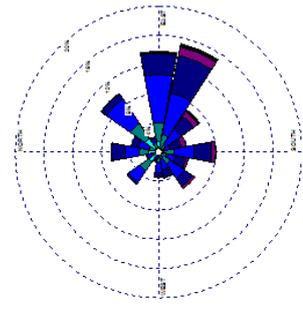
Oct10-Feb11



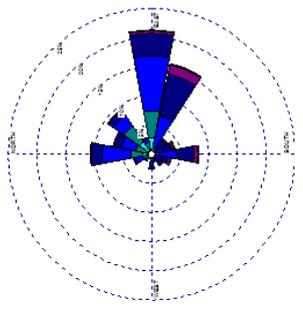
Jul-Oct10



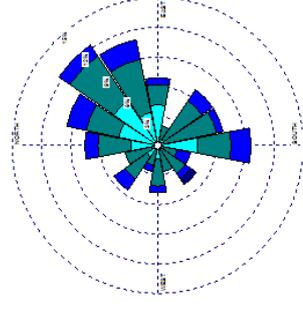
Ago-Oct11



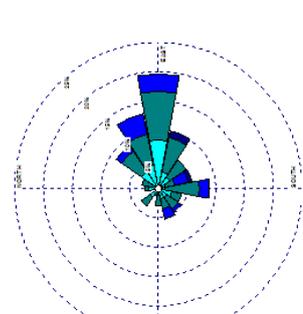
Oct11-Feb12



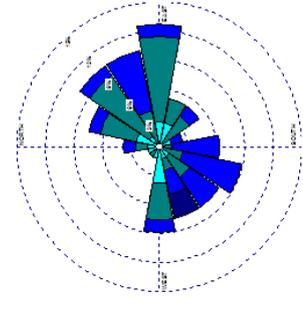
May-Sep12



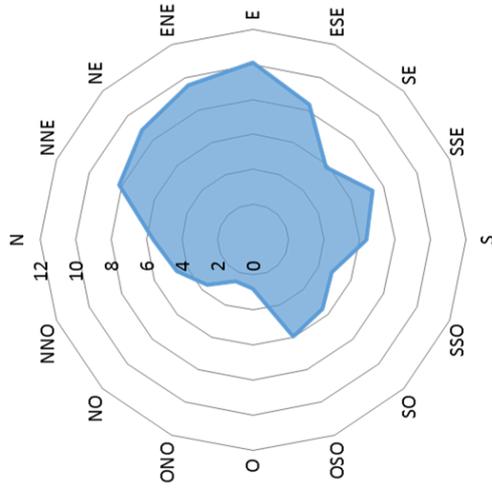
Oct11-May12



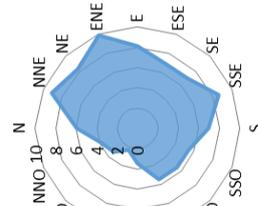
Jul-Oct11



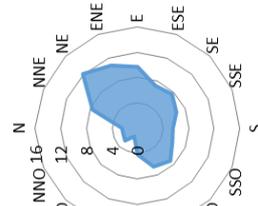
PUNTA LARA



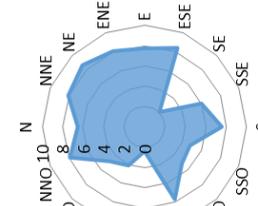
Nov11-Jun12



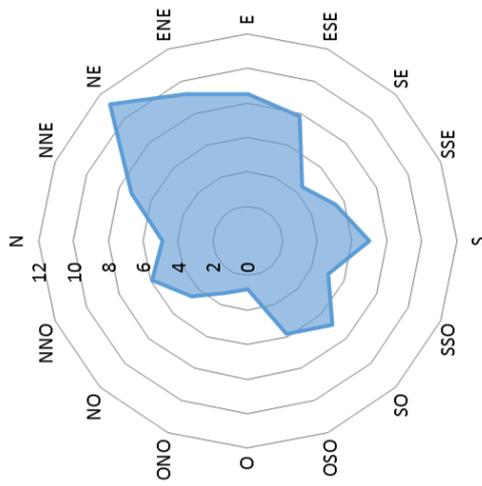
Ago-Nov11



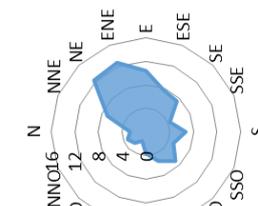
Feb-Ago11



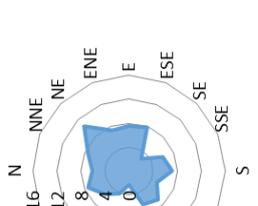
QUILMES



Ago-Nov11



Feb-Ago11



LA BALANDRA

