



Tesis de Maestría



Calibración de un dispositivo de muestreo pasivo para la determinación de contaminantes disueltos en agua

Tesista: Dr. Manuel Morrone

Director: Dr. Juan C. Colombo

Co-Directora: Dra. Natalia E. Cappelletti

La Plata, 2017.

AGRADECIMIENTOS

A mi Director, el Dr. Juan Carlos Colombo, por abrirme las puertas del LAQAB, por la supervisión de mis actividades, la minuciosa revisión del manuscrito y el apoyo brindado durante todo mi trabajo de investigación.

A mi Co-Directora, la Dra. Natalia Cappelletti, por su compromiso, orientación, revisión y apoyo constante durante el desarrollo de la tesis.

A todos los integrantes del LAQAB que me han ayudado en diversas actividades de mi trabajo, la Lic. Carolina Migoya por su apoyo y asesoramiento en las prácticas de laboratorio, Dr. Leandro Tatone por la supervisión en el procesamiento y análisis de metales, Dra. Malena Astoviza por su asistencia en la determinación de hidrocarburos aromáticos y demás integrantes del laboratorio que de una u otra manera pudieron colaborar en este trabajo: Dr. Eric Esperanza, Lic. Claudio Bilos y Lic. Carlos Skorupka.

Al Instituto de Física de Materiales de la Universidad Nacional del Centro (IFIMAT-UNCPBA) y especialmente al Dr. Alberto Somoza, por realizar el estudio de volumen libre promedio de nanohuecos en el polietileno de baja densidad.

A la Facultad de Ciencias Naturales y Museo de la Universidad Nacional de La Plata por mi formación de posgrado.

A mi familia y mis amigos por todo el apoyo brindado, especialmente en el último tramo de la investigación que me impuso un “aislamiento extremo”.

INDICE

RESUMEN.....	6
ABSTRACT	9
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. Variabilidad en el medio acuático.....	11
1.1.1. Técnicas para estudiar la variabilidad	11
1.2. Cinética y termodinámica del muestreo pasivo en aguas.....	17
1.2.1. Calculo de las tasas de muestreo	19
1.2.2. Calculo de la concentración promediada en el tiempo (TWA) de los DMPs	20
1.3. Factores ambientales que afectan el muestreo	22
1.4. Solubilidad real y solubilidad aparente	24
1.5. Distinción entre las fases verdaderamente disuelta, coloidal y particulada	25
1.6. Importancia de la fase verdaderamente disuelta.....	26
1.7. Área de estudio. Sur de la cuenca del Plata.....	26
1.8. Contaminantes Orgánicos (COs)	28
1.9. Metales Pesados	37
1.10. Hipótesis y Objetivos.....	39
CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	40
2.1. Diseño y construcción del dispositivo de muestreo pasivo (DMP).....	40
2.2. Medición de la porosidad de la de la membrana de LDPE	41
2.3. Optimización de los Blancos de los DMPs	41
2.4. Acondicionamiento de las membranas.....	42
2.5. Modelo de calibración de los DMP	44
2.6. Muestreo.....	47
2.7. Análisis químicos	49
2.8. Análisis de propiedades físico químicas de los analitos	56
2.9. Análisis de datos.....	56
CAPITULO 3: CALIBRACIÓN	57
3.1. Modelo de calibración	57
3.1.2. Medios de exposición.....	58
3.1.3. Modelo de absorción lineal: cinética de acumulación de los DMPs en las experiencias de calibración con DES y RLP	62
3.2. Tasas de muestreo en función de las propiedades físico-químicas.....	74
3.2.1. Relación de las tasas de muestreo con la hidrofobicidad.....	74
3.3. Comparación entre la calibración experimental y el modelo de difusión teórico ..	76
3.4. Modelo de desorción.....	79
3.5. Aplicación de las tasas de muestreo para estimar concentraciones integradas en el tiempo (TWA).....	81
CAPITULO 4. DESPLIEGUE PRELIMINAR DE LOS DISPOSITIVOS DE MUESTREO PASIVO	82
4.1. Parámetros físico-químicos de calidad de aguas medidos “ <i>in situ</i> ”	84
4.2. Demanda Química de Oxígeno y Carbono Orgánico Disuelto.....	84
4.3. Compuestos Hidrofóbicos: concentración aparente y verdaderamente disuelta en agua	85
4.3.1. PCBs	86
4.3.2. POCIs	88
4.3.3. HAPs	90
4.3.4. ALIs	91
4.4. Periodo de despliegue y exposición de los DMPs.....	92
4.5. Metales pesados.....	93

4.5.1. Cobre (Cu).....	93
4.5.2. Manganeso (Mn).....	94
CONCLUSIONES.....	96
BIBLIOGRAFIA.....	100

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Perfil de concentración de un analito con las diferentes barreras involucradas hasta llegar a la membrana aceptora del DMP.....	17
Figura 2. Perfil de acumulación de un muestreador pasivo.....	19
Figura 3. Área de estudio: Sur de la Cuenca del Plata.....	27
Figura 4. Estructura básica de un PCB (2,3',4',5-PCB o TetraCB 70).	30
Figura 5. Estructura molecular del DDT y sus productos de degradación (DDE y DDD).....	31
Figura 6. Estructura molecular de isómeros HCHs.....	32
Figura 7. Estructura química de cis- y trans-Clordano y Heptacloro.....	33
Figura 8. Isómeros de Endosulfán y su producto de degradación (endosulfán sulfato).	34
Figura 9. Estructura química del Clorpirifos.....	35
Figura 10. Estructura molecular de algunos HAPs.....	36
Figura 11. Estructura molecular de 2 ALis.....	37
Figura 12. Ensamble del muestreador pasivo y armado final del DMP.....	40
Figura 13. Modelo de calibración del DMP.....	46
Figura 14. Diagrama de flujo metodológico del modelo de calibración.....	47
Figura 15. Diseño del sistema de despliegue del DMP.....	49
Figura 16. Modelo de calibración de flujo continuo.....	57
Figura 17. Parámetros físico químicos medidos con sonda multi-paramétrica en el medio de exposición con agua destilada y del Río de la Plata.....	59
Figura 18. Curva de absorción de Bifenilos Policlorados en los DMPs expuestos en agua destilada y del Río de la Plata.....	64
Figura 19. Pendientes de acumulación de PCBs en agua destilada y del Río de la Plata en función de su hidrofobicidad.....	64
Figura 20. Curva de absorción de Clorpirifos, t-Clordano, DDE y g-HCH en los DMPs expuestos en agua destilada y del Río de la Plata.....	66
Figura 21. Pendientes de acumulación de POClS en agua destilada y del Río de la Plata en función de su hidrofobicidad.....	67
Figura 22. Curva de absorción de Fluoreno, Pireno y Fluoranteno en los DMPs expuestos en agua destilada y del Río de la Plata.....	68
Figura 23. Pendiente de acumulación de HAPs en agua destilada y del Río de la Plata en función de su hidrofobicidad.....	68
Figura 24. Curva de absorción de hidrocarburos con 16, 17 y 19 carbonos en los DMPs expuestos en agua destilada y del Río de la Plata.....	70
Figura 25. Curva de absorción de Cu y Mn en los DMPs expuestos en agua destilada y del Río de la Plata.....	71
Figura 26. Relación de masa final acumulada en agua destilada y del Río de la Plata en función de la hidrofobicidad de los compuestos individuales.....	73
Figura 27. Tasas de muestreo en agua destilada y del Río de la Plata en función de la hidrofobicidad de los compuestos.....	75
Figura 28. Coeficiente de difusión en agua en función del Peso Molecular de los compuestos.....	76

Figura 29. Relación entre tasas de muestreo en agua destilada y del Río de la Plata y estimadas según modelo difusión en agua	78
Figura 30. Modelos de tasas de muestreo en función de la hidrofobicidad de los compuestos incorporados en los ensayos de calibración.....	79
Figura 31. Curva de desorción de un PRC desde un DMP.....	80
Figura 32. Sitio de muestreo seleccionado para el despliegue preliminar de los DMPs (RLP1-RLP3).....	82
Figura 33. Acceso por aliviador Jimenez (A y B), 3er toma Ducilo (C) y retiro de DMP en RLP(D).....	82
Figura 34. Extracción de las membranas difusoras de LDPE y de AC cubiertas con biofouling y micro-partículas después de un despliegue.	86
Figura 35. Concentración aparente y verdaderamente disuelta de PCBs totales	87
Figura 36. Concentración aparente y verdaderamente disuelta de ENDOs, DDTs y Clorpirifos	89
Figura 37. Concentración aparente y verdaderamente disuelta de HAPs totales	91
Figura 38. Concentración aparente y verdaderamente disuelta de ALIs totales	92
Figura 39. Concentración en muestreos puntuales (C_{MP}) e integrada por los DMPs (C_{DMP}) de Cobre	94
Figura 40. Concentración en muestreos puntuales(C_{MP}) e integrada por los DMPs (C_{DMP}) de Manganeso	95

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de dispositivos de muestreo pasivo de contaminantes disueltos... 16	
Tabla 2. Analitos incorporados al modelo de calibración.	45
Tabla 3. Sitios de muestreo seleccionado para el despliegue preliminar del DMP.....	48
Tabla 4. Condiciones cromatográficas para la Identificación y cuantificación de COs.52	
Tabla 5. Condiciones instrumentales del espectrómetro de absorción atómica y programas del horno de grafito para el análisis de Manganeso y Cobre.....	54
Tabla 6. Recuperación y límites de detección de contaminantes orgánicos y metales en las diferentes matrices.	55
Tabla 7. Concentración de los analitos en medio de exposición DES.....	61
Tabla 8. Concentración de los analitos en medio de exposición RLP.	62
Tabla 9. Pendientes y masas finales acumuladas en los DMPs.	72
Tabla 10. Tasas de muestreo estimadas en las experiencia de calibración con DES RLP.....	74
Tabla 11. Resumen de tasas de muestreo calculadas en las experiencia de calibración y estimadas mediante el modelo de difusión y de desorción.....	81
Tabla 12. Concentraciones aparente y verdaderamente disuelta de PCBs totales ($\Sigma 17$ congéneres).....	87
Tabla 13. Concentraciones aparente y verdaderamente disuelta de Clorpirifos, DDTs, y Endos.....	88
Tabla 14. Concentración aparente y verdaderamente disuelta de HAPs totales.....	90
Tabla 15. Concentración aparente y verdaderamente disuelta de ALIs totales.....	92
Tabla 16. Concentración en muestreos puntuales (C_{MP}) e integrada en los DMPs (C_{DMP}) de Cobre.	93
Tabla 17. Concentración en muestreos puntuales(C_{MP}) e integrada en los DMPs (C_{DMP}) de Manganeso	95

RESUMEN

Los dispositivos de muestreo pasivo (DMP) han sido desarrollados como una técnica eficiente de monitoreo continuo de contaminantes disueltos en agua debido a su capacidad de integrar concentraciones en el tiempo, evitando o complementando el muestreo puntual, las estaciones de muestreo automáticas o el uso de organismos centinela. El objetivo de esta tesis fue optimizar y calibrar un Dispositivo de Muestreo Pasivo (DMP) en laboratorio. Asimismo se llevó a cabo un despliegue preliminar del muestreador en la zona costera de Berazategui en el Río de la Plata, evaluando el desempeño de los DMPs con respecto al muestreo puntual.

El dispositivo diseñado se basó en el modelo patentado como Chemcatcher® y consistió en un cuerpo cilíndrico hueco de polipropileno de 52 x 16 x 1 mm, el cual está equipado con membranas aceptoras (C_{18} para orgánicos hidrofóbicos y Chelating para metales) y de difusión (polietileno de baja densidad para orgánicos hidrofóbicos y acetato de celulosa para metales). Previo al armado y exposición, se procedió a la limpieza de membranas difusoras y acondicionamiento de las membranas aceptoras con metanol y agua bidestilada.

Los analitos estudiados tanto en la calibración como en el despliegue de los DMPs, incluyeron compuestos orgánicos (PCBs: Bifenilos Policlorados; POCIs: Pesticidas Organoclorados; HAPs: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y ALIs: Hidrocarburos Alifáticos) y metales (Cu: Cobre y Mn: Manganeso) en las membranas aceptoras y muestras puntuales de agua.

Los ensayos de calibración de los DMPs fueron realizados mediante un modelo experimental de flujo continuo ($0,5 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$) compuesto por recipientes acrílicos de 28 l conectados a un reservorio de 1000 l de agua y a una bomba peristáltica que dosificó ($1,6 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$) la solución madre de contaminantes, asegurando una concentración nominal de $100 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ para compuestos hidrofóbicos (PCBs, ALIs: C10-C32, HAPs: Fluoreno, Fluoranteno y Pireno y POCIs: Clordano, DDE, Clorpirifos y Lindano) y $100 \text{ ug}\cdot\text{l}^{-1}$ para metales (Cu y Mn). Para analizar la cinética de muestreo, los dispositivos se retiraron a los días 3, 7, 15 y 30 colectando simultáneamente una muestra de agua para el monitoreo de las concentraciones de compuestos hidrofóbicos y metales. Durante el desarrollo de los ensayos, los parámetros de calidad de agua fueron monitoreados diariamente para verificar la evolución de las condiciones en el medio de exposición. Los ensayos se realizaron con agua destilada (DES) y agua del Río de la Plata (RLP) con un contenido de materia orgánica disuelta y de material particulado conocido, para evaluar el efecto competidor de estas fases sobre las tasas de muestreo.

Al finalizar el tiempo exposición, las membranas fueron eluidas y las muestras de agua puntual fueron procesadas para el análisis de compuestos orgánicos y

metales. Los extractos orgánicos fueron concentrados, purificados por cromatografía en columna de sílice y analizados por cromatografía gaseosa con detectores de ionización de llama y captura electrónica. Por otro lado los metales se determinaron por espectrometría de absorción atómica (llama y horno de grafito).

Las tasas de muestreo obtenidas mediante la aplicación del modelo de absorción lineal presentaron una fuerte variabilidad entre los compuestos y entre los dos ensayos siendo 1-27 veces más elevadas en DES respecto de RLP (0,05-1,73 vs. 0,002-0,4 l.d⁻¹). La diferencia de tasas DES-RLP fue máxima para metales (9-27 veces), decreciendo para orgánicos desde ALLs, HAPs, POCIs hasta PCBs (5,4-18; 8,3; 3,7-7,1; 1-3,5 veces respectivamente). En ambos ensayos se observó una relación directa entre las velocidades de acumulación de los compuestos y su hidrofobicidad, hasta un log Kow~5, a partir del cual la relación observada fue inversa, indicando que en el rango de log Kow > 5 el proceso de ingreso hacia la membrana estuvo gobernado por la difusión a través de la capa límite de agua. De manera complementaria las tasas de muestreo también se determinaron *in situ* mediante compuestos de depuración (PRCs) y la aplicación de modelos de difusión molecular en agua. La relación entre las tasas experimentales en DES con las que predice el modelo de difusión, demostró que en ausencia de fases competitivas, las tasas de muestreo tienden a ser comparables, mientras que el modelo de difusión sobrestima las tasas en medios donde existen fases competidoras como en RLP.

Con el fin de evaluar el rendimiento de los DMPs en el campo, los muestreadores fueron desplegados en la zona costera de Berazategui en el RLP, fuertemente impactada por descargas de efluentes urbano-industriales y por la carga contaminante de los ríos Matanza-Riachuelo, arroyos Sarandí, Santo Domingo, aliviador Jiménez y del emisario cloacal de Berazategui.

En cuanto al reparto de los compuestos hidrofóbicos entre fase aparente (C_A) calculados según los muestreos puntuales y la fase verdaderamente disuelta (C_D) estimada según la integración de los DMPs, se observó un comportamiento diferenciado según los grupos de contaminantes, representando una relación C_A/C_D de 1 a 271, coincidente con lo observado en la literatura y reflejando la contribución de la fase coloidal y micro-particulada filtrable en el muestreo puntual. En contraste con los compuestos hidrofóbicos, el muestreo puntual (C_{MP}) y el pasivo de metales (C_{DMP}) fueron equivalentes debido a la menor restricción de la membrana difusora (poro: 0,45 µm), resultando en cocientes C_{MP}/C_{DMP} mucho menores (0,1-1,6).

En resumen, los DMPs presentaron diversas ventajas frente a las estrategias de muestreo puntual. Con respecto al muestreo puntual, los DMPs demostraron tener una alta capacidad de captación de sustancias, incluso a niveles ultratrazas, debido a su capacidad de integrar concentraciones, en contraste con los grandes volúmenes de muestra necesarios en las tomas puntuales; presentan además un bajo costo de

traslado, manutención, despliegue a campo (independiente de una fuente de energía), extracción (menor volumen de solvente) y análisis en laboratorio; y por último una de sus principales aplicaciones, relacionada con la estimación de una concentración integrada en el tiempo (TWA) de los contaminantes disueltos en el periodo de muestreo, a diferencia de las tomas puntuales que reflejan solo la situación de un instante en el río.

ABSTRACT

Passive Sampling Devices (PSDs) have been developed as an efficient technique for continuous monitoring of dissolved pollutants in water due to their ability to integrate concentrations over time, avoiding or supplementing spot sampling, automatic sampling stations or the use of sentinel organisms. The objective of this thesis was to optimize and calibrate a Passive Sampling Device (PSD) in the laboratory. Additionally, a preliminary deployment of the sampler was carried out in the Berazategui coastal zone in the Rio de la Plata, evaluating the performance of the DMPs with respect to the point sampling.

The device used was based on the patented model as Chemcatcher® and consisted of a hollow cylindrical body of polypropylene of 52 x 16 x 1 mm, which is equipped with acceptor membranes (C_{18} for hydrophobic organic and Chelating for metals) and diffusion (low density polyethylene for hydrophobic organic and cellulose acetate for metals). Before the assembly and exposure, the cleaning of diffusing membranes and the conditioning of the acceptor membranes with methanol and doubly distilled water, were carried out.

The analytes studied both in the calibration test and deployments of the PSDs included organic compounds (PCBs: Polychlorinated Biphenyls, OCPs: Organochlorine Pesticides, PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and ALIs: Aliphatic Hydrocarbons) and metals (Cu: Copper, Mn: Manganese and Ni: Nickel) in the acceptor membranes and spot samples of water determined by high resolution gas chromatography and atomic absorption spectrometry.

PSDs calibration was performed using an experimental continuous flow model (0.5 l h^{-1}) composed of 28 l acrylic containers connected to a 1000 l reservoir and a peristaltic pump that dosed (1.6 ml.h^{-1}) the pollutant stock solution, ensuring a nominal concentration of 100 ng.l^{-1} for hydrophobic compounds (PCBs, ALIs: C10-C32, PAHs: Fluorene, Fluoranthene and Pyrene and OCPs: Chlordane, DDE, Chlorpyrifos and Lindane) and 100 ug.l^{-1} for metals (Cu and Mn). In order to analyze the sampling kinetics, the devices were removed at 3, 7, 15 and 30 days simultaneously collecting water samples for pollutant analysis. Water quality parameters were monitored daily to verify the evolution of the conditions during the test. The calibration test were carried out with distilled water (DIS) and Río de la Plata wat (RLP) with known amounts of dissolved organic matter and particulate material to evaluate the competing effect of these phases on sampling rates. Sampling rates obtained by applying the linear absorption model showed a strong variability between the compounds and between the two experiments being 1-27 times higher in DIS compared to RLP (0.05-1, 73 vs. $0.002\text{-}0.4 \text{ l.d}^{-1}$). The DIS-RLP rate difference was maximum for metals (9-27 times), and decreased for organic from ALIs, PAHs, OCPs to PCBs (5.4-18, 8.3, 3.7-7.1, 1- 3.5

times respectively). In both tests a direct relationship between compound accumulation rates and their hydrophobicity was observed up to a $\log K_{ow} \sim 5$, from which the observed relationship was reversed, indicating that in the $\log K_{ow} > 5$ range, the transport process is governed by diffusion through the water boundary layer. In addition, sampling rates were also estimated *in situ* using Performance Reference Compounds (PRCs) and the application of molecular diffusion models in water. The relationship between the experimental rates in DIS predicted by the diffusion model showed that in the absence of competitive phases, sampling rates tend to be comparable, while the diffusion model overestimates the rates in media where there are competing phases such as in RLP.

In order to evaluate the performance of DMPs in the field, the samplers were deployed in the coastal zone of Berazategui in the RLP, heavily impacted by urban-industrial effluent discharges and by the contaminant load of the Matanza-Riachuelo rivers, Sarandí, Santo Domingo, Jimenez streams and the cloacal emissary of Berazategui.

As for the distribution of the hydrophobic compounds between the apparent phase (C_A) and the truly dissolved phase (C_D), a different behavior was observed according to the groups of pollutants, representing an C_A / C_D ratio of 1 to 271, coinciding with what was observed in the literature and reflecting the contribution of the colloidal and micro-particulate filterable phase in the spot sampling. In contrast with hydrophobic pollutants, the spot sampling (C_W) and the passive sampling for metals (C_{PSD}) were equivalent due to the lower restriction of the diffusion membrane ($0.45 \mu\text{m}$) with lower C_W / C_{PSD} ratios (0.1-1.6).

In summary, the PSDs presented several advantages compared to the strategies of spot sampling. With respect to spot sampling, PSDs showed a high capacity for uptake of substances, even at ultratrace levels, due to their ability to integrate concentrations, in contrast to the large sample volumes required for spot samples; they also present a low cost of transportation, maintenance, field deployment (independent of a source of energy), extraction (lower volume of solvent) and laboratory analysis; and finally one of its main applications, related to the estimation of a time weight averaged concentration (TWA) of dissolved pollutants in the sampling period, as opposed to a snapshot that reflected only the situation of an instant in the river .

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Variabilidad en el medio acuático

La contaminación de ambientes acuáticos es uno de los mayores problemas ambientales de América latina (McClain, 2002). La Cuenca del Plata, el segundo mayor sistema acuático del continente, se halla severamente afectado por la descarga masiva de efluentes urbano-industriales de grandes áreas metropolitanas como São Paulo y el Gran Buenos Aires, sumado a aportes diversos según la urbanización y la actividad productiva predominante en otros sectores de la cuenca (p.ej. ciudades, emprendimientos industriales, algunos de gran envergadura como la pastera sobre el río Uruguay, fuentes agrícolas y difusas).

El destino y la acumulación de los contaminantes, así como su eventual transferencia al hombre dependen de una compleja interacción de procesos biogeoquímicos de transporte, especiación, reparto entre fases gaseosa, disuelta y particulada, degradación, asociación con el carbono orgánico e incorporación a través de los lípidos a las redes tróficas acuáticas y terrestres. Estos factores sumados al régimen hidrológico afectado por las lluvias en el norte de la cuenca, las crecientes, las sudestadas, el cambio climático, el estado trófico del sistema, y la distinta intensidad de los aportes antrópicos directos y difusos, interactúan de manera compleja y a menudo impredecible e introducen una fuerte variabilidad que es característica del medio acuático, especialmente de las aguas libres.

La integración de estos factores biogeoquímicos, climáticos, ecológicos y antrópicos, determinan que las concentraciones de los contaminantes en los cuerpos de agua varíen considerablemente en el espacio y en el tiempo (McDowell y Wilcock, 2004; Houser et al., 2006; Knowlton y Jones, 2006). Caracterizar esta variabilidad es uno de los principales desafíos cuando se trata de diseñar una red de monitoreo representativa y también para la interpretación de los datos obtenidos.

1.1.1. Técnicas para estudiar la variabilidad

Para poder evaluar la calidad de las aguas y el destino ambiental de los contaminantes bajo las condiciones de variabilidad descritas se han implementado diversas estrategias que frecuentemente se emplean de manera combinada, por ejemplo: sondas multi-paramétricas con lecturas puntuales o continuas, muestreos puntuales con distinta frecuencia de agua, compartimientos ambientales integradores abióticos, como el material sedimentable colectado con trampas o los sedimentos de fondo (Colombo et al., 2005) u organismos centinela como bivalvos o peces que

bioacumulan ciertos contaminantes y componen la señales del medio (Moreno, 2003; Colombo et al., 2007b) y los dispositivos de muestreo pasivo (DMPs).

1.1.1.1. Estaciones de muestreo automáticas

Estas estaciones se han desarrollado como una de las alternativas para minimizar el sesgo asociado a la frecuencia de muestreo y la variabilidad temporal. Las estaciones automáticas recogen un volumen de muestra determinado, con una frecuencia establecida y con un periodo de funcionamiento fijado por el usuario, para obtener una muestra compuesta que representa una concentración promedio durante el periodo de muestreo.

La aplicación de este tipo de sistemas tiene especial interés en sitios donde se producen pulsos intermitentes de contaminación como p. ej. puntos de descarga de efluentes industriales o agrícolas, plantas de tratamiento de residuos o bien para el monitoreo de agua de lluvia. No obstante, el uso de estaciones de muestreo es menos eficaz para compuestos muy hidrofóbicos que se encuentran en muy baja concentración en el medio acuoso, debido a la ausencia de un medio colector que favorezca su estabilización y pre-concentración (Tschmelaka, 2005). Por otro lado, se han reportado estudios de monitoreo automático de metales disueltos en agua de lluvia, cursos de agua superficiales (White, 2013) y muestreo programado de aguas de escorrentía urbana (Knutsson, 2013).

El monitoreo automático mediante sondas multiparamétricas también ofrece una opción de registro continuo de una amplia gama de parámetros físico-químicos estándares (p. ej. temperatura, turbidez, conductividad, pH, oxígeno disuelto, clorofila, ORP/redox, materia orgánica coloreada, nitratos, etc.), que brindan información básica, pero no son aplicables para la determinación de contaminantes orgánicos hidrofóbicos que se encuentran a muy bajas concentraciones. Además, estas técnicas tienen la desventaja asociada a los costos de instrumental, de mantenimiento y la necesidad de una localización segura que minimice el vandalismo.

1.1.1.2. Muestreo puntual

El muestreo directo o muestreo por puntos es la técnica más utilizada en el monitoreo de ambientes acuáticos. La técnica consiste en la toma de muestras representativas en puntos específicos y con una frecuencia establecida. En base a las actividades circundantes al cuerpo de agua (Industriales, agrícolas, residenciales) y al juicio experto del investigador, se deciden los sitios de muestreo, la frecuencia y los compuestos químicos que se van medir.

Según el diseño de muestreo aplicado, se puede plantear la posibilidad de tomar muestras integradas de agua en distintos puntos, de manera que se aumente la representatividad espacial a costo de un mayor esfuerzo de muestreo y la pérdida de

información a una menor escala. Esta metodología está recomendada y validada en la mayoría de las leyes, normativas y procedimientos de análisis y se aplica de manera rutinaria en la mayoría de los laboratorios ambientales. Sin embargo, el muestreo por puntos es costoso, requiere considerable tiempo y esfuerzo en el campo y presenta una gran desventaja en aquellas situaciones en las que se producen marcadas variaciones o pulsos en las concentraciones de los contaminantes (House, 1994). Otro de los inconvenientes de la técnica, se relaciona con las bajas concentraciones a la que se encuentran los compuestos hidrofóbicos en el medio acuático, que obligan al procesamiento de grandes volúmenes de muestra para optimizar la relación señal/ruido y/o a la introducción de una etapa de pre-concentración previa como extracción en fase sólida (Aguilar Martínez, 2010).

1.1.1.3. Organismos centinela

Debido a la eficiencia del proceso de bioconcentración y bioacumulación de contaminantes hidrofóbicos en ciertos organismos acuáticos, la utilización de organismos centinelas (p.ej. bivalvos) permite la determinación de concentraciones trazas y ultra-trazas, así como la integración de la variabilidad durante el tiempo de exposición del organismo, manteniendo un bajo costo de análisis. Sin embargo, esta estrategia también presenta algunos inconvenientes a saber: las especies seleccionadas pueden no ser adaptables para su transporte a otros hábitats; algunos compuestos pueden ser metabolizados dificultando su detección, la bioacumulación es normalmente afectada por factores biológicos que introducen variabilidad en las mediciones, p.ej. el tamaño, la edad, el sexo, el contenido de lípidos, etc. (Watch, 1980; Mersch, 1992; Colombo, 1995; Aguilar Martínez, 2009).

Desde hace décadas los bivalvos han sido reconocidos como organismos centinela de la contaminación en ambientes acuáticos, debido a su sedentarismo, extensas poblaciones, hábitos alimenticios y su capacidad para acumular xenobióticos orgánicos (Farrington, 1983). Particularmente los mejillones se han utilizado en muchas partes del mundo como organismos indicadores debido a su capacidad de secuestrar contaminantes hidrofóbicos tales como pesticidas organoclorados (POCl_s), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y bifenilos policlorados (PCBs, Richardson, 2001). La implementación de los mejillones como organismos centinela (Mussel Watch) se ha implementado en numerosos programas de vigilancia y monitoreo de la contaminación, tal como ha sido en Estados Unidos el Programa Nacional de Administración del Océano y la Atmósfera a principios de 1980 (Sericano et al., 1995) y el Programa de Vigilancia de Mejillones de California implementado en 1977 (Martin, 1992) o el Programa Internacional de Vigilancia de Mejillones en América del Sur y Central, el Caribe y México (Farrington, 1995).

El mismo enfoque de monitoreo con organismos centinela ha sido empleado en ecosistemas de agua dulce (con un desarrollo menor), utilizando otras especies de bivalvos tales como *Anodonta piscinulis*, *Dreissena polymorpha* y las almejas asiáticas (Mersch, 1992).

1.1.1.4. Muestreo pasivo de contaminantes disueltos en agua

Los muestreadores pasivos son dispositivos que se despliegan a campo durante días o meses y se caracterizan por absorber continuamente las sustancias disueltas en agua. Así mismo, los muestreadores pasivos incorporan una fase artificial pretratada que disminuye las interferencias presentes con matrices naturales (agua, partículas, sedimento y organismos), de manera tal que suma y/o complementa otra fase ambiental que integra la información del medio acuático, a la vez que simplifica el esquema analítico. En este sentido, los DMPs han ganado considerable atención en los últimos 20 años (Kot-Wasik, et al., 2007). Estos dispositivos han sido desarrollados en un intento de proporcionar una técnica capaz de integrar de forma continua los niveles de contaminantes disueltos, evitando los inconvenientes derivados del uso de organismos vivos y de las técnicas de muestreo por puntos; permitiendo determinar la calidad de agua con un criterio espacio temporal más representativo de las condiciones ambientales.

El muestreo pasivo en aguas presenta una historia más corta que la del muestreo pasivo atmosférico (Reiszner et al., 1973). Los primeros dispositivos (bolsas de diálisis) tenían como objeto el análisis de compuestos inorgánicos disueltos presentes en aguas superficiales y en la interface sedimento-agua (Mayer, 1976).

Posteriormente, en 1980 se registra la primera patente de un dispositivo de muestreo pasivo diseñado a partir de membranas poliméricas (Byrne et al., 1980). Años más tarde, Södergren desarrolla un dispositivo para la medición de compuestos orgánicos apolares en aguas utilizando una membrana de diálisis hidrofílica rellena de hexano (Södergren, 1987). En 1994, la Universidad de Lancaster (Inglaterra) desarrolla el DGT (Diffusive Gradient in Thin-films), un dispositivo aplicable a la medición de metales traza (Davison y Zhang, 1994). En los últimos 10 años, estos dispositivos cobran un creciente interés en la comunidad científica y también en la escena comercial; en el año 2006, surgen dos de los principales dispositivos usados en la actualidad, el "Semipermeable Membrane Device" (SPMD) y el "Chemcatcher". Cabe destacar, que entre el 2002 y el 2006 y dentro de la Directiva Marco Europea de Aguas 2000/60/EC, fue llevado a cabo el proyecto STAMPS: "Standardised Aquatic Monitoring by Passive Sampling". Este proyecto fue realizado por un consorcio de universidades, empresas y organismos gubernamentales, que trabajó en forma integral en la normalización de los métodos de muestreo pasivo para el monitoreo de contaminantes prioritarios en aguas dulces. De esta manera, se evaluaron los

procedimientos de muestreo y el rendimiento de los dispositivos validados para medir contaminantes en ríos de toda Europa. Los protocolos de calibración estandarizados, las metodologías y los resultados del proyecto, fueron publicados para todos los usuarios finales, funcionarios públicos y empresas de la Unión Europea (IPSW, 2006). En la Tabla 1 se presenta una comparación sintética de los distintos DMPs utilizados para el monitoreo acuático.

Tabla 1. Resumen de dispositivos de muestreo pasivo de contaminantes disueltos.

Dispositivo	Descripción	Diseño y Fases	Ventajas	Desventajas	Aplicación		
					log Kow	Analito	Ambiente muestreo
POCIS¹ 	Muestreo integrado de compuestos orgánicos polares	Fase aceptora solida (Isolute ENV+poliestirenodivinilbenceno +Ambersorb 1500) dispuesta entre 2 membranas de PES	Alta sensibilidad Baja susceptibilidad de la membrana a la formación de Biofilm	Necesita mayor calibración de datos en laboratorio	<3	Herbicidas Farmacéuticos	Agua superficial y subterránea sedimento
Dosimetro Cerámico² 	Tubo cerámico con fase aceptora en su interior	Fase aceptora: Amberlita IRA-743 DowexOptipore L-493 Fase difusión:Teflón	No necesita una extensiva calibración en laboratorio Diseño robusto apto para monitoreo a largo plazo	Presenta altos limites de detección	3-5	Nonilfenoles LAB's VOC's PAH's BTEX	Agua subterránea Efluentes
Chemcatcher³ 	Muestreador universal. Disco Empore SPE.	Cuerpo PTFE. Disco SPE de polímero poroso.Disco de Difusión	Selectividad de análisis en función de la combinación de membranas. Abundante literatura en la calibración de los datos	Calibración de factores ambientales que afectan la performance: (Material particulado, Temperatura, biofouling)	2-7	Compuestos Orgánicos polares y no polares, metales.	Agua superficial y subterránea Efluentes
MESCO⁴ 	Recubrimiento absorbente en el interior de una membrana	Fase aceptora-barra agitadora, en el interior de una membrana de celulosa.	Desorción térmica directa en GC-MS	Baja estabilidad de la membrana de celulosa	3-7	PAH's H.Alifáticos	Agua subterránea
SPMD⁵ 	Dispositivo de membrana semipermeable	Tubo de LDPE relleno con trioleina	Muy usado Planillas de calculo automáticas para obtener tasas de muestreo Procedimiento de uso estandarizado	Necesita calibrar datos en laboratorio Susceptible a la formación de biofouling	4-10	PCB's PDE's Dioxinas y furanos	Agua superficial y subterránea Efluentes
DGT⁶ 	Gradiente de difusión en capa fina	Consta de 2 geles: Resina inmovilizadora, acrilamida hidratada (difusión de iones)	Muestreo de la fracción lábil de metales	Sobrestima valores en algunos metales	-	Trazas de metales	Agua superficial y subterránea

¹ Polar Organic Chemical Integrative Sampler D. A. Álvarez (1999); ²P. Grathwohl (1999); ³Vrana (2006); Membrane Enclosed Sorptive Coating.Vrana (2001); ⁴Semipermeable Membrane Devices Huckins (2006); ⁶Diffusive Gradient in Thin Films Davison y Zhang (1994).

1.2. Cinética y termodinámica del muestreo pasivo en aguas

Diversos autores han presentado modelos que describen la cinética de absorción de contaminantes orgánicos en el agua por medio de dispositivos de muestreo pasivo construido a partir de una fase de recepción y una membrana limitante de difusión (Huckins et al., 1993; Vrana, 2006). En esta tesis se presenta el modelo desarrollado por Huckins (Huckins et al., 2006) para los muestreadores SMPDs rellenos de trioleína, ya que los principios de absorción, formulas e hipótesis establecidas son extrapolables a otros dispositivos, entre los que se encuentra el Chemcatcher® (análogo al prototipo diseñado).

La transferencia de masa de un analito desde el agua al muestreador se encuentra afectada por una serie de múltiples barreras o compartimientos (Figura 1): capa límite de agua estacionaria próxima al muestreador, capa de crecimiento biológico (*biofouling*), membrana de difusión y finalmente la fase aceptora (Vrana, 2006). El primer obstáculo que se presenta en este movimiento es la capa de biofouling, en donde el transporte convectivo del analito se reduce cada vez mas, hasta que todo el movimiento se realiza por difusión molecular dentro de la capa limite de agua estacionaria (WBL: *water boundary layer*, Aguilar Martinez, 2009).

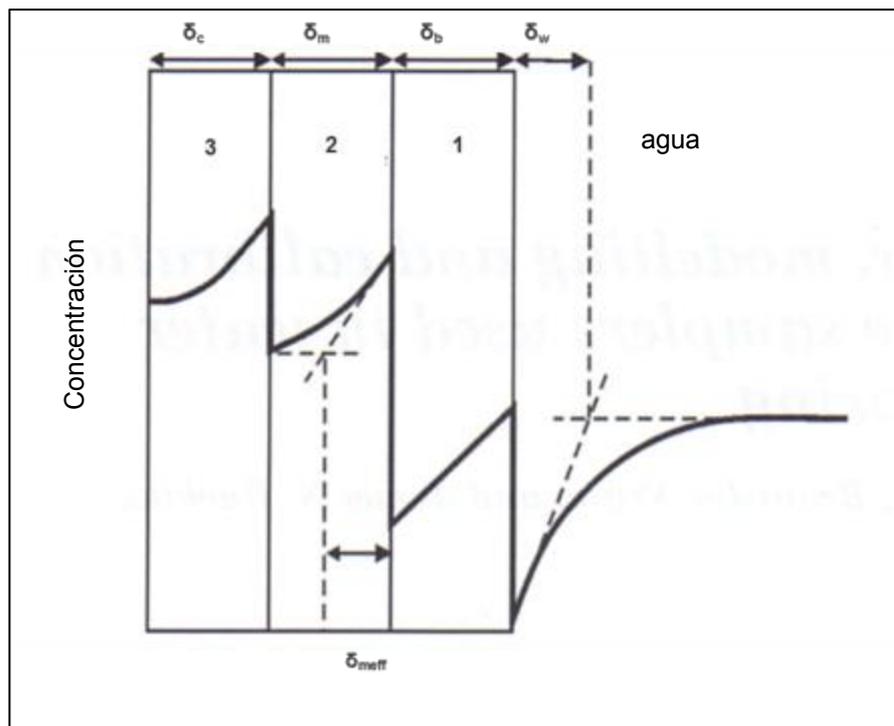


Figura 1. Perfil de concentración de un analito con las diferentes barreras involucradas hasta llegar a la membrana aceptora del DMP: 1) Biofouling 2) Membrana difusora 3) Membrana aceptora y δ espesor de cada barrera (Greenwood, 2007).

Suponiendo un rápido establecimiento del estado estacionario, el flujo de un analito es constante e igual en cada uno de los compartimientos individuales. Este modelo teórico, considera además que existe un equilibrio de sorción en todas las

interfaces del compartimiento y que las resistencias de cada barrera para la transferencia de masa de los analitos son aditivas e independientes (Flynn y Yalkowsky, 1972). Por lo tanto, la cantidad de un analito acumulado en la fase receptora del muestreador puede ser descrita por la siguiente ecuación:

$$M_D(t) = M_D(0) + (C_W K_{DW} V_D - M_D(0)) \times [1 - \exp(-k_o A / K_{DW} V_D) t] \quad (1)$$

donde M_D es la masa de analito en la fase receptora, $M_D(0)$ es la masa de analito en la fase receptora en el inicio de exposición (blanco), C_W representa la concentración de agua durante el período de despliegue, K_{DW} es el coeficiente de distribución membrana-agua, V_D es el volumen de la fase receptora, k_o es el coeficiente de transferencia de masa global, A es la superficie de la membrana y t es tiempo.

El coeficiente global de transferencia de masa (k_o) para la absorción de una sustancia química, está dada por la suma de resistencias particulares (Flynn y Yalkowsky, 1972) y se expresa según la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_b K_{bw}} + \frac{1}{k_m K_{mw}} \quad (2)$$

Donde k_w , k_b y k_m son los coeficientes de transferencia de masa para la capa límite de agua, la capa de biofouling y la membrana respectivamente; K_{bw} es el coeficiente de partición biofouling/agua y K_{mw} es el coeficiente de reparto membrana/agua. El coeficiente de la función exponencial de la ecuación 1 se conoce como la tasa de intercambio global constante (k_e).

$$k_e = \frac{K_o A}{K_{DW} V_D} \quad (3)$$

En la fase de absorción inicial, cuando el término exponencial presenta valores bajos ($\ll 1$), la absorción química es lineal o integrativa. De esta manera, la ecuación lineal 1 se puede reducir a:

$$M_D(t) = M_0(0) + C_W K_o A t \quad (4)$$

Para aplicaciones prácticas, la ecuación 4 se puede reescribir de la siguiente manera:

$$M_D(t) = M_0(0) + C_W R_s t \quad (5)$$

donde R_s es la tasa de muestreo del sistema, que representa el volumen de agua equivalente extraído por unidad de tiempo y puede ser expresada mediante:

$$R_s = k_o A = k_e K_{DW} V_D \quad (6)$$

La representación de la ecuación 6 muestra el perfil de acumulación expresado en la Figura 2, en el que se pueden definir tres posibles estados durante el proceso de

muestreo (Huckins, 1993). En el primero la masa acumulada en el muestreador aumenta linealmente con el tiempo, en el segundo se pasa por una etapa integrativa (acumulación no lineal) y por último una tercera etapa en donde se pierde esta linealidad, hasta alcanzar una meseta que define el estado de equilibrio. La interpretación de los datos obtenidos por los muestreadores pasivos, varía dependiendo de la región de la curva de muestreo en la que se trabaje.

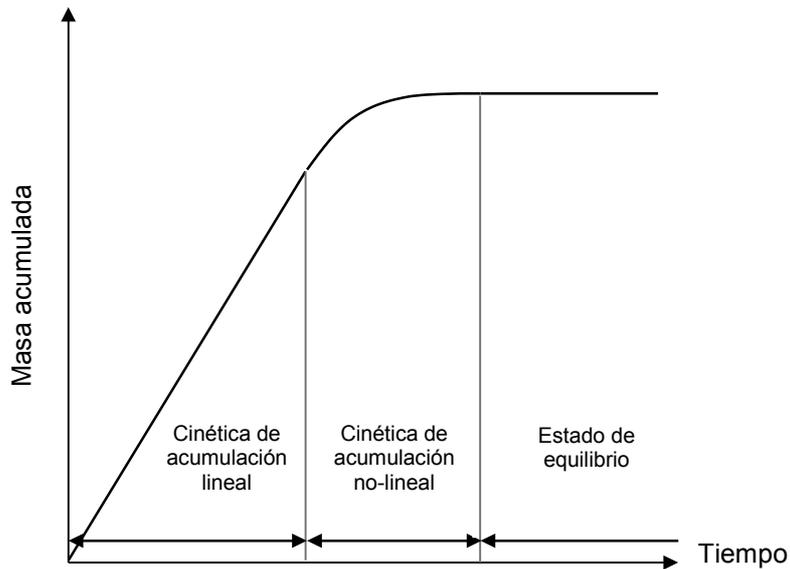


Figura 2. Perfil de acumulación de un muestreador pasivo.

1.2.1. Cálculo de las tasas de muestreo

1.2.1.1. Modelo de absorción lineal

Considerando la cinética y termodinámica del muestreo pasivo descrita previamente y según lo expresado en la Figura 2, en esta tesis se plantea el uso de la zona de acumulación lineal para realizar los cálculos de tasas de muestreo (R_s) en los experimentos de calibración desarrollados en el capítulo 3. De esta manera, en función de la ecuación 5 la tasa de muestreo se expresa como:

$$R_s = \frac{M_D(t) - M_0(0)}{C_w t} \quad (7)$$

En términos prácticos, para el cálculo de R_s se utiliza la pendiente de acumulación de cada analito obtenida en las experiencias de calibración, en remplazo del numerador de la ecuación 7.

1.2.1.2. Modelo de difusión

En este modelo se asume que la capa límite acuosa (WBL) actúa como la variable que gobierna la absorción de compuestos hidrofóbicos ($\log K_{ow} > 5$) en el

muestreador. En este caso, el cálculo de R_s es directamente proporcional con la difusión molecular en agua del analito muestreado (Rusina, 2010). El modelo para la estimación de R_s combina la resistencia al transporte, tanto en la fase agua como en el muestreador mediante la siguiente fórmula:

$$R_s = k_o A = \frac{A}{\frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_p K_{pw}}} \quad (8)$$

donde k_o es el coeficiente de transferencia de masa global y A es el área superficial del muestreador, k_w y k_p son el coeficiente de transferencia de masa a través de WBL y el muestreador respectivamente, K_{pw} es el coeficiente de reparto membrana/agua. El termino k_p puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$k_p = \frac{D_p K_{pw}}{\delta p} \quad (9)$$

donde δp es la mitad del espesor del muestreador y D_p es el coeficiente de difusión en el muestreador pasivo. De acuerdo con la teoría hidrodinámica k_w se considera proporcional a $D_w^{2/3}$ (Huckins, 2006; Booij, 2003), donde D_w es el coeficiente de difusión en agua. Por otro lado k_w puede ser expresado por la siguiente ecuación:

$$k_w = F D_w^{2/3} \quad (10)$$

Donde F se define como una constante de proporcionalidad que depende de la velocidad de flujo y la geometría del muestreador. De la combinación de las ecuaciones 8, 9 y 10 resulta el modelo para el cálculo final de R_s según la ecuación:

$$R_s = \frac{A}{\frac{1}{F D_w^{2/3}} + \frac{\delta p}{D_p K_{pw}}} \quad (11)$$

1.2.1.3. Modelo de desorción: calibración in situ

La adición de estándares químicos (Performance reference compounds, PRC) a la fase receptora previo a la exposición del muestreador pasivo, ha sido sugerido como un medio para calibrar las tasas de muestreo *in situ* (Booij et al., 1998;. Huckins et al., 2002). El uso de los PRC se basa en el supuesto de que la absorción y desorción de un analito, está gobernada por la misma ley de transferencia de masa y obedece a una cinética de intercambio isotrópico (propiedad física que no depende de la dirección en la que es examinada) de primer orden (Vrana, 2006). Esta técnica ha sido validada para compuestos hidrofóbicos con un rango de log K_{ow} de 4,5 - 6,0 (Booij et al., 1998). Cuando se utilizan los PRC que no están presentes en el agua y la cinética de intercambio isotrópica se aplica, la ecuación 1 se reduce a:

$$M_D(t) = M_0(0) \exp(-k_e t) \quad (12)$$

Debido a que la cantidad de PRC añadido a la toma de muestras ($M_0(0)$) siempre se conoce, la constante de desorción o disipación puede estimarse mediante la siguiente ecuación:

$$k_e = -\ln(C/C_0)/t \quad (13)$$

Donde C es la concentración del PRC al final de la exposición y C_0 es la concentración del PRC en el $t=0$. Consecuentemente la tasa de muestreo del PRC en función del k_e puede obtenerse según la ecuación (Booij, 2007):

$$k_e = R_s / K_{sw} V_s \rightarrow R_s = k_e K_{sw} V_s \quad (14)$$

Por último cabe destacar que para el cálculo de R_s , es necesario demostrar una desorción del PRCs > 20% de la masa incorporada previo al despliegue (Booij, 2015).

1.2.2. Cálculo de la concentración promediada en el tiempo (TWA) de los DMPs

Las tasas de muestreo resultan indispensables para poder corregir los datos aportados por los DMPs una vez retirados del campo. La masa del analito obtenida por el DMP corregida mediante una tasa de muestreo permite incorporar el volumen integrado en el periodo de exposición y así obtener la concentración promediada en el tiempo (TWA). Según la ecuación 7 de absorción lineal de un compuesto se puede obtener la TWA reescribiendo de la siguiente manera (Vrana, 2007):

$$C_{wt} = \frac{M_D(t) - M_0(0)}{R_s} \quad (15)$$

Donde C_{wt} representa la TWA, M_D es la masa del analito concentrada en el DMP al finalizar la exposición, M_0 es la masa del analito en el blanco de campo, R_s es la tasa de muestreo y t el tiempo.

1.2.3. Límite temporal para el muestreo integrativo

La absorción de los analitos en los DMPs permanece en su fase lineal e integrativa aproximadamente hasta que el factor de concentración alcanza la mitad de la saturación (Vrana, 2006).

$$m_D(t_{50})/V_D/C_W = m_D(\infty)/2 = K_{DW}/2 \quad (16)$$

Donde t_{50} es el tiempo para acumular el 50 % de la concentración en equilibrio. Bajo estas condiciones el modelo lineal de la ecuación 7 puede ser usado para

calcular la concentración TWA del analito en agua. El tiempo de exposición máximo t_{50} puede ser estimado conociendo el K_{DW} y la tasa de muestreo según:

$$t_{50} = \ln 2 \cdot K_{DW} \cdot V_D / R_s \quad (17)$$

Si se aplica la cinética de intercambio isotrópico, la absorción de primer orden para el tiempo medio t_{50} es matemáticamente idéntica que la t_{50} de su desorción, i.e. el tiempo requerido para perder el 50% de la concentración inicial de un PRC aplicado en el DMP. De esta manera, t_{50} de un analito puede ser aproximada al tiempo medio de desorción $t_{1/2}$ de un PRC con propiedades físico-químicas similares. La $t_{1/2}$ puede ser calculada según:

$$t_{50} \approx t_{1/2} = \ln 2 / k_e \quad (18)$$

1.3. Factores ambientales que afectan el muestreo

Las tasas de muestreo de los analitos dependen de una compleja interacción de variables ambientales que caracterizan la exposición de los DMPs en campo, incluyendo a la temperatura (Vrana, 2006; Huckings, 2009), la hidrodinámica del sitio de muestreo: flujo de agua, velocidad y turbulencia (Vrana et al., 2006; Booij, 1998; Huckings, 2006), la capa de biofouling (Huckings, 2006; Richardson, 2002; Booij, 2006); la adsorción de los compuestos al carbono orgánico disuelto (COD, Huckings, 2006) y la fotodegradación (Orazio, 2002). En conclusión, los efectos potenciales de estas variables ambientales sobre la eficiencia de los DMPs deben definirse con el fin de calcular con mayor precisión las tasas de muestreo y la interpretación de las concentraciones ambientales (O'Hara, 2009). A continuación se describen brevemente cada una de las variables ambientales que afectan la eficiencia de los DMPs.

1.3.1. Temperatura

El incremento de la temperatura produce un aumento en la velocidad de muestreo debido a la disminución de la viscosidad del agua contenida en los poros de la membrana de difusión, favoreciendo el transporte de los analitos hacia la membrana aceptora (Kingston, 2002). La dependencia de las tasas de muestreo con temperatura puede expresarse mediante la ecuación de Arrhenius (Vrana, 2006):

$$\ln R_s = \ln A - \frac{\Delta E_a}{RT} \quad (19)$$

Donde R es la constante universal de los gases ($\text{kJ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), A es un factor pre-exponencial que expresa la máxima velocidad de muestreo a temperatura infinita, T es la temperatura absoluta (K) y ΔE_a la energía de activación (kJ mol^{-1}). Los valores de ΔE_a se obtienen representando gráficamente el logaritmo natural de R_s contra el recíproco de la temperatura absoluta ($1/T$). Para determinar ΔE_a usando la ecuación

19 es necesario realizar ensayos de calibración con diferentes niveles de turbulencia del agua, ya que las tasas de muestreo en el agua estancada son muy bajas; la dependencia con la temperatura es evidente para datos obtenidos bajo condiciones de flujo de agua turbulenta: 40 - 70 rpm. De esta manera, en ensayos de calibración de SPMDs incorporando Clorobencenos y Bifenilos Policlorados, se determinaron valores de ΔE_a de 24-30 kJ mol⁻¹ que indicaron que cada 10 °C de aumento de la temperatura, se producía un incremento de 1,5 veces las tasas de muestreo (Booij, 2003). Cabe destacar también que se han reportado algunas excepciones para hidrocarburos aromáticos policíclicos con un rango de log Kow de 4-5, en donde la temperatura (6 a 18 °C) no afecta significativamente el coeficiente de distribución membrana/agua (Vrana, 2006).

1.3.2. Turbulencia

Las fluctuaciones en la velocidad lineal del agua, afectan de forma directa al espesor de la interface agua-membrana de difusión, lo cual influye en la transferencia de masa de los analitos. Se han reportado tasas de muestreo para diferentes compuestos en diversas condiciones de flujo modeladas en experimentos de calibración de flujo continuo (0, 40 y 70 rpm). Con excepción del Lindano que es moderadamente hidrófobico (log Kow 3,8), se observó un aumento significativo de las tasas de muestreo con el incremento de la velocidad del flujo para una amplia gama de HAPs y POCs (log Kow 3,8-6,9, Vrana, 2006). Concordando con estos ensayos, Vrana y Schüürmann (2002) observaron un aumento de las tasas de muestreo de Penta y Hexaclorobenceno desde 4 a 14 l.d⁻¹, cuando la velocidad de flujo (laminar) aumentó desde 0,06 a 0,3 cm.s⁻¹. Esto corresponde bien con la teoría de la difusión a través de dos películas en serie (Flynn y Yalkowsky, 1972), que predice un cambio en la transferencia global de masas para el control de la fase acuosa de compuestos hidrofóbicos.

1.3.3. Biofouling

Mientras que la temperatura y la turbulencia pueden ser fácilmente medidas para calibrar los muestreadores pasivos, el crecimiento biológico sobre la membrana de difusión en exposiciones prolongadas representa una limitación en la transferencia molecular que es difícil de estimar. El crecimiento bacteriano, de perifiton e incluso la macrofauna, se puede esperar que tenga un gran impacto en las tasas de absorción (Flemming, 1997). Suponiendo que la capa de crecimiento biológica (biofouling) puede ser modelada como una capa de agua con materia orgánica dispersa (similar a una capa de sedimento), el transporte de masa se puede expresar como:

$$k_b K_{bw} = \frac{\Phi^2 D_w}{\theta \delta_b} \quad (20)$$

Donde k_b es el coeficiente de transferencia de masa del biofouling, K_{bw} el coeficiente de reparto biofouling/agua, Φ es la porosidad, D_w el coeficiente de difusión en agua, δ_b el espesor de la película y θ la tortuosidad de los caminos de difusión dentro de la capa de biofouling (relación entre la trayectoria de difusión y el espesor de la capa de biofouling). Dado que Φ y θ son del orden de 1, la capa de biofouling se comporta como un agua inmobilizada (Booij, 2006).

La reducción de las tasas de muestreo con el incremento de la capa de biofouling, se ha verificado en experimentos de calibración con muestreadores previamente colonizados con films biológicos. Richardson et al. (2002) observó que las cantidades de pesticidas organoclorados e hidrocarburos aromáticos policíclicos, absorbidos por SPMDs pre-colonizados y expuestos durante 1-4 semanas resultaron un 30-40% más bajas que las absorbidas por los muestreadores libres de biofouling. Asimismo, reducciones similares de acumulación de Fenantreno (26-39%) por SPMDs pre-colonizado fueron reportados por Ellis et al. (1995).

1.3.4. Carbono orgánico disuelto

Es ampliamente discutida la complejidad para medir concentraciones de compuestos hidrofóbicos disueltos en agua mediante DMPs, debido a la asociación con el carbono orgánico disuelto (COD, Vrana, 2005). La fracción verdaderamente disuelta de los compuestos hidrofóbicos en agua depende de la cantidad y la composición del COD (p.ej. ácidos fúlvicos y húmicos), que son normalmente variables durante el periodo de muestreo (Burkhard, 2000). Huckins et al. (2006) estimó una reducción de hasta dos veces la concentración de la fracción verdaderamente disuelta medida con el muestreador SPMD con niveles de COD de 1 mg.l^{-1} para compuestos con $\log Kow > 6$. Esto concuerda con otras investigaciones que han reportado una diferencia similar entre el muestreo puntual y la TWA calculada a partir de los muestreadores pasivos para Pireno y Criseno ($\log Kow = 5,1$ y $5,7$, respectivamente) con un COD promedio durante el periodo de muestreo de 5 mg.l^{-1} (Vrana, 2007).

1.4. Solubilidad real y solubilidad aparente

Mientras que la solubilidad de un soluto en "agua pura" es una constante física inequívoca, la solubilidad aparente se basa en el aumento de la solubilidad de un compuesto hidrofóbico debido a la interacción con la materia orgánica disuelta (Chiou, 1986). La magnitud de este efecto para un soluto orgánico con respecto al COD puede expresarse como:

$$Sw^* = Sw + XCo \quad (21)$$

Donde Sw^* es la solubilidad aparente de un soluto en agua conteniendo COD (como cosoluto) a una concentración X , Sw es la solubilidad verdadera en agua y Co es la masa del soluto por unidad de masa de COD. Co se relaciona con Sw y se define el coeficiente de partición entre COD y agua pura (K_{COD}) dado por:

$$K_{COD} = Co/Sw \quad (22)$$

Combinando las ecuaciones 21 y 22 se obtiene la siguiente expresión de la solubilidad aparente:

$$Sw^* = Sw (1+X K_{COD}) \quad (23)$$

1.5. Distinción entre las fases verdaderamente disuelta, coloidal y particulada

La especiación de contaminantes orgánicos persistentes (COPs) entre la fase disuelta, coloidal y particulada en ecosistemas acuáticos, es un proceso de suma importancia que influye en su transporte, destino y biodisponibilidad (Rogers, 1993). Los COPs pueden ingresar en el medio acuático por deposición atmosférica, por escurrimiento superficial terrestre y/o por acción de descargas directas de fuentes puntuales (industriales, cloacales). Una vez ingresados en la columna de agua, los COPs se distribuyen en distintas fases operacionalmente definidas como verdaderamente disuelta (móvil de intercambio con otras matrices: aire, sedimento), coloidal (grupos polifuncionales y anfífilicos) y particulada (capacidad de adsorción diferenciada según talla, máximo en arcillas), mediante un proceso controlado por la interacción con la materia orgánica disuelta y particulada (MOD y MOP, Guo & Santschi, 2007).

La fracción verdaderamente disuelta es considerada como la concentración química biodisponible que se encuentra libremente disuelta en agua; por lo tanto estas moléculas son capaces de penetrar a través de las membranas branquiales (Gobas, 1994). En cambio, los coloides se definen como macromoléculas y/o micropartículas de un tamaño tan pequeño que pueden moverse por difusión browniana, a diferencia de las partículas que se mueven bajo la influencia de la gravedad. Aunque la distinción de tamaño entre coloides y partículas no es precisa, los coloides generalmente se circunscriben a un diámetro de 1 a 1000 nm. Sin embargo en la práctica, el límite entre fase disuelta (coloides + fase verdaderamente disuelta) y particulada se establece operacionalmente entre 0,2-0,7 μm (Gustafsson, 2001).

Por otro lado, es necesario diferenciar la especiación de los metales en un cuerpo de agua, que experimenta un reparto de fases análogo a lo descrito para los COPs e incorpora terminología inherente a la temática. La especiación de metales puede describirse conceptualmente como una serie de reacciones en equilibrio entre ion metálico hidratado o libre ($M(H_2O)_x^{2+}$, análogo a la fase verdaderamente disuelta

de los COPs), complejos de pequeño (p.ej. $M(\text{CO}_3)_2^{-2}$) y de gran tamaño (macromoléculas, p.ej. ácidos fúlvicos y húmicos) y por último la fracción asociada a las partículas (Knutsson, 2013).

Debido a la naturaleza de los mecanismos de absorción, en los organismos acuáticos es predominante la forma compleja hidratada ($M(\text{H}_2\text{O})_x^{2+}$) del metal que es biodisponible. Es decir, que la toxicidad de un metal en agua se correlaciona estrechamente con la concentración de su forma iónica libre M^{x+} en lugar de su concentración total (Deheyn, 2004).

1.6. Importancia de la fase verdaderamente disuelta

La fracción de los contaminantes verdaderamente disuelta, es un parámetro de suma importancia en diversas áreas de la ciencia como la química ambiental, la farmacología y la toxicología. La fase verdaderamente disuelta de los contaminantes actúa básicamente como una fuerza motriz de transporte y distribución entre los diferentes compartimientos del ambiente. En los ambientes acuáticos, los COPs verdaderamente disueltos en agua que no están asociados a la materia orgánica, están sujetos a procesos de difusión controlada como la volatilización, difusión entre las fases sedimento-agua y la bioconcentración en peces y otros organismos acuáticos (Gobas, 1994). Mientras que la fracción verdaderamente disuelta es la que esta biodisponible para los organismos que concentran los contaminantes del agua mediante el contacto directo y ventilación branquial (Landrum et al., 1985), la fracción asociada a la materia orgánica tiene un impacto selectivo según el tipo de alimentación (cadenas planctónicas o detriticas) y los hábitos de vida de los organismos. De esta manera, los COPs que se asocian con la MOD y MOP están sujetos a diversos procesos de advección tales como: sedimentación, resuspensión, deposición, alimento para organismos filtradores y procesos de bioacumulación.

1.7. Área de estudio. Sur de la cuenca del Plata

La Cuenca del Plata, con una superficie de 3.200.000 km² es la segunda cuenca hidrográfica de América, después de la amazónica. La Cuenca del Plata se encuentra conformada por tres sistemas hídricos principales: Paraguay, Paraná y Uruguay (estos últimos desembocan en el Río de la Plata) y se extiende por el territorio de cinco países: Brasil (1.415.000 km²), Argentina (920.000 km²), Paraguay (410.000 km²), Bolivia (205.000 km²) y Uruguay (150.000 km²). En la zona de su descarga continental en el Río de la Plata, se identifica la desembocadura de varios tributarios, siendo los dos mas importantes los Ríos Paraná y Uruguay, con descargas medias históricas de 16.000 y 6.000 m³.s⁻¹, lo que pone a este sistema fluvio-marino en 5º y 4º lugar en el mundo en descarga fluvial y área de drenaje, respectivamente (FREPLATA, 1999). El área cuenta con zonas agropecuarias e industriales, algunas

de las represas hidroeléctricas más importantes de Latinoamérica, como Itaipú, Yacyretá y Salto Grande; y extensas redes de transporte vial y fluvial. En el territorio de la Cuenca, incluyendo su área de influencia, se genera casi el 80% del PBI de los cinco países. Los países de la Cuenca del Plata están poblados con aproximadamente 228 millones de habitantes y mantienen entre sí una estrecha vinculación debido a los ecosistemas compartidos, tales como los sistemas hidrográficos y energéticos, a las redes de transporte aéreo, fluvial, terrestre y demás sistemas de comunicación (FONPLATA, 2014). La región sur de la cuenca comprendida por las provincias argentinas de Buenos Aires, Entre Ríos y Santa Fe 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 Industrial mas importante el país, denominado Paraná-Plata (Roccataglia, 1992), desde San Lorenzo, Santa Fe, hasta la ciudad de La Plata, en donde se ubican numerosas industrias como destilerías de petróleo y fabricación de coque (La Plata, Berisso y Ensenada), metalúrgicas, siderúrgicas, curtiembres, frigoríficos, químicas y agroquímicas, fábricas de alimentos y bebidas, madereras, papeleras, industrias plásticas, etc.

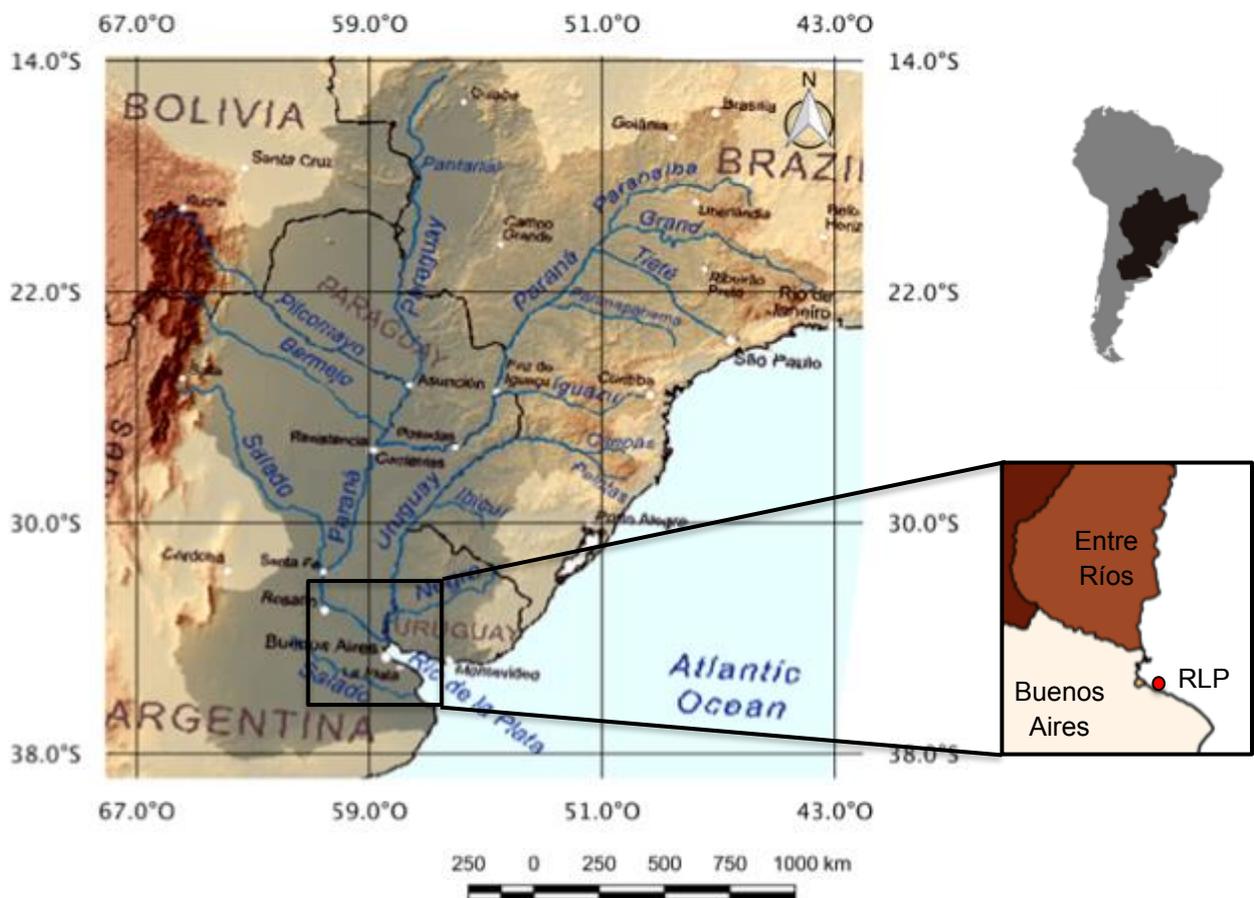


Figura 3. Área de estudio: Sur de la Cuenca del Plata. Sitio de muestreo: RLP: Río de la Plata (panel derecho-abajo).

Esta amplia diversidad de actividades antrópicas producen un marcado impacto en los distintos compartimientos ambientales. Particularmente se han llevado a cabo numerosas investigaciones en la determinación de contaminantes en el medio acuático, encontrándose elevadas concentraciones de PCBs, POCIs, LABs, PCDDs, PCDFs y metales pesados en agua, sedimentos, material particulado en suspensión y organismos (Bilos et al., 1998; Colombo et al., 2000, 2005a, 2005b, 2006, 2007 a, b). No obstante, no se han reportado trabajos que utilicen muestreadores pasivos para medir COPs y metales pesados disueltos en los principales cursos de agua en el sur de la Cuenca (Figura 3).

1.8. Contaminantes Orgánicos (COs)

La actividad antrópica emite numerosos compuestos que provienen principalmente de la intensa actividad industrial, la producción de energía mediante combustibles fósiles, la emisión de gases por el transporte, el incorrecto tratamiento y disposición final de residuos sólidos urbanos, efluentes domiciliarios e industriales y el uso intensivo de agroquímicos. Entre los diversos productos emitidos por las actividades humanas se encuentran compuestos tóxicos tanto de origen inorgánico (metales pesados, óxidos de carbono, azufre y nitrógeno, De Leeuw, 2002) como orgánico (p.ej. pesticidas, detergentes, combustibles, productos de combustión, productos industriales; Seoáñez Calvo, 1996). Dentro de este último grupo se encuentran los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) que 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).

1.8.1. Propiedades de los Contaminantes Orgánicos

El transporte, destino final, persistencia en el ambiente, potencial de bioacumulación y la toxicidad de un compuesto, dependerán tanto de las propiedades físico-químicas del mismo, como del tipo de emisión o descarga (puntual o difusa) las características del ambiente (p.ej. pH, temperatura, movimientos de masas de aire, humedad relativa) y las reacciones de transformación que alteran la sustancia original y producen compuestos derivados (hidrólisis, fotólisis, biodegradación).

1.8.1.1. Presión de vapor

En los compuestos orgánicos la presión de vapor está determinada por el tamaño molecular y el momento dipolar. A mayor tamaño molecular hay un incremento de las fuerzas de London entre las moléculas y por lo tanto, aumenta el punto de ebullición y disminuye la presión de vapor. A iguales masas moleculares la presión de

vapor disminuye al aumentar el momento dipolar de la molécula (Connell, 1997).

Los COPs son compuestos semivolátiles y el reparto suelos/agua/vegetación-aire depende de la temperatura en el ambiente (Wania y Mackay, 1995). El transporte de COPs desde áreas cálidas de evaporación (bajas latitudes) hacia áreas frías de condensación (altas latitudes) ocurre en repetidos ciclos de evaporación-condensación 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).

1.8.1.2. Solubilidad en agua y solventes no polares

Los compuestos orgánicos poco polares forman uniones débiles con moléculas polares, en efecto los COPs son poco solubles en agua y forman uniones estables con solventes no polares tales como el hexano y octanol. La materia orgánica y los lípidos de la biota son los solventes no polares más importantes en el medio ambiente. La solubilidad en lípidos (lipofilicidad) de los COPs facilita su transporte a través de las membranas biológicas. Como resultado, los COPs se transportan en sistemas acuáticos preferentemente asociados a la fase orgánica de las partículas y se bioacumulan en los lípidos de la biota (Connell, 1997).

1.8.1.3. Constante de Henry

La ley de Henry plantea la relación lineal existente entre presión parcial (P) de un compuesto en función de su concentración en la fase acuosa (CAG). La pendiente de esa función es la constante de Henry (H):

$$P = H / CAG$$

La constante H depende de la temperatura y del compuesto considerado. En general H decrece con el tamaño molecular dentro de una misma familia de compuestos (Ten Hulscher et al., 1992).

1.8.1.4. Coeficiente de partición octanol/agua

El coeficiente de reparto octanol/agua (Kow) es utilizado como medida de la lipofilicidad de los compuestos debido a la semejanza en la estructura y propiedades químicas entre el octanol ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-OH}$) y los lípidos de la biota (Connell, 1997). A mayores valores de Kow, la solubilidad en lípidos aumenta y disminuye la solubilidad en agua (Finizio et al., 2006). Este coeficiente además ha sido ampliamente utilizado para predecir la distribución de los COPs entre los diferentes compartimentos ambientales (Kawamoto y Urano 1989), estimar la bioacumulación en animales y plantas (Czub y McLachlan, 2004; McKim et al., 1985) y predecir los procesos de distribución de los COPs en los organismos (Levitt et al., 2010).

1.8.2. Contaminantes Orgánicos estudiados en esta tesis

1.8.2.1. Bifenilos Policlorados (PCBs)

Los bifenilos policlorados (PCBs) son producidos industrialmente por cloración de un bifenilo con cloro molecular utilizando como catalizador hierro o cloruro férrico. El producto resultante es una mezcla compleja con 21-68% de cloración; la composición precisa depende de las condiciones bajo las cuales ocurre la reacción (EHC 140, 1993). Las mezclas técnicas son líquidas a temperatura ambiente, presentan baja conductividad eléctrica, alta conductividad térmica y alta resistencia a la degradación térmica. Debido a esto han sido ampliamente utilizadas en condensadores eléctricos, transformadores, capacitores, aislantes térmicos y como aditivos en retardantes de llama, pinturas, tintas, adhesivos, plaguicidas, lubricantes. (WHO, 2000; ATSDR, 2002).

La estructura química básica de los PCBs consiste en dos anillos bencénicos sustituidos con 1-10 átomos de Cloro (Figura 4), resultando en total 209 posibles congéneres de los cuales sólo entre 50-70 se hallan en las mezclas técnicas comerciales (ATSDR, 2000). Los diferentes congéneres son identificados mediante un número (1-209) propuesto por Ballschmiter y Zell (1980) y adoptado por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC).

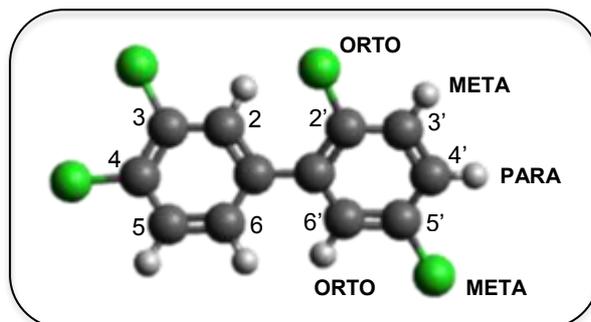


Figura 4. Estructura básica de un PCB (2,3',4',5'-PCB o TetraCB 70). Esfera verde: Cloro; esfera negra: Carbono; esfera gris: Hidrogeno.

Las propiedades de los distintos congéneres dependen del número de cloros presentes y de su posición (orto, meta y para) en la molécula. Esta variabilidad determina diferencias en el transporte y destino en el ambiente, persistencia, bioconcentración y degradación de los distintos congéneres de PCBs (Connel, 1997). Los congéneres no-orto y mono-orto sustituidos conforman el grupo de los PCBs coplanares (IUPAC 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189). La ausencia de sustituyentes en las posiciones 2, 2', 6 y 6' de la molécula (Figura 4) permite la libre rotación del enlace fenil-fenil posibilitando una conformación plana. Este grupo de PCBs es también denominado "PCBs similares a dioxinas" (dl-PCBs, en inglés) debido a que presentan similitudes estructurales y efectos tóxicos semejantes a

la 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-dioxina (Van denBerg et al., 2006).

Por ultimo, cabe destacar que en Argentina a través de una resolución conjunta del Ministerio de Salud Pública (Res. 437/01) y el Ministerio de Trabajo (Res. 209/01) se prohibió, en 2001, la producción, importación y comercialización de Bifenilos Policlorados y productos y/o equipos que los contengan.

1.8.2.2. Pesticidas Organoclorados (POCl)s

Los POCl)s comprenden un extenso grupo de compuestos 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).

Diclorodifeniltricloroetano (DDT)

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 producto comercial es una mezcla de tres formas en proporciones de 85% p,p´DDT, 15% o,p´DDT y trazas de o, o´DDT que además puede contener DDE (1,1- dicloro-2,2-bis-p-clorofeniletano) y TDE (1,1-dicloro-2,2-bis-p-clorofeniletano) como contaminantes. En el ambiente, el DDT es lentamente transformado por fotodegradación y biodegradación a diclorodifenildicloroetano (TDE) y diclorodifenildicloroetileno (DDE, Figura 5). En Argentina, Salud Pública estableció la prohibición total del DDT para salud humana en 1991 (resolución 133/91) y en insecticidas domisanitarios en 1998 (ANMAT disposición 7292/98), Sanidad Animal prohibió su uso en bovinos y porcinos en 1968 (decreto 2143/68) y Sanidad Vegetal establece la prohibición total en 1990 (decreto2121/90).

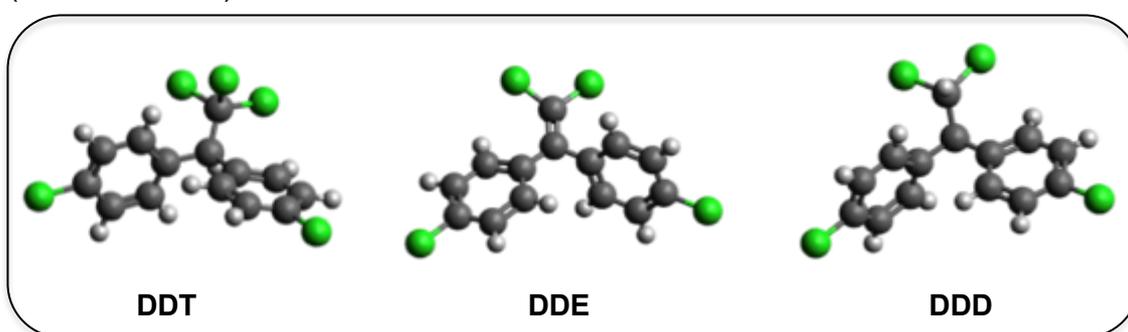


Figura 5. Estructura molecular del DDT y sus productos de degradación (DDE y DDD). Esfera verde: Cloro; esfera negra: Carbono; esfera gris: Hidrogeno.

Hexaclorociclohexanos (HCHs)

El producto técnico comercial denominado HCH se produce por cloración fotoquímica de benceno, el resultado es una mezcla de cinco isómeros estables: α -HCH (55-80%), β -HCH (5-14%), γ -HCH (8-15%), δ -HCH (6-10%) y ϵ -HCH (1-5%; ATSDR, 2005). Debido a la mayor eficiencia en el control de insectos del isómero γ -HCH, éste es purificado de la mezcla técnica y comercializado como Lindano (99% γ -HCH, 1% residuos de α -, β - y δ -HCH; ATSDR, 2005). El Lindano se aplica como insecticida en el control de plagas en cultivos (p.ej: caña de azúcar, algodón, papa, tomate), para tratamientos de semillas, madera, cuero, lana. Además se aplica en el ganado bovino y animales domésticos para combatir garrapatas y otros parásitos

En Argentina, el Lindano ha sido prohibido en 1998 como producto domisanitario (Disposición 7292/98, ANMAT, Salud Pública) y prohibido totalmente por Sanidad Vegetal (Resolución 523/98). Su uso en medicina humana, principalmente para el tratamiento de la escabiosis y pediculosis, fue permitido hasta 2011 (ANMAT Disposición N° 617/11).

En la Figura 6 se muestran las estructuras químicas de los principales isómeros de HCH. Debido a las diferencias en la orientación de los átomos de cloro en la molécula, los isómeros presentan algunas divergencias respecto a la solubilidad en agua, Kow, volatilidad que resultan en procesos de transporte y destino en el ambiente divergentes (Li y Macdonald, 2005; ATSDR, 1999). La orientación de todos los átomos de cloro en el plano ecuatorial le confiere al β -HCH gran estabilidad química y resulta el isómero de mayor persistencia. Los isómeros α -, γ - y β - HCH son degradados con mayor facilidad debido a que los átomos de cloro en posición axial son más accesibles para la actividad enzimática (Phillips et al., 2005). En efecto, bajo diversas condiciones ambientales y en la biota se observa que la tasa de degradación decrece en el orden $\alpha \approx \gamma \gg \beta$ (UNEP, 2007).

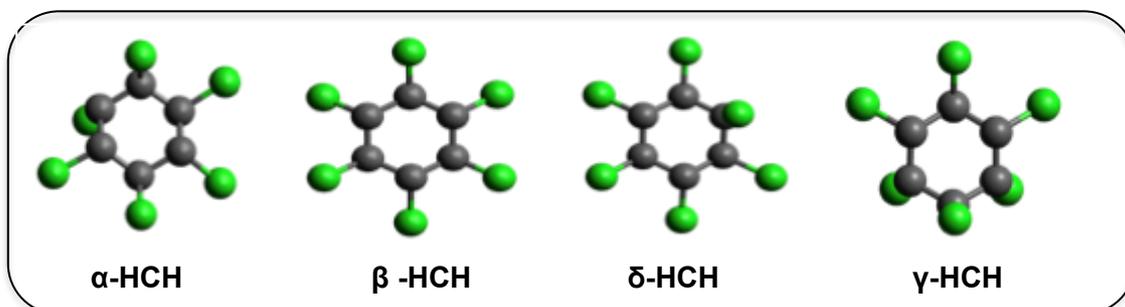


Figura 6. Estructura molecular de isómeros HCHs. Esfera verde: Cloro; esfera negra: Carbono; esfera gris: Hidrogeno.

Clordanos (CLDs)

El producto comercial denominado Clordano es una mezcla de aproximadamente 140 compuestos con predominancia de los estereoisómeros cis- y trans-clordano (60- 85%), heptacloro (10%), cis- y trans-nonaclor, el resto de los componentes presenta niveles traza (Figura 7). Además, el heptacloro también fue comercializado en mezclas técnicas cuya composición, formada mayoritariamente por heptacloro (82%), contenía trans-, cis-clordano y nonaclor como impurezas (28%). Estos compuestos fueron utilizados como insecticidas domiciliarios para el control de termitas y para el control de plagas en cultivos de maíz y cítricos hasta su prohibición total a fines de la década de 1970 por Sanidad Animal (Decreto 2143/68, Ley 18073/69, Decreto 26778/69) y en 1998 por Sanidad Vegetal (Resolución 513/98) y Salud Pública (ANMAT: Disposición 7292/98). En el ambiente, la degradación de clordano ocurre por fotólisis y oxidación. La tasa de degradación decrece en el orden heptacloro > trans-clordano > cis-clordano (ATSDR, 1994; Yamada et al., 2008).

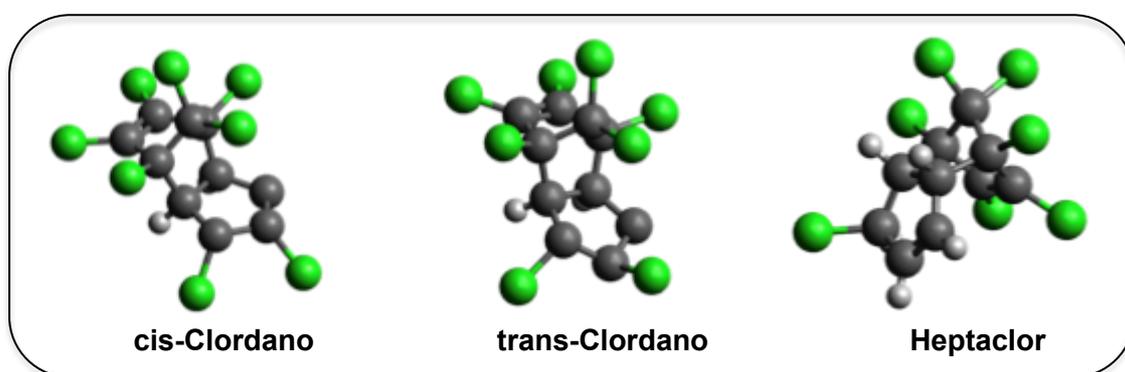


Figura 7. Estructura química de cis- y trans-Clordano y Heptacloro. Esfera verde: Cloro; esfera negra: Carbono; esfera gris: Hidrogeno.

Endosulfanos (Endos)

La mezcla técnica de Endosulfanos, 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) y a Endosulfán Sulfato (por oxidación, Figura 8) el cual presenta la misma toxicidad pero mayor persistencia (Weber et al., 2010).

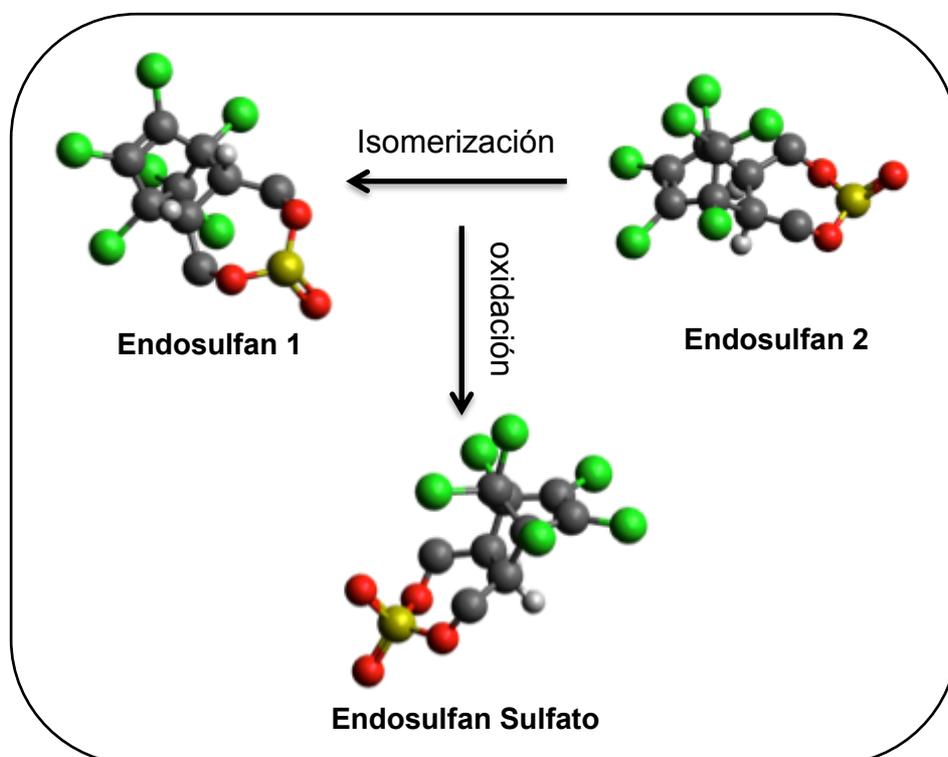


Figura 8. Isómeros de Endosulfán y su producto de degradación (endosulfán sulfato). Esfera verde: Cloro; esfera negra: Carbono; esfera gris: Hidrogeno; esfera roja: Oxigeno y esfera amarilla: Azufre.

En Argentina el consumo y comercialización de Endosulfanos 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 Cipermetrinás, (Bejarano Gonzalez et al., 2008), principalmente debido a la continua expansión del cultivo de soja, hasta que finalmente fue prohibido en julio del 2012 (SENASA, resolución 511/11).

1.8.2.3. Pesticidas Organofosforados (POFs)

Los POFs son un grupo de compuestos orgánicos que se definen como ésteres de ácido fosfórico y que por su toxicidad son usados como insecticidas. A diferencia de los pesticidas organoclorados, se degradan fácilmente en el medio ambiente ya que se hidrolizan en medios alcalinos (baja persistencia).

Clorpirifos

El Clorpirifos, Fosforotioato de o,o-dietil o-3,5,6-tricloro-2-piridil, es un plaguicida organofosforado de amplio espectro, clasificado como perteneciente a la Clase II, moderadamente tóxico (Figura 9). El Clorpirifos es utilizado en el cultivo de soja para combatir plagas como: la oruga de la soja y el maní (*Anticarsia gemmatalis*), la oruga del yuyo colorado (*Loxostage bufudacus*), oruga cuarteadora (*Mocis latipes*), gatapeluda norteamericana (*Spilosoma virginica*) isoca bolillera (*Rachiplusia nu*), entre otras (Martin, 2011).

El Clorpirifos ingresa al medio ambiente a través de la aplicación directa en cosechas, pastizales, animales domésticos, viviendas y sitios de trabajo. Otras vías de ingreso al medio ambiente son la volatilización, los derrames y la eliminación de desechos o envases después de su aplicación. Una vez que se encuentra en el ambiente (suelo, aire o agua), el Clorpirifos se descompone por efecto de la luz solar, las bacterias u otros procesos químicos. Su persistencia es moderada en suelos, degradándose más rápidamente en suelos con bajo contenido de materia orgánica (vida media: 60-120 días).

Por último, debido a su baja solubilidad en agua el Clorpirifos ingresa a los cuerpos de agua en bajas cantidades, permanece cerca de la superficie y posteriormente tiende a evaporarse (ATSDR, 1997).

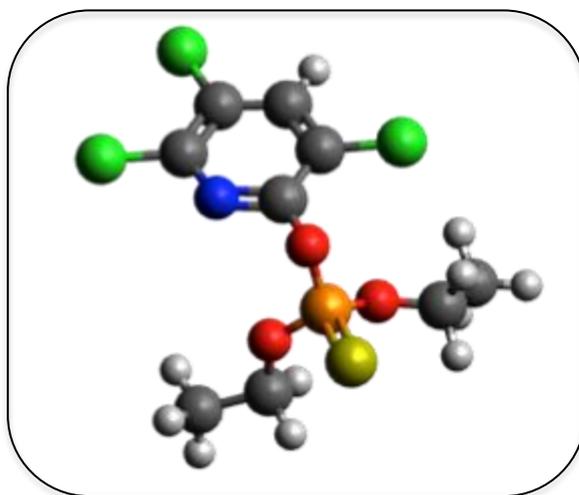


Figura 9. Estructura química del Clorpirifos. Esfera verde: Cloro; esfera negra: Carbono; esfera gris: Hidrogeno; esfera roja: Oxígeno; esfera azul: Nitrógeno; esfera naranja: Fosforo; esfera amarilla: Azufre.

1.8.2.4. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs)

Los HAPs son productos derivados principalmente de procesos de combustión incompleta debido a la falta de oxígeno y están compuestos por átomos de C e H formando anillos aromáticos fusionados (Figura 10). La solubilidad de los HAPs en agua es baja y disminuye al aumentar el peso molecular. Además debido a su naturaleza hidrofóbica ($\log Kow = 3-8$), las concentraciones de los HAPs disueltos en los cuerpos de agua se asocian fácilmente con el material particulado y posteriormente son depositados en el sedimento (Witt, 1995).

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, 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 (Tobiszewski et al., 2012).

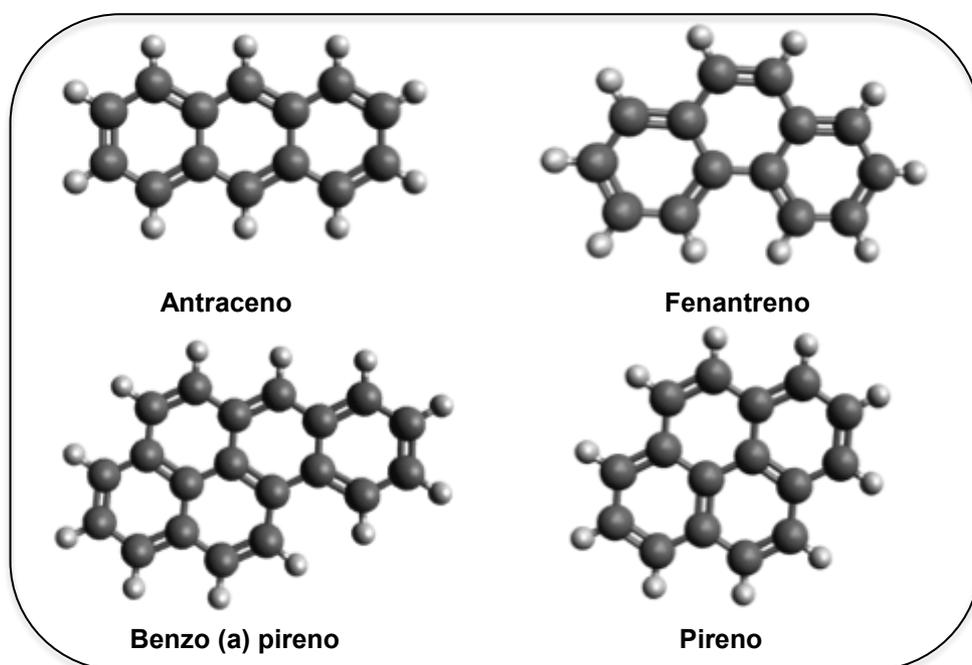


Figura 10. Estructura molecular de algunos HAPs. Esferas negras: carbonos; esferas grises:hidrógenos.

1.8.2.5. Hidrocarburos Alifáticos (ALIs)

Los ALIs son compuestos orgánicos constituidos por carbono e hidrógeno cuyo carácter no es aromático. Los compuestos alifáticos acíclicos más sencillos son los alcanos, agrupaciones hidrocarbonadas lineales de fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ (Figura 11). En principio no son considerados como contaminantes, pero en los estudios ambientales son muy útiles como marcadores moleculares o biomarcadores. Los biomarcadores son un grupo heterogéneo de compuestos que se caracterizan por su especificidad respecto a su fuente y por su persistencia ambiental (Eganhouse, 1997).

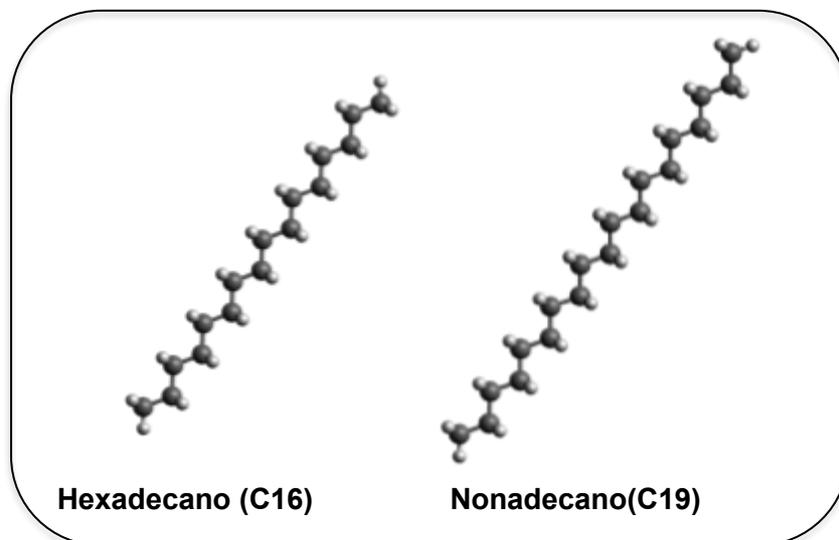


Figura 11. Estructura molecular de 2 ALis. Esferas negras: carbonos; esferas grises: hidrógenos.

1.9. Metales Pesados

Los metales se definen como aquellos elementos que son buenos conductores de la electricidad y cuya resistencia eléctrica es directamente proporcional a la temperatura absoluta. Además de esas características distintivas, los metales comparten otras propiedades físicas típicas como: alta conductividad térmica, alta densidad, maleabilidad y ductilidad (Förstner and Wittmann, 1983). Las características básicas de los elementos metálicos resultan de la naturaleza del enlace químico que mantiene unidos a los átomos entre sí, denominado *enlace metálico*, en la que los electrones de valencia forman una nube electrónica que se mueve libremente a través del compuesto metálico actuando como conductores tanto eléctricos como térmicos (Myers, 2003).

La mayoría de los metales se encuentran en la naturaleza combinados químicamente en forma de minerales. Algunos metales son elementos esenciales para el crecimiento y desarrollo de los organismos (como el Hierro, Manganeso, Zinc, Cobre y Cobalto), aunque en concentraciones elevadas pueden provocar efectos dañinos, mientras que otros no tiene funciones biológicas conocidas (como el Cadmio, Plomo y Mercurio) y son tóxicos aún a bajas concentraciones (Tatone, 2011).

1.9.1. Metales estudiados en esta tesis

Los metales estudiados en esta tesis difieren ampliamente en sus propiedades físicas y químicas, concentraciones en la corteza terrestre, usos, funciones biológicas, movilidad y toxicidad. Cabe aclarar que uno de los dos metales analizados (Cu) es considerado dentro de los 126 contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y que la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha incluido como agentes carcinógenos en humanos

(IARC-WHO, 1990). Por otro lado y en base a su toxicidad y disponibilidad se han clasificado al Ni, Cu, Zn, Cd y Pb como elementos “tóxicos y relativamente accesibles” en los sistemas acuáticos (Wood, 1974), a diferencia del Fe que es considerado no crítico en términos de contaminación ambiental.

A continuación se resumen algunas de las características ambientales y toxicológicas más relevantes de los metales estudiados.

1.9.1.1. Cobre

El Cobre (Cu) se encuentra en la corteza terrestre entre 25 (Wedepohl, 1995) y 55 ppm (Taylor, 1964) en diversas formas minerales, siendo las más importantes la calcopirita (CuFeS_2), la calcocita (Cu_2S) y la bornita (Cu_5FeS_4 ; Callender, 2005). El Cobre es un metal esencial ya que se incorpora específicamente a diversas enzimas y a varias proteínas estructurales (p.ej. en los crustáceos, arácnidos y moluscos el Cobre es un componente integral de la proteína presente en sangre denominada hemocianina, encargada del transporte de oxígeno, Terwilliger, 1998). En los ecosistemas de agua dulce el Cobre disuelto presenta una gran variabilidad ($0,2\text{-}30 \text{ gr.l}^{-1}$) con una concentración media mundial de 3 mg.l^{-1} (Bowen, 1985). Sin embargo, el Cobre tiene una alta afinidad por la unión a los quelantes orgánicos tales como sustancias húmicas, fúlvicos y exudados de algas, por lo que el contenido de material orgánico disuelto influye fuertemente en la especiación del Cobre en las aguas superficiales. En la mayoría de los sistemas acuáticos, los iones de Cobre libres constituyen menos del 1% de la cantidad total de Cobre presente (Bjerregaard & Andersen, 2007).

1.9.1.2. Manganeso

El Manganeso (Mn) es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre, su concentración se encuentra entre 716 y 950 ppm (Taylor, 1964). El comportamiento del Manganeso en el agua es similar al del Fe, estando la movilidad del mismo influenciada fuertemente por el pH y por el potencial redox. El Manganeso no disuelto puede encontrarse asociado a materia orgánica o a otros metales. Cuando el potencial redox decrece lo suficiente el manganeso en estado de oxidación +3 o +4 pasa a su estado de oxidación +2, de mayor solubilidad en agua. Los sedimentos superficiales están frecuentemente enriquecidos en Manganeso como resultado de procesos que tienen lugar durante los estados tempranos de la diagénesis (Sundby and Silverberg, 1985).

1.10. Hipótesis y Objetivos

Hipótesis

- *Mediante una selección adecuada de membranas absorbentes y de difusión, el muestreador pasivo permite realizar un monitoreo continuo y representativo de las concentraciones integradas de contaminantes en el medio.*
- *Las tasas de muestreo de los analitos estudiados serán significativamente menores en la experiencia de calibración con agua de río, debido al efecto competidor de la materia orgánica disuelta y de las partículas sobre el DMP.*

Objetivo General

- *Calibrar un dispositivo de muestreo pasivo para la determinación y monitoreo de compuestos hidrofóbicos y metales disueltos en agua.*

Objetivos específicos

- Calibrar el DMP controlando en el laboratorio las condiciones ambientales que influyen en el reparto de los contaminantes hacia la fase aceptora (p.ej. temperatura, turbiedad y velocidad del agua), realizando comparativamente una experiencia con agua de río y otra con agua destilada.
- Calcular las tasas de muestreo del DMP discriminadas para cada compuesto de interés y en función de las condiciones modeladas en la calibración.
- Evaluar preliminarmente el desempeño del DMP mediante un despliegue de campo en el Río de la Plata, comparando los resultados con muestras puntuales de agua.

CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Diseño y construcción del dispositivo de muestreo pasivo (DMP)

En esta tesis se trabajó en el diseño de un prototipo con funcionamiento análogo al del Chemcatcher®. Las características en las que se fundamentó el diseño fueron obtener un equipo de bajo costo, reducido tamaño, que permita incorporar una serie de combinaciones de fases receptoras/difusión y que habilite una amplia selectividad en el muestreo de analitos en el medio acuático. Como se presenta en la Figura 12, el dispositivo consistió en un cuerpo cilíndrico hueco de polipropileno de 52 mm x 16 mm x 1 mm (adaptación del cartucho de extracción BakerBond Speedisk®), el cual está equipado con las siguientes membranas aceptoras y de difusión:

Membranas aceptoras

- 1.- Disco 3M.Empore™ 47mm (orgánicos hidrofóbicos).
- 2.- Disco Chelating 3M.Empore™ 47mm (metales).

Membranas difusoras

- 1.- Polietileno de baja densidad (LDPE) 6,4 Å (compuestos hidrofóbicos).
- 2.- Acetato de celulosa (AC) 0,45 µm (metales).

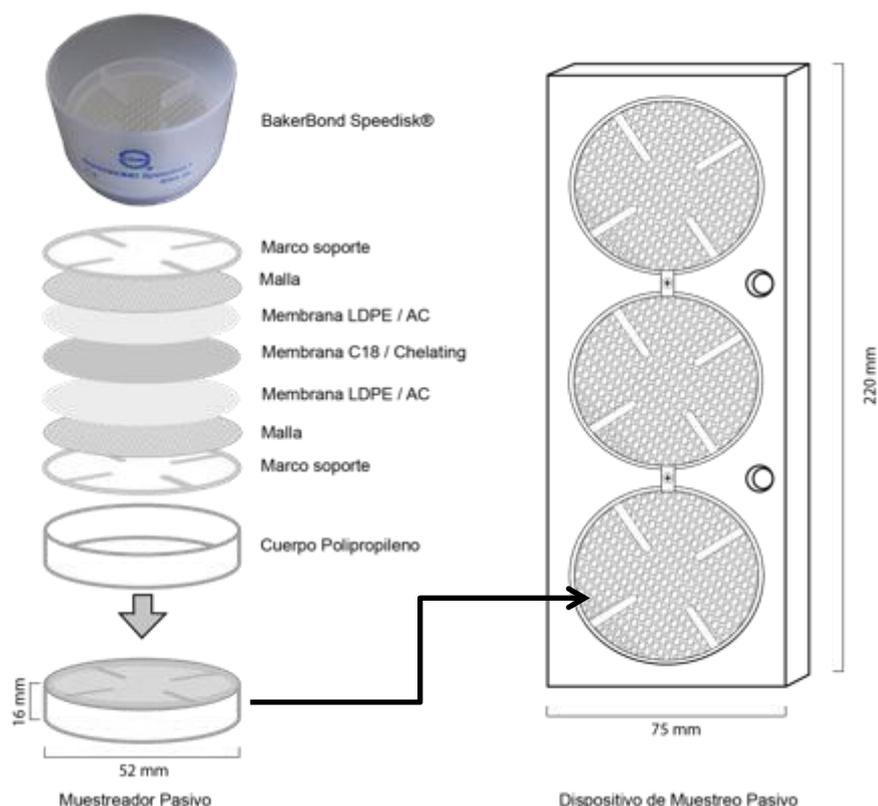


Figura 12. Ensamblaje del muestreador pasivo y armado final del DMP.

2.2. Medición de la porosidad de la de la membrana de LDPE

La membrana de difusión de polietileno de baja densidad (LDPE) antepuesta a la fase de C_{18} (compuestos orgánicos), posee una disposición molecular parcialmente cristalina y parcialmente amorfa. La fase cristalina tiene características fijas, es decir que los átomos que intervienen en la celda unitaria del cristal guardan distancias bien establecidas; mientras que el volumen libre en la fase amorfa es más complejo y difícil de determinar (Bower, 2002). Esta característica es propia de este tipo de polímeros y dificulta las técnicas analíticas para medir la porosidad efectiva.

Dentro de las técnicas de caracterización estructural que permiten determinar volumen libre en polímeros con alta composición de fase amorfa (como el LDPE) la espectroscopia de aniquilación de positrones ha demostrado ser una poderosa herramienta para el estudio de defectos en sólidos, ya que posee características únicas debido a su alta sensibilidad a la presencia de defectos tales como vacancias, aglomerados de vacancias o nanohuecos (Macchi, 2013). En esta tesis se usó la técnica positrónica para obtener el valor de volumen libre promedio de nanohuecos en el LDPE. Las muestras de LDPE fueron enviadas al Instituto de Física de Materiales de la Universidad Nacional del Centro (IFIMAT-UNCPBA) y el análisis estuvo a cargo del Dr. Alberto Somoza.

Dado que el espesor de una sola película de LDPE (40 μm) no es suficiente para absorber y luego aniquilar todos los positrones inyectados, la fuente se intercaló con una multicapa de 50 piezas de LDPE de 1 cm^2 para lograr una muestra masiva de 2 mm de espesor. Las 50 piezas de LDPE se prepararon siguiendo el mismo procedimiento utilizado para muestras similares (Consolati, 2001); mediante el apilamiento de varias capas con el fin de detener todos los positrones inyectados ($W170 \text{ mg/cm}^2$) y ejerciendo la compresión de las piezas para eliminar los espacios de aire entre dos capas subsiguientes.

Para las medidas de PALS se utilizó el sistema de coincidencia cronometrado rápido-rápido (Somoza, 2000), con un tiempo de resolución (FWHM) de 255 ps que se obtuvo utilizando el software RESOLUTION (Kirkegaard, 1989). Los espectros de vida media de positrones se registraron a temperatura ambiente con un total de 2.3×10^6 recuentos de coincidencia usando 0,2 MBq de una fuente sellada de $^{22}\text{NaCl}$ depositada sobre una lámina delgada de Kapton ($1,08 \text{ mg/cm}^2$). El análisis se realizó por duplicado y arrojó un valor de porosidad promedio del LDPE de: **$6,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$** .

2.3. Optimización de los Blancos de los DMPs

Los materiales empleados en la construcción de los DMPs: polipropileno, polietileno de alta (marco contenedor) y baja densidad (membrana difusora de compuestos orgánicos) y politetrafluoroetileno (membrana aceptora y traba de

seguridad); así como diferentes materiales e insumos usados en el laboratorio: recipientes de traslado, guantes y solventes; fueron analizados sistemáticamente para optimizar el protocolo de limpieza y poder obtener blancos de los DMPs con niveles aceptables para contaminantes trazas.

El procedimiento de control se realizó mediante un enjuague superficial de los materiales con éter de petróleo, aplicado con pipeta pasteur y recolectado en vial. Posteriormente los extractos se concentraron en baño termostático bajo flujo de nitrógeno a 500 µl y fueron analizados por CG-FID/ECD y CG-MS (véase sección 2.7. Análisis Químicos).

Para el análisis de contaminación con metales, se realizaron ensayos para detectar el aporte metálico de los tornillos de acero inoxidable del DMPs, sin acusar ninguna traza significativa.

2.3.1. Procedimiento de limpieza de materiales

El procedimiento de limpieza de los plásticos constitutivos de los DMPs se basó en una serie de pasos sistematizados: a) inmersión en bandeja con agua y detergente (48 hs); b) cepillado con cerda fina; c) enjuagues con agua destilada; d) baño de ácido nítrico al 10% (72 hs); e) enjuagues con agua desionizada; f) lavado con solventes orgánicos: éter de petróleo (EP), diclorometano (DCM) y metanol (MOH). Finalizado el procedimiento de limpieza, se guarda cada una de las piezas en un recipiente de vidrio previamente enjuagado con acetona.

Para los soportes de polietileno de alta densidad (usados como marco contenedor de los MPs) se adiciona una secuencia de lavado con éter de petróleo bajo ultrasonido (15 min) y luego una etapa de inmersión en EP en bandeja por 24 hs. El procedimiento se repite una vez mas y finalmente el soporte se guarda envuelto en papel aluminio (pre-lavado con acetona) en una bolsa plástica tipo Ziploc.

2.4. Acondicionamiento de las membranas

El acondicionamiento de las membranas es un paso crítico en la preparación de los materiales constitutivos del DMP e influye directamente en la eficiencia del muestreo. En esta tesis se siguieron los protocolos internacionales de muestreo pasivo de aguas: EPA 3535A SPE; ISO 5667-23: Part 23: Guidance on passive sampling in surface waters y las notas de aplicación de 3M Empore.

2.4.1. Membranas aceptora C18

El proceso se realiza mediante un equipo de filtración de vidrio de 1000 ml en donde se colocan las membranas, se realiza un enjuague previo con una mezcla 1:1 de etil acetato:diclorometano y posteriormente se acondiciona con metanol y agua bidestilada. Por último se adicionan 5 µl de estándar utilizado como PRC (PCBs : 30, 119 y 207) en una solución acuosa de 500 ml.

2.4.2. Membrana difusora de LDPE

La membrana de LDPE se limpia mediante un procedimiento de extracción por ultrasonido con éter de petróleo. Posteriormente se recambia el solvente y se dejan las membranas en reposo durante 24 hs, para luego repetir el mismo procedimiento y completar las 48 hs. Finalmente las membranas de LDPE se dejan secar en sobres de aluminio a temperatura ambiente y se guardan en bolsas plásticas selladas.

2.4.3. Membranas aceptora Chelating

El proceso se realiza mediante un equipo de filtración de aguas de polipropileno de 250 ml en donde se colocan las membranas. Se realiza un enjuague previo con agua desionizada y luego se acondicionan las membranas con HNO₃. El proceso finaliza con la conversión a forma amoniacal, adicionando un buffer de acetato de amonio a pH 5.3 y una elución final con agua desionizada.

2.4.4. Membrana difusora de acetato de celulosa (AC)

Las membranas de AC se sumergen con HNO₃ al 10% por 30 min. y se enjuagan con agua desionizada. Posteriormente se dejan secar a temperatura ambiente y son guardadas en bolsas herméticas plásticas.

2.4.5. Ensamble y almacenamiento de los DMPs

Posterior al acondicionamiento se realiza el armado del muestreador pasivo (MP) ajustando cada pieza (marco soporte, malla, cuerpo y membranas) sin producir ningún daño en las membranas. Cada uno de los MPs se ensamblan en un soporte de polietileno de alta densidad (PEAD), se fijan con una traba de seguridad de teflón (PTFE) y se conforma así el DMP terminado (Figura 12).

Para el caso del ensamble del muestreador pasivo con la membrana de C18, es importante que no queden burbujas de aire en la interfase con las membrana de difusión de LDPE. En este caso no se aplica la malla plástica empleada en la versión Chelating, debido a un mejor ensamble provocado por la elasticidad del polietileno.

Cada uno de los MPs se disponen en frascos de vidrios prelavados para trazas de 250 ml rellenos con agua desionizada, cerrados herméticamente y guardados a 4 °C hasta su posterior despliegue a campo (máximo 72 hs.). Se discriminan los recipientes de traslado para cada tipo de MP, empleando un frasco cerrado con papel aluminio y tapa plástica para el MP equipado con membrana de C18 (compuestos orgánicos) y un frasco cerrado con tapa plástica para el MP equipado con membrana Chelating (metales).

2.5. Modelo de calibración de los DMP

La evaluación de los parámetros cinéticos que caracterizan el muestreo se realiza mediante la calibración del DMP bajo condiciones controladas de concentración (Vrana, 2006). Por otro lado, la cinética del muestreo no solo depende de las características físico-químicas de los analitos que difunden hacia el muestreador, sino que están influenciadas también por el diseño del muestreador y por las condiciones ambientales del sitio de muestreo, principalmente la temperatura, la turbulencia del agua, la abundancia de material particulado en suspensión, de materia orgánica disuelta y el desarrollo de biofouling (crecimiento biológico) sobre la superficie del muestreador (Vrana, 2002). Por consiguiente, todos estos factores deben ser considerados al momento de planificar y diseñar los experimentos de calibración, con el fin de obtener datos precisos y representativos de la performance del DMP, específicamente las tasas de muestreo, la cinética de acumulación de los analitos seleccionados y los efectos competitivos de otras fases ambientales (partículas y materia orgánica).

En esta tesis se decidió implementar un diseño de flujo continuo, en donde se asegura una concentración nominal constante, debido al aporte continuo de una disolución de analitos y agua al medio de exposición, con una velocidad de renovación del agua superior a la velocidad de muestreo de los DMPs sumergidos (Aguilar Martínez, 2010).

El modelo experimental de flujo continuo utilizado (caudal medio $0,5 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$) está compuesto por 4 recipientes acrílicos de 28 l en serie, conectados a un reservorio de 1000 l de agua (Destilada o Río de la Plata) y a una bomba peristáltica que dosifica a un microcaudal de $1,6 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ la solución madre de contaminantes (Figura 13), asegurando una concentración nominal de 100 ng/l para compuestos hidrofóbicos: Bifenilos policlorados (PCBs): Aroclor 1248, Hidrocarburos alifáticos (ALI) C10-C32, Hidrocarburos aromáticos (PAH): Fluoreno, Fluoranteno y Pireno y Plaguicidas organoclorados (POCI): Clordano, DDE, Clorpirifos y Lindano y 100 ug/l para metales: Cu y Mn (Tabla 2).

Con el objetivo de obtener tasas de muestreo fiables y evaluar los factores del medio que puedan condicionarlas, se realizaron dos ensayos experimentales de calibración con el modelo descrito. El primer ensayo consistió en la exposición de los dispositivos de muestreo pasivo en agua destilada (DES) y el segundo ensayo en un medio natural, agua del Río de la Plata (RLP) con un contenido de materia orgánica disuelta y de material particulado conocido, que permitió evaluar el efecto competidor de estas fases sobre las tasas de muestreo.

Para realizar la experiencia con agua de río, se procedió a coleccionar agua del Río de la Plata, accediendo por la bajada del Club de Pesca ubicado en la localidad de Punta Lara, Ensenada. Mediante una bomba sumergible con conexiones de teflón, se

trasvasaron ~400 l de agua de río directamente a 2 tanques plásticos de 200 l cada uno, ubicados en un vehículo de carga. El agua fue trasladada al laboratorio donde se realizó una decantación natural de 72 hs para eliminar las partículas de mayor tamaño (arenas finas y limos) y así poder evitar su incorporación al modelo de calibración.

Tabla 2. Analitos incorporados al modelo de calibración.

Analitos	Kow	Analitos	Kow
ALI		PCBs	
C10	6,2	TiCB17	5,6
C11	6,5	TiCB18	5,6
C12	6,8	TiCB31	5,6
C13	6,5	TiCB33	5,6
C14	6,4	TeCB44	5,8
C15	6,7	TeCB49	5,9
C16	7,2	TeCB52	5,8
C17	7,6	TeCB70	6,2
C18	9,0	TeCB74	6,2
C19	9,6	PeCB66	6,2
C20	8,9	PeCB99	6,4
C21	8,1	PeCB110	6,4
C22	8,3	PeCB118	7,1
C23	11,6	Fluoreno	4,2
C24	10	Fluoranteno	5,1
C25	12,6	Pireno	5,1
C26	13,1	POCl	
C27	13,6	Clordano	6,3
C28	14,0	DDE	7,0
C29	14,5	Clorpirifos	5,0
C30	15,0	Lindano	3,8
C31	15,5	Metales	
		Cu	-0,57
		Mn	0,23

Previo a la introducción de los DMPs, el modelo de calibración se dejó equilibrar con el flujo de agua y la disolución de analitos durante 72 hs para estabilizar el sistema y posteriormente se da inicio a la experiencia (T=0). Cuatro DMP fueron ensamblados en un carrusel para ser expuestos con agitación a una velocidad de 32 r.p.m. (equivalente a 0,5 m/s de velocidad de la corriente), registrándose diariamente la temperatura, O₂ disuelto, turbidez y pH. Para analizar la cinética de muestreo, los dispositivos se retiraron a los 3, 7, 15 y 30 días colectando simultáneamente una muestra de agua para el monitoreo de las concentraciones de compuestos hidrofóbicos y metales (Figura 14). En base a los resultados de la experiencia se obtuvieron las tasas de muestreo específica para cada familia de contaminantes.

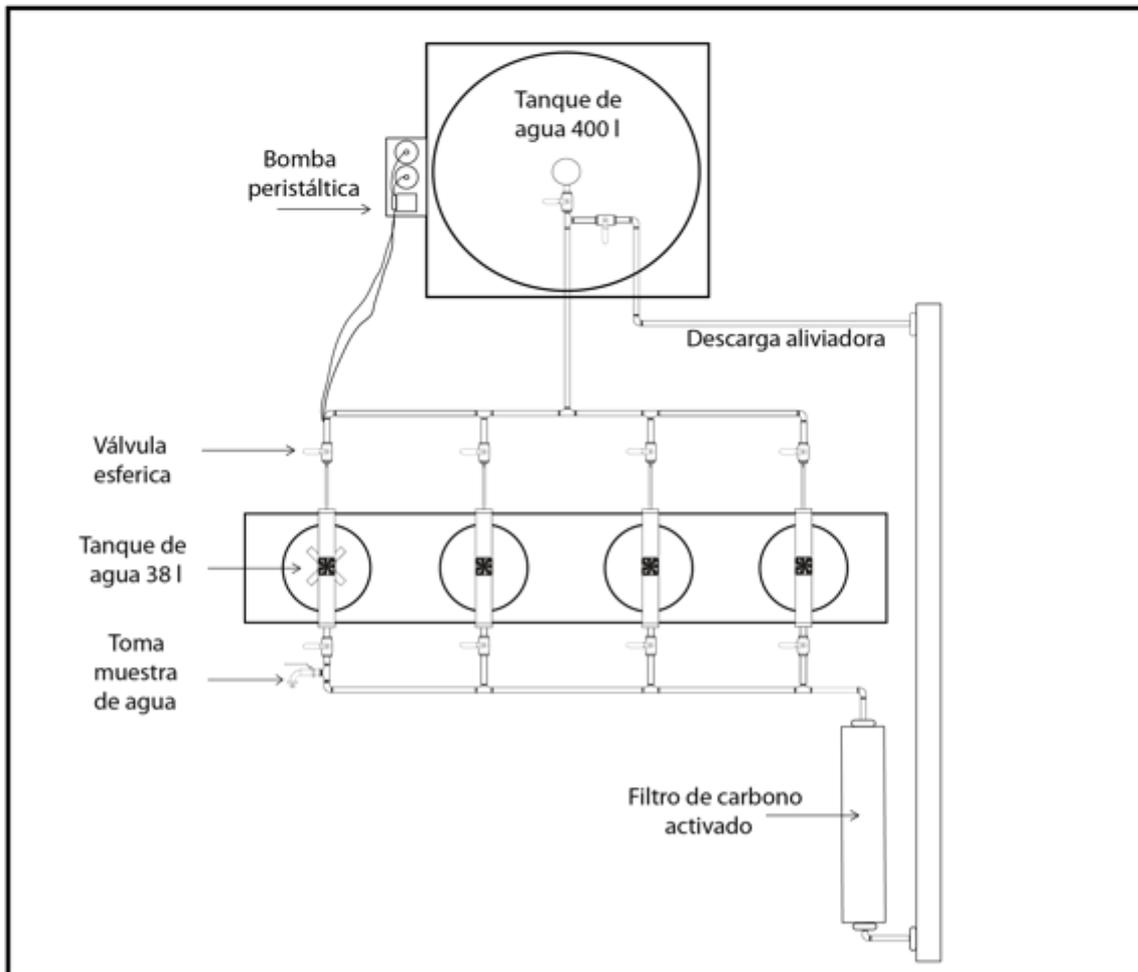
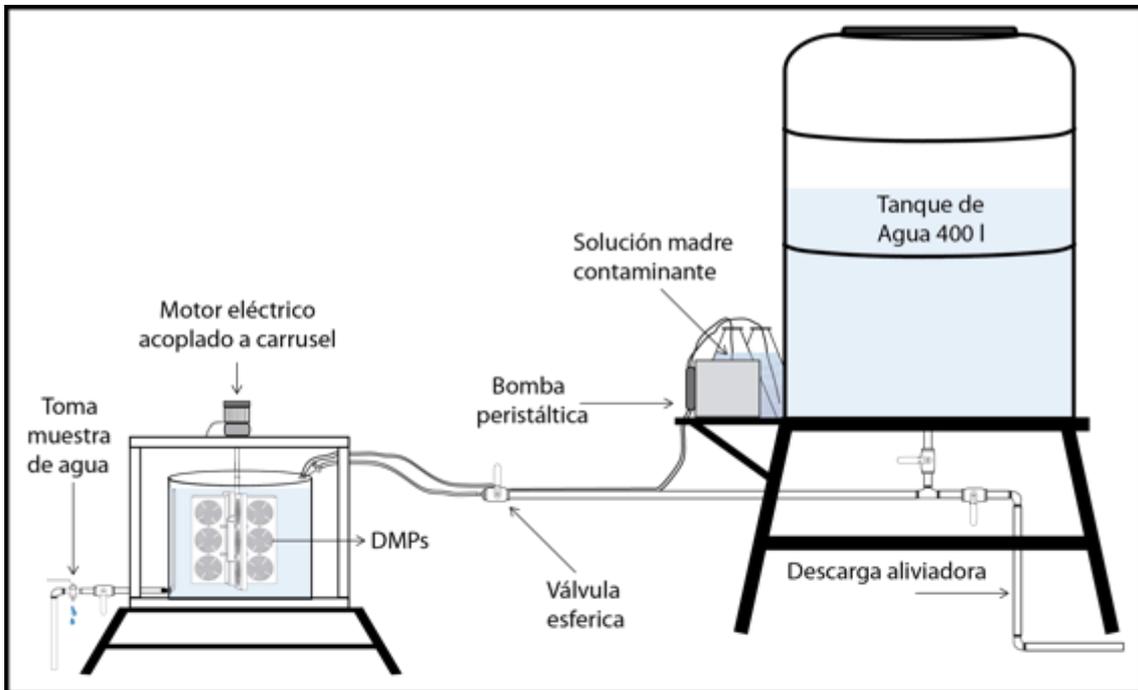


Figura 13. Modelo de calibración del DMP. Vista perfil (arriba) y en planta (abajo).

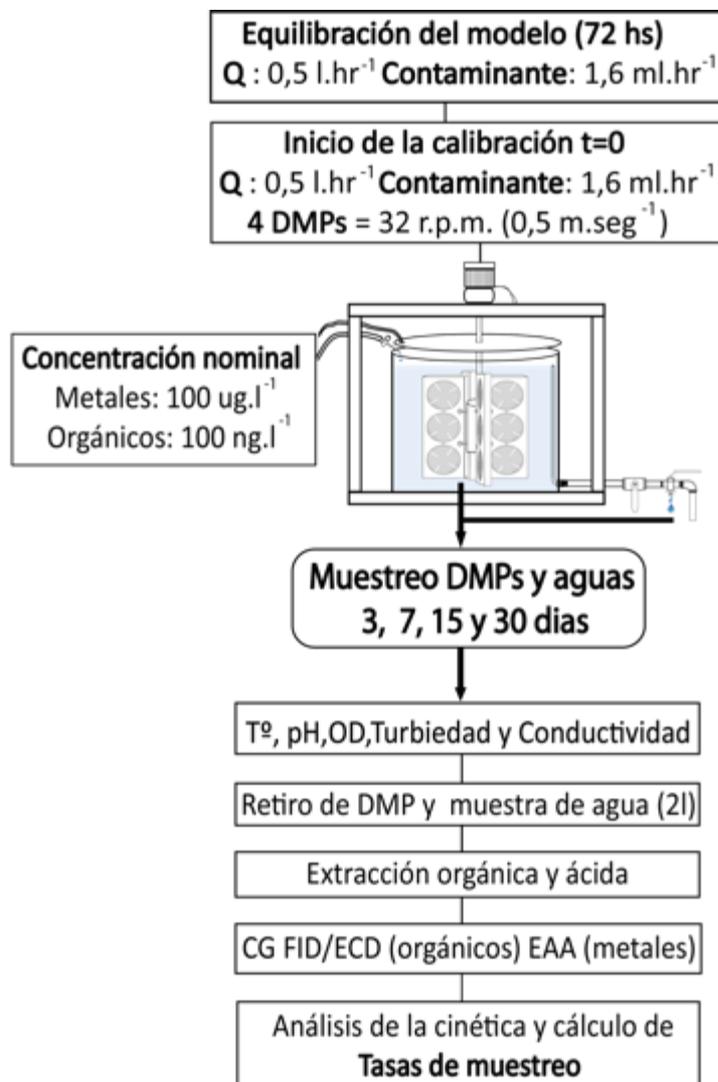


Figura 14. Diagrama de flujo metodológico del modelo de calibración.

2.6. Muestreo

La estrategia de muestreo consistió en un despliegue preliminar del DMP en la zona costera de Berazategui en el Río de la Plata, a fin de aplicar las tasas de muestreo obtenidas en la experiencia de calibración y el posterior cálculo de la concentración ponderada en el tiempo (TWA).

La manipulación de cada MP para su colocación en el DMP fue realizada en el sitio de muestreo con pinza de acero inoxidable para la versión C18 y con pinza plástica para la versión Chelating. Las tomas de muestras de agua se realizaron con botellas color caramelo de 4 litros pre-lavadas para análisis de trazas y con tapa de rosca con lámina interna de teflón.

2.6.1. Área de muestreo

El muestreo a campo fue realizado en 1 sitio de la zona sur de la cuenca del Plata (Tabla 3) , seleccionado por ser una zona altamente contaminada y detrítica en la zona costera el Río de la Plata (RLP), a la altura de Berazategui, provincia de

Buenos Aires, fuertemente impactada por descargas de efluentes urbano-industriales (Figura 3).

Tabla 3. Sitio de muestreo seleccionado para el despliegue preliminar del DMP.

Curso de agua	Sitio de muestreo	Código	Coordenadas	Actividad
Río de la Plata	Berazategui	RLP	34° 43' 42.85" S 58° 11' 18.97" O	Industrial Residencial

2.6.2. Periodo de muestreo

El muestreo se realizó mediante el despliegue de los DMPs y muestreo simultaneo de aguas en la costa de Berazategui, permaneciendo los equipos durante 15, 32 y 63 días (RLP1, RLP2 y RLP3 respectivamente, desde el 3 de abril al 21 de mayo del 2015).

2.6.3. Despliegue del DMP

El sistema de muestreo diseñado para el despliegue de los DMPs, se basó en un fondeo conformado por un soporte de caño de polipropileno de 3/4 pulgadas, vinculado a una boya principal de tipo marina y un boyarín para conservar la verticalidad del fondeo ante diferentes variaciones del nivel del agua, sujeto a un lastre y un ancla para mantener el muestreo con la mínima deriva (Figura 15).

Simultáneamente al despliegue de los DMPs en el Río de la Plata, se hicieron mediciones "in situ" de parámetros de calidad de aguas (temperatura, oxígeno disuelto, conductividad, turbidez, pH) con sonda portátil multiparamétrica (Horiba U-52-10 y Eureka Manta 2) y se extrajeron 2 muestras de 4 litros de agua superficial utilizando botellas de color caramelo pre-lavadas para análisis de trazas, previo enjuague con agua del lugar.

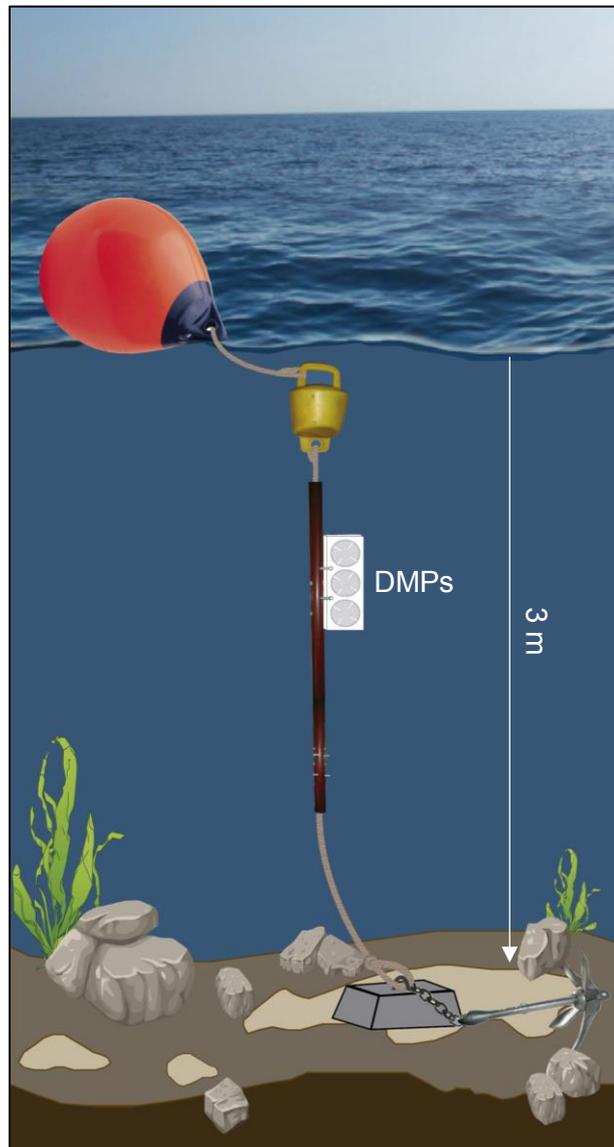


Figura 15. Diseño del sistema de despliegue del DMP.

2.7. Análisis químicos

2.7.1. Preservación y manejo de las muestras de agua y DMPs.

Una vez retirados del despliegue de campo o del experimento de calibración, los DMPs fueron desmontados in situ, se retiró cada MP, se envolvieron en papel aluminio (C18) y bolsas plásticas herméticas (Chelating) y se trasladaron refrigeradas al laboratorio, donde fueron mantenidas a 4 °C hasta su análisis. Por otro lado, los soportes de polietileno de alta densidad son guardados independientemente en bolsas herméticas y trasladados al laboratorio para su posterior limpieza.

Las muestras de agua obtenidas en cada muestreo puntual fueron trasladadas refrigeradas y una vez ingresadas al laboratorio, se separaron y acidificaron (pH~2 con HCl 6 N) submuestras de 10 ml para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO). Posteriormente las muestras se conservaron a 4° C hasta su análisis.

2.7.2. Procesamiento inicial de las muestras

2.7.2.1. Demanda Química de Oxígeno y contenido de carbono orgánico disuelto

La determinación de la DQO se realizó mediante el método volumétrico de reflujo cerrado con dicromato de potasio (Stándard methods, 1989). A partir de los valores de DQO obtenidos en cada muestra de agua se estimó el contenido de carbono orgánico disuelto (COD) utilizando una calibración empírica realizada en el LAQAB, como unidades de glucosa en base a 3 patrones (1, 5 y 10 mg de $C_6H_{12}O_6$) y expresada como:

$$\text{COD (mg/l)} = (V_0 - V_1) N_{\text{FAS}} 3000 \cdot 1,1 / V_m$$

V_0 = volumen de sulfato de amonio ferroso gastado para el blanco

V_1 = volumen de sulfato de amonio ferroso gastado para la muestra

V_m = volumen de muestra

N_{FAS} = normalidad del sulfato de amonio ferroso

Peso equivalente del carbono en mg = 3000

Factor de corrección = 1,1

Para evaluar la eficiencia del método de DQO se analizaron soluciones patrones de ftalato ácido de potasio ($C_8H_5KO_4$) correspondientes a una demanda de 25 y 50 mg O_2/l .

2.7.2.2. Material particulado en suspensión (MPS)

Previo a la extracción de los analitos en las muestras de agua, se realizó la separación de las partículas mediante vacío, empleando filtros de fibra de vidrio 0,7 μm (47 mm S.Munktell MGF) y de acetato de celulosa de 0,4 μm (47mm Gamafil) para compuestos orgánicos y metales respectivamente.

2.7.3. Análisis de compuestos orgánicos

2.7.3.1. Extracción de compuestos orgánicos disueltos

En esta tesis se trabajó con el método de extracción de compuestos orgánicos disueltos en aguas denominado extracción en fase sólida (SPE).

Extracción en fase sólida (SPE)

Para las extracciones SPE se utilizó un sistema en serie equipado con un reservorio de muestra, portafiltro conteniendo el filtro de fibra de vidrio, fase hidrofóbica activada con C18 (Bakerbond Speedisktm C₁₈) y kitasato conectado a una bomba de vacío. Previo a la extracción se acondicionó la fase C18 (similar a la

metodología descrita para las membranas del DMP) y se procedió a la extracción de aproximadamente 2-3 l de muestra dependiendo del contenido de material en suspensión y saturación del sistema. Una vez extraída la muestra cada fase C18 fue envuelta en papel aluminio y se conservó a 4°C hasta su elución.

2.7.3.2. Elución de las membranas C18

Los analitos retenidos en la fase C18 fueron extraídos mediante la elución bajo vacío con una serie de solventes orgánicos de distinta polaridad. Previo a la elución y para evaluar la recuperación del método se adicionó a cada membrana 3 µl de estándar interno, (PCB103, PCB198, Fenantreno-d10 y Criseno-d12; Absolut Standard) y se procedió a la extracción con acetato de etilo y diclorometano, recogiendo los eluatos en tubos de vidrio. Los extractos orgánicos se concentraron a 0,5 ml mediante evaporación bajo flujo de nitrógeno en baño termostático a 40 °C, previa eliminación del agua mediante el agregado de sulfato de sodio.

2.7.3.3. Purificación y fraccionamiento

Con el objetivo de eliminar interferencias y fraccionar los principales grupos de compuestos a analizar, los extractos orgánicos concentrados de las aguas, membranas y bivalvos fueron purificados mediante cromatografía en columna de gel de sílice neutro (1g; J.T.Backer 60-200µm). El fraccionamiento y purificación consistió en una elución secuencial con: 5 ml de éter de petróleo (F1: ALIs y PCBs) y 5 ml de una mezcla 2:1 éter de petróleo-diclorometano (F2: HAPs y POCIs). Cada fracción se concentró a 100-500 µl en baño termostático a 40 °C bajo flujo de nitrógeno.

2.7.3.4. Identificación y cuantificación de contaminantes orgánicos

Para la identificación y cuantificación de los compuestos orgánicos se realizó un análisis mediante cromatografía gaseosa de alta resolución (Agilent 6890N y 7890N) utilizando detector específicos para cada grupo de compuestos: detector de captura electrónica (µECD) para compuestos halogenados POCIs y PCBs y detector de ionización de llama (FID) para los ALIs y HAPs. Adicionalmente se confirmó la identidad de HAPs y ALIs mediante cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas (HRGC/MS; Agilent 6850 / 5973N) operado en el modo de escaneo total para masas de 50-500 m/z a 70 eV, con la fuente de iones, cuadrupolo e interfase a 230°, 150° y 280°C respectivamente. En la Tabla 4 se resumen las condiciones de análisis cromatográficas generales utilizada para cada grupo de analitos.

Tabla 4. Condiciones cromatográficas para la Identificación y cuantificación de COs.

Equipo	Agilent 6890	Agilent 7890		Agilent 6850
Detector	ECD	ECD	FID	MS
Compuestos analizados	PCBs/ALIs	POCIs	HAPs	HAPs/ALIs
Gas Portador	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 (30m 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

2.7.3.5. Determinación de Compuestos Orgánicos

ΣHAPs : En el modelo de calibración se incorporaron y analizaron 3 hidrocarburos aromáticos: Fluoranteno, Fluoreno y Pireno (entre 3 y 4 anillos bencénicos), mientras que en la campaña de campo se determinaron 6 HAPs (entre 3 y 4 anillos bencénicos): Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a) Antraceno y Criseno. Todos los analitos fueron 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 compuesto individual mediante soluciones estándares cubriendo un rango de 2 órdenes de magnitud (0; 2; 1; 5; 25; 50 ng).

ΣPCBs: En la experiencia de calibración se determinaron 10 congéneres, desde tri a pentaclorados (TriCBs: 33-20; TetraCBs: 44, 49, 52, 66, 70,74; PentaCBs: 99, 101 y 110). Por otro lado, en el muestreo de campo se determinaron un total de 14 congéneres incluidos 5 de los PCBs denominados como Indicadores (EPA, 2014), desde Tri a HexaCBs (TriCBs: 31-28; TetraCBs: 49, 52, 70, 74; PentaCBs: 87-115, 95-66, 99, 101, 110-77,118; HexaCBs: 138, 153). Todos los congéneres fueron 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 congénere en soluciones estándares cubriendo un rango de 2 órdenes de magnitud (2, 10, 50, 250 pg).

POCs: En el ensayo de calibración se incorporaron y determinaron: Σ DDT: Diclorodifeniltricloroetano (DDT) y sus metabolitos (DDE, TDE); Hexaclorociclohexano (γ -HCH); Clordano (trans-Clordano) y Clorpirifos (O,O-dietil O-3,5,6-tricloro-2-piridil fosforotioato); mientras que en la campaña de campo se determinaron Σ ENDOs: Endosulfanos (Endosulfano I, II y Sulfato); Σ DDT: Diclorodifeniltricloroetano (DDT) y sus metabolitos (DDE, TDE); Hexaclorociclohexano (γ -HCH); Σ CLDs: Clordano (trans y cis-Clordano) y Clorpirifos. La identificación y cuantificación se realizó mediante la comparación de los tiempos de retención con los obtenidos de estándares auténticos (M-680P Pesticide Mix AccuStandar Inc.) y la obtención de factores de respuesta calculados para cada compuesto en soluciones estándares cubriendo un rango de 2 órdenes de magnitud (2, 10, 50, 250 y 500 pg).

2.7.4. Análisis de metales traza

2.7.4.1 Muestras puntuales de agua

Las muestras de agua fueron filtradas mediante un equipo de filtración de polipropileno de 250 ml equipado con membrana de acetato de celulosa (0,45 μ m), colectadas en botellas plásticas de 60 ml, acidificadas (HNO_3 , pH:2) y conservadas a 4° C hasta su análisis.

2.7.4.2. Extracción de las membranas Chelating

Los metales retenidos en las membranas Chelating fueron extraídos mediante una elución con ácido nítrico 3 M (20 ml), bajo leve vacío, recogiendo el eluato en botellas plásticas de 60 ml y conservadas a 4° C hasta su análisis.

2.7.4.3. Cuantificación de metales

La cuantificación de los metales se llevó a cabo mediante espectrofotometría de absorción atómica (FAAS, Thermo Elemental Solar M5 equipado con corrector de background) utilizando como sistema de atomización llama u horno de grafito de acuerdo a la concentración de los metales y la disponibilidad de muestra.

Las concentraciones de metales en las muestras de aguas fueron determinadas con horno de grafito (GFAAS, Solar GF95). El equipo cuenta con una cámara de video que permite obtener una imagen en tiempo real del interior del tubo de grafito para monitorear la inyección y las distintas etapas del análisis.

Se utilizaron cubetas de electrografito con recubrimiento pirolítico de vida extendida (ELC), nitrógeno como gas inerte y un automuestreador FS95 con capacidad para 60 muestras. Las condiciones instrumentales y los programas de temperatura del horno para los diferentes metales se presentan en la Tabla 5. La altura del pico fue utilizada para la cuantificación de los metales

Por otro lado, las concentraciones de los metales en las membranas de los DMPs fueron determinadas usando llama de aire-acetileno en un mechero de 100 mm. Para suprimir la ionización durante la absorción en la llama fue agregado 1500 µg/ml de K a todos los extractos de las muestras (Loring and Rantala, 1992).

Los metales incorporados y determinados en el experimento de calibración, así como los medidos por los DMPs en su despliegue preliminar en el RLP, fueron Manganeso y Cobre. Para la preparación de las curvas de calibración se utilizaron estándares originales de alta pureza Johnson Matthey PLC. Para eliminar las interferencias de matriz, todos los reactivos usados para las muestras fueron agregados en las mismas proporciones a los estándares. Para suprimir la ionización durante la absorción en la llama fue agregado como modificador 1500 µg/ml de K a los extractos de las muestras y a las soluciones estándar (Loring and Rantala, 1992).

Tabla 5. Condiciones instrumentales del espectrómetro de absorción atómica y programas del horno de grafito para el análisis de Manganeso y Cobre.

Condiciones instrumentales	Mn	Cu
Longitud de onda (nm)	279,5	324,8
Rendija (nm)	0,2	0,5
Modificador (µl)	Mg(NO ₃) ₂	NH ₄
Corrección de fondo	D2	–
Programa de temperatura		
Secado 1		
Temperatura (°C)	100	100
Tiempo (seg)	20	20
Rampa (°C/seg)	10	10
Flujo Nitrógeno (l/min)	0,2	0,2
Secado 2		
Temperatura (°C)	140	140
Tiempo (seg)	10	10
Rampa (°C/seg)	10	10
Flujo Nitrógeno (l/min)	0,2	0,2
Calcinación		
Temperatura (°C)	900	850
Tiempo (seg)	20	20
Rampa (°C/seg)	150	150
Flujo Nitrógeno (l/min)	0,2	0,2
Atomización		
Temperatura (°C)	1800	2100
Tiempo (seg)	3	3
Rampa (°C/seg)	0	0
Flujo Nitrógeno (l/min)	–	–
Limpieza		
Temperatura (°C)	2500	2500
Tiempo (seg)	3	3
Rampa (°C/seg)	0	0
Flujo Nitrógeno (l/min)	0,2	0,2

D2: Lámpara de deuterio

2.7.5. Control de calidad

El análisis de las posibles interferencias incorporadas durante el desarrollo del modelo de flujo continuo, se realizó mediante un blanco de calibración. Este blanco consistió en incorporar 1 DMP en el modelo de calibración, configurado bajo las mismas condiciones del experimento: acoplado al carrusel, a temperatura ambiente y haciendo circular durante una semana en forma continua agua destilada ($0,5 \text{ l.h}^{-1}$) y metanol (1.6 ml.h^{-1}). Finalizada la experiencia se retiró el DMP y fue guardado a $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ en heladera hasta su procesamiento.

Para evaluar la posible contaminación durante el traslado y almacenamiento de las muestras, en el despliegue se realizó un blanco de campo. El blanco consiste en un DMP que fue transportado junto a los demás DMPs hacia el sitio de muestreo, trasladado en la embarcación y llevado de regreso al laboratorio para guardarlo a $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su posterior análisis. También se realizaron blancos de procedimiento, para evaluar la presencia de interferencias en la extracción de las aguas (SPE).

La evaluación de la eficiencia de extracción de compuestos orgánicos se llevó a cabo mediante la adición de estándares internos (PCBs 103 y 198; a-HCH y DDT deuterados, n-C16 y C24 deuterados; Fenantreno y Criseno deuterados; Accustandard Inc.). Por otro lado, el límite de detección (LD) para los compuestos orgánicos fue calculado como 3 veces la señal cromatográfica del ruido obtenido en las distintas matrices. En la Tabla 6 se presenta la recuperación obtenida para cada compuesto y los LD.

Tabla 6. Recuperación y límites de detección de contaminantes orgánicos y metales en las diferentes matrices.

	DMP		Aguas	
	Rec. (%)	LD (ng)	Rec. (%)	LD (ng.l ⁻¹)
Orgánicos				
PCBs	65±15	0,1	63±24	0,04
POCIs	60±35	0,3	81±22	0,3
HAPs	48±23	20,0	58±48	4,0
ALIs	77±32	75,0	76±20	20,0
Metales		(ug)		(ug.l ⁻¹)
Cobre		0,020		0,125
Manganeso		0,018		0,350

Asimismo, para la evaluación de la eficiencia de los análisis de metales, se realizó el análisis de material de referencia certificado: SLRS-5 River water reference material for trace metals (National Research Council Canada) utilizado para el control de las determinación de metales en agua. La recuperación para el SLRS-5 obtenida fue 129% y 116% para Cobre y Manganeso respectivamente. Por último, los LD de metales para los DMP usando FAAS y el LD para las aguas empleando la técnica GFAAS se detallan en la Tabla 6.

2.8. Análisis de propiedades físico químicas de los analitos

Los parámetros físico químicos Kow, Koc, solubilidad, masa molecular y punto de ebullición, se obtuvieron de bases de datos científicas de libre acceso: Chemspyder, Chemicalize y literatura especializada (Mackay, 1997).

2.9. Análisis de datos

Los datos fueron compilados en planillas de cálculo (Excel), procediéndose a su depuración y análisis empleando paquetes estadísticos apropiados (XLStats y R Studio).

De esta manera, todos los resultados provenientes de la calibración y el despliegue preliminar de los DMPs (concentraciones del medio de exposición y tasas de muestreo, concentraciones ambientales del muestreo puntual y DMPs) fueron trabajados con las planillas de calculo. Se utilizó además el test de student para evaluar la significancia en la comparación de tasas de muestreo realizadas en los ensayos con DES y RLP.

CAPITULO 3: CALIBRACIÓN

3.1. Modelo de calibración

Con el objetivo de obtener tasas de muestreo fiables y realistas, y evaluar los factores del medio que puedan condicionarlas, se realizaron dos ensayos experimentales en laboratorio. El primer ensayo consistió en la exposición de los dispositivos de muestreo pasivo en agua destilada (DES) y el segundo ensayo en un medio natural, agua del Río de la Plata (RLP) con un contenido de materia orgánica disuelta y de material particulado conocido, que permitió evaluar el efecto competidor de estas fases sobre las tasas de muestreo. Ambos ensayos fueron llevados a cabo siguiendo el diseño experimental detallado en el Capítulo 2 (Figura 16).



Figura 16. Modelo de calibración de flujo continuo (A) con agua destilada (B) y del Río de la Plata (C).

3.1.2. Medios de exposición

3.1.2.1. Parámetros físico químicos

Los medios de exposición DES y RLP fueron monitoreados periódicamente con sonda multiparamétrica a lo largo de todo el experimento, a fin de controlar posibles variaciones de los parámetros físico-químicos. La variabilidad general de los parámetros fluctuó entre 2-16 % para DES y de 15-38% para RLP. Las oscilaciones de los parámetros resultaron inferiores para la experiencia con DES (20%) y más elevadas para RLP (40%) posiblemente debido a la complejidad del medio de exposición y a la existencia de procesos de degradación de la materia orgánica disuelta y particulada que ocurrieron a lo largo del periodo de exposición. En ambas experiencias la temperatura estuvo condicionada por la variación estacional de la temperatura ambiente, lo cual determinó que durante el inicio de la experiencia con DES (20 de octubre) la temperatura del medio fuera 7,8 °C mayor que la registrada al inicio del ensayo de RLP (14 de septiembre).

En la primera experiencia de calibración los parámetros iniciales del medio de exposición corresponden al agua obtenida luego del proceso de destilación (DES), con una conductividad inferior a $13 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. En la Figura 17 se presentan los parámetros físico-químicos monitoreados durante el transcurso de los 30 días de experiencia. Los parámetros mostraron una variabilidad menor al 20% (conductividad: $38 \pm 6,0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ CV: 16%; oxígeno disuelto: $8,3 \pm 0,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ CV: 7,2%; pH: $7,2 \pm 0,1$ CV: 2,0%; temperatura: $22 \pm 2,6 \text{ }^\circ\text{C}$ CV: 11%).

La segunda experiencia de calibración de los DMPs realizada con agua del Río de la Plata (Punta Lara; RLP), presentó un contenido inicial de material particulado en suspensión promedio de $63,4 \pm 24,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ y una concentración promedio de carbono disuelto de $13,3 \pm 0,63 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Previo a la incorporación al reservorio general, el agua fue sometida a un procedimiento de decantación de 72 hs para eliminar las partículas de mayor tamaño (arenas finas y limos), para evitar su incorporación a la calibración (véase Capítulo 2). Durante los treinta días de ensayo, los parámetros físico-químicos presentaron una variación inferior al 40 % (Figura 17), siendo mayor que la observada en la experiencia con agua destilada (20%). El parámetro más conservativo y sin tendencia apreciable durante el ensayo fue el pH ($7,7 \pm 1,2$ CV: 15 %). La temperatura y conductividad promediaron $13 \pm 2,8^\circ\text{C}$ (CV: 21%) y $304 \pm 47 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (CV: 15%), respectivamente, con un aumento progresivo a lo largo del ensayo (temperatura: 13° a 19°C ; conductividad 303 a $333 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). El incremento de la temperatura fue causado por la variación estacional a lo largo del ensayo (del 14 de septiembre al 14 de octubre). El oxígeno disuelto promedió $7,3 \pm 1,4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (CV: 19 %), manteniéndose estable durante los primeros veinte días ($7,3 \pm 0,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) con una caída en los últimos diez días del ensayo ($5,9 \pm 0,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Durante la experiencia, la turbiedad fue el parámetro que presentó mayor variabilidad sin una tendencia temporal clara,

promediando $9,8 \pm 3,8$ NTU (CV: 38%). En la experiencia con RLP, el incremento de la temperatura junto al simultáneo descenso del oxígeno disuelto causado por el consumo microbiológico, provocó un cambio en la calidad del medio. Esto se vió evidenciado por la abundante proliferación de *biofouling* en las paredes del recipiente de exposición y en la superficie de los DMPs.

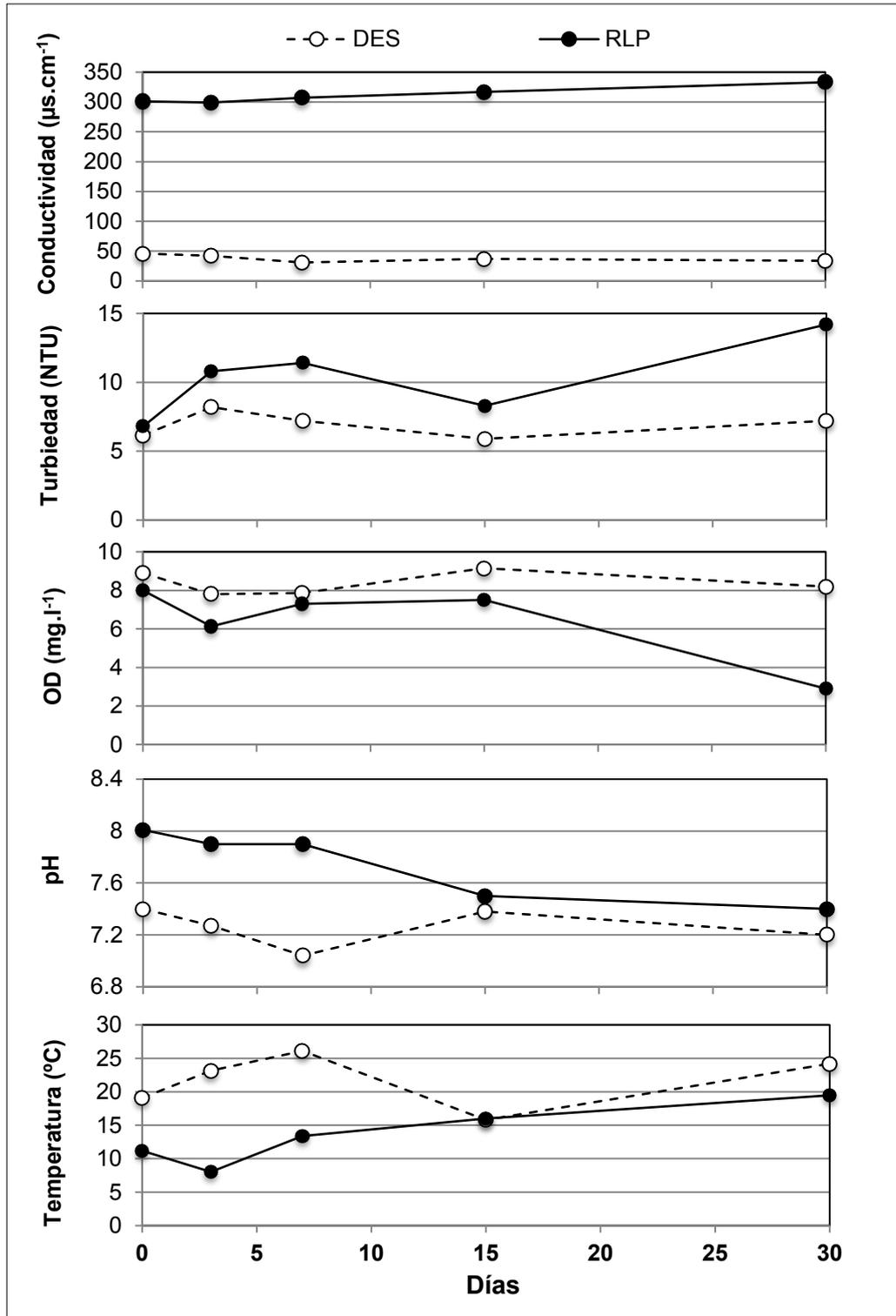


Figura 17. Parámetros físico químicos medidos con sonda multi-paramétrica en el medio de exposición con agua destilada (DES) y del Rio de la Plata (RLP).

3.1.2.2. Concentración de los analitos en el medio de exposición

En ambos experimentos las concentraciones nominales fueron 20-100 ng·l⁻¹ para compuestos orgánicos (PCBs: 19 ± 9 ng·l⁻¹, Hidrocarburos ALIs, HAPs y POCIs: 100 ng·l⁻¹,) y 100 µg·l⁻¹ para metales. Las concentraciones reales medidas por análisis directo de las seis extracciones puntuales del agua a lo largo de ambos ensayos, estuvieron por debajo de las nominales, representando el 21-74 % en DES y 17-66 % en RLP de la concentraciones nominales, debido posiblemente a pérdidas por evaporación y/o adsorción a las paredes del recipiente de exposición. La excepción a esta tendencia fue para los hidrocarburos alifáticos (220% en DES y 400% en RLP), los aromáticos (303% RLP) y el Cobre (6% en DES) que resultaron mayores con respecto a las nominales.

En agua destilada, las concentraciones medidas oscilaron entre 6,6 y 223 ng·l⁻¹ para compuestos orgánicos (PCBs: 6,6 ± 1,6 ng·l⁻¹; POCIs: 59 ± 8,3 ng·l⁻¹; HAPs: 82 ± 15 ng·l⁻¹; ALI: 223 ± 70 ng·l⁻¹) y de 53 a 106 µg·l⁻¹ para metales. Excepto las concentraciones de hidrocarburos alifáticos (>100 ng·l⁻¹) y de Cobre (~100 µg·l⁻¹), las concentraciones medidas fueron inferiores a las nominales lo cual reflejaría el efecto de posibles variaciones en los flujos de las soluciones de contaminantes y/o agua destilada y las pérdidas por adsorción a los materiales expuestos (cañerías y recipientes). Contrariamente, las concentraciones de hidrocarburos alifáticos medidas en el medio excedieron a las nominales, reflejando la generación de interferencias procedentes de componentes del sistema como caños, válvulas, recipientes y dispositivos de composición industrial diversa (polipropileno, polietileno, polimetilmetacrilato, policloruro de vinilo y santoprene).

La variabilidad de los analitos individuales durante el ensayo fue menor al 40% (ALI: 32-37%; HAPs: 9-29%; POCIs: 24-38%; Metales: 18-20%), exceptuando los PCBs que fluctuaron entre 21-95 %.

Tabla 7. Concentración de los analitos en medio de exposición DES.

Analitos	Tiempo de exposición (días)						Concentración promedio	CV %
	0	3	7	15	20	30		
(ng.l ⁻¹)								
ALIs								
C16	297	115	156	229	262	318	230	31,7
C17	143	149	184	332	163	328	217	37,4
PCBs								
TiCB17	13,1	27,6	7,05	7,07	15,5	22,3	15,4	48,8
TiCB18	5,83	12,9	8,50	5,00	5,88	6,64	7,47	35,9
TiCB33	0,95	8,00	0,19	3,86	3,32	4,17	3,42	73,9
TeCB44	5,92	5,32	4,69	10,5	6,52	8,41	6,90	28,9
TeCB49	1,09	2,07	2,80	4,77	1,11	11,8	3,94	94,6
TeCB52	5,47	8,13	4,49	13,1	7,81	12,7	8,60	37,9
TeCB70	8,25	7,51	9,06	14,9	9,86	11,4	10,2	23,9
TeCB74	5,72	4,24	3,86	8,56	5,15	5,89	5,57	27,3
PeCB101	3,67	3,70	3,29	5,40	3,16	4,71	3,99	20,1
PeCB110	3,60	3,42	3,21	6,21	3,13	4,88	4,07	27,4
PeCB118	3,09	1,98	2,20	3,75	3,00	3,06	2,85	20,8
POCIs								
g-HCH	47,8	49,6	24,9	35,1	52,6	60,2	45,0	25,9
Clorpirifos	39,3	20,4	38,5	45,5	46,8	47,6	39,7	23,5
t-Clordano	47,0	33,8	36,9	67,8	41,4	50,9	46,3	24,2
DDE	44,5	27,0	26,1	72,4	32,5	49,9	42,0	38,3
HAPs								
Fluoreno	58,8	58,8	41,2	49,4	53,1	57,9	53,2	12,0
Fluoranteno	48,2	48,2	42,0	52,4	55,5	51,6	49,7	8,6
Pireno	102	102	77,1	70,1	48,9	50,5	75,4	29,0
Metales								
(ug.l ⁻¹)								
Cobre	78,2	99,9	121	116	116	147	106	19,7
Manganeso	47,4	51,7	45,5	42,9	53,4	71,7	53,0	17,8

En el ensayo con agua de río, las concentraciones medidas fluctuaron entre 4,7 y 406 ng·l⁻¹ para compuestos orgánicos (PCBs: 4,7 ± 2,1 ng·l⁻¹; POCIs: 44 ± 7,8 ng·l⁻¹; HAPs: 313 ± 210 ng·l⁻¹; ALIs: 406 ± 155 ng·l⁻¹) y de 77 a 82 ug·l⁻¹ para los metales, siendo un 5-30 % menores que las concentraciones monitoreadas en el ensayo con DES. Exceptuando las concentraciones de hidrocarburos ALIs y HAPs, las concentraciones de los analitos en el agua RLP resultaron inferiores a las nominales, debido a las fluctuaciones descritas para DES y principalmente a la adsorción y/o complejación con la materia orgánica particulada y disuelta presente en el medio de exposición. Con respecto a las concentraciones de los analitos individuales, las fluctuaciones fueron superiores a las observadas en el ensayo con DES, presentando una oscilación menor al 70 % (ALIs: 43-55 %; HAPs: 67 %; PCBs: 38-68 %; Metales: 9-15%), con excepción de los POCIs que fluctuaron entre 17-80%.

Tabla 8. Concentración de los analitos en medio de exposición RLP.

Analitos	Tiempo de exposición (días)						Concentración promedio	CV %
	0	3	7	15	20	30		
(ng.l ⁻¹)								
ALIs								
C16	525	315	235	133	183	113	251,1	55,6
C19	960	496	831	330	407	346	562,1	43,5
PCBs								
TiCB17	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD		
TiCB18	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD		
TiCB33	3,75	2,50	4,33	1,32	3,48	<LD	3,08	48,8
TeCB44	6,41	18,1	10,9	2,96	5,09	3,28	7,80	68,1
TeCB49	5,24	3,73	10,1	2,01	2,37	3,88	4,55	59,1
TeCB52	13,4	5,07	16,7	5,26	6,31	6,81	8,92	50,1
TeCB70	4,90	6,03	12,5	4,02	1,34	3,68	5,41	64,3
TeCB74	3,46	1,01	5,87	2,84	1,82	2,54	2,92	52,3
PeCB101	3,45	2,55	6,16	1,19	2,23	2,84	3,07	50,2
PeCB110	4,52	1,62	6,72	1,82	2,50	2,46	3,27	55,1
PeCB118	2,92	3,01	4,28	0,96	1,43	4,05	3,04	38,6
POCIs								
g-HCH	55,0	43,9	53,2	58,2	46,9	33,5	48,4	17,0
Clorpirifos	87,6	28,9	124	29,1	24,2	6,9	53,9	80,9
t-Clordano	59,2	32,8	82,1	40,5	34,1	26,3	45,8	41,9
DDE	55,0	24,7	46,1	19,3	20,2	17,1	30,4	48,2
HAPs								
Fluoreno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD		
Fluoranteno	555	151	510	128	174	356	312	67,2
Pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD		
Metales								
(ug.l ¹)								
Cobre	66,9	64,0	80,4	91,7	82,9	96,2	82,4	15,8
Manganeso	60,6	68,8	72,0	83,1	83,9	82,1	76,6	9,6

< LD: por debajo del limite de detección

3.1.3. Modelo de absorción lineal: cinética de acumulación de los DMPs en las experiencias de calibración con DES y RLP

La teoría general del muestreo pasivo descrita en el Capítulo 1, establece que durante la primera fase de exposición existe una relación lineal entre la masa total de analito acumulada en la membrana aceptora y el tiempo de exposición. La permanencia de los analitos en la fase lineal de acumulación durante el ensayo de calibración permite la aplicación del modelo lineal para la estimación de las tasas de muestreo. Asimismo, las diferencias entre las cinéticas de acumulación reflejan la interacción entre las características de las fasesceptoras y las propiedades físico químicas inherentes a cada grupo de contaminantes.

Los patrones de acumulación resultaron lineales ($p < 0,05$) para todos los grupos de contaminantes en ambas experiencias de calibración, por lo que en ningún caso los DMPs llegaron al equilibrio. A su vez, el análisis de la cinética lineal de los compuestos permitió obtener para cada ensayo una pendiente asociada. Las pendientes de acumulación expresan la velocidad con la que los compuestos son absorbidos en el DMP y resultan indispensables para el cálculo de las tasas de

muestreo (ecuación 7). En los experimentos de calibración realizados en este trabajo, se pudo determinar que las pendientes de acumulación resultaron más pronunciadas en la experiencia DES con respecto al ensayo de RLP (0,27-95 vs. 0,11-18 ng.día⁻¹, respectivamente). De la misma manera, las masas finales acumuladas en los DMPs fueron mayores para el ensayo con DES en relación a la experiencia con RLP (8-2723 y 4,3-478 ng/MB, respectivamente). Estas diferencias reflejan la ausencia de fases competitivas presentes en el medio de exposición DES (materia orgánica disuelta y partículas en suspensión), permitiendo una difusión directa de los analitos hacia la fase aceptora de los DMPs.

A continuación se describen las cinéticas de acumulación, tasas de muestreo y periodos temporales de fase lineal (T_{50}) hallados para cada grupo de contaminantes en ambas experiencias de calibración.

3.1.3.2. Bifenilos Policlorados (PCBs)

El ensayo de la cinética de acumulación de los PCBs mostró pendientes más altas en DES (0,6-6,5 ng·d⁻¹) con respecto a RLP (0,2-1,3 ng·d⁻¹); estas diferencias se reducen con el incremento de log Kow (Figura 19). Como consecuencia de una mayor velocidad de acumulación en el medio, la masa final acumulada fue 2-3 veces superior para DES con respecto a RLP.

En la experiencia de calibración con DES, la masa acumulada de PCBs en función del tiempo de exposición presentó un ajuste lineal (R^2 : 0,96-0,99; $p < 0,05$), con una disminución de las pendientes con respecto al aumento del peso molecular y del grado de cloración de los congéneres (TriCB: $6,56 \pm 3,67$; TeCB: $4,01 \pm 1,62$; PeCB: $0,62 \pm 0,32$ ng·d⁻¹; Figura 18) reflejando el efecto del incremento de la hidrofobicidad desde Tri a Tetra y PentaCBs ($5,36 \pm 0,15$; $5,97 \pm 0,19$ y $6,53 \pm 0,15$; log Kow respectivamente). La relación inversa entre las velocidades de acumulación y la hidrofobicidad de los PCBs evaluados en este ensayo (Figura 19) indicó que para log Kow > 5,6 el proceso de ingreso hacia la membrana estuvo gobernado por la difusión a través de la capa límite de agua (Rusina, 2010). Por lo tanto, las masas finales acumuladas siguieron la misma tendencia de las pendientes desde Tri a Tetra y PentaCBs ($190 \pm 97,9$; $119 \pm 45,0$; $18,0 \pm 8,36$ ng/MB, respectivamente). En base al modelo de absorción lineal las tasas de muestreo estimadas oscilaron entre 0,11-1,41 l·d⁻¹, decreciendo también con el peso molecular y el grado de cloración de los congéneres (TriCB: $0,81 \pm 0,56$; TeCB: $0,65 \pm 0,26$; PeCB: $0,17 \pm 0,06$ l·d⁻¹). La estimación del tiempo T_{50} , permitió establecer la fase lineal e integrativa de los PCBs en 70 ± 25 , 820 ± 732 y 16241 ± 14173 días para TriCB, TeCB y PeCB respectivamente.

Por otro lado, en la experiencia con RLP se detectaron 9 de los 12 congéneres del Aroclor 1248 medidos con DES. La cinética de acumulación de los PCBs presentó

un ajuste lineal (R^2 : 0,90-0,95; $p < 0,05$) y coincidente con lo observado en el ensayo con DES, exhibió una disminución de las pendientes con el aumento del peso molecular, el grado de cloración de los congéneres y por lo tanto el incremento de su hidrofobicidad (TriCB: 1,30; TeCB: $1,21 \pm 0,35$; PeCB: $0,24 \pm 0,07$ ng·d⁻¹, Figura 22). Consiguientemente, las masas finales acumuladas disminuyeron desde los Tri a Tetra y PentaCB ($35, 36 \pm 10$ y $6,9 \pm 2$ ng/MB, respectivamente).

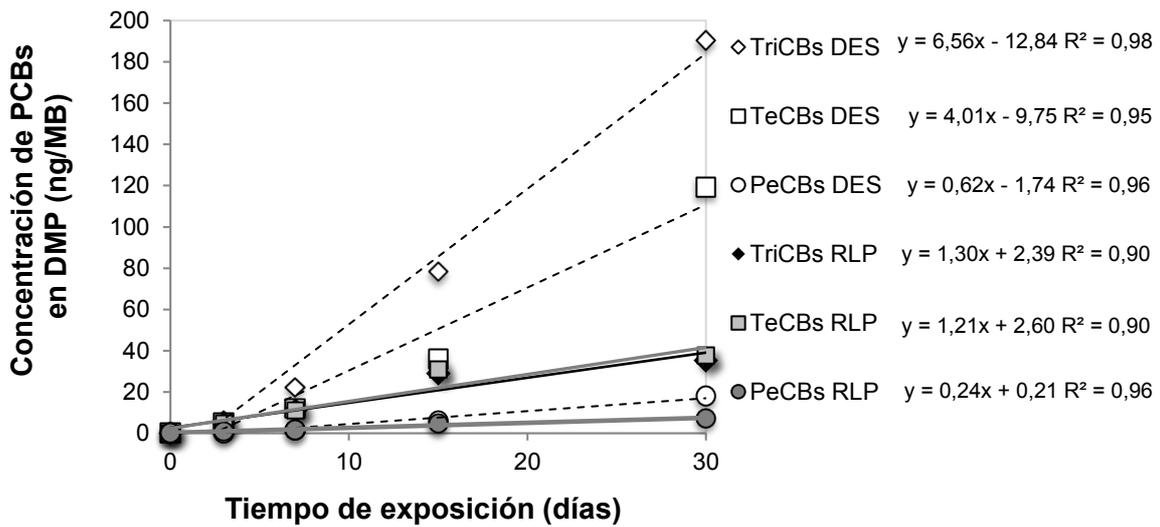


Figura 18. Curva de absorción de Bifenilos Policlorados en los DMPs expuestos en agua destilada y del Río de la Plata.

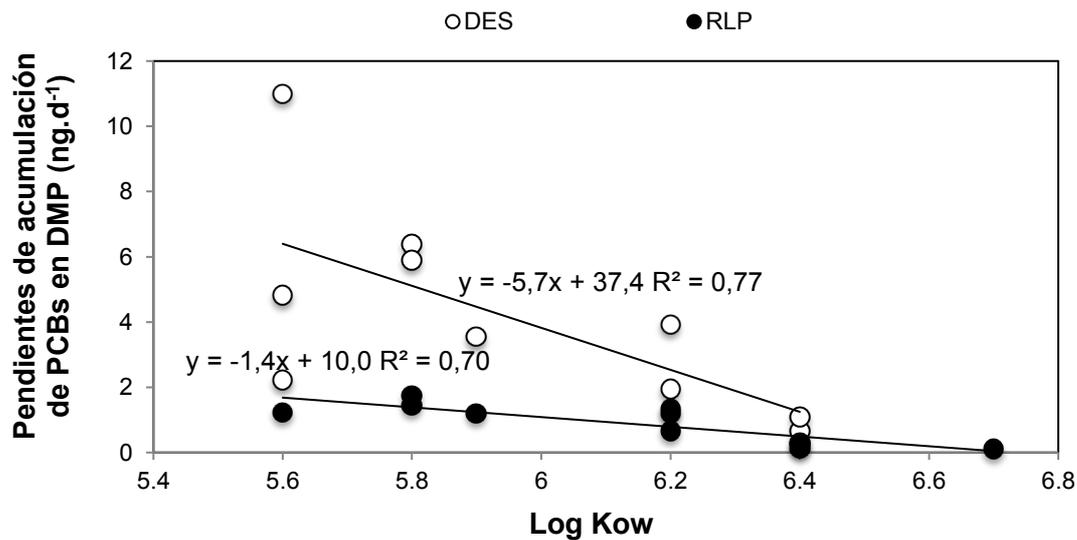


Figura 19. Pendientes de acumulación de PCBs en agua destilada y del Río de la Plata en función de su hidrofobicidad.

En base al modelo de absorción lineal las tasas de muestreo estimadas oscilaron entre $0,04$ - $0,40$ l·d⁻¹, decreciendo con el peso molecular y grado de cloración de los congéneres (TriCB: 0,39; TeCB: $0,32 \pm 0,02$; PeCB: $0,08 \pm 0,07$ l·d⁻¹). Estas tasas de muestreo fueron utilizadas para el cálculo de T_{50} , determinando que la fase

de acumulación lineal e integrativa osciló entre: 234, 1084 ± 610, 36909 ± 35797 días para TriCB, TeCB y PeCB respectivamente.

La cinética de acumulación de los PCBs presentó una clara diferencia entre las pendientes de las experiencias de calibración, siendo entre 3 y 5 veces más elevadas en DES respecto a RLP. Las tasas de muestreo de los PCBs con DES resultaron más del doble que las observadas en el ensayo con RLP, repitiendo esta tendencia para todos los congéneres evaluados.

3.1.3.3. Pesticidas Organoclorados (POClS)

El análisis de la cinética de los POClS permitió determinar que la velocidad de acumulación resultó más alta en DES (3,0-63,7 ng·d⁻¹) con respecto a RLP (0,5 a 8,7 ng·d⁻¹), provocando una masa final acumulada en los DMPs de 5-7 veces más para el ensayo con DES.

Durante la calibración con DES, la cinética lineal de acumulación también fue confirmada para los POClS (R²: 0,95-0,98; p<0,05), presentando un incremento de las pendientes desde g-HCH; DDE; t-Clordano hasta Clorpirifos (3,2; 17; 32 y 68 ng·d⁻¹ respectivamente, Figura 20). Igualmente las masas finales acumuladas se incrementaron con la misma tendencia, desde g-HCH; DDE; t-Clordano hasta Clorpirifos (90; 458; 891; 1893 ng/MB respectivamente). El rango de hidrofobicidad de los POClS considerados en este estudio permitió establecer la incidencia de dos procesos determinantes del ingreso de los analitos hacia la membrana (Figura 21). El primer proceso afecta a compuestos menos hidrofóbicos donde el ingreso está limitado por la afinidad hacia la membrana (K_{DW}) y la resistencia se incrementa al disminuir la hidrofobicidad; evidenciado en este estudio por la menor velocidad de acumulación para el g-HCH que tiene menor K_{DW} (log K_{ow}: 3,8; Vrana, 2010). El segundo proceso, como se ha explicado para los PCBs, considera a los compuestos más hidrofóbicos, donde el ingreso está controlado por la difusión a través de la capa límite de agua y explica la tendencia decreciente de las tasas de acumulación con el incremento de la hidrofobicidad (log K_{ow} > 5). En base a la cinética lineal observada, las tasas de muestreo fueron de 0,07; 0,40; 0,68 y 1,73 l·d⁻¹ para g-HCH; DDE; t-Clordano y Clorpirifos respectivamente. El tiempo estimado para el cual se aplica el modelo lineal de acumulación para POClS osciló entre 4 y 19620 días (19620; 1253; 7 y 4 días para DDE; t-Clordano; Clorpirifos y g-HCH respectivamente).

Al igual que lo sucedido con DES, en la experiencia de calibración con RLP los POClS presentaron una cinética de acumulación con un ajuste lineal (R²: 0,91-0,99; p<0,05) y un aumento de las pendientes desde g-HCH, DDE, t-Clordano a Clorpirifos (0,55; 2,6; 3,8 y 9,8 ng·d⁻¹; respectivamente); manifestando un descenso en la velocidad de acumulación con el incremento de su hidrofobicidad, con excepción del g-HCH. Consecuentemente, la masa final acumulada de los POClS maximizó para el

Clorpirifos; seguido del t-Clordano; DDE y el g-HCH (253; 107; 70; 16 ng/MB respectivamente).

En base al modelo de absorción lineal las tasas de muestreo estimadas fueron de: 0,01; 0,11; 0,09 y 0,35 l·d⁻¹ para g-HCH, DDE, t-Clordano y Clorpirifos, respectivamente. Utilizando estas tasas de muestreo, se estimó el tiempo para el cual se aplica el modelo lineal de acumulación, el cual osciló desde 32 a 72936 días (32, 72936, 8949 y 34,5 días para g-HCH; DDE; t-Clordano y Clorpirifos respectivamente).

Debido a las diferencias entre las cinéticas de acumulación, los tiempos establecidos para aplicar la fase lineal o integrativa resultaron de 3,7 a 8,8 veces más elevados para RLP con respecto a DES. Cabe destacar, que en la experiencia DES el g-HCH y el Clorpirifos presentan valores de T₅₀ menores al tiempo transcurrido en la experiencia de calibración (4 y 7 días respectivamente), a diferencia del ensayo con RLP en donde se pudo aplicar para todos los POCs la linealidad en la acumulación durante todo el periodo de la experiencia.

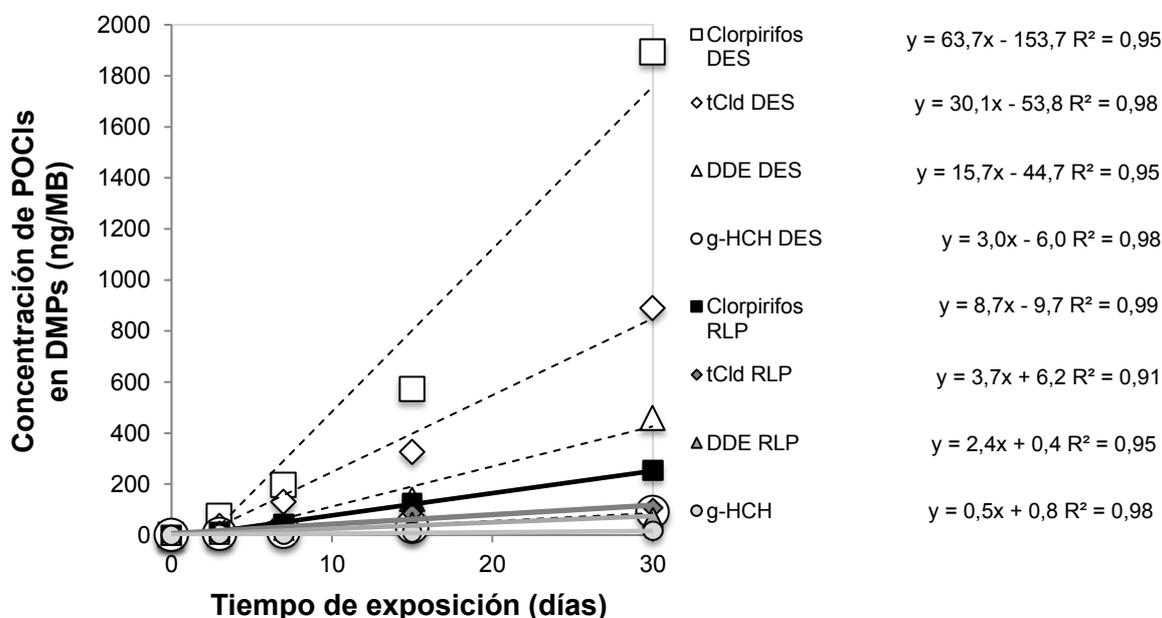


Figura 20. Curva de absorción de Clorpirifos, t-Clordano, DDE y g-HCH en los DMPs expuestos en agua destilada y del Río de la Plata.

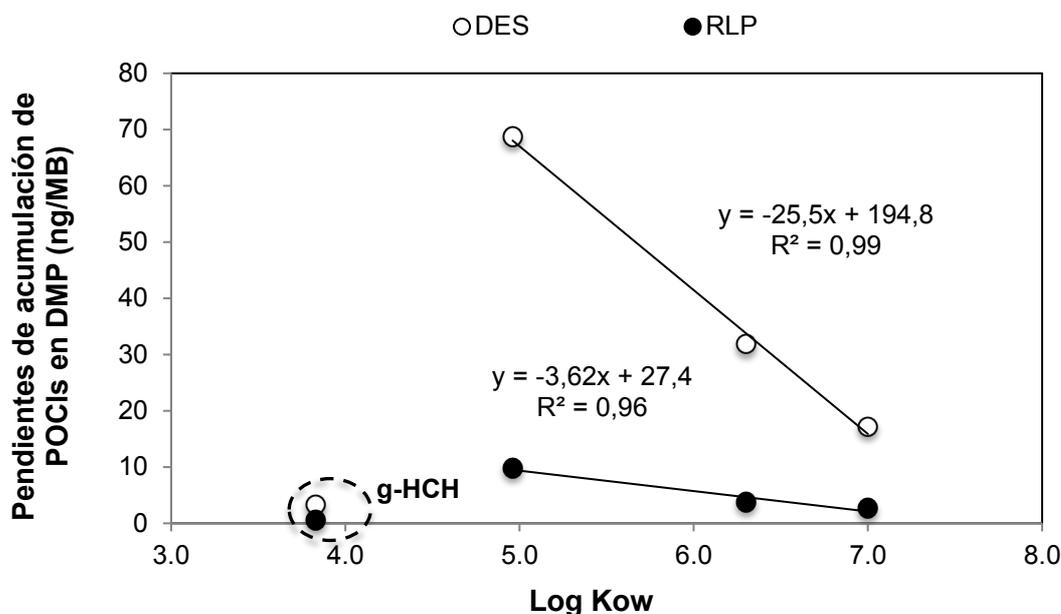


Figura 21. Pendientes de acumulación de POCs en agua destilada y del Río de la Plata en función de su hidrofobicidad.

La cinética de acumulación de los POCs presentó una marcada diferencia en las velocidades de acumulación, siendo entre 6 y 7 veces más elevadas en DES respecto a RLP. Esta diferencia en las velocidades de acumulación afecta fuertemente las tasas de muestreo de los POCs, resultando entre 494 a 700 % más altas para DES que las observadas en el ensayo con RLP.

3.1.3.4. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)

En base a la evaluación de la cinética de acumulación de los HAPs, se observó una mayor velocidad de acumulación para DES (23-32 ng·d⁻¹) en relación a RLP (8,6-16 ng·d⁻¹), determinando una masa final acumulada en los DMPs de 2-3 veces superior para la experiencia con DES.

Los HAPs incorporados en la calibración con DES también presentaron un patrón de acumulación lineal (R^2 : 0,95-0,97; $p < 0,05$). Las pendientes de acumulación se incrementaron desde Fluoreno, Fluoranteno hasta el Pireno (23; 29 y 32 ng·d⁻¹; respectivamente). Consistente con lo observado en POCs, la velocidad de acumulación resulta inferior para los compuestos con log Kow < 5 (Fluoreno) en comparación con los más hidrofóbicos (Pireno y Fluoranteno) con log Kow ~5 (Figura 23). Consecuentemente, al tiempo final de la experiencia la masa acumulada aumentó desde el Fluoreno; Pireno hasta el Fluoranteno (695; 861; 958 ng/MB respectivamente). Según el modelo de absorción lineal, las tasas de muestreo fueron 0,42, 0,43 y 0,71 l·d⁻¹ para Pireno, Fluoreno y Fluoranteno respectivamente.

Finalmente, se estimó el periodo de validez del modelo lineal en 2, 35 y 39 días para el Fluoreno, Fluoranteno y el Pireno respectivamente.

De la misma manera, los HAPs incorporados en la calibración con RLP presentaron un patrón de acumulación lineal (R^2 : 0,94-0,96, $p < 0,05$). El Fluoreno presentó una pendiente de $9,3 \text{ ng}\cdot\text{d}^{-1}$, mientras que el Pireno y el Fluoranteno mostraron pendientes superiores de 17 y $18 \text{ ng}\cdot\text{d}^{-1}$ respectivamente. De la misma manera, la masa final acumulada de los HAPs se incrementó desde el Fluoreno, Pireno hasta el Fluoranteno (242; 443 y $479 \text{ ng}/\text{MB}$; respectivamente). Según el modelo de absorción lineal se pudo estimar la tasa de muestreo solo para el Fluoranteno con $0,08 \text{ l}\cdot\text{d}^{-1}$ y consecuentemente su T_{50} para corroborar la aplicación del modelo lineal en 224 días.

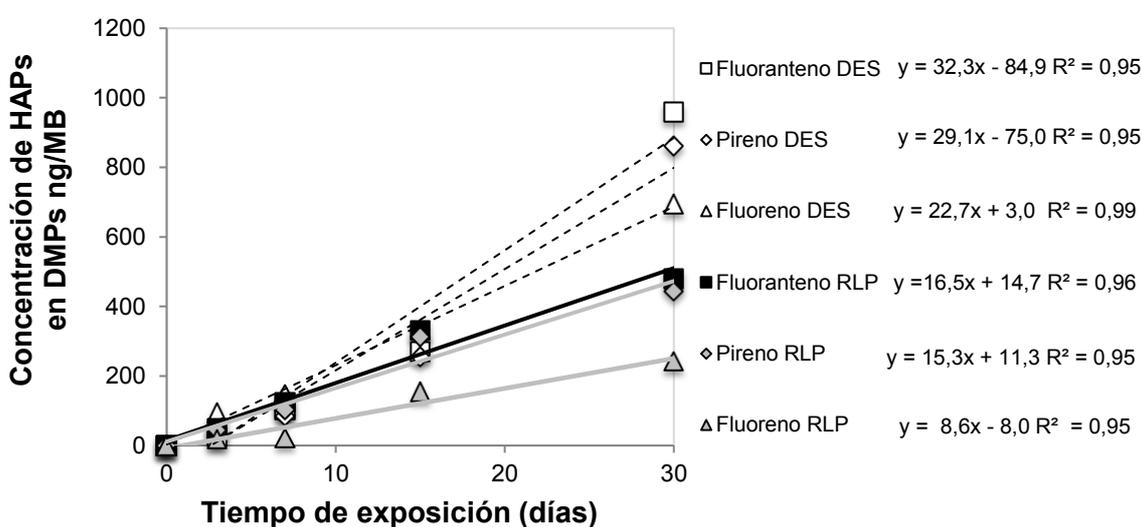


Figura 22. Curva de absorción de Fluoreno, Pireno y Fluoranteno en los DMPs expuestos en agua destilada y del Río de la Plata.

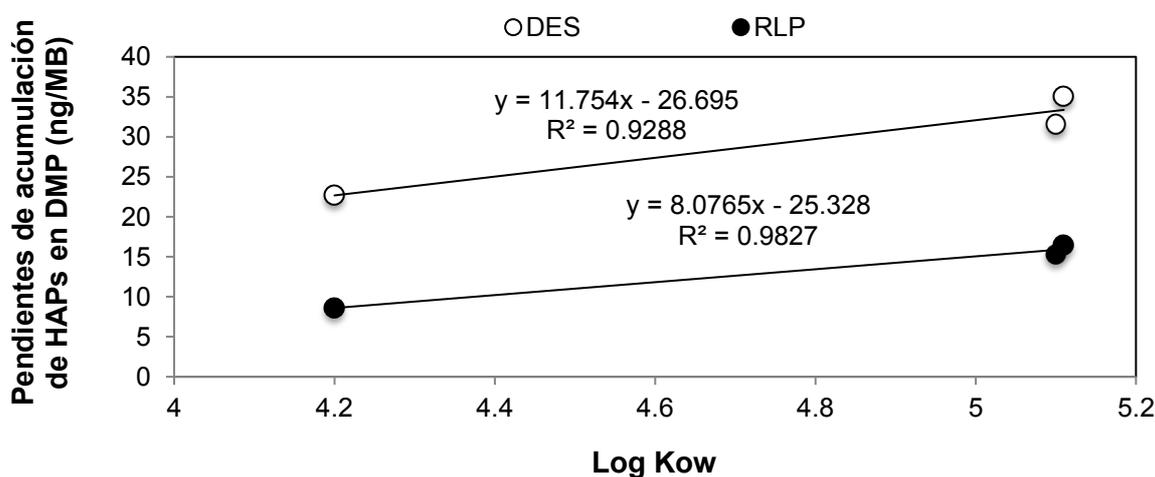


Figura 23. Pendiente de acumulación de HAPs en agua destilada y del Río de la Plata en función de su hidrofobicidad.

La cinética de acumulación de los HAPs demostró pendientes de acumulación entre 2 y 3 veces más elevadas en DES respecto a RLP. Por otro lado, el análisis comparativo de tasas de muestreo entre experiencias se pudo contrastar solo con el Fluoranteno (debido a interferencias en la determinación de Fluoreno y Pireno en las aguas de RLP) que resultó un 887 % más alta para DES con respecto a RLP.

3.1.3.1. Hidrocarburos Alifáticos (ALIs)

A partir del análisis de la cinética de acumulación de los ALIs en ambas experiencias, se pudieron determinar valores de pendientes más elevadas para DES ($5,5-12 \text{ ng}\cdot\text{d}^{-1}$) con respecto a RLP ($1,2-2,2 \text{ ng}\cdot\text{d}^{-1}$) que repercuten en una masa final acumulada de 2-3 veces mayor en el ensayo con DES.

Durante el ensayo de calibración con DES, las masas de los hidrocarburos C16 y C17 presentaron una cinética de acumulación con un ajuste lineal ($R^2: 0,94-0,99$; $p < 0,05$) y pendientes de $5,5$ y $12 \text{ ng}\cdot\text{d}^{-1}$ respectivamente (Figura 24). Como consecuencia de la mayor pendiente de acumulación del C17, se observó una mayor masa final acumulada (364 ng/MB) que la determinada para el C16 (160 ng/MB). En base a este modelo, las tasas de muestreo estimadas (R_s DES) fueron de $0,02-0,03 \text{ l}\cdot\text{d}^{-1}$ para el C16 y C17 respectivamente. A partir de las tasas de muestreo, se estimó el tiempo para el cual se aplica el modelo lineal de acumulación (ecuación 16; T_{50}): $794072-2071775$ días para el periodo de fase lineal e integrativa del C16 y C17 respectivamente.

En la experiencia de calibración realizada con RLP, el análisis de la cinética para los hidrocarburos alifáticos se efectuó en base a los compuestos C16 y C19, debido a las interferencias del medio de exposición más complejo que impidió el análisis de los mismos hidrocarburos alifáticos utilizados en el ensayo con DES. En la experiencia con RLP los hidrocarburos C16 y C19 presentaron una cinética de acumulación con un ajuste lineal ($R^2: 0,82-0,87$; $p < 0,05$) y pendientes de $2,3$ y $1,3 \text{ ng}\cdot\text{d}^{-1}$ respectivamente. Debido a la mayor pendiente de acumulación de C16, se determinó una mayor masa final acumulada (65 ng/MB) que la medida para el C19 (41 ng/MB). En base al modelo de absorción lineal, las tasas de muestreo en RLP fueron de: $0,0021-0,0084 \text{ l}\cdot\text{d}^{-1}$ para C16 y C19 respectivamente. En función de las tasas de muestreo se estimó un T_{50} de 2178856 y 18659871917 días para C16 y C19 respectivamente.

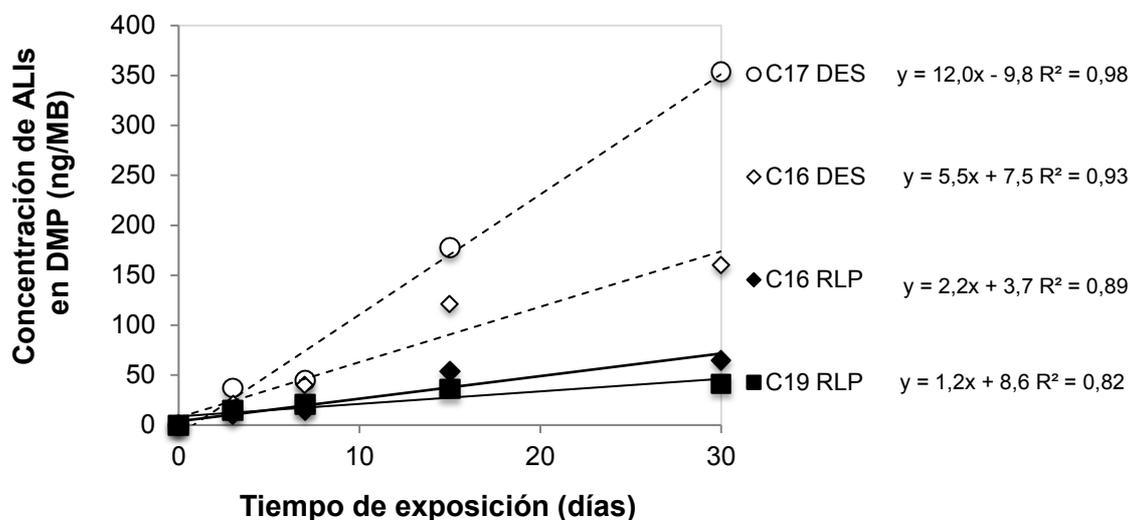


Figura 24. Curva de absorción de hidrocarburos con 16, 17 y 19 carbonos en los DMPs expuestos en agua destilada y del Río de la Plata.

La cinética de acumulación de los ALIs presentó una marcada diferencia en las velocidades de acumulación, siendo entre 4 y 5 veces más elevadas en DES con respecto a RLP. Este contraste entre las pendientes afectó directamente las tasas de muestreo, que resultaron 1 orden de magnitud mayores en DES (0,02-0,03 l.d⁻¹) respecto de las del RLP (0,0021-0,0084 l.d⁻¹).

3.1.3.5. Metales pesados

Al igual que lo observado para los compuestos orgánicos, las pendientes obtenidas en la cinética de acumulación de los metales reflejó valores más altos para DES (29-95 ug·d⁻¹) con respecto a RLP (3,1-5,2 ug·d⁻¹), determinando una masa final acumulada de entre 5-26 veces para DES en relación a RLP.

La cinética de acumulación de los metales presentó un patrón lineal con un ajuste de R²: 0,96-0,98 (p<0,05). La acumulación a lo largo del ensayo presentó pendientes de 95 y 29 ug·d⁻¹ para Cobre y Manganeso respectivamente. La marcada diferencia entre las velocidades de acumulación de ambos metales reflejaría en parte el efecto de una concentración en el medio de Cobre que duplicó la de Manganeso (mayor gradiente de concentración medio-membrana). Por esta razón, la masa final acumulada a los 30 días fue 3 veces mayor para el Cobre en comparación a la masa final acumulada de Manganeso (2723 vs. 889 ug/MB). Finalmente, las tasas obtenidas a partir del modelo de absorción lineal fueron de 0,55 y 0,96 l·d⁻¹ para Manganeso y Cobre respectivamente.

Al igual que lo observado en la experiencia con DES, la cinética de acumulación de los metales en RLP presentó un patrón lineal con un ajuste de R^2 : 0,90-0,93 ($p < 0,05$) y pendientes de 5,2 y 3,1 $\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ para Manganeso y Cobre respectivamente. A diferencia de lo sucedido con DES, en la experiencia con RLP la masa final acumulada fue mayor para el Manganeso (180 ng/MB) que para el Cobre (104 ng/MB). Esta diferencia entre ensayos respondió en parte a la concentración de una magnitud comparable entre ambos metales en el medio de exposición de RLP (Cu: 83 y Mn: 73 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). La acumulación también pudo estar influenciada por el descenso en el OD del medio, el cual modifica la distribución de metales redox-sensibles, especialmente el Manganeso. De esta manera, mientras que los compuestos solubles del Manganeso corresponden al metal divalente, que en medios óxicos precipitan como oxihidróxidos poco solubles, el proceso inverso ocurre en los ambientes reductores (Hapke,1991). La caída brusca del oxígeno disuelto en los últimos 10 días (Figura 17) favoreció la especiación del Manganeso en su fase soluble y colaboró con una mayor acumulación comparada con la del Cobre. Finalmente, las tasas de muestreo según el modelo de absorción lineal fueron de 0,03 y 0,06 $\text{l}\cdot\text{d}^{-1}$ para Cobre y Manganeso respectivamente.

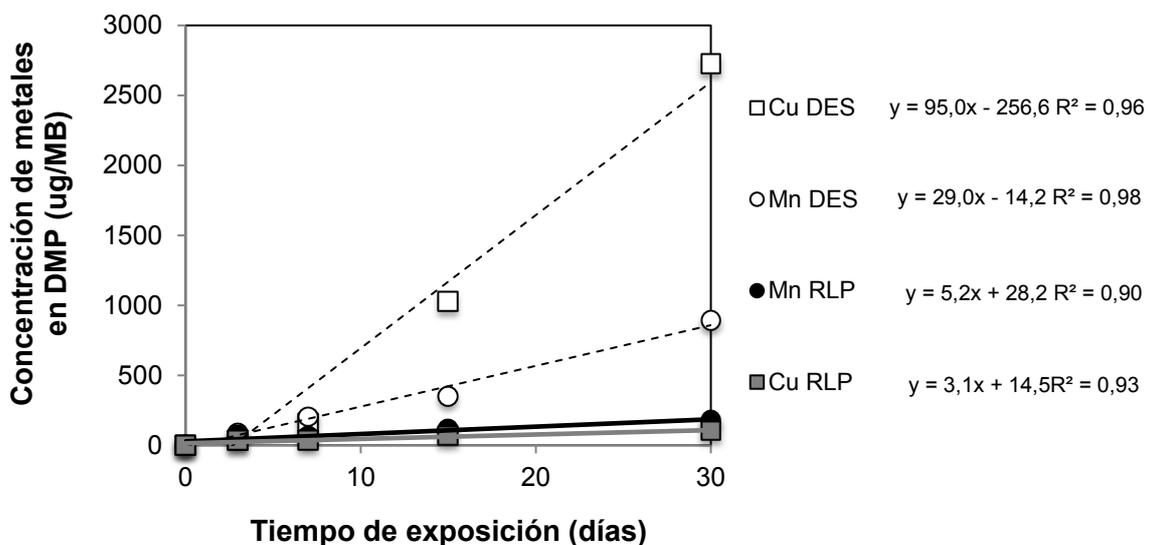


Figura 25. Curva de absorción de Cu y Mn en los DMPs expuestos en agua destilada y del Río de la Plata.

El análisis de las pendientes obtenidas en la cinética de acumulación, exhibió valores entre 9-19 veces más altos para DES con respecto a RLP. Si bien los cambios observados en el medio dificultan la comparación entre ambos ensayos, las mayores velocidades de acumulación provocaron una masa final acumulada de 5 y 26 veces más elevadas en DES para Manganeso y Cobre respectivamente. Por último, las tasas de muestreo resultaron entre 1600 y 1833 % más alta para DES con respecto a RLP.

En base a los estudios de cinética de acumulación, masas finales acumuladas y las tasas de muestreo de todos los grupos de contaminantes, se detalla a continuación una discusión general integradora. En la Tabla 9 se resumen los valores de pendientes empleados para el cálculo de tasas de muestreo y las masas finales acumuladas en las membranas para las dos experiencias de calibración realizadas.

Tabla 9. Pendientes y masas finales acumuladas en los DMPs.

Analitos	Calibración DES		Calibración RLP	
	Pendiente	Masa	Pendiente	Masa
	(ng.día ⁻¹)	(ng/MB)	(ng.día ⁻¹)	(ng/MB)
ALIs				
C16	5,55	160	2,25	64,8
C17	12,0	353	-	<LD
C19			1,29	41,1
PCBs				
TiCB17	10,2	301	-	<LD
TiCB18	2,10	63,3	-	<LD
TiCB33	4,47	132	1,21	35,2
TeCB44	5,42	160	1,44	37,5
TeCB49	3,54	100	1,19	33,6
TeCB52	6,38	178	1,74	51,2
TeCB70	3,59	106	1,33	37,6
TeCB74	1,77	52,2	0,67	18,8
PeCB101	0,66	17,7	0,25	7,07
PeCB110	1,07	28,5	0,29	9,15
PeCB118	0,27	8,00	0,11	4,34
POCIs				
g-HCH	3,08	90,3	0,55	15,9
Clorpirifos	63,7	1892	9,38	252
t-Clordano	30,1	891	3,98	107
DDE	15,7	457	2,66	69,8
HAPs				
Fluoreno	22,7	694	9,26	241
Fluoranteno	32,3	958	17,7	478
Pireno	29,1	860	16,5	443
Metales				
	(ug/día)	(ug/MB)	(ug/día)	(ug/MB)
Cobre	95,0	2723	3,13	104
Manganeso	29,0	889	5,25	179

< LD: por debajo del limite de detección

A partir del análisis de la cinética de acumulación en ambos ensayos, se pudo determinar que la masa final acumulada en las membranas presentó fuerte variación entre grupo de compuestos con valores entre 2 y 26 veces más elevadas para DES respecto de RLP (PCBs: 8,0-178 y 3,9-51 ng; ALIs: 130-406 y 41-154 ng; HAPs: 695-958 y 242-479 ng; POCIs: 90-1892 y 16-253 ng, Metales: 104-179 y 889-2723 ug; DES y RLP respectivamente) evidenciando la presencia de fases competitivas (materia orgánica disuelta y partículas en suspensión) cuyo efecto varía según las propiedades físico-químicas de los analitos.

La relación DES/RLP entre la masa final acumulada (Ms) de ambos ensayos presentó una correlación inversa con el log Kow para PCBs y HAPs y un

comportamiento parabólico para los POCIs (Figura 26). Las diferencias entre DES y RLP fueron máximas en log Kow 6,2 para POCIs y de log Kow 5,8 para PCBs, cercano al rango de hidrofobicidad en donde el ingreso está determinado por la afinidad hacia a la membrana; a partir de este log Kow, el efecto de la competencia de fases en RLP disminuye (menores cocientes DES/RLP). Para los compuestos menos hidrofóbicos (log Kow < 5) el cociente DES/RLP decreció, reflejando una menor interacción con las fases competitivas.

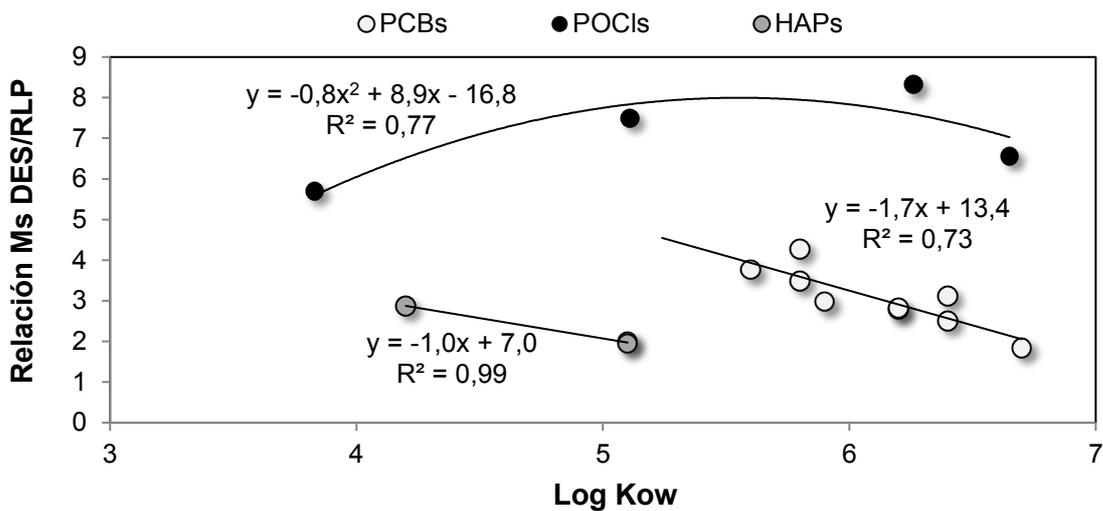


Figura 26. Relación de masa final acumulada en agua destilada y del Río de la Plata en función de la hidrofobicidad de los compuestos individuales.

En cuanto a las tasas de muestreo, fueron entre 1-32 veces más elevadas en DES respecto de RLP (0,05-1,73 vs. 0,002-0,4 l.d⁻¹), reflejando el reparto directo desde el agua a las membranas sin la competencia del COD y MPS. La diferencia DES-RLP fue máxima para metales (9-32 veces), decreciendo para orgánicos desde HAPs (8,3 veces), POCIs (3,7-7,1 veces), ALIs (2,3 veces) hasta PCBs (TriCB: 3,6; TeCB: 1,1-2,6; PeCB: 1,4-2,9 veces). En la Tabla 10 se presentan las tasas de muestreo estimadas en los ensayos de calibración con agua destilada (Rs DES) y del Río de la Plata (Rs RLP).

Tabla 10. Tasas de muestreo estimadas en las experiencia de calibración con DES y RLP.

Analitos	log Kow	Rs RLP	Rs DES
		(l.d ⁻¹)	
ALIs			
C16	7,26	0,0084	0,02
C17	7,68		0,03
C19	9,67	0,0021	
PCBs			
TiCB17	5,24		0,71
TiCB18	5,25		0,30
TiCB33	5,60	0,40	1,41
TeCB44	5,75	0,32	0,85
TeCB49	5,85	0,33	0,90
TeCB52	5,84	0,29	0,74
TeCB70	6,20	0,36	0,39
TeCB74	6,20	0,33	0,35
PeCB101	6,38	0,12	0,17
PeCB110	6,48	0,11	0,26
PeCB118	6,74	0,04	0,11
POCIs			
g-HCH	3,83	0,01	0,07
Clorpirifos	5,11	0,35	1,73
t-Clordano	6,26	0,09	0,68
DDE	7,00	0,11	0,40
HAPs			
Fluoreno	4,20		0,43
Fluoranteno	5,10	0,08	0,71
Pireno	5,10		0,42
Metales			
Cu		0,03	0,96
Mn		0,06	0,55

3.2. Tasas de muestreo en función de las propiedades físico-químicas

3.2.1. Relación de las tasas de muestreo con la hidrofobicidad

Las tasas de muestreo están fuertemente afectadas por las propiedades físico químicas de los compuestos (Vrana, 2006). Las tasas de muestreo basadas en el modelo lineal mostraron un patrón parabólico respecto de la hidrofobicidad, maximizando en log Kow 5-6 ($0,670 \pm 0,419$ DES y $0,254 \pm 0,117$ l.d⁻¹ RLP), con tasas inferiores para compuestos con log Kow <4 ($0,072$ DES y $0,01$ l.d-1 RLP) y aún más bajas para superhidrofóbicos log Kow >7,7 ($0,050 \pm 0,004$ l.d-1 DES y $0,005 \pm 0,002$ l.d-1 RLP).

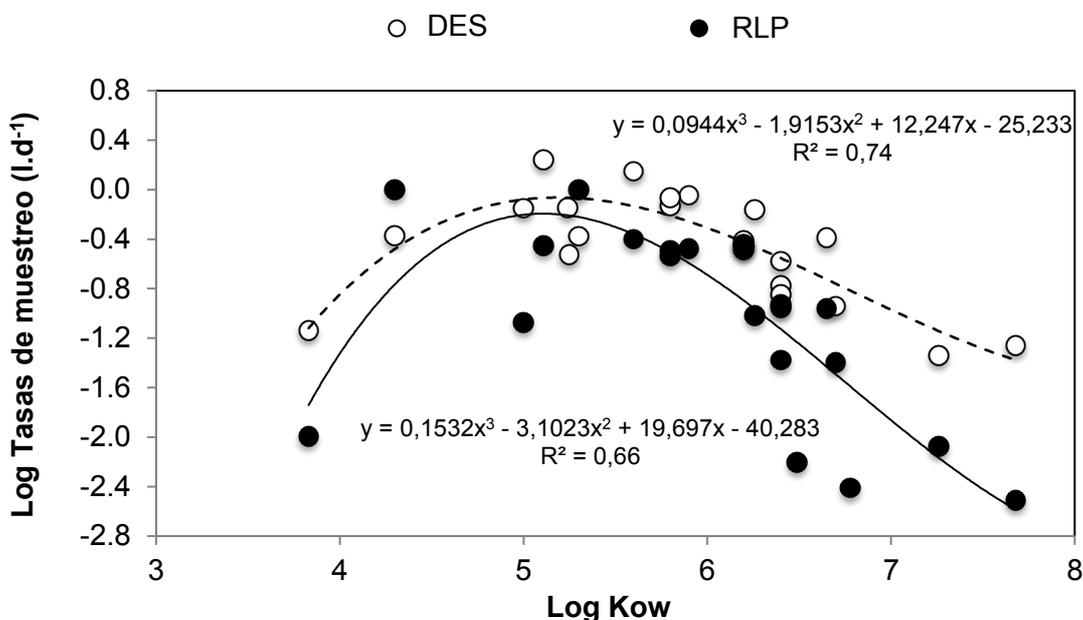


Figura 27. Tasas de muestreo en agua destilada y del Rio de la Plata en función de la hidrofobicidad de los compuestos.

La forma parabólica de la curva se explica por dos procesos que actúan como limitante en la absorción de los compuestos: absorción controlada por la membrana y absorción controlada por la capa límite acuosa (WBL). Para valores bajos de log Kow (< 4,5) la absorción es controlada por la membrana según:

$$\frac{\delta_m}{D_m K_{DW}} \gg \frac{\delta_w}{D_w}$$

siendo D_m el coeficiente de difusión en el DMP, K_{DW} coeficiente de distribución membrana/agua, δ_m y δ_w espesor de la membrana del DMP y de la capa acuosa respectivamente y D_w el coeficiente de difusión en agua (Rusina, 2010). Considerando el coeficiente global de transferencia de masas (ecuación 2), un incremento de K_{DW} aumenta la transferencia de masa a través de la membrana y esto resulta en un incremento de las Rs, hasta que la absorción es controlada por WBL (Huckins, 2006).

Posterior al ápice de la curva de la Figura 27 en donde los valores de log Kow son > 5, la absorción es controlada por la WBL según:

$$\frac{\delta_m}{D_m K_{DW}} \ll \frac{\delta_w}{D_w}$$

Las tasas de muestreo controladas por WBL pueden ser modeladas según su relación con kw ($R_s = kwA$). En general un incremento de kw es debido a mayores caudales y aumentos en la velocidad de la corriente.

Cuando se produce este cambio en el proceso de absorción de los analitos, las Rs comienzan a caer con el incremento de su hidrofobicidad. Este fuerte descenso en las tasas de muestreo es típico para compuestos hidrofóbicos con un log Kow > 6 (Meadows et al., 1998; Rantalainen et al., 2000; Luellen and Shea, 2002).

La causa del descenso de las Rs con el incremento de la hidrofobicidad ha sido discutida por diversos autores. Uno de los factores que causan este descenso en las Rs, es la disminución del coeficiente de difusión (Figura 28) producida por un incremento del tamaño molecular (Vrana, 2006). Este proceso pudo ser corroborado en la calibración realizada en este trabajo, analizando los impedimentos estéricos de los analitos en la difusión de la membrana de LDPE de los DMPs (véase 3.3.2.). Otro de los factores que tienen incidencia en el descenso de Rs para compuestos muy hidrofóbicos, es la subestimación de las Rs calculadas en laboratorio debido a la sorción de los analitos al COD en las medición de los compuestos en agua (Vrana, 2007). Esto se debe a que la concentración de los analitos medida en agua filtrada operativamente a 0,7 μm , considera en realidad dos fases, la verdaderamente disuelta y la fase coloidal (véase Capítulo 1).

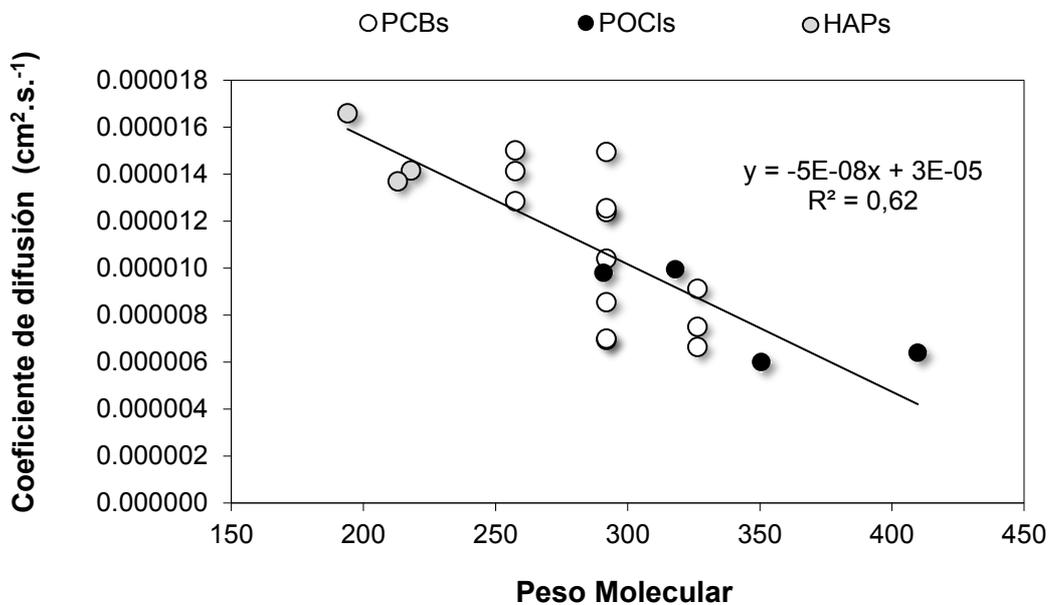


Figura 28. Coeficiente de difusión en agua en función del Peso Molecular de los compuestos individuales.

3.3. Comparación entre la calibración experimental y el modelo de difusión teórico

Diversas metodologías se han adoptado para la estimación de las tasas de muestreo de los DMPs en agua: calibración en laboratorio (modelos de calibración de flujo continuo, Vrana, 2006; este trabajo), estimación de las tasas de muestreo *in situ* (aplicación de PRCs, Booij, 1998) y la aplicación de modelos de difusión, basados en la extrapolación de las tasas de muestro en función de los coeficientes de difusión de los compuestos en agua. Este modelo es utilizado para compuestos hidrofóbicos con

log Kow > 5, en donde la absorción es controlada por WBL (Rusina, 2010). De esta manera, en la primera sección de este capítulo se obtuvieron las tasas de muestreo a partir de las experiencias realizadas en el modelo de calibración de flujo continuo (DES y RLP), mediante la aplicación del modelo de absorción lineal (ecuación 7). Considerando estas tasas de muestreo como valores experimentales observados, se planteó el objetivo de contrastar estos resultados con un modelo predictivo-teórico basado en la difusión de los analitos en agua.

Las estimaciones de las tasas de muestreo basadas en el coeficiente de difusión en agua resultan válidas para compuestos de log Kow > 5 (Rusina, 2010), por lo tanto el modelo fue aplicable al 95 % de los analitos utilizados en la calibración. Las tasas estimadas bajo las premisas de este modelo fueron ALIs: 0,19-0,21 l·d⁻¹; PCBs: 0,25-0,42 l·d⁻¹; POCIs: 0,28-0,47 l·d⁻¹ y HAPs: 0,48-0,65 l·d⁻¹. Dentro de cada grupo de contaminantes las Rs DIF resultaron relativamente homogéneas, con una variación menor al 55% (CV: ALIs : 55% ; PCBs: 17%; POCIs: 22%; HAPs: 13%).

Con el objetivo de comparar las tasas experimentales de DES y RLP con las que predicen el modelo de difusión, se realizó una regresión entre Rs DES y RLP y Rs DIF para los analitos con log Kow > 5 (Figura 29). La relación entre las tasas experimentales en DES respecto de las del modelo de difusión (Rs DIF), demostró que en ausencia de fases competitivas en el medio de exposición, las tasas de muestreo tienden a ser comparables (pendiente: 1,2). En contraste, las tasas obtenidas en la experiencia con RLP son significativamente menores respecto del modelo de difusión (pendiente: 0,60, Figura 29). Aunque este trabajo no incorpora una gran diversidad de analitos ni condiciones hidrodinámicas, la regresión entre Rs DES (experimentales) y Rs DIF (esperadas) indicó que las Rs DIF podrían ser utilizadas como técnica complementaria al modelo de absorción lineal. Por último, las máximas diferencias entre las Rs DES experimentales y las esperadas según el modelo de difusión fueron de +129 % para el TiCB17 y -68 % para PeCB118 (eliminando como valores atípicos a Clorpirifos: +268 % y TiCB33: +303 %).

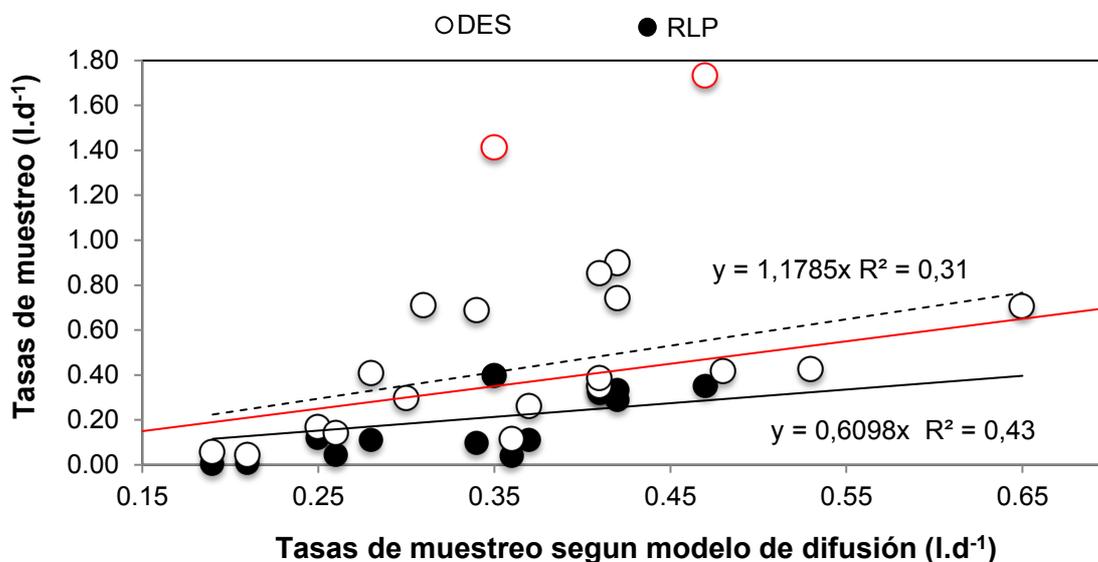


Figura 29. Relación entre tasas de muestreo en agua destilada y del Rio de la Plata y estimadas según modelo difusión en agua (en línea roja regresión teórica con pendiente 1 y círculos con línea roja valores atípicos).

La máxima diferencia entre las tasas experimentales obtenidas en el ensayo de RLP y las tasas previstos por el modelo de difusión fue de -96% para el C16. A diferencia de las tasas medidas en DES, el claro alejamiento de las Rs RLP con respecto a las esperadas reflejó el efecto competitivo de la materia orgánica disuelta y particulada frente a la fase de C18 de los DMPs. Por lo tanto, la utilización de Rs DIF en medios naturales y mas complejos, puede dar lugar a una sobreestimación de las tasas de muestreo y en consecuencia a una subestimación de las concentraciones en el medio. En este sentido, es importante destacar la importancia de analizar medios de exposición que incorporen fases competitivas y su contraste con agua destilada, para obtener tasas de muestreo mas realistas y extrapolables a los muestreos de campo.

Como se detalló anteriormente la calibración empírica realizada en el modelo de flujo continuo con DES y RLP, presenta una relación parabólica con respecto a la hidrofobicidad, a diferencia del modelo de difusión que expresa una relación lineal negativa con el incremento del $\log K_{ow}$. En la Figura 30 se presentan los dos modelos utilizados en este trabajo: el modelo empírico polinomial de tercer orden (DES y RLP) y el modelo teórico de difusión en agua (DIF). Este modelo teórico se basa en los coeficientes de difusión en el LDPE (Rusina, 2010b) y los coeficientes de difusión en agua estimados a partir del PM de los compuestos (Schwarzenbach et al., 2003) y su validación empírica queda restringida al uso de PRCs para el calculo del parámetro EAF (vease Capítulo 1). La aplicación de los PRCs para compensar los efectos de las variables ambientales condicionantes en la exposición de los DMPs se discute en el punto 3.4.

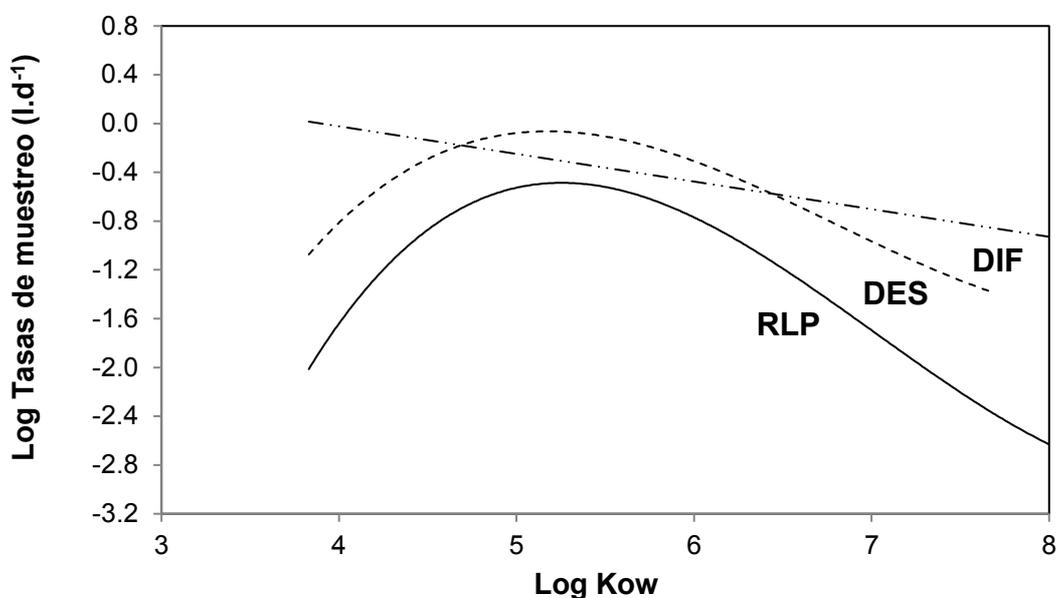


Figura 30. Modelos de tasas de muestreo en función de la hidrofobicidad de los compuestos incorporados en los ensayos de calibración.

Con respecto a las tasas publicadas, los ensayos de calibración disponibles en la literatura se basan en experiencias que utilizan agua de canilla o destilada. Con el objetivo de comparar con las Rs DES se seleccionaron los experimentos basados en modelo de flujo continuo, con agua destilada como medio de exposición y una configuración de calibración similar a esta tesis (Tabla 12). Considerando las tasas reportadas para TeCB 52, DDE, Fluoreno, Pireno y Fluoranteno las determinadas en esta tesis difirieron en menos de un 40%. Mayores diferencias se observaron para las tasas estimadas de los compuestos TeCB 101 y g-HCH (19 y 170 % de la tasa publicada respectivamente) y para el Cu (564% de la tasa publicada).

3.4. Modelo de desorción

La adición de compuestos químicos en la fase aceptora de los DMPs usados como estándares de referencia previo a la exposición (PRCs), ha sido sugerido como una metodología para estimar las tasas de muestreo *in situ* (Booij et al., 1998; Huckins et al., 2002). En base a los principios teóricos desarrollados en el Capítulo 1, la cinética de intercambio isotrópica de un PRC puede utilizarse en situaciones reales de muestreo, para compensar el efecto de las variables medioambientales a las que están expuestos los DMPs (crecimiento biológico, turbulencia, materia orgánica disuelta, temperatura, etc.).

En la experiencia de calibración realizada con DES, se implementó el uso del TiCB 30 como PRC, a fin de poder definir un ensayo de desorción. Para representar la cinética de desorción del TiCB 30, la proporción de analito retenido en la membrana con respecto a la masa inicial adicionada, fue ajustada en función del tiempo a una

regresión no lineal. El perfil de desorción presentado en la Figura 31 muestra una rápida disminución de un 25 % de la masa original de analito durante los primeros 7 días y posteriormente alcanza un estado estacionario en el que la masa remanente es de aproximadamente el 75 % después de 30 días. A su vez, el decaimiento observado en el TiCB30 coincide con experiencias de calibración realizadas con compuestos similares (TeCB54, Petersen, 2015). La cinética de desorción observada permitió establecer un modelo de decaimiento de primer orden con una constante de desorción (k_e) de $0,0111 \text{ d}^{-1}$ (Capítulo 1, ecuación 13).

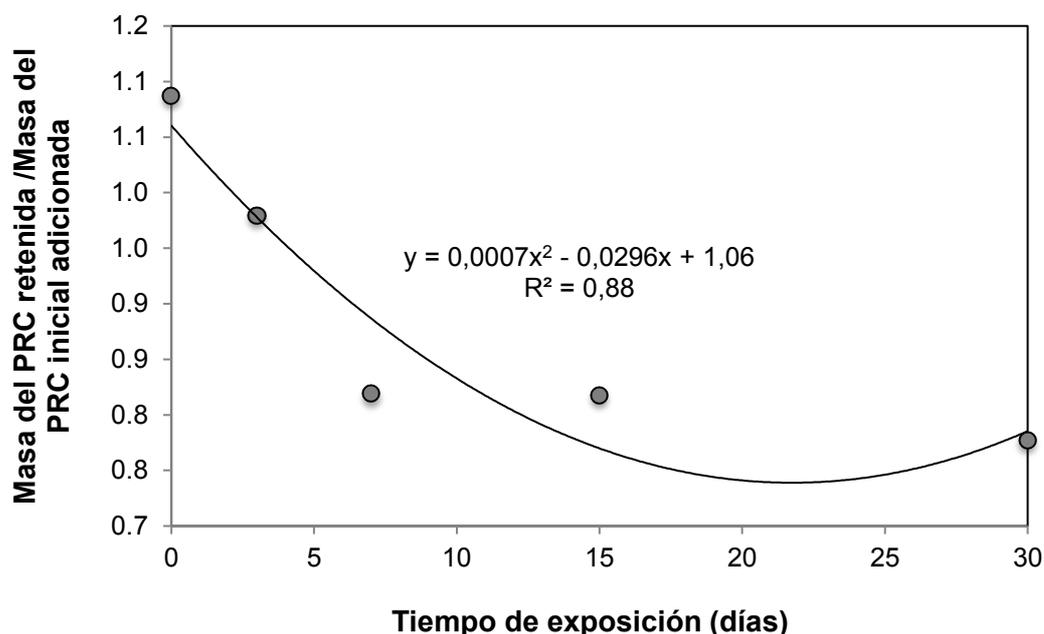


Figura 31. Curva de desorción de un PRC desde un DMP.

Con el objetivo de verificar la validez del modelo lineal de desorción durante el periodo de exposición, se estimó el tiempo t_{50} (ecuación 17) a partir de la constante de desorción del TiCB 30. De esta manera, el t_{50} del TiCB 30 fue de 62 días y se confirma con el uso de PRCs (relación isotrópica absorción/desorción) la absorción lineal para compuestos con $\log K_{ow}$ 5,4 en el periodo de 30 días de calibración utilizado en este trabajo.

La estimación de las tasas de muestreo en base al comportamiento del PRC (ecuación 14) fue aplicable al 33% de los analitos utilizados en el ensayo de calibración, considerando la restricción impuesta al modelo de desorción que limita su uso a compuestos con una hidrofobicidad moderada ($\log Kow$: 4,5-6,0; Booij et al., 1998). Las tasas estimadas por grupos de contaminantes fueron: PCBs: $0,48-1,82 \text{ l} \cdot \text{d}^{-1}$; POClS: $0,19 \text{ l} \cdot \text{d}^{-1}$ y HAPs: $0,22 \text{ l} \cdot \text{d}^{-1}$.

A continuación se presentan las tasas de muestreo en DES (R_s DES) y RLP (R_s RLP) calculadas según los diferentes modelos presentados en el Capítulo 1 y los valores de R_s reportados en la bibliografía (Tabla 11).

Tabla 11. Resumen de tasas de muestreo calculadas en las experiencias de calibración y estimadas mediante el modelo de difusión y de desorción.

Analitos	Rs DES	Rs RLP	Rs DIF	Rs PRC	Rs Publicadas	Calibración	Referencia
	Resultados de esta tesis						
(l.d ⁻¹)							
ALIs							
C16	0,02	0,0084	0,21				
C17	0,03		0,19				
C19		0,0021					
PCBs							
TiCB17	0,71		0,31	0,48			
TiCB18	0,30		0,30	0,49			
TiCB33	1,41	0,40	0,35	1,50			
TeCB44	0,85	0,32	0,41	1,82			
TeCB49	0,90	0,33	0,42		0,76	13°C; 0,1 m.sec. ⁻¹	Petersen, 2015.
TeCB52	0,74	0,29	0,42				
TeCB70	0,39	0,36	0,41				
TeCB74	0,35	0,33	0,41				
PeCB101	0,17	0,12	0,25		0,89		Petersen, 2015.
PeCB110	0,26	0,11	0,37				
PeCB118	0,11	0,04	0,36				
POCLs							
g-HCH	0,07	0,01			0,04	18°C, 0,6 m.sec. ⁻¹	Vrana, 2006.
Clorpirifos	1,73	0,35	0,47	0,19			
t-Clordano	0,69	0,09	0,34				
DDE	0,41	0,11	0,28		0,57		Petersen, 2015.
HAPs							
Fluoranteno	0,71	0,08	0,53	0,22	0,37	18°C; 0,6 m.sec. ⁻¹	Vrana, 2006.
Fluoreno	0,43		0,65		0,51	18°C; 0,6 m.sec. ⁻¹	Vrana, 2006.
Pireno	0,42		0,48	0,22	0,33	18°C; 0,6 m.sec. ⁻¹	Vrana, 2006.
Metales							
Cu	0,96	0,03			0,17	18°C, 0,7 m.sec. ⁻¹	Allan, 2008.
Mn	0,55	0,06					

Rs DES y Rs RLP: Tasas de muestreo calculadas en la calibración con agua destilada y del Río de la Plata, Rs DIF: Tasas de muestreo estimadas según modelo de difusión; Rs PRC: Tasas de muestreo obtenidas según modelo de desorción.

3.5. Aplicación de las tasas de muestreo para estimar concentraciones integradas en el tiempo (TWA)

En esta tesis se utilizó la ecuación proveniente del ensayo con agua del RLP (T° 13,2-19,4 °C, 32 rpm) para ajustar los datos de campo con condiciones más realistas del medio de exposición:

$$\text{Log Rs} = \text{Pi} + 19,967 \log \text{Kow} - 3,1023 \log^2 \text{Kow} + 0,1532 \log^3 \text{Kow} \quad (24)$$

Por último se utilizara el TiCB 30 como estándar (PRC) para determinar el límite temporal del muestreo integrativo (T₅₀) en los despliegues de los DMPs. De esta manera se podrá evaluar preliminarmente, el periodo de exposición adecuado para la medición de contaminantes verdaderamente disueltos mediante la integración de los DMPs.

CAPITULO 4. DESPLIEGUE PRELIMINAR DE LOS DISPOSITIVOS DE MUESTREO PASIVO

Con el fin de evaluar el rendimiento de los DMPs para el monitoreo de compuestos orgánicos hidrofóbicos y metales disueltos en campo, los muestreadores fueron desplegados en un sitio contaminado y detrítico, en la zona costera de Berazategui en el RLP. El sitio de muestreo se encuentra impactado por diversos efluentes urbano-industriales y por los aportes del río Matanza-Riachuelo, arroyos Sarandí, Santo Domingo, aliviador Jiménez y por la fuerte descarga antrópica del emisario subfluvial de la planta de tratamiento cloacal de Berazategui, ya que en determinadas ocasiones (sudestada, mareas) se produce una dispersión de la pluma de contaminantes (Roberts, 2016) que alcanzaría el sitio de muestreo (3er toma de Planta industrial Ducilo S.A. Figura 32). Este proceso concuerda con las bajas concentraciones de oxígeno disuelto y la elevada DQO registrada en el sitio de muestreo.

Paralelamente al despliegue de los DMPs se registraron parámetros de calidad de agua *in situ* y se tomaron muestras puntuales de agua con el objeto de evaluar las concentraciones totales de los contaminantes.

La evaluación de las concentraciones obtenidas por integración a través de los DMPs versus las obtenidas por los muestreos puntuales permitió establecer: (a) la representatividad del muestreo puntual versus la integración temporal por parte de los DMPs y (b) la incidencia del reparto de compuestos hidrofóbicos entre la materia orgánica disuelta y la fase verdaderamente disuelta en agua.



Figura 32. Sitio de muestreo seleccionado para el despliegue preliminar de los DMPs(RLP1-3).

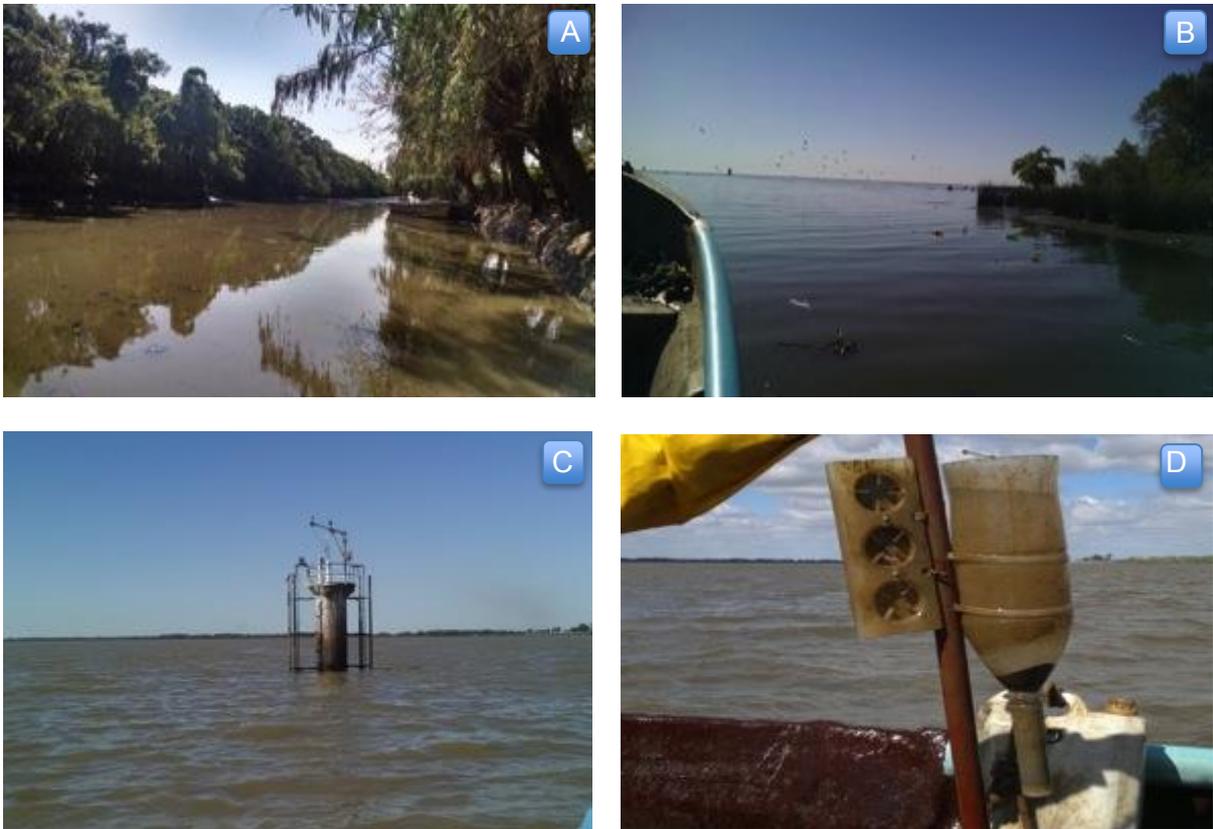


Figura 33. Acceso por aliviador Jimenez (A y B), 3er toma Ducilo (C) y retiro de DMP en RLP(D).

En cuanto al reparto de los compuestos hidrofóbicos entre fase aparente (C_A) y la fase verdaderamente disuelta (C_D), se observó un comportamiento diferenciado según los grupos de contaminantes, representando una relación C_A/C_D de 1 a 271 en el RLP, coincidente con lo observado en la literatura y reflejando al aporte de la fase coloidal y particulada filtrable en el muestreo puntual. Asimismo, en algunas muestras existieron divergencias entre las concentraciones aparentes y verdaderamente disueltas debido a la variabilidad inherente de las concentraciones en el ambiente, la representatividad del muestreo puntual y la frecuente no detección de ciertos analitos, especialmente en el muestro puntual.

A diferencia de las fases aparente y verdaderamente disuelta consideradas para compuestos hidrofóbicos, las fases comprendidas en el muestreo puntual y el pasivo de metales fueron equivalentes y por lo tanto las concentraciones puntuales (C_{MP}) y las estimadas por los DMPs (C_{DMP}) resultaron comparables, con cocientes C_{MP}/C_{DMP} que oscilaron entre 0,1-1,6.

4.1. Parámetros físico-químicos de calidad de aguas medidos “*in situ*”

El monitoreo de parámetros estándares de calidad de aguas se registró *in situ* con sonda multiparamétrica al inicio, durante y el final del periodo de exposición (63 días) utilizado para el despliegue preliminar de los DMPs en el RLP.

La temperatura del agua en el RLP registró una oscilación térmica de entre 19,9 y 26,7 °C ($22,7 \pm 3,0$ °C), mientras que la concentración de oxígeno disuelto medida a lo largo del periodo de muestreo resultó entre 5,5 y 10,0 mg.l⁻¹ ($7,3 \pm 1,9$ mg.l⁻¹). Por otro lado, la conductividad eléctrica medida fluctuó entre 344-580 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (443 ± 100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), reflejando el aporte de descargas antrópicas en la zona costera cuyo efecto decrece con el distanciamiento de la costa (Malpartida, 2001). Con respecto a la turbiedad, se presentaron valores que oscilaron entre 129 y 342 NTU (242 ± 90 NTU) con máximos asociados a episodios de sudestada (abril 2015) y procesos de resuspensión natural del estuario.

Por último, los valores de pH registraron valores muy homogéneos durante el periodo de muestreo, fluctuando entre 6,8 y 7,9 ($7,3 \pm 0,6$).

4.2. Demanda Química de Oxígeno y Carbono Orgánico Disuelto

Las concentraciones de DQO y de carbono orgánico disuelto resultaron considerablemente elevadas (60 ± 28 mg.l⁻¹ y 24 ± 12 mg.l⁻¹, respectivamente) en relación con otros ríos que no están sometidos a fuertes descargas antrópicas como los ríos Uruguay (DQO: $14 \pm 3,7$ mg.l⁻¹, CARU, 2016) o Paraná de las Palmas (DQO: 6-61 mg.l⁻¹, FREPLATA, 2003).

El elevado contenido de materia orgánica en el sitio de muestreo, refleja el fuerte impacto antrópico en la zona costera metropolitana del RLP, tal como ha sido demostrado en investigaciones previas que han reportado valores de DQO similares a este trabajo (58 ± 13 mg.l⁻¹; Colombo, 2001), además de confirmar la presencia de materia orgánica antropogénica con una variedad de componentes lábiles, tales como hidrocarburos alifáticos petrogénicos, ácidos grasos, alquilbencenos lineales y esteroides fecales (Colombo, 2005).

4.3. Compuestos Hidrofóbicos: concentración aparente y verdaderamente disuelta en agua

La comparación entre el muestreo puntual (concentración aparente: C_A) y el muestreo pasivo (concentración verdaderamente disuelta: C_D) plantea una serie de dificultades relacionadas con las distintas fases implicadas en ambos métodos de análisis (p.ej. fase coloidal, micro-partículas filtrables y verdaderamente disuelta) y la fracción de contaminantes asociados a cada una de ellas. Las muestras de agua puntual previamente a su extracción orgánica fueron filtradas a través de filtros de 0,7

μm de tamaño de poro, por lo tanto la fase operativamente disuelta incluye una fracción coloidal orgánica, considerada materia orgánica disuelta a la cual se asocian los contaminantes hidrofóbicos presentes en el agua (véase punto 1.5). Contrariamente, en los DMPs el efecto selectivo de tamaños ($<1\text{nm}$) que ejerce el LDPE, determina que solo se incorporen a la membrana los contaminantes verdaderamente disueltos y no puedan ingresar las fracciones asociadas a los coloides y las micro-partículas filtrables. Asimismo, el efecto competitivo de la materia orgánica disuelta sobre los DMPs determina que la concentración en fase verdaderamente disuelta de los compuestos hidrofóbicos, dependa de la cantidad y la composición del COD (p.ej. ácidos fúlvicos y húmicos, normalmente variables, Burkhard, 2000).

Otro aspecto a tener en cuenta, es la representatividad del muestreo puntual, el cual fue realizado en paralelo al despliegue del DMP (durante el inicio, durante y al final del despliegue) y que pudo ser afectado por fenómenos puntuales de dilución (precipitación e incremento de los caudales) o pulsos de contaminación (descargas industriales, aportes de tributarios, canales y escurrimiento superficial terrestre). Adicionalmente, el muestreo puntual está condicionado cuando las concentraciones se encuentran cercanas al límite de detección.

Asimismo, el uso de ambas metodologías permitió evaluar los procesos de reparto, para lo cual se utilizó el cociente C_A/C_D . Este estudio fue posible solamente cuando las concentraciones aparentes fueron consistentes con la determinadas en la fase verdaderamente disuelta ($C_A/C_D > 1$), descartando para este análisis aquellas muestras donde excepcionalmente la fase verdaderamente disuelta supera a la aparente ($C_A/C_D < 1$).

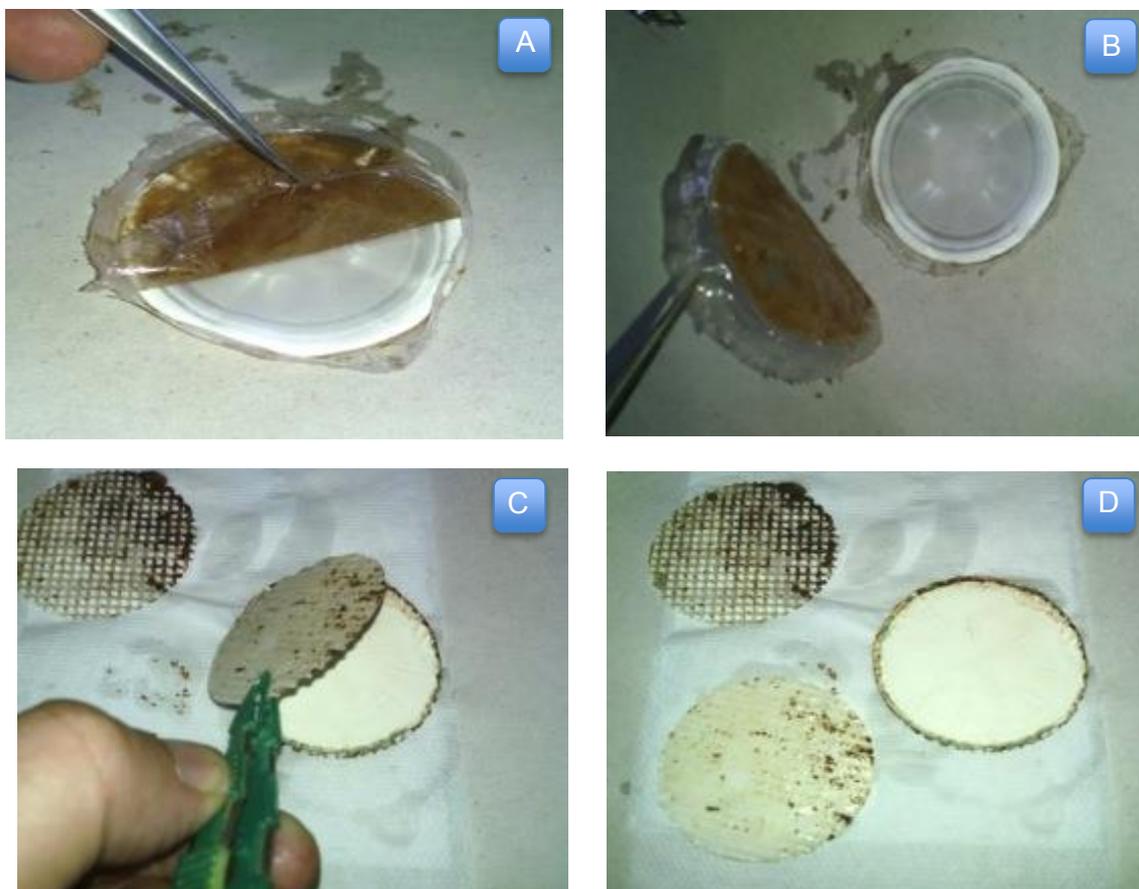


Figura 34. Extracción de las membranas difusoras de LDPE (A y B) y de AC (C y D) cubiertas con biofouling y micro-partículas después de un despliegue del DMP.

4.3.1. PCBs

Las concentraciones puntuales de PCBs oscilaron entre 35 y 46 ng.l^{-1} ($41 \pm 5,6 \text{ ng.l}^{-1}$), resultando 8 veces superiores a las integradas por los DMPs, que registraron entre 4,1 y 6,9 ng.l^{-1} ($5,3 \pm 1,4 \text{ ng.l}^{-1}$, Tabla 12) en el sitio de muestreo.

En cuanto a la composición de PCBs, las muestras puntuales y las integradas por los DMPs se caracterizaron por la mayor abundancia de congéneres de 4-6 cloros, con predominancia de PentaCB. Este patrón, concuerda con antecedentes reportados en ríos de Shanghai en China, donde se registró una contribución de más de 70% de los PentaCBs en la composición de PCBs totales (Wang, 2016).

En las muestras puntuales la abundancia relativa de cada grupo de isómeros decreció desde los TetraCBs ($46 \pm 0,7\%$) seguido de Penta, Hexa, Hepta y TriCBs (30 ± 6 ; 13 ± 6 ; 5 ± 3 ; y 5 ± 4 % respectivamente). En la fase verdaderamente disuelta, la composición decreció desde PentaCBs ($59 \pm 4\%$) hasta Hexa, Tetra, Tri y HeptaCB (19 ± 9 ; 12 ± 2 ; 5 ± 9 y 4 ± 1 % respectivamente); reflejando patrones de composición de PCBs similares con la fase aparente.

En cuanto al reparto entre fases en el RLP, la relación C_A/C_D osciló entre 6 y 11 (8 ± 3) para todas las muestras extraídas en el periodo de exposición, resultando comparables con los valores reportados en el Río Drevnice en Republica Checa (Prokes, 2012).

En la Tabla 12 se expresan las concentraciones de PCBs totales registradas mediante los muestreos puntuales del RLP, que resultaron consistentes con investigaciones previas realizadas en la desembocadura del Río Santiago (Colombo, 1990) y del Río Paraná de las Palmas (Janiot, 2001) en el RLP y a valores reportados en las cercanías del sitio de muestreo de esta tesis, próximo al emisario subfluvial de Berazategui (Colombo, 2001).

Tabla 12. Concentraciones aparente y verdaderamente disuelta de PCBs totales ($\Sigma 17$ congéneres) en el RLP comparadas con bibliografía.

Río de la Plata		C_A	C_D	C_A/C_D	C_V
Código	Fecha	(ng.l ⁻¹)			%
RLP 1	abr-15	46,1	4,0	11,4	8,7
RLP 2	abr-15	34,8	4,9	7,0	14,1
RLP 3	may-15	40,8	6,9	5,9	16,9
Promedio*		40,5	5,3	8,1	13,3
Desvío		5,6	1,4	2,8	4,14
CV %		13,9	27,6	35,5	31,1
Colombo, 1990 (RLP).		56,5	-	-	-
Colombo, 2001 (RLP).		50,1	-	-	-
Janiot, 2001 (Río Paraná de las Palmas).		46,0	-	-	-
Prokes, 2012 (Río Drevnice).		0,1	0,02	5,0	20,0

* C_A/C_D y % C_D considerando solo campañas donde $C_A/C_D > 1$.

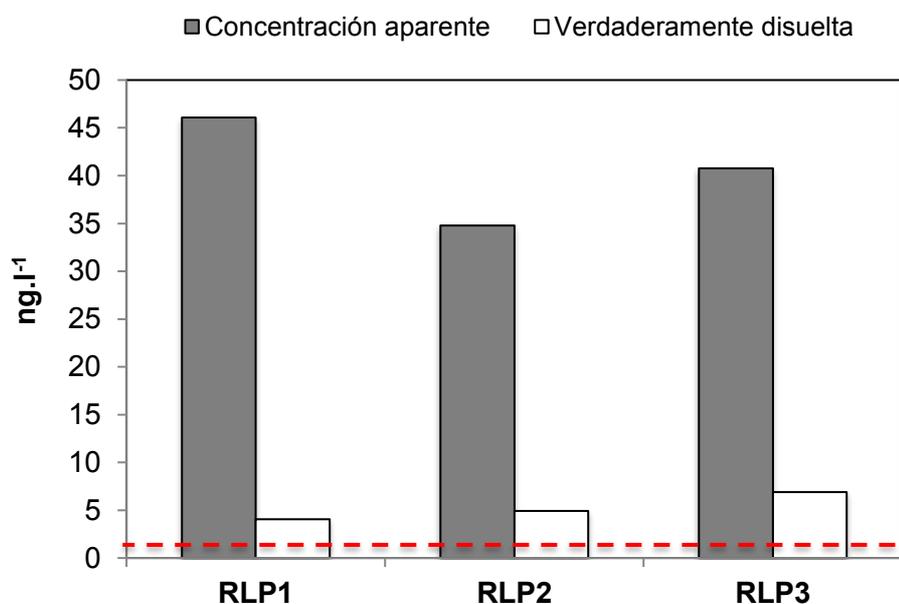


Figura 35. Concentraciones aparente y verdaderamente disuelta de PCBs totales. En línea punteada roja el valor guía recomendado (ley 24.051 Dec. 831/93 Anexo II).

Con el objetivo de comparar los niveles de contaminación detectados en el RLP con parámetros cuantitativos que determinan la calidad del agua, se aplicaron los niveles guía sugeridos para la protección de la vida acuática de la normativa vigente en Argentina (ley 24.051 Dec. 831/93 Anexo II). De esta manera, se observa que las concentraciones de PCBs totales registrados a partir de los DMPs y mediante muestreo puntual en el RLP superan entre 4 y 46 veces el valor guía sugerido (PCB Total: 1 ng.l⁻¹, Figura 35).

4.3.2. POCIs

Las mediciones realizadas mediante muestreo puntual de POCIs fluctuaron entre 37-180 ng.l⁻¹ (98 ± 73 ng.l⁻¹) y resultaron 9 veces superiores con respecto a las concentraciones integradas por los DMPs de 3,1-24 ng.l⁻¹ (11 ± 11 ng.l⁻¹).

Con respecto a la abundancia relativa de los POCIs, se observó un claro predominio del Clorpirifos tanto en concentración aparente como en la integrada por los DMPs. En base a las mediciones realizadas mediante muestreo puntual se determinó una abundancia que maximizó en Clorpirifos (67±51 %) seguido de los Endosulfanos (27 ± 3,1 %), DDTs (3,8 ± 8,2 %), CLDs (1,0 ± 1,8 %) hasta los γ-HCH (0,4 ± 2,7 %). La composición relativa en fase verdaderamente disuelta presentó un patrón consistente con la concentración aparente, siendo máxima la abundancia para el Clorpirifos (45 ± 57%) y decreciendo hacia los Endosulfanos (27 ± 33%), DDTs (15 ± 0,7 %), CLDs (7,8 ± 2,7%) hasta los γ-HCH (6,0 ± 6,0 %). La composición de POCIs reflejó el patrón de uso en el área urbana-periurbana (alta contribución de Clorpirifos y Endosulfan) con influencia sobre el RLP.

Para el estudio de partición entre fases aparente y verdaderamente disuelta se evaluó el reparto de Clorpirifos, DDTs y Endos ya que presentaron una frecuencia de detección >60% en ambas matrices, evitando de esta forma el error introducido por compuestos con una baja frecuencia de detección (por ej. HCHs y CLDs).

El Clorpirifos exhibió un cociente de $C_A/C_D > 1$ en todas las muestras con un reparto de fases que osciló entre 1,5 y 21. Con respecto a los DDTs, presentaron una relación $C_A/C_D > 1$ en todas las muestras, presentando una distribución de fases entre 1,7 y 15. Finalmente los Endos tuvieron un reparto mas variable, detectándose cocientes $C_A/C_D > 1$ a los 15 días de muestreo, determinando una distribución de fases claramente atípica de 271. Este reparto pudo estar asociado con una mayor disponibilidad de COD y microparticulas en el agua, la variabilidad en los muestreos puntuales y los bajos niveles detectados por los DMPs a los 15 días. Por otro lado a los 32 y 63 días de exposición, los DMPs lograron integrar una mayor concentración en fase verdaderamente disuelta (Tabla 13).

Tabla 13. Concentraciones aparente y verdaderamente disuelta de Clorpirifos, DDTs, y Endos en RLP comparadas con la bibliografía.

Río de la Plata		Clorpirifos			DDTs			Endos		
		C _A	C _D	C _A /C _D	C _A	C _D	C _A /C _D	C _A	C _D	C _A /C _D
Código	Fecha	ng.l ⁻¹			ng.l ⁻¹			ng.l ⁻¹		
RLP 1	abr-15	3,1	2,0	1,5	3,8	2,2	1,7	30,9	0,1	271,2
RLP 2	abr-15	77,1	3,6	21,1	0,9	0,06	15,1	0,9	1,2	0,7
RLP 3	may-15	179,5	8,4	21,1	0,9	0,1	6,2	1,2	14,5	0,09
Promedio		86,6	4,7	14,6	1,9	0,8	7,7	11,0	5,3	90,7
Desvío		88,6	3,4	11,3	1,7	1,2	6,8	17,3	8,0	156
CV %		102	71,1	77,5	90,4	151	88,7	156	151	172
Colombo, 1990 (RLP). Colombo, 2001 (RLP).					5,8			4,9		
Prokes, 2012. (Río Drevnice)					0,1	0,02	5,0			

* C_A/C_D y % C_D considerando solo campañas donde $C_A/C_D > 1$.

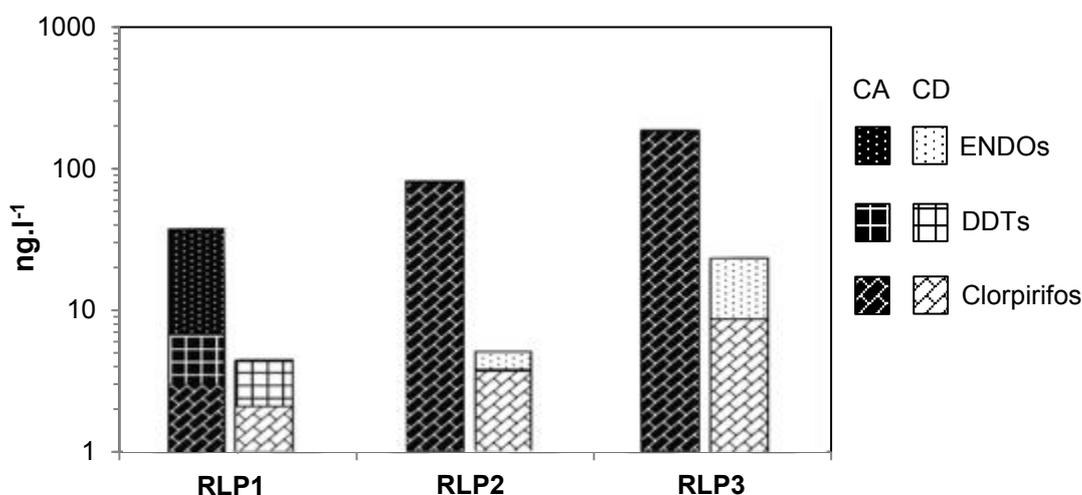


Figura 36. Concentraciones aparente (CA) y verdaderamente disuelta (CD) de ENDOs, DDTs y Clorpirifos. En línea roja el valor guía recomendado (ley 24.051 Dec. 831/93 Anexo II) para A) ENDOs, B) DDTs y C) Clorpirifos.

Las concentraciones puntuales de DDTs registradas en el RLP, resultaron comparables con estudios reportados de distribución de POCs en diversas matrices (sedimento, organismos y agua) de la costa del RLP (Colombo, 1990) y presentó un reparto promedio de C_A/C_D similar a lo reportado en el Río Drevnice en República Checa (Prokes, 2012) tal como se expresa en la Tabla 13. Con respecto a las concentraciones registradas de Endos, resultaron comparables con estudios previos realizados a 2,5 km de la costa de RLP, enfocados en el impacto del emisario subfluvial de Berazategui sobre el ecosistema costero (Colombo, 2001).

La aplicación de los valores guía de la normativa Argentina para la protección de la vida acuática ante la presencia de POCs, demuestra que solo la concentración aparente promedio de DDTs registrada por los muestreos puntuales en el RLP se encuentra 10 veces ($10 \pm 15 \text{ ng.l}^{-1}$) por encima del límite admitido (1 ng.l^{-1}). No obstante, en comparación con la normativa canadiense de calidad de aguas para la protección de la vida acuática (CCME, 2010) la concentración de Endos y Clorpirifos promedio registrada por muestreos puntuales, se encuentran entre 3 y 36 veces ($7,8 \pm 10$ y $72 \pm 60 \text{ ng.l}^{-1}$, respectivamente) por encima de los valores guía sugeridos por la norma (3 y 2 ng.l^{-1} , respectivamente).

La aplicación de Clorpirifos y Endosulfan en la provincia de Buenos Aires esta relacionada principalmente al cultivo de soja, aunque su uso también se asocia a otros cereales como el maíz, sorgo y girasol. Particularmente el uso de Clorpirifos puede ser asociado con aplicaciones agrícolas y urbanas (Bonancea, 2013). En la zona de muestreo de esta tesis, costa de Berazategui en el RLP y áreas de incidencia indirecta como Florencio Varela, La Plata y Esteban Echeverría (cinturón hortícola del Gran

Buenos Aires), su aplicación se restringe a cultivos bajo cubierta (espinaca, acelga, morrón, tomate), papa, repollo, alcaucil, cebolla y una extensa actividad de floricultura (Defensor del Pueblo provincia de Buenos Aires, 2013). La abundancia detectada mediante tomas puntuales y a partir de los DMPs en el sitio de muestreo costero del RLP, podría estar asociada al escurrimiento superficial del Clorpirifos posterior a su aplicación (transporte horizontal), lixiviado (transporte vertical) e ingreso a los principales arroyos y canales que desembocan en el RLP.

4.3.3. HAPs

Las mediciones realizadas mediante muestreo puntual de HAPs oscilaron entre 148-550 ng.l⁻¹ (313±210 ng.l⁻¹), confrontadas con las concentraciones integradas por los DMPs de 23-49 ng.l⁻¹ (33±14 ng.l⁻¹).

Los HAPs mayoritarios (frecuencia de detección > 50 %) en las muestras puntuales, mostraron un predominio de Fluoranteno (27±27%) seguido de Antraceno (22±11 %), Fenantreno (19±4,0 %), Pireno (18±12 %) Criseno (13±5,1 %) y Benzo(a)Antraceno (1,7±1,0 %). En cuanto a la fase verdaderamente disuelta, se identificó como más abundante al Benzo(a)Antraceno (56±31%), seguido de Pireno (29±18 %) y Antraceno (15±8,1 %).

Por otro lado, en todas las muestras las concentraciones aparentes de HAPs resultaron más elevadas que las estimadas por la integración de los DMPs. En consecuencia, el reparto de los HAPs muestra un cociente C_A/C_D que oscila entre 3 y 21.

Tabla 14. Concentración aparente y verdaderamente disuelta de HAPs totales (Σ Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)Antraceno y Criseno) en RLP comparados con la bibliografía.

Río de la Plata		C _A	C _D	C _A /C _D	C _D
Código	Fecha	(ng.l ⁻¹)			%
RLP1	abr-15	242	22,8	10,6	9,44
RLP2	abr-15	148	49,2	3,01	33,3
RLP3	may-15	550	26,0	21,2	4,72
Promedio*		313	32,7	11,6	15,8
Desvío		210	14,4	9,1	15,3
CV %		67,0	44,0	78,7	96,7
Colombo, 2001.		1300	-	-	-
Colombo, 2005.		1100	-	-	-

- C_A/C_D y % C_D considerando solo campañas donde C_A/C_D > 1.

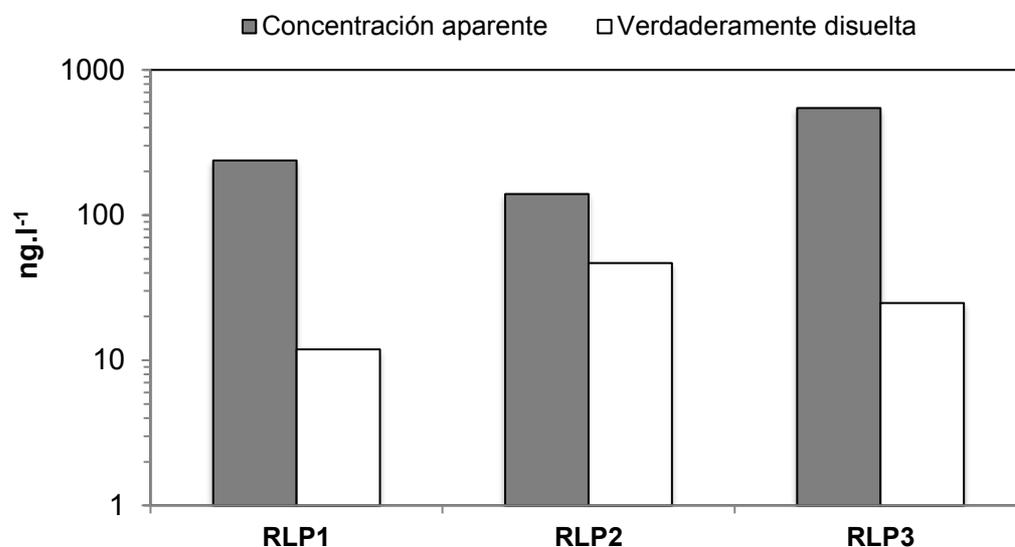


Figura 37. Concentraciones aparente y verdaderamente disuelta de HAPs totales.

Las concentraciones promedio de HAPs registradas a partir de las tomas puntuales en el RLP, resultaron entre 3 y 4 veces menos con respecto a investigaciones previas realizadas en la costa de Berazategui (Colombo, 2001) y en la zona costera de La Balandra, cercano a la ciudad de La Plata (Colombo, 2005).

Cabe destacar que las concentraciones promedio de Benzo(a)Antraceno registradas en el RLP, superan en más de 40 veces a los valores guía aplicados en la normativa canadiense para la preservación de la vida acuática (18 ng.l⁻¹, CCME, 2010).

4.3.4. ALIs

En base a las mediciones realizadas mediante los muestreos puntuales y según las estimadas a partir de los DMPs, se pone de relieve la baja frecuencia de detección de algunos hidrocarburos lineales (C14, C17, C19 y C21: 0-33%), las interferencias detectadas en las determinaciones analíticas y en definitiva la baja eficiencia que han demostrado los DMPs para medir los ALIs (Capítulo 3).

Las mediciones puntuales de ALIs fluctuaron entre 90-120 ng.l⁻¹ (105±14 ng.l⁻¹), resultando muy cercanas con las concentraciones integradas por los DMPs: 91-139 ng.l⁻¹ (118±24 ng.l⁻¹). En el muestreo realizado, solo en RLP3 la concentración aparente de ALIs fue más elevada que las estimadas por la integración de los DMPs, reflejando un reparto de fases cercano a 1; mientras que las muestras RLP1 y RLP2 reflejaron concentraciones verdaderamente disuelta levemente superior a la aparente.

Las concentraciones registradas mediante el muestreo puntual, presentaron datos comparables con antecedentes previos realizados en el Puerto de la Plata (Colombo, 1989) y por debajo a las concentraciones registradas en muestreos puntuales sin filtrar, efectuados cercano a la localidad de Pearson (Colombo, 2005).

Tabla 15. Concentración aparente y verdaderamente disuelta de ALIs totales (Σ C14-C21) en RLP comparado con la bibliografía.

Río de la Plata		C_A	C_D	C_A/C_D	C_D
Código	Fecha	(ng.l ⁻¹)			%
RLP1	abr-15	90,7	123	0,73	136
RLP2	abr-15	120	139	0,86	116
RLP3	may-15	105	91,3	1,15	86,6
Promedio		105	118	0,90	
Desvió		14,6	24,7	0,22	
CV %		13,9	20,9	23,6	
Colombo, 1989.		182			
Colombo, 2005.		1000			

* C_A/C_D y % C_D considerando solo campañas donde $C_A/C_D > 1$.

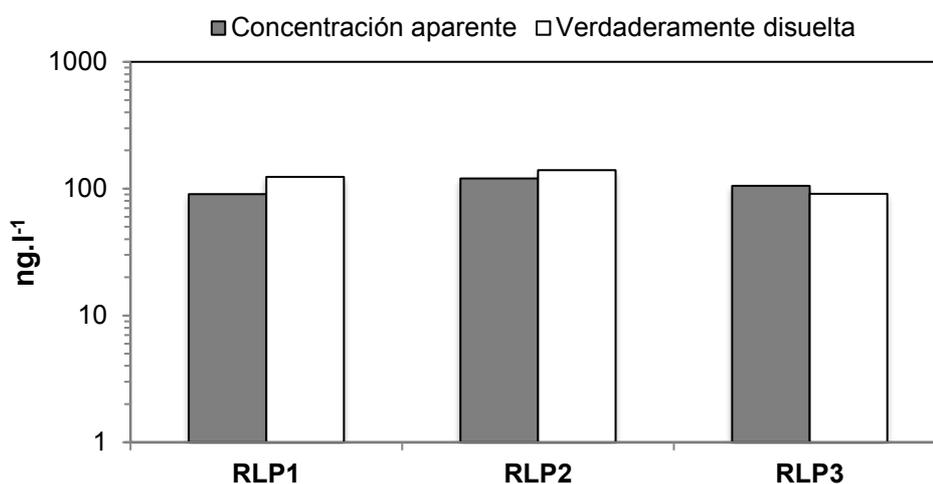


Figura 38. Concentraciones aparente y verdaderamente disuelta de ALIs totales.

4.4. Periodo de despliegue y exposición de los DMPs

El despliegue de los DMPs consistió en una exposición secuencial de los muestreadores a 15, 32 y 63 días, a fin de evaluar preliminarmente cual sería el tiempo de exposición adecuado para la medición de contaminantes disueltos en aguas superficiales.

Para el caso de los contaminantes orgánicos, se pudo evaluar el uso de un PRC (TiCB 30), para estimar el limite temporal del muestreo integrativo de los DMPs (T_{50} véase punto 1.2.3). De esta manera, la masa desorbida del TiCB 30 osciló entre 4,2 y 26,7 % (15 a 63 días respectivamente). Debido a que el cálculo de la tasas de muestreo a partir de un PRC se restringen a tasas de desorción mayores a un 20% (Booij, 2015), el T_{50} del PRCs se pudo calcular solo para la muestra RLP3 (T_{50} 97 días). En este sentido, se confirmó que para el periodo de muestreo seleccionado (RLP1-RLP3) fue valido asumir la linealidad en la absorción de los compuestos con $\log Kow \sim 5,4$.

Lamentablemente para el caso de los metales no se han estudiado compuestos que sirvan como PRCs y por lo tanto no se pudo calcular el T_{50} .

4.5. Metales pesados

La comparación entre las concentraciones de metales calculadas mediante muestreo puntual y pasivo plantea el análisis de una fase similar, diferenciándose de lo expresado anteriormente para los compuestos orgánicos. A diferencia de la membrana de LDPE empleada como barrera difusora, la membrana difusora incorporada en el DMP dedicado a la medición de metales (AC, tamaño de poro: 0,45 μm) es equivalente a la membrana empleada en la filtración de las aguas provenientes del muestreo puntual. Por lo tanto, las diferencias entre el muestreo puntual y el muestreo pasivo, están básicamente determinadas por las variaciones en la concentración de los metales en el ambiente y por la integración espacio-temporal que realiza el DMP en cada despliegue versus la representatividad del muestreo puntual. Para poder interpretar las diferencias de los datos registrados por cada técnica, se aplicó el cociente entre las concentraciones aportadas por el muestreo puntual (C_{MP}) y la estimada mediante la integración del dispositivo de muestreo pasivo (C_{DMP}).

4.5.1. Cobre (Cu)

Las mediciones realizadas mediante muestreo puntual oscilaron entre 3,1-3,7 ug.l^{-1} ($3,4 \pm 0,3 \text{ ug.l}^{-1}$), comparables con las concentraciones integradas por los DMPs 2,2-8,0 ug.l^{-1} ($4,8 \pm 2,9 \text{ ug.l}^{-1}$).

La relación C_{MP}/C_{DMP} en el RLP osciló entre 0,44 y 1,6. En las campañas RLP2 y RLP3 las concentraciones puntuales resultaron inferiores a las estimadas mediante los DMPs, posiblemente asociado a un mayor volumen de agua en el RLP causado por el efecto de la sudestada ($22.590\text{-}26.956 \text{ m}^3.\text{s.}^{-1}$).

Tabla 16. Concentración en muestreos puntuales (C_{MP}) e integrada en los DMPs (C_{DMP}) de Cobre en RLP comparado con la bibliografía.

Río de la Plata		C_{MP}	C_{DMP}	C_{MP} / C_{DMP}	C_{DMP}
Código	Fecha	(ug.l ⁻¹)			%
RLP1	abr-15	3,77	2,29	1,65	60,7
RLP2	abr-15	3,16	4,16	0,76	131
RLP3	may-15	3,50	8,02	0,44	229
Promedio		3,48	4,82	0,95	140
Desvió		0,31	2,92	0,63	84,6
CV %		8,91	60,5	66,1	60,2
Janiot, 2001		6,43			
Colombo, 2001		8,70			

Las concentraciones promedio de Cobre registradas mediante los muestreos puntuales, resultaron similares con las mediciones puntuales efectuadas en la zona interior del RLP, en el marco del proyecto FREPLATA (Janiot, 2001) y comparables con muestreos puntuales realizados en la costa de Hudson (Colombo, 2001).

En relación a los valores guía de Cobre total publicados para la preservación de la vida acuática en agua dulce superficial en la normativa Argentina antes mencionada, las concentraciones promedio de Cobre del RLP se encuentran entre 2 y 4 veces por encima del valor sugerido (2 ug.l^{-1}).

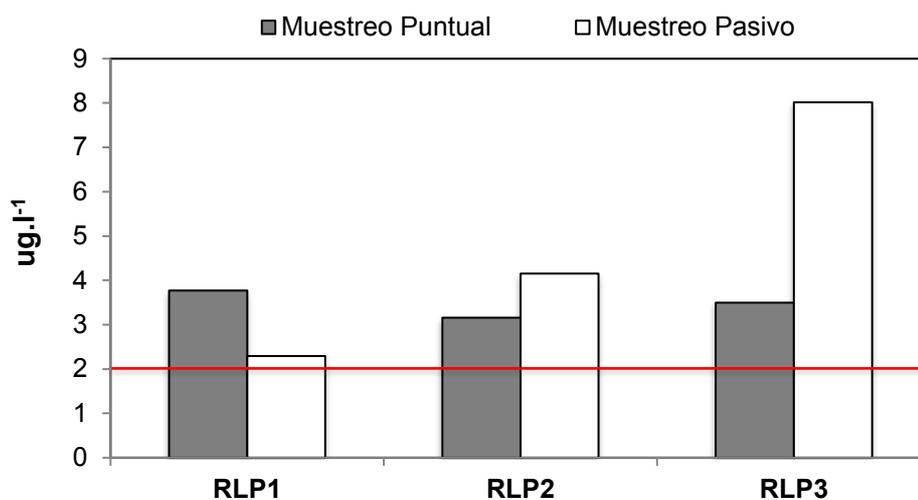


Figura 39. Concentración en muestreos puntuales (C_{MP}) e integrada por los DMPs de Cobre. En línea roja el valor guía sugerido.

4.5.2. Manganeso (Mn)

Las concentraciones de Manganeso oscilaron entre $0,4-11 \text{ ug.l}^{-1}$ ($3,7 \pm 10 \text{ ug.l}^{-1}$) en el muestreo puntual y entre $23 \text{ y } 94 \text{ ug.l}^{-1}$ ($49 \pm 14 \text{ ug.l}^{-1}$) en los DMPs. Las concentraciones de Manganeso estimadas por la integración de los DMPs resultaron más elevadas con respecto a los muestreos puntuales, acentuándose esta diferencia en las campañas RLP2 y RLP3, posiblemente por efecto de un incremento de los niveles del RLP debido a la sudestada. Consecuentemente, la relación C_{MP}/C_{DMP} de Manganeso osciló entre 0,01 y 0,1.

El carácter redox sensible del Manganeso determina que frente a condiciones más reductoras las especies predominantes de este metal se encuentren en la fase soluble. Por lo tanto, las fluctuaciones en la concentración del oxígeno disuelto en el RLP ($6,5 \pm 1,7 \text{ mg.l}^{-1}$ CV: 26%) a lo largo del despliegue generan oscilaciones en las concentraciones de Manganeso en la fase disuelta que explican las divergencias entre las concentraciones puntuales y las integradas en el tiempo por los DMPs.

Tabla 17. Concentración en muestreos puntuales (C_{MP}) e integrada en los DMPs (C_{DMP}) de Manganeso en RLP.

Río de la Plata		C_{MP}	C_{DMP}	C_{MP} / C_{DMP}	C_{DMP}
Código	Fecha	$(\mu\text{g.l}^{-1})$			%
RLP1	abr-15	0,36	23,5	0,016	6450
RLP2	abr-15	0,36	31,31	0,012	8590
RLP3	may-15	10,6	93,6	0,114	880
Promedio		3,78	49,4	0,05	5307
Desvío		10,1	14,2	0,19	4312
CV %		268	28,7	415	81

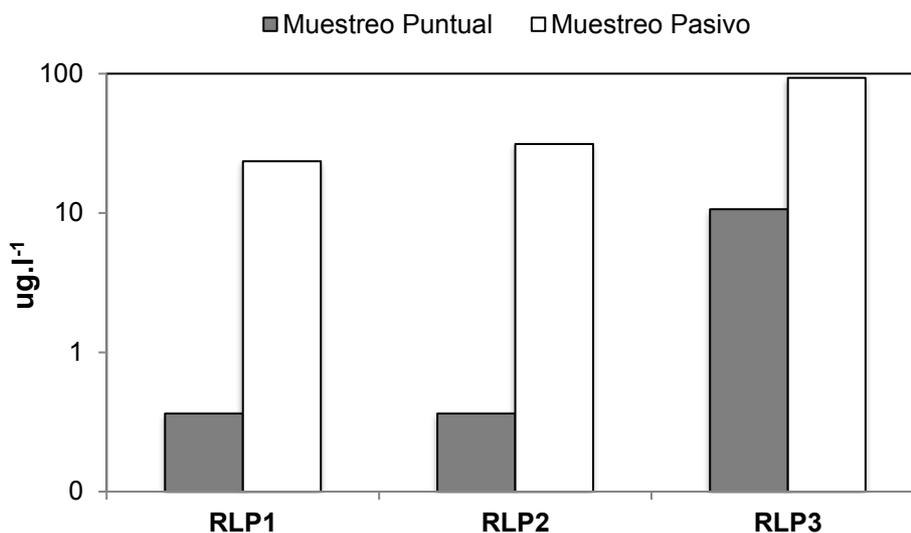


Figura 40. Concentración en muestreos puntuales (C_{MP}) e integrada por los DMPs de Manganeso.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en esta tesis permitieron optimizar el funcionamiento de un dispositivo de muestreo pasivo para aguas (DMP), basado en los diseños de amplia aceptación internacional. Con este objetivo se llevó a cabo la calibración en el laboratorio de los DMPs destinados a la determinación de diversos compuestos orgánicos presentes en la fase verdaderamente disuelta (PCBs, POCIs, HAPs y ALIs) y metales disueltos (Cu, Mn). La calibración de los DMPs se realizó con el objetivo de obtener tasas de muestreo representativas, discriminando el efecto competitivo de la materia orgánica disuelta y las micro-partículas filtrables presentes en el medio de exposición. Este aspecto constituyó un importante aporte a la temática, ya que la mayor parte de la literatura se basa en el uso de agua corriente o destilada. Finalmente, se evaluó preliminarmente el desempeño de esta técnica a campo comparando los resultados con otras estrategias como el muestreo puntual. Las principales conclusiones de esta tesis se detallan a continuación:

- Las experiencias de calibración realizadas en el modelo de flujo continuo con agua destilada y del Río de la Plata (DES y RLP) permitieron comprobar el marcado efecto que tiene el COD y el MPS en el reparto de los contaminantes hacia los DMPs. Las tasas de muestreo presentaron una fuerte variabilidad entre los compuestos y entre los dos ensayos siendo 1-32 veces más elevadas con DES respecto de RLP ($0,05-1,73$ vs. $0,002-0,4 \text{ l.d}^{-1}$). La diferencia de tasas DES-RLP fue máxima para metales (9-32 veces), decreciendo para orgánicos desde ALI, HAP, POCIs hasta PCBs (5,4-18; 8,3; 3,7-7,1; 1-3,5 veces respectivamente).
- La diferencia entre las masas totales acumuladas por DMPs en ambos medios se minimizó para los compuestos super hidrofóbicos debido a la disminución de sus coeficientes de difusión en agua (capa límite acuosa del DMP) por sobre el efecto competitivo de la fase coloidal y micro-particulada, lo cual se reflejó en una relación DES/RLP inversa con el K_{ow} para PCBs y HAPs y un comportamiento parabólico para los POCIs.
- Las tasas de muestreo estimadas a partir del uso de estándares químicos de depuración (PRCs), resultaron comparables a las obtenidas mediante la calibración, sin embargo esta metodología se encuentra acotada a un rango estrecho de hidrofobicidad ($\log K_{ow} = 4,5-6,0$), a diferencia del amplio rango obtenido por el modelo de flujo continuo ($\log K_{ow} = 3,8-9,6$).

- Para el caso de los compuestos con $\log K_{ow} > 5$ que no fueron incorporados en el modelo de calibración, resultó de gran utilidad la estimación de las tasas de muestreo en función de la difusión molecular de los compuestos (RS DIF) para corregir los datos de campo.

Despliegue preliminar del DMP y evaluación de su desempeño en campo

- Ambas metodologías de muestreo pasivo y puntual, reflejaron el marcado impacto antrópico al que está sometido el sitio de muestreo en el RLP. Esta tendencia general está influenciada por los aportes del río Matanza-Riachuelo, arroyos Sarandí, Santo Domingo, aliviador Jiménez y por la fuerte descarga antrópica del emisario subfluvial de la planta de tratamiento cloacal de Berazategui.
- La baja frecuencia de detección de POCs en ciertos muestreos puntuales contrastó con las concentraciones detectables en los DMPs correspondientes a las mismas campañas, reflejando la capacidad de los DMPs de integrar y concentrar la señal proveniente de decenas de litros de agua a lo largo del periodo de muestreo.
- Para el muestreo de contaminantes orgánicos el efecto selectivo de tamaños ($<1\text{nm}$) que ejerce el LDPE de los DMPs, determinó que solo se incorporen a la membrana los contaminantes verdaderamente disueltos, a diferencia del análisis del muestreo puntual que incorporó también micro-partículas y coloides orgánicos filtrables (fase disuelta aparente). Estas diferencias se reflejaron en los cocientes C_A/C_D que resultaron entre 1 y 271.
- Los DMPs para el muestreo de metales poseen como medio de difusión una membrana de AC que permite el paso de coloides y micro-partículas. Por lo tanto, esta similitud de fases que consideró el muestreo puntual y el muestreo pasivo de metales se reflejó en una relación C_{MP} / C_{DMP} que osciló entre $<0,1$ y 1,6.
- Las concentraciones registradas por muestreo puntual e integrada por los DMPs, sobrepasaron ampliamente los valores guía expresados en normativa Argentina y canadiense, para contaminantes orgánicos (PCBs totales, DDT, Endosulfan, Clorpirifos y Benzo(a)Antraceno) los valores oscilaron entre 3-46 veces, mientras que las concentraciones de Cu resultaron entre 2 y 4 veces los valores recomendados.

Ventajas de los DMPs

- El uso de DMPs presentó una serie de ventajas comparado con el muestreo puntual, que favorecen su aplicación para el monitoreo de contaminantes disueltos en aguas superficiales: a) Bajo costo de traslado, manutención, despliegue a campo (independiente de una fuente de energía), extracción (menor volumen de solvente) y análisis en laboratorio; b) Presentó una ventaja en la medición de ultra-trazas debido a su capacidad de concentrar y muestrear simultáneamente c) Proporcionó una concentración ponderada en el tiempo (TWA) de los contaminantes disueltos, a diferencia de una toma puntual que reflejó solo la situación de un instante en el río.
- A pesar de la falta de reconocimiento legal, el uso de los DMPs puede ser complementario y dar soporte a los muestreos puntuales debido a las razones planteadas previamente. La aplicación de los DMPs en programas de monitoreo de calidad de aguas superficiales, subterráneas y/o control de efluentes industriales, no se encuentra regulado por la normativa Argentina y por lo tanto no es válido como metodología aceptada por las autoridades de aplicación, que se restringe exclusivamente a la regulación de los muestreos puntuales.
- *Screening de contaminantes*: ante la duda de la presencia de un contaminante, la aplicación de un DMP provee un monitoreo continuo que puede detectarlo. Esto es especialmente útil en la identificación de vertidos industriales ilegales en cuerpos de agua receptores.

Por último, este trabajo plantea una serie de interrogantes que podrían ser abarcados en futuras líneas de investigación:

- Realizar ensayos de calibración de los DMPs considerando un mayor rango de variables ambientales (diseño multifactorial) e incorporar agua de río como medio de exposición, de manera de obtener un amplio rango de tasas de muestreo asociadas a cada experimento.
- Incorporar un mayor rango de hidrofobicidad en la selección de los PRCs empleados para el cálculo de tasas de muestreo *in situ*. De esta manera se puede aplicar con mayor precisión los PRCs en modelos empíricos de tasas de absorción (Huckins et al, 2002b, 2006; Vrana, 2007).

- Diseñar una estrategia de muestreo puntual con mayor frecuencia y simultánea al despliegue de los DMPs, de manera tal de obtener datos de concentraciones aparentes promedio más realistas del medio estudiado.
- Caracterizar la fracción coloidal y su contenido de COD en cada muestreo puntual, debido a que uno de los principales efectos competitivos sobre los DMPs está dado por el contenido y composición del COD.
- Aplicar la concentración en fase verdaderamente disuelta en estudios de modelado y fugacidad entre diferentes matrices (p.ej. agua-aire; agua-sedimento).

BIBLIOGRAFIA

- Aburzua, S., Jakubowsky, S. (1995). Biotechnological investigation for the prevention of biofouling. I. Biological and biochemical principles for the prevention of biofouling. *Marine Ecology Progress Series*. 123: 301-312.
- Aizpún de Moreno, J.E., Moreno, J.M., Gerpe, M.S., Miglioranza, K.S.B., Gonzalez, M., Ondarza, P. (2003). Plaguicidas organoclorados y metales pesados en la biota del río de la plata y su frente marítimo.. *Jornada; V Jornadas de Ciencias del Mar*.
- Aguilar Martinez, R. (2009). Desarrollo del muestreador pasivo chemcatcher para la monitorización y cuantificación mediante gc-icp-ms de mercurio y compuestos organoestánicos en medios acuáticos. Tesis doctoral. Universidad de Madrid.
- Álvarez, D.A.(1999). Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environment. Tesis doctoral , Universidad de Missouri, Columbia.
- 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 (1994). Toxicological profile for chlordane. U.S. Department of health and human services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR (1997). Toxicological profile for chlorpyrifos. U.S. Department of health and human services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR (2000). Toxicological profile of DDT, DDE and DDD. 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.
- Ballschmiter, K., Zell, M.(1980). Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography.*Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* 302,

- 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, 148p.
- Bjerregaard, P., Andersen, O. (2007). *Ecotoxicology of Metals—Sources, Transport, and Effects in the Ecosystem* Chapter 13. *Handbook on the toxicology of metals*.
- Bilos, C., Colombo, J.C., Rodríguez 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.
- Booij, K., Sleiderink, H.M., Smedes, F. (1998). Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Scheuplein, Environmental Toxicology and Chemistry*. 17(7): 1236-1245.
- Booij, K., Hofmans, H. E., Fischer, C. V., Van Weerlee, E.M. (2003). Temperature-dependent uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and low density polyethylene membranes. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2), 361–366.
- Booij, K., Van Bommel, R., Metts, A., Dekker, R. (2006). Little effect of excessive biofouling on the uptake of organic contaminants by semipermeable membrane devices. *Chemosphere*. 65(11): 2485-2492.
- Booij, K., Smedes, F., Van Weerlee, E.M., Honkoop, P.J.C. (2006). Environmental Monitoring of Hydrophobic Organic Contaminants: The Case of Mussels versus Semipermeable Membrane Devices. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 3893-3900.
- Booij, K., Vrana, B., Huckins, J.M. (2007). Chapter 7: Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring. *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*. Elsevier: Amsterdam 2007; pp 141-169.
- Booij, K., Robinson, C.D., Burgess, R.M., Mayer, P., Roberts, C.A., Ahrens, L. Allan, I.J., Brant, J., Jones, L., Kraus, U.R., Martin, M.J., Peter, L., Jördis, L. Petersen, D. (2015). *Passive Sampling in Regulatory Chemical Monitoring of Nonpolar Organic Compounds in the Aquatic Environment*. *Environ. Sci. Technol.* 2016, 50, 3–17.

- Bowen, H.J.M. (1985). "Part D: The Natural Environment and Bio-geochemical Cycles." (D. Hutzinger, Ed.), pp. 1–26. Springer–Verlag, New York.
- Burkhard, L.P. (2000). Estimating Dissolved Organic Carbon Partition Coefficients for Nonionic Organic Chemicals. *Sci. Environ. Technol.* 34, 4663.
- Byrne, B.A., Aylott, R.I. (1980). Concentrator for Removing Organic Materials from Aqueous Systems, Br. Pat. 1 566 253, London, UK.
- Callender, E. (2005). Heavy Metals in the Environment-Historical Trends, in: Lollar, B.S. (Ed.), *Environmental Geochemistry*, in: Holland, H.D., Turekian, K.K (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67-105.
- CARU (2016). Monitoreo conjunto del río Uruguay en la zona de influencia de la Planta Orión y de la desembocadura del río Gualeguaychú en el río Uruguay. Informe del comité científico de la Comisión Administradora del Río Uruguay.
- CCME (2010). Calidad de aguas para la protección de la vida acuática del gobierno de Canadá: Canadian Council of Ministers of the Environment.
- Chiou, C.T., Malcolm, R.L., Brinton, T.I., Kille, D.E. (1986). Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic Acids. *Environ. Sci. Technol.* 1986, 20, 502-508.
- Colombo, J.C., Bilos, C., Campanaro, M., Rodríguez Presa, M.J., Catoggio, J.A. (1995). Bioaccumulation of Polychlorinated Biphenyls and Chlorinated Pesticides by the Asiatic Clam *Corbicula fluminea*; Its Use as Sentinel Organism in the Río de La Plata Estuary, Argentina. *Environmental science & technology* 29 (4), 914-927.
- 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 Río de la Plata estuary. A critical accumulation pathway in the cycle of anthropogenic compounds. *Canadian Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*, 57: 1139-1150.
- Colombo, J.C. et al. (2001). Aspectos biogeoquímicos del impacto del emisario cloacal en el ecosistema costero del Río de la Plata. Capítulo del informe: Las cloacas máximas y la franja costera Sur del Gran Buenos Aires.

- Colombo, J.C., Cappelletti, N., Barreda, A., Migoya, M.C., Skorupka, C.N.(2005). 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. (2006). Sources, Vertical Fluxes, and Equivalent Toxicity of AromaticHydrocarbons 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. (2007b). Bioaccumulation of anthropogenic contaminants by detritivorous fish in the Río de la Plata estuary: 1-aliphatic hydrocarbons. *Chemosphere*, 68: 2128-2135.
- Colombo, J.C. et al. (2008). Tomo 3: Estudios biogeoquímicos en el río Uruguay en el área de Gualeguaychú y zonas aledañas. Programa de Vigilancia Ambiental del Río Uruguay.
- Connel, D.W.(1997). Basic concepts of Environmental Chemistry.CRC Press LLC, Boca Raton, Florida. United States of America.
- Consolati, G., Levi, M., Turri, S. (2001). Positron annihilation and phase separation phenomena in polyurethane crosslinked coatings with different polyether segments, *Polymer* 42 9723.
- Czub, G., McLachlan, M., (2004). Bioaccumulation potential of persistent organic chemicals in humans. *Environmental Science & Technology* 38, 2406-22412.
- Davison, W., Zhang, H. (1994). In situ measurements of trace components in natural waters using thin film gels. *Nature* 367:546.
- De Leeuw, F.A.A.M. (2002) A set of emission indicators for long-range transboundary air pollution. *Environmental Science & Policy* 5, 135-145.
- Defensor del Pueblo de la Provincia de Buenos Aires (2013). Relevamiento de la utilización de agroquímicos en la Provincia de Buenos Aires. Mapa de situación e incidencia sobre la salud.
- Deheyn, D.D., Bencheikh-Latmani, R., Latz, M.I. (2004). Chemical speciation and toxicity of metals assessed by three bioluminescence-based assays using marine organisms. *Environmental Toxicology*. 19(3): p. 161-178.
- Douben, P.E.T. (2003) PAHs: an ecotoxicological perspective. *Ecological & Environmental Toxicological Series*. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, West

Sussex, England.

- Eganhouse, R.P. (1997). Molecular markers and environmental organic geochemistry: An overview. ACS Symposiums Series 671:1-20.
- EHC 140 (1993). Environmental Health Criteria 140: Polychlorinated biphenyls and terphenyls. International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Ellis, G.S., Huckins, J.N., Rostad, C.E., Schmitt, C.J., Petty, J.D., MacCarthy, P. (1995). Evaluation of lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organochlorine contaminants in the Upper Mississippi River, Environ. Toxicol. Chem., 14,1875.
- EPA (2014). Evaluation of health hazards by exposure to Polychlorinated biphenyls (PCB) and proposal of a health-based quality criterion for soil. The Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, Denmark.
- Farrington, J.W., Tripp, B.W. (1995). International Mussel Watch Project. Initial implementation phase; NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 95; NOAA: Silver Spring, MD, 1995.
- Farrington, J.W., Goldberg, E.D., Risebrough, R.W., Martin, J.H., Bowen, V.T.(1983). Environ. Sci. Technol. 1983, 17, 490-496.
- Fernandez, P., Grimalt, J.O. (2003). On the global distribution of persistent organic pollutants. *Chimia* 57 514-521.
- Finizio, A., Villa, S., Raffaele, F., Vighi, M. (2006). Variation of POP concentrations in fresh-fallen snow and air on an Alpine glacier (Monte Rosa). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63, 25-32.
- Flemming, H.C., Schaule, G., Griebe, T., Schmitt, J., Tamachkiarowa, A.(1997). Biofouling-the achilles heel of membrane processes, *Desalination*, 113,215.
- Flynn, G.L., Yalkowsky, S.H. (1972). Correlation and prediction of mass transport across membranes I. Influence of alkyl chain length on flux-determining properties of barrier and diffusant. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 61, 838-852.
- FONPLATA (2014). Memoria y Balance 2014. Fondo financiero para el desarrollo de la Cuenca del Plata.

- FREPLATA (1999). Estudio de la dinámica hidro-sedimentológica del Río de la Plata: observación y modelación numérica de los sedimentos finos proyecto FREPLATA RLA 99/G31.
- Förstner, U., Wittmann, G.T.W. (1983). *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin.
- Gobas, F., Zhang, X.(1994).Bioavailability: physical, chemical and biological interactions. Chapter 2. Interactions of organic chemical with particulate and dissolved organic matter in the aquatic environment (SETAC special publications series).
- 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.
- Greenwood, R., Mills, G., Vrana, B.(2007).Passive Sampling techniques in environmental monitoring. *Comprehensive analytical chemistry* 48:206-208.
- Grathwohl, P. (1999). German Patent DE19830413-A1; Dosimeter; Dec. 9.
- Guo, L., Warnken, K.W., Santschi, P. (2007). Retention behavior of dissolved uranium during ultrafiltration: Implications for colloidal U in surface waters. *Marine Chemistry* 107, 156–166.
- Gustafsson, O., Nilsson, N., Bucheli, T.D. (2001). Dynamic colloid-water partitioning of pyrene through a coastal Baltic spring bloom. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4001-4006.
- 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.
- House, W.A. (1994). Sampling techniques for organic substances in surface waters. *Intern. J. of Environ. and Anal. Chem.* 57,207.
- Houser, J.N., Mulholland, P.J., Maloney, K.O., (2006). Upland disturbance affects headwater stream nutrients and suspended sediments during baseflow and stormflow. *J. Environ. Qual.* 35, 352–365.
- Huckins, J.N., Tubergen, M.W., Manuweera, G.K., (1990b). Semipermeable membrane devices containing model lipid: a new approach to monitoring the bioavailability

of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* 20, 533–552.

Huckins, J.N., Manuweera, G.K., Petty, J.D., Mackay, D., Lebo, J.A. (1993). Lipid-containing Semipermeable Membrane Devices for Monitoring Organic Contaminants in Water. *Environ. Sci. and Technol.* 27, 2489.

Huckins, J.D., Petty, C.E. Orazio, J.A. Lebo, R.C. Clark, V.L. Gibson, W.R. Gala and K.R. Echols. (1999). Determination of Uptake Kinetics (Sampling Rates) by Lipid-Containing Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water. *Environmental Science and Technology.* 33(21): 3918-3923.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Prest, H.F., Orazio, C.E., Clark, R.C. (2002). A guide for use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as samplers of waterborne hydrophobic organic compounds. Report no 4690. American Petroleum Institute, Washington D.C.

Huckins, J.N., Petty, J. D., Booij, K. (2006). *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*; Springer: New York.

IARC-WHO (1990). IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Chromium, Nickel and Welding. Vol. 49.

International Mussel Watch (1980). Report of a workshop sponsored by the environmental studies board Commission on Natural Resources National Research Council, Washington, D.C.

IPSW (2006). 2nd International Passive Sampling Workshop and Symposium. Bratislava, Slovakia.

Janiot, L.J., Sik, E., Marcucci, O., Gesino, A., Molina, D., Martínez, L., Marcucci, P. (2001). Contaminantes orgánicos persistentes (COPs) y metales pesados en agua y sedimentos del río de la plata y su frente marítimo. Departamento Oceanografía - Servicio de Hidrografía Naval.

Kawamoto, K., Urano, K.(1989). Parameters for predicting fate of organochlorine pesticides in the environment (I) Octanol-water and air-water partition coefficients. *Chemosphere* 18, 1987-1996.

Kingston, J. (2002). The development of a passive sampling system for the determination of time-averaged concentrations of organic pollutants in aqueous environments. Tesis doctoral, Universidad de Portsmouth, Reino Unido.

- Kirkegaard, P., Pedersen, N.J., Eldrup, M. (1989). PATFIT Program, Risø-M- 2740 RNL, Roskilde, Denmark.
- Knutsson, J., Knutsson, P., Rauch, S., Pettersson, T., Morrison G. (2013). Evaluation of a passive sampler for the speciation of metals in urban runoff water. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2013, 15,2233.
- Knowlton, M.F., Jones, J.R., (2006). Temporal variation and assessment of trophic state indicators in Missouri reservoirs: implication for lake monitoring and management. *Lake Reserv. Manage.* 22, 261–271.
- Kot-Wasik, A., Zabiegała, B., Urbanowicz, M., Dominiak, E., Wasik, A., Namiesnik, J. (2007). Review. *Advances in passive sampling in environmental studies. Analytica chimica acta* 602.141–163.
- Landrum, P.F., Reinhold, M.D., Nihart, S.R., Eadie, B.J. (1985). Predicting the bioavailability of organic xenobiotics to *Pontoporeia hoyi* in the presence of humic and fulvic materials and natural dissolved organic matter. *Environ. Toxicol. Chem.* 4, 459-467.
- Levitt, D. (2010). Quantitative relationship between the octanol/water partition coefficient and the diffusion limitation of the exchange between adipose and blood. *BMC Clinical Pharmacology* 10, 1-13.
- 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.
- Loring, D.H., Rantala, R.T.T. (1992). *Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter.* Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- Luellen, D.R., Shea, D. (2002). Calibration and field verification of semipermeable membrane devices for measuring polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1791.
- Lu, Y.; Wang, Z. (2003). Accumulation of organochlorinated pesticides by triolein-containing semipermeable membrane device (triolein-SPMD) and rainbow trout. *Water Res.* 37, 2419–2425.
- Macchi, C. (2013). Caracterización de nanoestructuras sub-superficiales utilizando espectroscopía de aniquilación de positrones. *Matéria*, v. 18, n. 4, pp. 1425–1435.

- 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.
- Martin, M., (1992). California Mussel Watch: Monitoring metal and trace organic toxicants in marine waters. In: Miskiewicz, A.G. Ed., Proceedings of a Bioaccumulation Workshop: Assessment of the Distribution, Impacts and Bioaccumulation of Contaminants in Aquatic Environments. Water Board and Australian Marine Sciences Association Inc., Sydney, pp. 15±37.
- Martin, M.L. (2011). Impacto del uso de plaguicidas asociados al cultivo de soja transgénica sobre especies no blanco de la flora riparia y acuática. Tesis Doctoral. FCNYM.UNLP.
- Mayer, L.M. (1976). Chemical water sampling in lakes and sediments with dialysis bags. *Limnol. Oceanogr.*, 21, 909.
- Meadows, J.C., Echols, K.R., Huckins, J.N., Borsuk, F.A., Carline, R.F., Tillitt, D.E., (1998). Estimation of uptake rate constants for PCB congeners accumulated by semipermeable membrane devices and brown trout (*Salmo trutta*). *Environ. Sci. Technol.* 32, 1847-1852.
- Mersch, J., Jeanjean, A., Spor, H. y Pihan, J. C. (1992). The freshwater mussel *Dreissena polymorpha* as a bioindicator for trace metals, organochlorines and radionucleides. En: Ecology, Biology Monitoring and first Applications in the Water Quality Management, (Eds. D. Neumann, H.A. Jenner), Fischer Verlag, New York, NY., pp. 227-244.
- McClain, M.E. (2002). The ecohydrology of South Americans rivers and wetlands. IAHS Special Publication no. 6. 210p.
- McDowell, R.W., Wilcock, R.J., (2004). Particulate phosphorus transport within stream flow of an agricultural catchment. *J. Environ. Qual.* 33, 2111–2121.
- McKim, J., Schmieder, P., Veith, G. (1985). Absorption dynamics of organic chemical transport across trout gills as related to octanol-water partition coefficient. *Toxicology and Applied Pharmacology* 77, 1-10.
- Myers, R. (2003). The Basics of Chemistry. Greenwood Press, Wesport, Connecticut.
- Namiesnik, J.; Zabiegala, B.; Kot-Wasik, A.; Partyka, M.; Wasik, A. (2005). Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Anal. Bioanal. Chem.*, 381, 279–301.

- O'Hara, S. (2009). Silicone rubber passive samplers for water quality monitoring of persistent organic pollutants in the marine environment. Thesis Master of science, Dublin Institute of Technology.
- Orazio, C.E., Haynes, S.A., Lebo, J.A., Meadows, J.C., Huckins, J.N., Petty, J.D. (2002). Potential for photodegradation of contaminants during SPMD sampling, 23rd Annual National Meeting of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Salt Lake City, Utah, USA.
- Petersen, J., Paschke, A., Gunold, R., Schüürmann, G. (2015). Calibration of Chemcatcher® passive sampler for selected highly hydrophobic organic substances under fresh and sea water conditions. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2015, 1, 218.
- Phillips, T.M., Seech., A.G., Lee, H., Jack T. Trevors, J.T. (2005). Biodegradation of hexachlorocyclohexane (HCH) by microorganisms. *Biodegradation* 16, 363-392.
- Prokes, R., Vrana, B., Klánová, J. (2012). Levels and distribution of dissolved hydrophobic organic contaminants in the Morava river in Zlín district, Czech Republic as derived from their accumulation in silicone rubber passive samplers. *Environmental Pollution* 166 (2012) 157e166.
- Reiszner, K.D., West, P.W. (1973). Collection and determination of sulfur dioxide incorporating permeation and West-Gaeke procedure. *Sci. Technol.*, 7. 526.
- Richardson, B.J., Zheng, G.J., Tse, E.S.C., De Luca-Abbot, S.B., Siu, S.Y.M., Lam, P.K.S. (2003). A comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon and petroleum hydrocarbon uptake by mussels (*Perna viridis*) and semi-permeable membrane devices (SPMDs) in Hong Kong coastal waters. *Environ. Pollut.* 122, 223–227.
- Richardson, B.J., Zheng, G.J., Tse, E.S.C., Lam, P.K.S. (2001). A comparison of mussels (*Perna viridis*) and semi permeable membrane devices (SPMDs) for monitoring chlorinated trace organic contaminants in Hong Kong coastal waters. *Chemosphere* 45,1201-1208.
- Richardson, B.J., Lam, P.K.S., Zheng, G.J., McClellan, K.E., De Luca-Abbott, S.B. (2002). Biofouling confounds the uptake of trace organic contaminants by semi-permeable membrane devices (SPMDs). *Marine Pollution Bulletin.* 44(12): 1372-1379.
- Roberts, P., Villegas, B. (2016). Modeling and Design of the Buenos Aires Outfalls. J.

- Roccatagliata, J.A. (1992) *La Argentina: Geografía general y marcos regionales*. Editorial Planeta. Buenos Aires, Argentina
- Rogers, H.R. (1993). Speciation and partitioning of priority organic contaminants in estuarine waters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 73, 229-235.
- Rusina, T.P., Smedes, F. Koblizkova, M. and Klanova, J. (2010). Calibration of Silicone Rubber Passive Samplers: Experimental and Modeled Relations between Sampling Rate and Compound Properties. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 362–367.
- Rusina, T.P. (2009). New methods of sampling and sample pre-concentration of hydrophobic compounds in aquatic ecosystems. Magnifying passive sampling aspects. Thesis in environmental chemistry. RECETOX, Republica Checa.
- Rusina, T.P. (2009b). Diffusion Coefficients of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Polydimethylsiloxane and Low-Density Polyethylene Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 116, 1803–1810.
- 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.
- Sericano, J.L., Wade, T.L., Jackson, T.J., Brooks, J.M., Tripp, B.W., Farrington, J.W., Mee, L.D., Readman, J.W., Villeneuve, J.-P., Goldberg, E.D., (1995). Trace organic contamination in the Americas: An overview of the US National status and trends and the international "Mussel Watch" programmes. *Mar. Pollut. Bull.* 31, 214±225.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M. (2003). *Environmental Organic Chemistry*, second ed. John Wiley and Sons Inc., New York.
- Somoza, A., Dupasquier, A., Polmear, I.J., Folegati, P., Ferragut, R. (2000). Positron-annihilation study of the aging kinetics of ALCU-based alloys. I. Al-Cu-Mg, *Phys. Rev. B* 61, 14454.
- Södergren, A. (1987). Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 855-859.
- Sundby, B., Silverberg, N. (1985). Manganese fluxes in the benthic boundary layer.

Limnology and Oceanography 30, 372-381.

Tatone, L.M. (2011). Flujos verticales, biodisponibilidad y acumulación de metales pesados en sedimentos costeros y sábalos del Río de la Plata. Tesis Doctoral Facultad de Ciencias Naturales y Museo, UNLP.

Taylor, S.R. (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28, 1273-1285.

Terwilliger, N.B. (1998). Functional adaptations of oxygen-transport proteins. *The Journal of Experimental Biology* 201, 1085–1098.

Ten Hulscher, T.E.M., Van der Velde, L.E., Bruggeman, W.A. (1992). Temperature dependence of Henry's law constants for selected chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Toxicology and Chemistry* 11, 1595-1603.

Tobiszewski, M., Namiesnik, J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emissions sources. *Environmental Pollution* 162, 110-119.

Tschmelaka, J., Prolla, G., Riedta, J., Kaiserb, J., Kraemmerb, P., Barzaga, L., Wilkinsond, J.S., Huad, P., Holed,J.P, Nudde,R., Jacksone,M., Abukneshaf,R., Barcelog, D., Rodriguez-Mozazg, S., Lopez de Aldag, M.J., Sacherh, F., Stienh,J., Slobodniki, J., Oswaldi, P., Kozmenkoi, H., Korenkovai, E., Tothov, L., Krascsenitsj, Z., Gauglitza, G. (2005). Automated Water Analyser Computer Supported System (AWACSS) Part II: Intelligent, remote-controlled, cost-effective, on-line, water-monitoring measurement system. *Biosensors and Bioelectronics* 20,1509–1519.

UNECE (1998). Protocol to the 1979 convention on long-range transboundary air pollution on persistent organic pollutants, United Nations.

UNEP (2007). Risk profile on beta hexachlorocyclohexane. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its third meeting. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants Persistent Organic Pollutants Review Committee, Geneva, Switzerland.

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

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.
- Vrana, B., Pop, B., Paschke, A., Shüürmann, G. (2001). Membrane-Enclosed Sorptive Coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water. *Anal. Chem.*, 73, 5191-5200.
- Vrana, B., Schüürman, G. (2002). Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices in water: impact of hydrodynamics. *Environ. Sci. Technol.* 36, 290-296.
- Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J. Morrison, G. (2005). Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC: Trends in Anal. Chem.* 24, 845.
- Vrana, B., Mills, G., Greenwood, R., Knutsson, J., Svensson, K., Morrison, G. (2005). Performance optimisation of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water. *J. Environ. Monit.*, 7, 612–620.
- Vrana, A. Paschke and P. Popp. (2006). Calibration and field performance of membrane-enclosed sorptive coating for integrative passive sampling of persistent organic pollutants in water. *Environmental Pollution*. 144(1): 296-307.
- Vrana, B., Mills, G.A., b Kotterman, M., Leonards, P., Booij, K., Greenwood, R. (2007). Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environmental Pollution* 145 (2007) 895-904.
- Wania, F., Mackay, D., (1995). A global distribution model for persistent organic chemicals. *Science of The Total Environment* 160-161, 211-232.
- Wang, X., Han, J., Bi, C., Huang, X., Jia, J., Chen, Z. (2016). Distribution, sources, and risk assessment of polychlorinated biphenyls in surface waters and sediments of rivers in Shanghai, China. *Front. Earth Sci.* DOI 10.1007/s11707-016-0590-3.
- 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

- White, E.M, Landis, M.S., Keeler, G.J., Barres, J.A. (2013). Investigation of mercury wet deposition physicochemistry in the Ohio River Valley through automated sequential sampling. *Science of the Total Environment* 448,107–119.
- WHO (2000). *Air Quality Guidelines for Europe*. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.
- Witt, (1995). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 31, Nos 4-12, pp. 237-248, 1995.
- Wood, J.M., (1974). Biological Cycles for Toxic Elements in the Environment. *Science* 183, 1049- 1052.
- Yamada, S., Naito, Y., Funakawa, M., Nakai, S., Hosomi, M. (2008). Photodegradation fates of cis-chlordane, trans-chlordane, and heptachlor in ethanol. *Chemosphere* 70, 1669-1675.