



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:
***Especiación de compuestos asociados a material
particulado (MP₁₀ y MP_{2.5}) en La Plata y alrededores:
metales, hidrocarburos policíclicos aromáticos, simples y
derivados. Evaluación del riesgo asociado.***

Tesista: Lic. Daniela Silvana Giuliani

Director: Dr. Atilio Andrés Porta

Codirector: Dr. Jorge Esteban Colman Lerner

Año: 2020

Agradecimientos

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el financiamiento.

A la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), por brindarme tantos años de formación académica y profesional.

Al Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIM), por brindarme el espacio de trabajo durante estos 5 años.

A la Universidad Tecnológica Nacional de La Plata (UTN-FRLP), por brindarme el espacio que utilicé como sitio de monitoreo durante todo el período de mi tesis.

Al Instituto de Desarrollo e Investigaciones Pediátricas (IDIP) del Hospital de Niños "Sor María Ludovica" de La Plata, por permitirme desarrollar todas las mediciones de mi tesis. Gracias por recibirme siempre con la mejor predisposición, por brindarme su ayuda en cada dificultad y por compartir lindos momentos.

A mis directores, los Doctores Andrés Porta y Jorge Esteban Colman Lerner, por guiarme, por acompañarme en cada paso y brindarme todas las herramientas necesarias. Gracias por todo lo compartido.

Al grupo de trabajo, la U2, por los consejos, la ayuda y el acompañamiento.

A mi familia, por el apoyo incondicional, por estar presente en cada momento y apoyarme. Por esa confianza que siempre tienen en mí.

A todos los que, de alguna forma u otra, me acompañaron en estos años.

INDICE

<i>Resumen</i>	8
CAPÍTULO 1	12
1. INTRODUCCIÓN	13
1.1 INTRODUCCIÓN A LA PROBLEMÁTICA: CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.....	13
1.1.1 SITUACIÓN MUNDIAL	13
1.1.2 SITUACIÓN REGIONAL	15
1.2 OBJETIVOS	16
1.2.1 OBJETIVO GENERAL	16
1.2.2 OBJETIVOS PARTICULARES	16
1.3 ZONA DE ESTUDIO	16
1.3.1 CARACTERÍSTICAS METEOROLÓGICAS DE LA ZONA DE ESTUDIO	19
1.4 DESCRIPCIÓN DE CONTAMINANTES	20
1.4.1 MATERIAL PARTICULADO	20
1.4.1.1 EQUIPAMIENTO PARA MONITOREO DE MATERIAL PARTICULADO	21
1.4.2 METALES.....	25
1.4.3 HAPs y NITRO-HAPs.....	26
CAPÍTULO 2	30
2. METODOLOGÍA ANALÍTICA	31
2.1 DISEÑO DE MONITOREO	31
2.1.1 ZONA INDUSTRIAL: POLO PETROQUÍMICO	32
2.1.2 ZONA URBANA: TRÁFICO VEHICULAR	34
2.1.3 ZONA RESIDENCIAL	36
2.2 MONITOREO DE MP ₁₀ Y MP _{2,5}	37
2.3 CARACTERIZACIÓN DE MP	39
2.3.1 DETERMINACIÓN DE HAPs y NITRO-HAPs.....	40
2.3.1.1 EXTRACCIÓN DE HAPs Y NITRO-HAPs.....	40
2.3.1.2 DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE HAPs Y NITRO-HAPs	40
2.3.2 DETERMINACIÓN DE METALES	49
2.3.2.1 EXTRACCIÓN DE METALES.....	49
2.3.2.2 DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE METALES	50
2.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO	54

2.5 ROSA DE LOS VIENTOS	54
CAPÍTULO 3	56
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	57
3.1 NIVELES DE MATERIAL PARTICULADO	57
3.1.1 RELACIÓN MP _{2.5} /MP ₁₀	66
3.1.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE MP.....	67
3.1.3 COMPARACIÓN CON LEGISLACIÓN VIGENTE LOCAL.....	83
3.1.4 COMPARACIÓN CON ÍNDICE DE CALIDAD DE AIRE	85
3.1.5 COMPARACIÓN DE LOS NIVELES DE MP OBTENIDOS CON LOS REPORTADOS PARA OTROS PAÍSES.....	89
3.2 NIVELES DE HAPs Y NITRO-HAPs	91
3.2.1 COMPARACIÓN DE LOS NIVELES OBTENIDOS DE HAPs ASOCIADOS A MP CON LOS REPORTADOS PARA OTROS PAÍSES.....	105
3.3 NIVELES DE METALES	106
3.3.1 COMPARACIÓN DE LOS NIVELES OBTENIDOS DE METALES ASOCIADOS A MP CON LOS REPORTADOS PARA OTROS PAÍSES.....	111
CAPÍTULO 4	113
4. EFECTOS SOBRE LA SALUD	114
4.1 POSIBLES EFECTOS SOBRE LA SALUD DE LA EXPOSICIÓN A MATERIAL PARTICULADO	114
4.2 COMPARACIÓN DE NIVELES MP CON NIVELES GUÍA DE LA OMS.....	116
4.3 EVALUACIÓN DEL RIESGO DE INCREMENTO DE CÁNCER	117
4.4 EVALUACIÓN DE LA CARGA DE LA ENFERMEDAD DEBIDO A FACTORES AMBIENTALES: CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA	121
CAPÍTULO 5	127
5. CONCLUSIONES	128
BIBLIOGRAFÍA.....	133
ANEXO 1.	149
CONCENTRACIONES EN AIRE DE MP, HAPs Y METALES.....	149
ANEXO 2.	163
ROSAS DE LOS VIENTOS ANUALES, ESTACIONALES Y POR MUESTREO	163

Resumen

La mala calidad de aire se refiere a cualquier condición que reduce la salubridad o cualquier otra propiedad deseada del aire como la visibilidad y el olor. Por otro lado, la contaminación del aire, según la US EPA (United States Environmental Protection Agency) es la presencia de sustancias en el aire, debido a actividades humanas, que son nocivas para los seres humanos o cualquier otro organismo viviente.

Esta tesis es un trabajo de investigación sobre la calidad del aire extramuros (respecto a material particulado y compuestos asociados) de la región comprendida por el Gran La Plata, formado por los municipios de La Plata, Ensenada y Berisso de la provincia de Buenos Aires. La zona de estudio se caracteriza por la presencia de distintos contaminantes en aire, y por dos fuentes potenciales de contaminación atmosférica. Por un lado, en los partidos de Ensenada y Berisso se asienta la principal destilería de petróleo del país junto con otras industrias de distinta índole, como metalúrgicas, centrales térmicas, entre otras. Por otro lado, la otra fuente potencial es el tráfico vehicular, principalmente en el casco urbano de la ciudad de La Plata. En este contexto general se plantea la presente tesis.

Se propone como objetivo general, el estudio de las características de contaminantes atmosféricos de gran importancia como lo son los compuestos asociados al material particulado, MP_{10} y $MP_{2,5}$, y su especiación, en el aire extramuros de la región de estudio, con el último fin de evaluar posibles efectos sobre la salud humana. Para esto, se realiza campaña de monitoreo estacional de MP_{10} y $MP_{2,5}$. El período estudiado comprende desde febrero de 2015 hasta junio de 2019.

La selección de los sitios se basa en las características de cada lugar, como la actividad industrial, el tráfico vehicular, los vientos predominantes y además teniendo en cuenta la accesibilidad y seguridad de los lugares donde se coloca el equipamiento. Se definen 3 sitios de monitoreo: **zona industrial** (caracterizada por la presencia del polo petroquímico), **zona urbana** (caracterizada por el tráfico vehicular del casco urbano de la

ciudad de La Plata) y **zona residencial** (relativamente alejada de influencias industriales y con menor concentración de tráfico vehicular que en la zona urbana).

El equipamiento utilizado durante el desarrollo de esta tesis consiste en monitores del tipo manual, de bajo caudal y se determinó la masa de material particulado retenido en un filtro por gravimetría.

Sobre las muestras obtenidas se analizó (previo desarrollo y validación de la metodología analítica), el contenido de metales (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb) y de Hidrocarburos Policíclicos aromáticos "HAPs" (los 16 HAPs prioritarios según USEPA y 4 derivados nitrogenados de los HAPs).

Una vez obtenidos todos los resultados, tanto de niveles de MP_{10} y $MP_{2,5}$ como los contaminantes asociados, se analizaron los resultados mediante comparación de niveles entre zonas, análisis de la influencia de las condiciones meteorológicas, aplicación de índices de calidad de aire, evaluación de posibles relaciones entre los niveles de contaminación y los efectos sobre la salud según la bibliografía específica y evaluación del riesgo asociado a la exposición a dichos contaminantes.

Con respecto a los niveles de MP_{10} en cada zona en los años estudiados, se observó una disminución a lo largo de los años, sobre todo en la zona industrial. También se observan disminuciones en los niveles de $MP_{2,5}$ en las zonas urbana y residencial a lo largo de los años aunque la tendencia no es tan marcada como con los niveles de MP_{10} . Por otro lado los niveles de $MP_{2,5}$ en la zona industrial se han mantenido prácticamente constantes.

En cuanto a fuentes potenciales de MP, las industrias del polo petroquímico, como la refinería y destilería de YPF y la empresa Copetro, son fuentes de MP_{10} , sus procesos emiten principalmente MP de la fracción gruesa y en menor medida $MP_{2,5}$. Por otro lado, las emisiones vehiculares se asocian principalmente a emisiones de partículas finas, menores a $2.5 \mu\text{m}$.

Del análisis de rosas de los vientos, surge que la dirección NE es una de las direcciones del viento más relevantes. Esta dirección es una de las más frecuentes y tiene gran relevancia

en el transporte del MP, desde la zona industrial a la urbana, y además desde las zonas industrial y urbana a la residencial.

Se detectó la presencia de la mayoría de los HAPs estudiados y con una frecuencia de detección alta para la mayoría de los mismos, mayor al 60%. En cuanto a los 4 nitro-HAPs estudiados, no se detectó la presencia de ninguno.

En cuanto a las tendencias observadas, se destacan para la mayoría de los HAPs, niveles superiores en la zona industrial, siguiendo en menores niveles la zona urbana y por último con niveles levemente más bajos en la zona residencial.

Con respecto a las principales fuentes potenciales de emisión de HAPs en la zona de estudio, se destacan las emisiones vehiculares y las emisiones industriales. El cálculo realizado de los distintos ratios de HAPs evidenció la importancia de los aportes de emisiones vehiculares, sin embargo sin poder discriminar cuál de los dos tipos de emisiones, de motores diésel o motores nafteros, es la que tiene mayor influencia. El ratio BaA/(BaA+Cri), evidenció que en la zona industrial, no son solo importantes las emisiones vehiculares sino también las industriales.

En cuanto a los metales asociados a MP, el Ni no se detecta en ninguna de las fracciones de MP. Los metales Cd, Cr, Cu y Mn fueron detectados con muy baja frecuencia.

El Pb se encontró con mayor frecuencia en material particulado. Según la bibliografía relevada las posibles fuentes de Pb más importantes son: la resuspensión del polvo de las calles, emisiones por la combustión de combustibles líquidos que contienen trazas de Pb y la combustión del carbón.

Por otro lado, a partir de los cálculos del riesgo de contraer cáncer a lo largo de la vida (LCR), resultó que en el caso de los niños, los valores obtenidos cumplen con los valores propuestos por la US EPA y la OMS. En cambio, en el caso de adultos, en todos los casos se cumple con los límites de la OMS, pero no se cumple con los de la US EPA en las zonas industrial y urbana y en ambas fracciones de MP, ya que el valor del LCR en estos casos es mayor a $1E^{-6}$ y del mismo orden de magnitud que el límite propuesto.

En cuanto a la evaluación de la carga de la enfermedad debido a factores ambientales como la contaminación atmosférica, puede decirse que es una herramienta muy útil, que permite cuantificar el riesgo relativo asociado al nivel de MP, y al punto final que se pretende evaluar. Para los municipios estudiados, Berisso, Ensenada y La Plata, los riesgos relativos calculados fueron otorgaron resultados similares.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN A LA PROBLEMÁTICA: CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

1.2 OBJETIVOS

1.3 ZONA DE ESTUDIO

1.4 DESCRIPCIÓN DE CONTAMINANTES

1. INTRODUCCIÓN

Esta tesis es un trabajo de investigación sobre la calidad del aire extramuros de la región comprendida por el Gran La Plata, formado por los municipios de La Plata, Ensenada y Berisso de la provincia de Buenos Aires. La zona de estudio se caracteriza por la presencia de distintos contaminantes en aire, y por distintas fuentes potenciales de emisión de contaminantes, los cuales se describirán y analizarán a lo largo de esta tesis.

1.1 INTRODUCCIÓN A LA PROBLEMÁTICA: CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

La mala calidad de aire se refiere a cualquier condición que reduce la salubridad o cualquier otra propiedad deseada del aire como la visibilidad y el olor. Por otro lado, la contaminación del aire, según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (US EPA) es la presencia de sustancias en el aire, debido a actividades humanas, que son nocivas para los seres humanos o cualquier otro organismo viviente (Vallero, 2014). La contaminación del aire representa un enorme riesgo para la salud. Tres de las diez principales fuentes de mortalidad global son atribuibles a la contaminación del aire, como son el humo del tabaco, la contaminación proveniente de la quema de combustibles sólidos en los hogares y la exposición a material particulado (MP) ambiente (Donahue, 2018).

Los contaminantes del aire pueden clasificarse según como llegan a la atmósfera en dos grupos: primarios y secundarios. Los contaminantes primarios son sustancias emitidas como tales a la atmósfera, mientras que los contaminantes secundarios se forman por medio de reacciones químicas en la atmósfera, donde la fotoquímica de la atmósfera tiene un rol muy importante (Borduas & Donahue, 2018).

1.1.1 SITUACIÓN MUNDIAL

Los números y estadísticas brindados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) que se detallan a continuación dan una idea de la gravedad de esta problemática. El 91% de la población mundial vive en lugares donde se exceden los límites guía de calidad de aire establecidos por la OMS. En el año 2016 la contaminación atmosférica contribuyó al 7,6 %

de las muertes de ese año en el mundo. Unos 4,2 millones de muertes prematuras en el mundo están relacionadas con la contaminación atmosférica y es la causa de: 29 % de enfermedades y muertes por cáncer de pulmón, 17 % de enfermedades y muertes por infección aguda respiratoria baja, 24 % de muertes por derrame cerebral, 25 % de enfermedad y muertes por enfermedad isquémica del corazón y 43 % de enfermedades y muertes por enfermedad pulmonar obstructiva crónica (WHO, 2019). Además, desde el año 2016, el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés), categoriza a la contaminación del aire extramuros y al material particulado en la contaminación del aire extramuros en la categoría 1, es decir, como carcinogénico para humanos (WHO - IARC, 2015).

Los efectos adversos sobre la salud del MP en aire están particularmente bien documentados. No hay evidencia de un nivel seguro de exposición o un umbral por debajo del cual no se producen efectos adversos para la salud. Así, por ejemplo, la contaminación de MP crea una carga sustancial de la enfermedad, que reduce la esperanza de vida en casi 9 meses promedio en Europa, con más del 80% de su población urbana expuesta a niveles superiores a las Directrices de Calidad del Aire. Dado que en concentraciones relativamente bajas la carga de la contaminación atmosférica sobre la salud es importante, resulta fundamental desarrollar una gestión eficaz de la calidad del aire. Cuando los niveles de MP son muy elevados, tales como los encontrados en las grandes ciudades de la India y China, los contaminantes del aire pueden desencadenar efectos irritantes y efectos inflamatorios en neuroreceptores de las vías respiratorias y del epitelio. Estos niveles de exposición rara vez se encuentran en los países de América del Norte o Europa (Karagulian et al., 2015; Lippmann, 2014; Lu et al., 2015; Ruckerl et al., 2011; C. M. Wong et al., 2008).

Muchos estudios epidemiológicos y toxicológicos demuestran que $MP_{2.5}$ es un sólido indicador de riesgo asociado con la exposición a MP de diversas fuentes y en diferentes entornos, señalando que la exposición a $MP_{2.5}$ se asocia con la inflamación sistémica, el estrés oxidativo, la alteración de los procesos eléctricos del corazón y la disfunción vascular (Gomes & Florida-James, 2014; Lippmann, 2014; Lu et al., 2015; Nelin et al., 2012;

Rückerl et al., 2011; C. M. Wong et al., 2008). Otros estudios ponen en evidencia que los niveles de exposición a $MP_{2.5}$ determinan el tipo de mortalidad, siendo predominantes las de origen cardiovascular si los niveles son bajos, mientras que la exposición a niveles elevados da lugar a la prevalencia de mortalidad por cáncer pulmonar (Lippmann, 2014; Pope et al., 2011).

Respecto a la exposición a largo plazo a partículas finas se han descrito otras enfermedades distintas a las cardiovasculares y respiratorias. La evidencia sugiere efectos sobre la diabetes, el desarrollo neurológico en los niños y trastornos neurológicos en los adultos (Eze et al., 2015; Genc et al., 2012; Pope et al., 2011).

1.1.2 SITUACIÓN REGIONAL

En la región de estudio propuesta existen dos principales fuentes potenciales de contaminación atmosférica. Por un lado, en los partidos de Ensenada y Berisso se asienta la principal destilería de petróleo del país junto con otras industrias de distinta índole, como metalúrgicas y centrales térmicas, entre otras. Por otro lado, la otra fuente potencial es el tráfico vehicular, principalmente en el casco urbano de la ciudad de La Plata. El grupo de trabajo en el cual se desarrolló la tesis viene estudiando los niveles de contaminación atmosférica en la región del Gran La Plata (Gonnet, La Plata, Berisso y Ensenada) desde el año 2000, llevando a cabo , 3 tesis de grado, 6 tesis doctorales finalizadas y 4 en curso, en el monitoreo de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), Material Particulado (MP_{10} y $MP_{2.5}$) y compuestos asociados, la aplicación de modelos de dispersión de contaminantes, así como evaluación de efectos en la salud ante la exposición a dicha contaminación atmosférica (Colman Lerner, 2013a; Colman Lerner, Morales, et al., 2014; Giuliani et al., 2017; Massolo et al., 2010; Mellado et al., 2017). En este contexto general se plantea la presente tesis.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Se propone como objetivo general, el estudio de las características del material particulado en suspensión en el aire (MP), contaminantes atmosféricos de gran importancia, en particular aquellos cuyo tamaño permite el ingreso en las vías respiratorias, MP₁₀ (menor a 10 micrones) y MP_{2,5} (menor a 2,5 micrones) y los compuestos químicos asociados, como metales e hidrocarburos semivolátiles, considerando incluso su especiación, en el aire extramuros de la región comprendida por los partidos de La Plata, Berisso y Ensenada, con el fin último de evaluar posibles efectos sobre la salud humana.

1.2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Analizar presencia de MP₁₀ y MP_{2,5} en suspensión en aire de la región, mediante campaña de monitoreo estacional.
- Caracterización química de MP y el estudio de la especiación de los contaminantes asociados: metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs y nitro-HAPs).
- Implementar una evaluación de riesgos ambientales asociados a los niveles y características de la contaminación del aire encontrada. Estudiar posibles relaciones entre los niveles de contaminación y los efectos sobre la salud según la bibliografía específica.
- Aplicar índices de calidad de aire en la región a estudiar.

1.3 ZONA DE ESTUDIO

La ciudad de La Plata (34°56'00"S 57°57'00"O), es la capital de la provincia de Buenos Aires de la República Argentina. El aglomerado urbano, denominado Gran La Plata, está conformado por los municipios de La Plata, Ensenada y Berisso (Figuras 1.1 y 1.2). La superficie de los tres municipios es de 1162 km², de los que corresponden 926 a La Plata, 135 a Berisso y 101 a Ensenada. La población, según el último censo nacional, del año

2010, es de 799.523 habitantes, distribuidos 654.324 en el municipio de La Plata, 88.470 en Berisso y 56.729 en Ensenada (INDEC, 2010; LINTA-IIT, 2018).

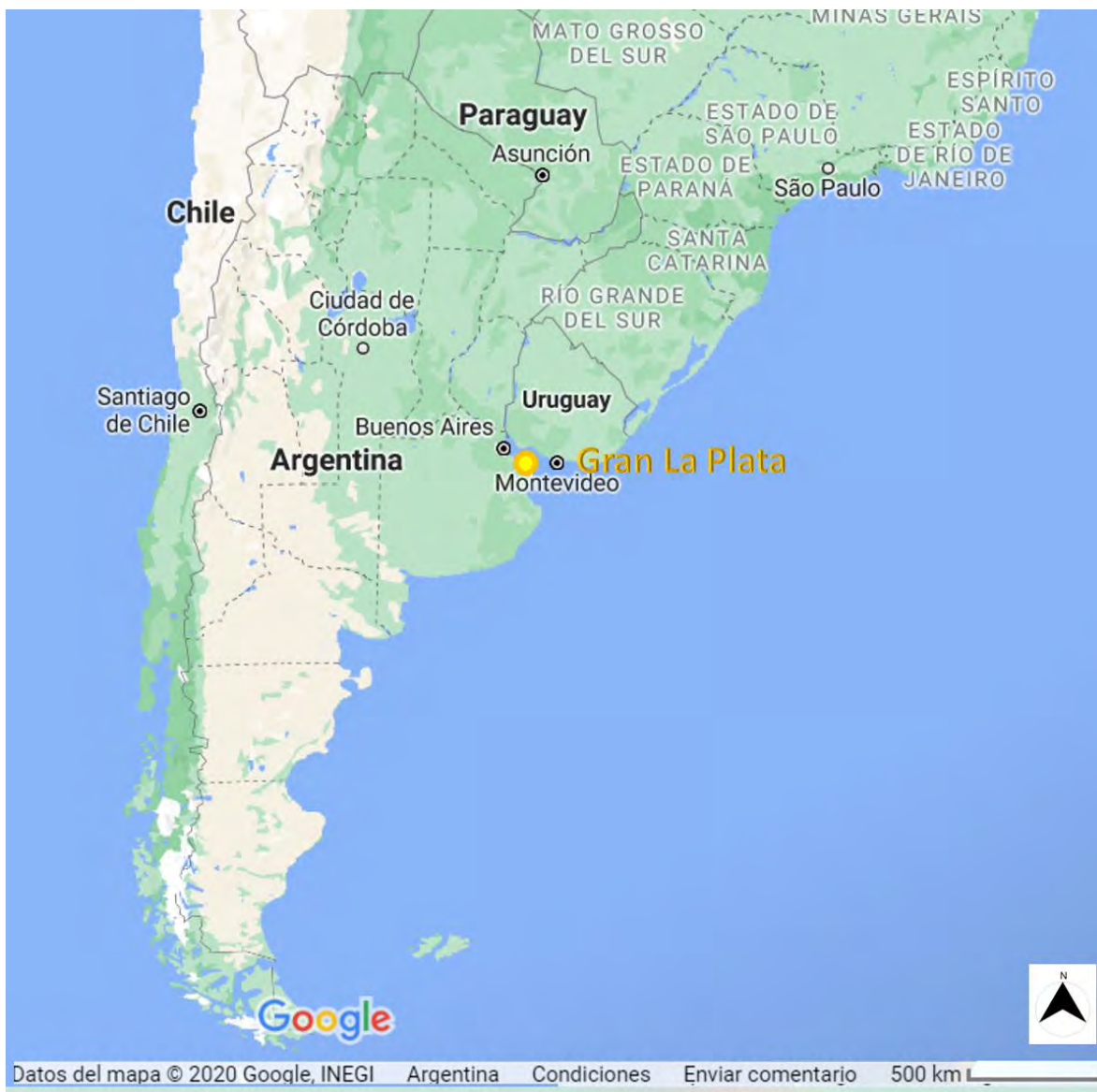


Figura 1.1 Mapa de la República Argentina. El marcador amarillo indica la ubicación del Gran La Plata

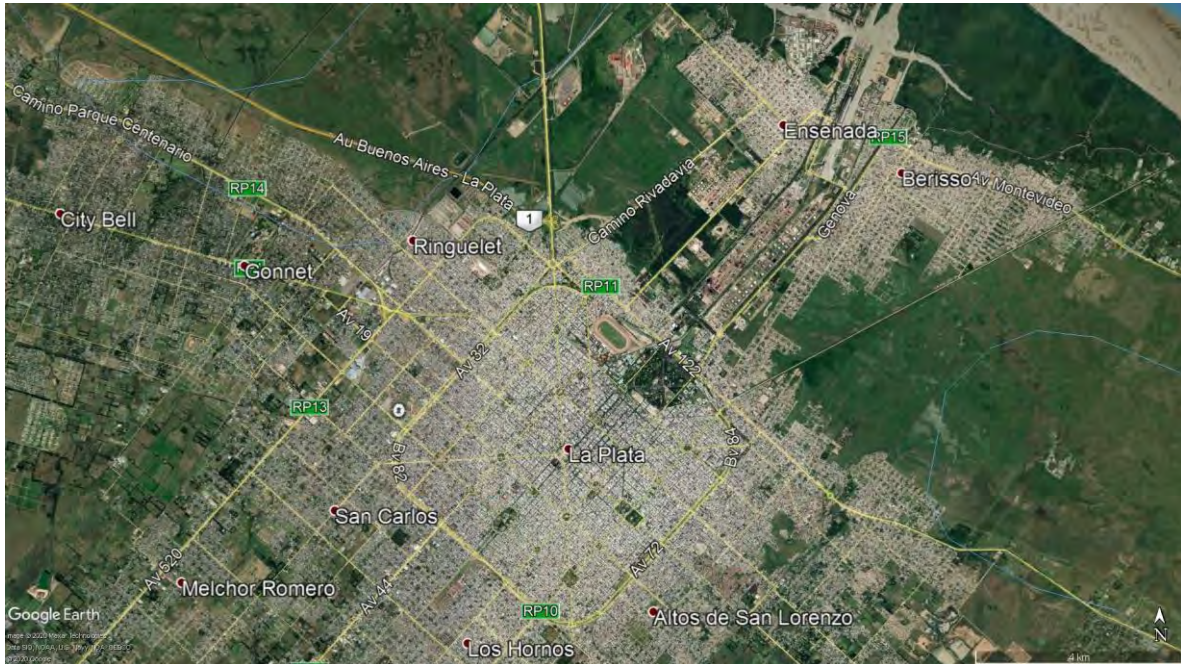


Figura 1.2 Mapa del Gran La Plata, conformado por los partidos de La Plata, Ensenada y Berisso

La región limita hacia el noreste con el Río de la Plata, hacia el noroeste con las comunas que integran el Área Metropolitana de Buenos Aires, el mayor conglomerado urbano del país, y hacia el sudeste y sudoeste con comunas básicamente rurales que integran el sistema geográfico de la llanura pampeana. La ciudad de La Plata se encuentra localizada a 57 Km hacia el sudeste de la Ciudad de Buenos Aires, capital de la República Argentina, a la que está vinculada a través de un sistema de comunicaciones integrado por una autopista, caminos secundarios y vías férreas. Otras vías vinculan a la región con el esquema vial troncal de la provincia.

El área de estudio se encuentra localizada en la llamada pampa húmeda, que se caracteriza por bajo gradiente topográfico y su morfología uniforme.

En cuanto a la estructura productiva, el sector terciario es el de mayor actividad con más de la mitad del valor bruto de producción (54%), repartido entre servicios (21%), comercio minorista (21%) y comercio mayorista (12%). El sector secundario representa el 42% de la estructura productiva, con un 36% correspondiente a industria y el resto a la construcción

y a electricidad y gas. Por último el sector primario tiene una incidencia de sólo el 3%, con la frutihorticultura como actividad mayoritaria (Lauría & VVAA, 2011).

1.3.1 CARACTERÍSTICAS METEOROLÓGICAS DE LA ZONA DE ESTUDIO

La meteorología es la ciencia que estudia la atmósfera, sus propiedades y los fenómenos que en ella tienen lugar. Las condiciones meteorológicas que influyen en el transporte y dispersión de los contaminantes en la atmósfera son los siguientes: magnitud y dirección de viento, temperatura y presión, humedad y pluviosidad, radiación solar y turbulencia. La capa baja de la atmósfera inmediatamente próxima al suelo se denomina capa límite atmosférica y es influenciada directa y fuertemente por la superficie. Tiene una altura variable que oscila entre los 200 y 1000 metros y constituye la capa de rozamiento, donde las asperezas del terreno dan lugar a fenómenos de turbulencia, remolinos y a modificaciones en variables meteorológicas como el viento, la presión, la temperatura y la humedad (Lagzi *et al*, 2013)(Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología, 2004).

Las características meteorológicas generales de la zona de estudio según datos históricos (período 1981-2010) del servicio meteorológico nacional, tomados en la estación meteorológica del aeropuerto de La Plata, son las siguientes: la temperatura media anual es de 15,9 °C, enero es el mes más caluroso con una temperatura media de 22,8 °C y julio es el mes más frío con una temperatura media de 8,9 °C. La humedad relativa media anual es de 79%, con un mínimo en diciembre y un máximo en junio. La precipitación media anual es de 1068,5 mm. La velocidad media del viento es 12,6 kmh⁻¹ (Servicio Meteorológico Nacional, 2017).

Es frecuente y útil relacionar el transporte de contaminantes de aire con grupos de direcciones de viento, ya que permiten analizar los niveles de contaminantes y su posible trayectoria durante su transporte en el aire (Ratto *et al*, 2018).

Con el fin de realizar un análisis completo de los resultados de esta tesis, en el capítulo de resultados se presentan las rosas de los vientos correspondientes al período de tiempo estudiado.

1.4 DESCRIPCIÓN DE CONTAMINANTES

A continuación se dan las características generales de los contaminantes atmosféricos estudiados en esta tesis: material particulado, metales, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y los derivados nitrados (nitro-HAPs).

El monitoreo del MP, es el punto de partida de donde se obtienen los resultados de la presente tesis, por lo cual, dentro del apartado del material particulado, se describen en forma general los distintos tipos de monitores de este contaminante.

1.4.1 MATERIAL PARTICULADO

El término material particulado (MP) se usa como término genérico para una amplia gama de sustancias diversas entre sí en sus propiedades químicas y físicas. Pueden existir como pequeñas gotas sólidas o líquidas en un amplio rango de tamaños. Su origen puede ser antrópico o natural. Las partículas pueden ser emitidas directamente a la atmósfera o formarse en ella por medio de transformaciones de emisiones gaseosas como por ejemplo de óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles (COVs). Algunas partículas sirven de núcleo sobre los cuales los vapores se condensan y otras reaccionan químicamente con gases o vapores atmosféricos para formar compuestos diferentes. Cuando dos partículas colisionan en el aire, tienden a adherirse una con la otra por las fuerzas de atracción de la superficie, y así se forman progresivamente partículas más grandes por aglomeración. Las propiedades químicas y físicas del material particulado varían en gran medida con el horario del día, la región, la meteorología y la fuente. Saber la composición de las partículas, da información sobre su posible fuente. La composición química de partículas troposféricas incluye iones inorgánicos, compuestos metálicos, carbono elemental, compuestos orgánicos y sustancias provenientes de la corteza terrestre. Esta heterogeneidad de las partículas y la posibilidad de que el potencial de las mismas de causar daños varíe con su tamaño, hace que sea muy complejo atribuir los posibles efectos sobre la salud a la exposición a MP. Diferentes características del MP pueden ser relevantes para distintos efectos sobre la salud.

Las partículas pueden clasificarse según sus propiedades aerodinámicas, ya que estas determinan su transporte, los procesos de remoción en el aire, su sitio de deposición y el alcance de su ingreso al tracto respiratorio. El diámetro aerodinámico se usa como indicador del tamaño de la partícula y se define como el diámetro de una partícula esférica de densidad igual a uno, que tiene en el aire la misma velocidad de sedimentación que la partícula considerada. Las partículas MP_{10} son aquellas con un diámetro de 10 micrones o menos y pueden penetrar y alojarse profundamente dentro de los pulmones, y luego las partículas $MP_{2.5}$ son aquellas con un diámetro de 2.5 micrones o menos y son aún más dañinas para la salud ya que pueden atravesar la barrera pulmonar e ingresar en el sistema sanguíneo (US.EPA, 2009; Vallero, 2014; WHO, 2005, 2016).

En cuanto a los posibles efectos sobre la salud existe abundante evidencia epidemiológica que correlaciona la exposición crónica a contaminantes relacionados a la industria petroquímica y al tráfico vehicular, como MP con efectos adversos sobre el desarrollo y la función pulmonar, sobre el sistema cardiovascular, e incremento de la mortalidad (Pope et al., 2004; Pope III, 2002; Téllez-Rojo *et al*, 2000).

1.4.1.1 EQUIPAMIENTO PARA MONITOREO DE MATERIAL PARTICULADO

La clasificación general para el equipamiento para monitoreo de material particulado es la siguiente:

a) Monitoreadores manuales: son métodos discontinuos, donde la toma de muestras y el análisis de laboratorio son dos pasos separados. En términos generales, la toma de muestra consiste en la recogida de la muestra con un equipo en el que el aire es forzado a pasar a través de un filtro colocado en un soporte hermético, donde se recoge la muestra.

Existen diferentes instrumentos para la obtención de las diferentes fracciones del MP y los principios de funcionamiento son los siguientes:

- ❖ **Impactador:** el aire a presión pasa a través de un cierto número de boquillas hacia la primera cámara de impacto. A continuación, el aire pasa a través de otro grupo de boquillas hacia otra cámara de impacto, en ambos casos perdiendo energía

cinética por impacto. Las boquillas tienen un diámetro crítico para proporcionar el necesario cambio de velocidad con el fin de producir el fraccionamiento correcto del tamaño de partículas dentro de la cámara de impacto. Por último, el aire pasa a la cámara de filtros. La velocidad del aire es crítica para un fraccionamiento correcto.

- ❖ **Impactador virtual:** estos instrumentos funcionan con un principio similar al del impactador, con la excepción de que la superficie de impacto se sustituye por una abertura que dirige las partículas más grandes a un sustrato de muestreo, mientras que las partículas más pequeñas siguen las líneas de flujo hacia otro sustrato.
- ❖ **Flujo ciclónico:** usan principio de inercia para eliminar partículas de la corriente de gas. El ciclón confiere la fuerza centrífuga en la corriente de gas, por lo general dentro de una cámara con forma cónica. Los ciclones operan mediante la creación de un doble vórtice en el interior del cuerpo del ciclón. El gas entrante se ve obligado a seguir un movimiento circular hacia abajo del ciclón cerca de la superficie interior del tubo ciclón. En la parte inferior del ciclón, el gas se vuelve en espirales a través del centro del tubo y de la parte superior del ciclón. Las partículas en la corriente de gas se ven obligadas a ir hacia las paredes del ciclón por la fuerza centrífuga, pero se oponen por la fuerza de arrastre fluido gaseoso que viaja a través y fuera del ciclón. Para las partículas grandes, la inercia supera la fuerza de arrastre del fluido de manera que las partículas alcanzan la pared del ciclón y se recogen. Para partículas pequeñas, la fuerza de arrastre es mayor que la inercia, hace que estas partículas salgan del ciclón con el gas que sale. La gravedad también hace que las partículas más grandes que llegan a la pared del ciclón caigan a la parte inferior del mismo.

La selección del filtro que tiene que ser utilizado depende del tipo de toma de muestra y el análisis posterior. Ningún filtro es apropiado para todos los análisis de químicos deseados, y a menudo es necesario tomar muestras de múltiples sustratos cuando se desea la caracterización química. Varias características son importantes para la selección de los

medios de filtro para las mediciones y son las siguientes (de Never, 1995; Mussatti et al., 2000):

- Eficiencia en el muestreo de MP: Los filtros deben separar más del 99% de las partículas en suspensión extraídas a través de ellos, independientemente del tamaño de las partículas o el caudal.
- Estabilidad mecánica: Los filtros deben estar planos en el marco del filtro en el interior del muestreador, permanecer en una sola pieza, y proporcionar un buen sellado con el sistema de toma de muestras para eliminar fugas.
- Estabilidad química: Los filtros no deben reaccionar químicamente con el MP, incluso cuando se somete a fuertes disolventes de extracción. No deben absorber los gases que no están destinados a ser recogidos.
- Estabilidad térmica: Los filtros deben retener su porosidad y su estructura en presencia de las temperaturas típicas de muestreo.
- Blancos: Los filtros no deben contener concentraciones significativas y altamente variables de los productos químicos que están siendo buscados por el análisis. Cada lote de los filtros no expuestas deben examinarse para detectar niveles de concentración en blanco antes de las tomas de campo. Éstos serán medidos como si fueran parte del depósito de partículas.
- Resistencia de flujo y capacidad de carga: Los filtros deben permitir pasar la suficiente cantidad de aire a través de ellos para satisfacer los requisitos de caudal de la entrada. Las partículas recogidas no deben obstruir el flujo para que la velocidad de flujo no disminuya durante el muestreo.
- Costo y disponibilidad: Los filtros deben ser fabricados de manera consistente y disponible a un coste razonable. El costo de los filtros varía sustancialmente con el material de filtro, tamaño de filtro, la cantidad comprada y la competencia actual.

b) Monitoreo continuo: a diferencia de los equipos manuales, los muestreadores automáticos dan valores de concentración de MP en el campo. Hay varios tipos de equipo de monitoreo automático para MP, y los más utilizados son:

- ❖ Monitores de atenuación beta "BAM"

- ❖ Microbalanza oscilante (TEOM) para la medición de la masa.
- ❖ Fotómetros láser de dispersión de luz

Otra característica que generalmente estos equipos automáticos tienen en comparación con el equipo de muestreo manual, es el bajo tiempo de respuesta, que puede ser desde horas hasta minutos o segundos. Por tanto, la información proporcionada puede ser considerada como "continua". Esto representa la principal ventaja de los instrumentos continuos, su capacidad de proporcionar mediciones de tiempo real, que no es posible en los métodos basados en filtros.

Los monitores continuos pretenden:

- Proporcionar una mejor resolución temporal para comprender mejor las fuentes y causas de las concentraciones de MP elevadas en la atmósfera.
- Facilitar la notificación pública de la calidad del aire.
- Reducir costos de operación.
- Implementar estrategias de control periódicas.

Las características de los equipos más utilizados son:

❖ **Monitor de atenuación Beta (BAM):** Operan a un caudal especificado por el fabricante, utilizando un impactador o ciclón para determinar el corte de tamaño de partículas deseado. Los monitores de atenuación beta trabajan a baja energía (en el rango de 0,01 a 0,1 MeV), emiten radiación beta de una fuente radiactiva situada en la parte opuesta al depósito de MP. La intensidad de la radiación es descripta (en forma aproximada) por la ley de Lambert-Beer. Fuentes de radiación comunes son Carbon-14 (C-14) y Kriptón-85 (Kr-85), aunque la más usada es C-14. Un filtro continuo, comúnmente de fibra de vidrio, es usado en estos monitores. Típicamente se mide la atenuación beta en una parte de filtro no expuesto, luego se repite la medida sobre filtro con depósito de MP, siendo la diferencia en la atenuación relacionada con la concentración.

❖ **Microbalanza oscilatoria (TEOM):** Las partículas se recogen continuamente en un filtro montado en la punta de un elemento de cristal que oscila en un campo eléctrico aplicado. El elemento de vidrio es hueco, con el extremo más ancho fijo; el aire es

aspirado a través del filtro y a través del elemento. La frecuencia de oscilación del elemento de vidrio se mantiene sobre la base de la señal de realimentación de un sensor óptico. La frecuencia de resonancia del elemento disminuye a medida que la masa se acumula en el filtro, midiendo directamente la inercia másica. El período de la señal promedio típica es de 5 minutos. Las temperaturas se mantienen en un valor constante (30°C a 50°C), para reducir al mínimo la expansión térmica del elemento cónico.

❖ Fotómetros láser de dispersión de luz: normalmente alimentados por baterías son capaces de ofrecer lecturas de masa de aerosoles en tiempo real, incluyendo TSP, MP₁₀, MP₄, MP_{2.5} o MP₁, analizando cada una de las partículas de manera individual a medida que las mismas atraviesan el haz láser. Aíslan el aerosol en la cámara óptica para mantener limpia la óptica, asegurar una mayor fiabilidad y garantizar un mantenimiento mínimo. Cuenta con bomba interna de aspiración controlada por microprocesador. De gran utilidad para ambientes industriales, lugares de construcción y medioambientales.

El equipamiento utilizado durante el desarrollo de esta tesis consiste en monitores del tipo manual. Son muestreadores de bajo volumen, es decir que operan a un caudal bajo. En el capítulo 2 se describen en detalle su funcionamiento y las condiciones de operación.

1.4.2 METALES

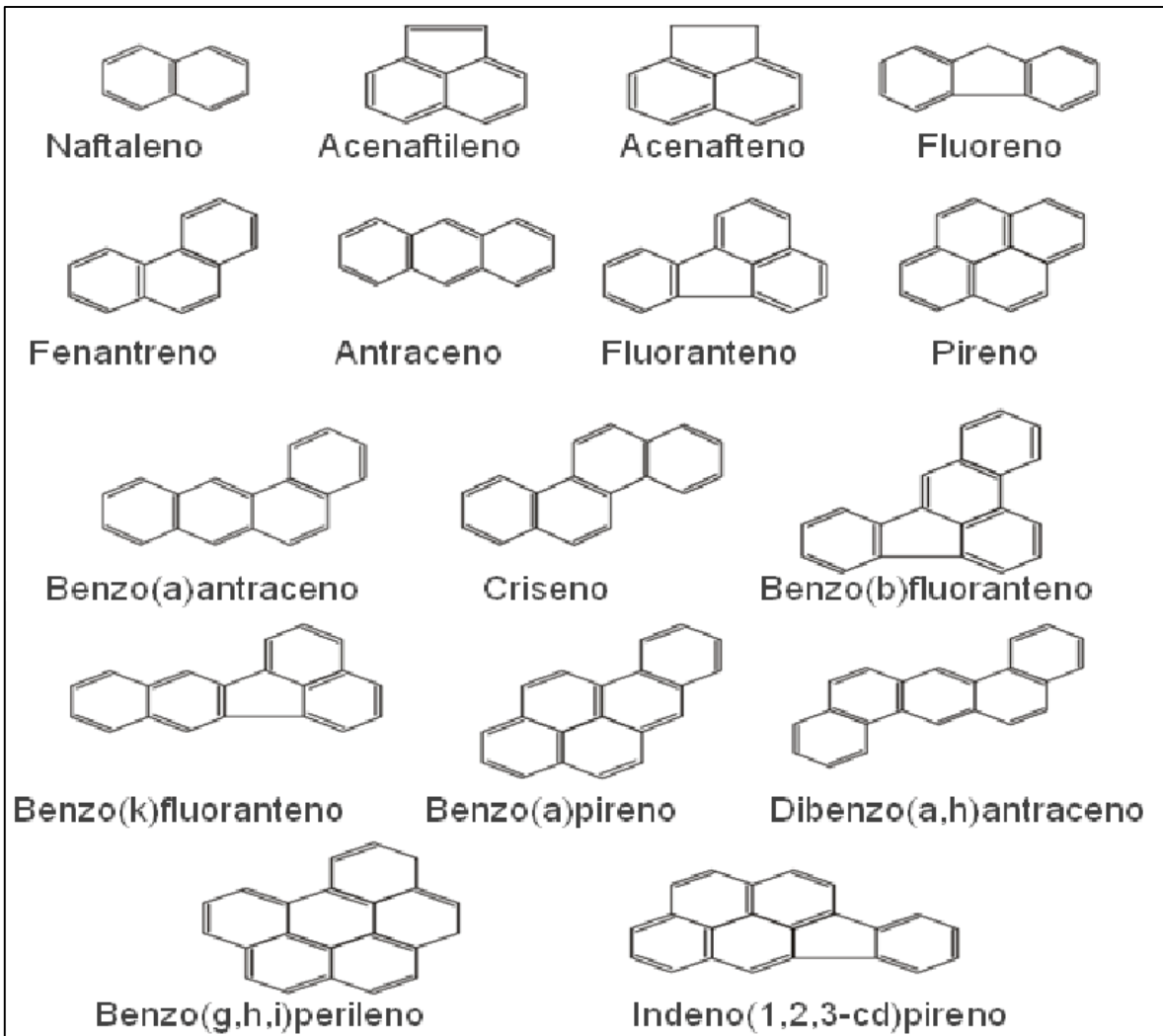
Los metales pesados tienen la característica de que pueden encontrarse en todos los compartimentos ambientales, el aire, el agua, el suelo e incluso en la biósfera. Pueden ser emitidos al compartimiento aire tanto por fuentes naturales como antrópicas, y en general el material particulado es el transportador de dichos metales, encontrándose en el mismo como metales libres o formando parte de compuestos orgánicos e inorgánicos. Muchos metales pesados se encuentran en las partículas más pequeñas, como las de diámetro de 2,5 µm o menor. Esta última característica permite que los metales puedan alcanzar las regiones alveolares de los pulmones cuando las partículas más pequeñas son inhaladas (Viana et al, 2006; Vicente, Sanfeliu, & Jordan, 2012).

La distribución de tamaños del material particulado de la atmósfera y qué metales pesados están asociados a éstos, resultan de una combinación de procesos que incluyen las emisiones de fuentes naturales y antrópicas, como el tráfico, emisiones industriales y resuspensión del polvo de las calles. El conocimiento de esta distribución es importante ya que esto no sólo influencia el grado de toxicidad del metal cuando es inhalado, sino que también controla la extensión de la dispersión de estos metales por transporte atmosférico. Las distribuciones de las concentraciones y tamaños de los metales son gobernados por la naturaleza de las emisiones a la atmósfera, así como por las tasas de deposición húmeda y seca, proceso de formación de la nube, intercambio de aire entre la capa límite y la libre tropósfera y las transformaciones químicas. Los metales son encontrados en casi todas las fracciones de aerosol atmosférico (Samara & Voutsas, 2005).

Según muchos estudios, los metales podrían ser mediadores en la toxicidad del MP, además del hecho de que algunos metales han sido declarados cancerígenos por la IARC, como el cadmio y los compuestos de cadmio que son categorizados en el grupo 1 (cancerígenos para humanos) y los compuestos de níquel dentro del grupo 1 (cancerígenos para humanos) y el níquel metálico dentro del grupo 2B (posible carcinogénico para los humanos) (WHO - IARC, 2015, 2016).

1.4.3 HAPs y NITRO-HAPs

Los HAPs son compuestos orgánicos formados por dos o más anillos aromáticos condensados. Los anillos pueden estar en forma recta, angulada o racimada. La figura 1.3 muestra la estructura molecular de estos compuestos. Son contaminantes ubicuos del ambiente, pero están mayoritariamente esparcidos en la atmósfera y se forman por pirólisis o combustión incompleta de materia orgánica. A elevadas temperaturas, la pirólisis de compuestos orgánicos produce fragmentos de moléculas y radicales que se combinan para dar lugar a los HAPs. La composición de los productos de la pirosíntesis depende del combustible, la temperatura y el tiempo de permanencia a altas temperaturas. Su origen puede ser tanto natural como antropópico. La combustión de combustibles fósiles es la principal fuente de emisión de estos contaminantes.



Fuente: (Reategui, 2016)

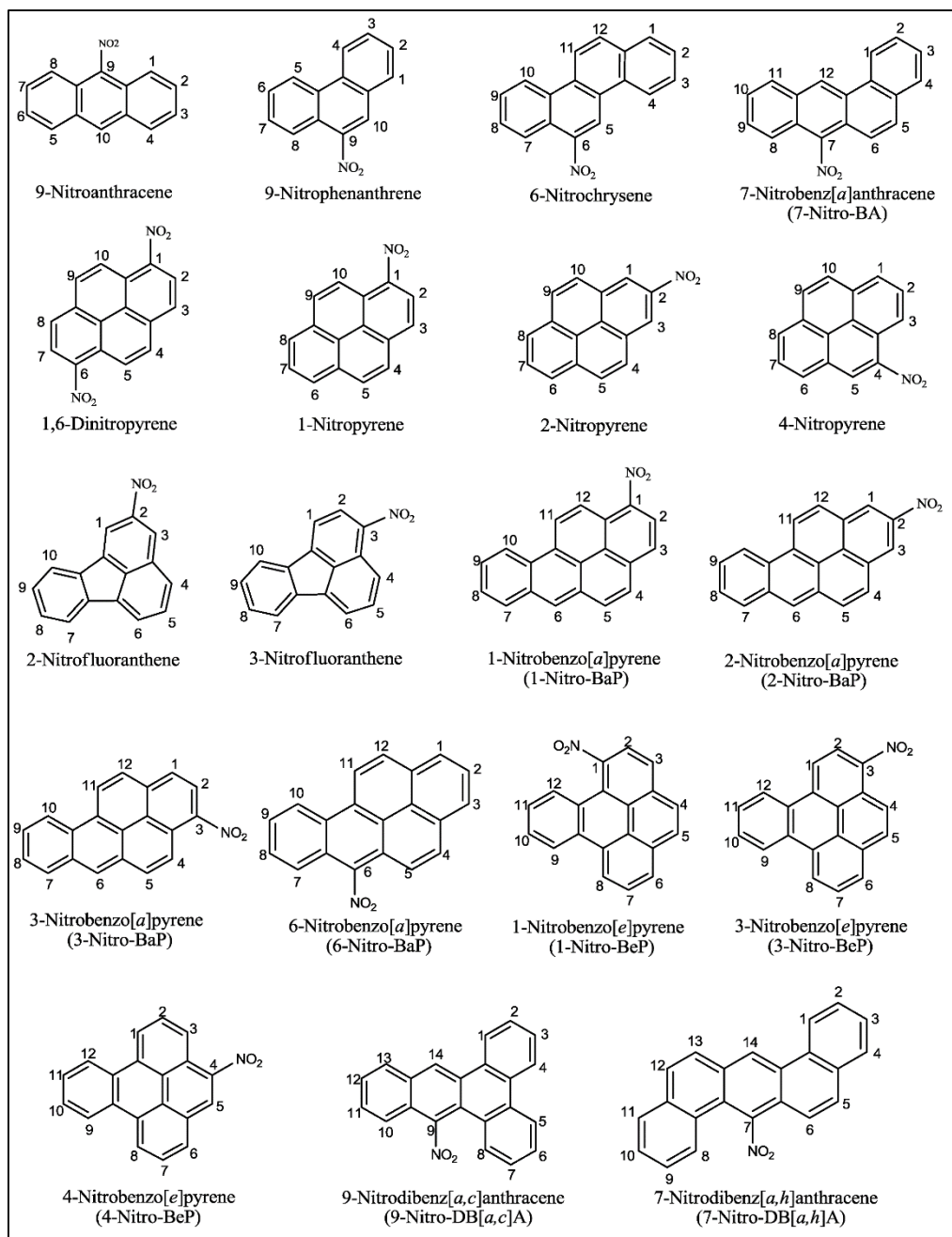
Figura 1.3 Estructura molecular de hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los HAPs pueden formarse en las condiciones adecuadas a partir de reacciones químicas de algunos hidrocarburos que actúan como precursores. Los mecanismos de formación de los HAPs a partir de estas fuentes son complejos e incluyen reacciones de fase homogéneas basadas en precursores radicales y compuestos estables tales como compuestos de un solo anillo aromático (Cheruiyot et al., 2015).

Los HAPs se encuentran en la atmósfera en cantidades muy pequeñas (ng m^{-3} de aire) y en dos posibles formas: adsorbidos a partículas suspendidas y en fase gaseosa. La importancia de estudiar estos compuestos reside en que un alto porcentaje (70-90%) de

los HAPs adsorbidos a partículas se encuentran en partículas con diámetro menor a 5 μm , es decir que son respirables para el ser humano. Diversos estudios muestran que muchos HAPs son carcinogénicos y mutagénicos (Massolo, 2004).

Los derivados nitrogenados de los HAPs son los compuestos aromáticos con al menos un grupo funcional nitro (NO_2) en los anillos aromáticos de los HAPs (figura 1.4). Pueden ser emitidos directamente a la atmósfera o formarse en ella. Son semivolátiles y al igual que los HAPs pueden encontrarse tanto en fase gaseosa como adsorbidos al material particulado de la atmósfera, dependiendo de su presión de vapor bajo condiciones ambientales. Usualmente se presentan en cantidades más pequeñas que los HAPs, sin embargo pueden tener efectos sobre la salud significativos (del Rosario Sienna & Rosazza, 2006; Dimashki, Harrad, & Harrison, 2000; Mastandrea et al., 2005; Nikolaou, Masclet, & Mouvier, 1984).



Fuente: (Xia et al., 2013)

Figura 1.4 Estructura molecular de derivados nitrogenados de hidrocarburos aromáticos policíclicos

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA ANALÍTICA

2.1 DISEÑO DE MONITOREO

2.2 MONITOREO DE MP₁₀ Y MP_{2.5}

2.3 CARACTERIZACIÓN DE MP

2.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

2.5 ROSAS DE LOS VIENTOS

2. METODOLOGÍA ANALÍTICA

2.1 DISEÑO DE MONITOREO

El período estudiado comprende desde febrero de 2015 hasta junio de 2019. Se realizó un monitoreo estacional en la región de estudio, para lo cual se seleccionaron 3 subregiones, cada una con características particulares que se detallarán en este apartado. Durante el año 2016 no se realizó monitoreo por la no disponibilidad del equipamiento.

Se dispusieron de 3 equipos de muestreo: dos de bajo volumen MiniVol TAS y un equipo muestreador de bajo volumen marca TDA conectado a una bomba marca Gilian, modelo AirCon2. En el año 2015 se contó solo con un muestreador MiniVol TAS, luego en el año 2017 se incorporó la segunda unidad del muestreador MiniVol TAS y por último en el año 2018 se incorporó el muestreador TDA. Esto explica la evolución del número de muestras por año, siendo el año 2018 el año con mayor número de muestras de MP tomadas.

La selección de los sitios se basó en las características de cada lugar, como la actividad industrial, el tráfico vehicular, los vientos predominantes y además teniendo en cuenta la accesibilidad y seguridad de los lugares donde se colocó el equipamiento. Además la selección de sitios se respalda con estudios previos realizados de otros autores (Colman Lerner, Kohajda, et al., 2014; G. Ratto et al., 2012).

Los sitios son los siguientes y se muestran en la Figura 2.1:

- ❖ Sitio industrial, ubicado en zona industrial
- ❖ Sitio urbano, ubicado en zona urbana de la ciudad de La Plata
- ❖ Sitios residenciales (1 y 2), ubicados en zona residencial

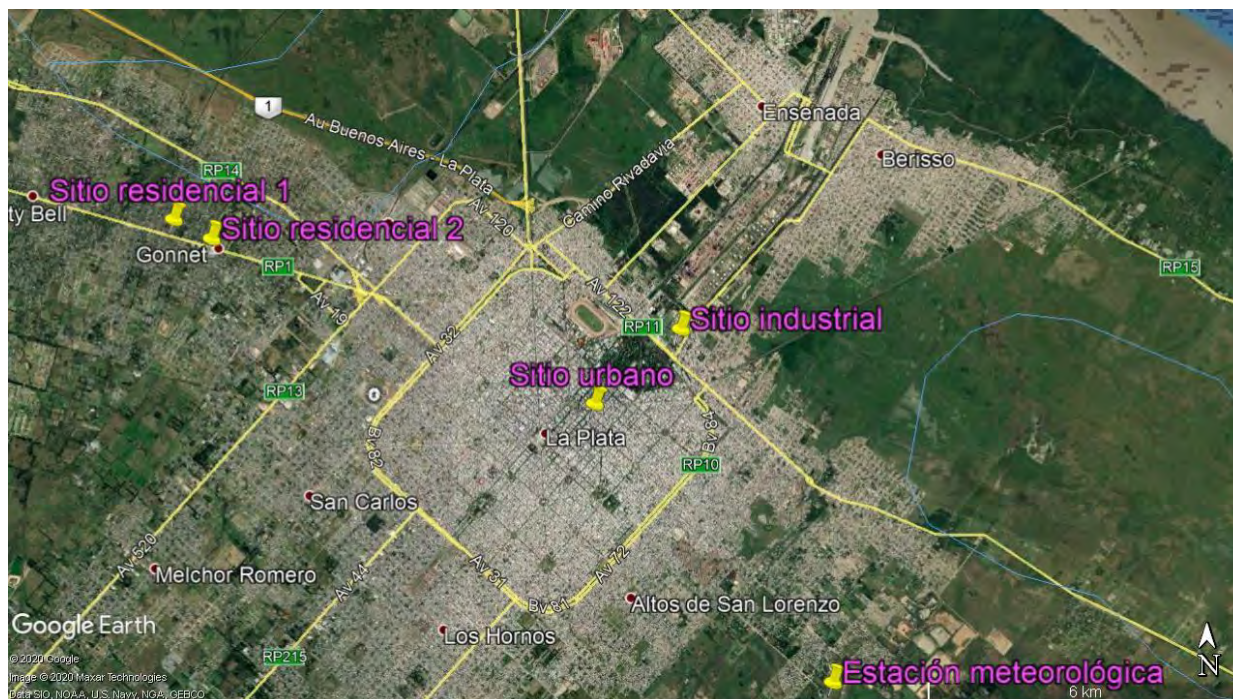


Figura 2.1 Zona de estudio, con sus tres sitios industrial, urbana y residencial

2.1.1 ZONA INDUSTRIAL: POLO PETROQUÍMICO

A 5 kilómetros del casco urbano de La Plata y en el límite entre Ensenada y Berisso se encuentra uno de los polos petroquímicos más importantes del país. El polo industrial está compuesto por distintas empresas, algunas de ellas clasificadas de tercera categoría por la Ley Provincial de Radicación Industrial, es decir, establecimientos que se consideran peligrosos porque constituyen un riesgo para la seguridad, la salubridad e higiene de la población, o porque pueden ocasionar daños graves a los bienes y el medio ambiente (Ley provincial N°11459, 1993).

El polo petroquímico es un complejo dividido en tres grandes grupos: refinería y destilería, lubricantes, y unidades de petroquímica. En la planta se procesa el petróleo crudo y se obtienen productos de mayor valor agregado. La Destilería La Plata de YPF se inauguró en 1925. En las décadas subsiguientes, a medida que se fueron asentando barrios enteros en los alrededores de las fábricas, se radicaron diversas industrias, aprovechando las instalaciones de YPF para conformar el concentrado polo petroquímico (Colectivo Tinta

Verde, 2015). A continuación se listan las industrias que conforman el polo, las cuales se ubican en el mapa de la figura 2.2 junto con el sitio de muestreo:

- ❖ **Complejo industrial La Plata de YPF:** cuenta con una petroquímica ubicada en Ensenada y una destilería en la zona del puerto y Berisso.
- ❖ **Polibutenos Argentinos S.A.** – Aco Sapic Los polibutenos “Polybut”, son una marca registrada de YPF, cuya unidad de producción está ubicada dentro del complejo petroquímico de YPF de Ensenada.
- ❖ **LPC La Plata Cogeneración** .Esta Central Térmica de Cogeneración se encuentra instalada en el predio de la refinería La Plata de YPF S.A.
- ❖ **Petrocuyo:** es una de las principales productoras de polipropileno de Argentina
- ❖ **Copetro:** calcina carbón de petróleo y es propiedad de la multinacional Oxbow. Por otro lado, la empresa Copetro, instalada en la zona desde 1982, procesa el carbón de coque, subproducto derivado de la refinación del petróleo, que se utiliza como combustible en la industria metalúrgica, especialmente para la producción de hierro y acero.
- ❖ **Maleik S.A.** es una planta química destinada a la producción de anhídrido maleico
- ❖ **Gases de Ensenada s.a. GESA,** producción de gases como oxígeno, nitrógeno y argón.
- ❖ **Siderar:** es una industria metalúrgica.
- ❖ **Central Dique s.a.** Central térmica
- ❖ **Central térmica Ensenada de Barragán** (Adriani et al., 2018; Colectivo Tinta Verde, 2015)



Figura 2.2 Zona industrial

2.1.2 ZONA URBANA: TRÁFICO VEHICULAR

La denominada zona urbana queda constituida por el casco urbano de la ciudad de La Plata. Está caracterizada por un alto tráfico vehicular, conformado por automóviles, colectivos y motos. La figura 2.3 muestra la zona urbana con el sitio de muestreo y sus calles principales. Las avenidas más transitadas son: 1, 7, 13, 19, 25 y 31, las otras avenidas que son perpendiculares a las anteriores, 32, 38, 44, 51, 53, 60, 66 y 72, y las principales calles diagonales que atraviesan la ciudad de un extremo a otro, 73 y 74. Las calles nombradas anteriormente son las más transitadas por automóviles y además son las principales rutas tomadas por los vehículos pesados de transporte público.

Si bien no se dispone de números oficiales correspondientes al número de vehículos en la ciudad de La Plata, sí existen números oficiales respecto al parque automotor activo en la provincia de Buenos Aires. Según la Dirección Provincial de Estadística en base a datos de la Dirección Nacional de los Registros Nacionales de la Propiedad del Automotor y Créditos Prendarios (DNRPA), ha habido un aumento del 4 al 7% por año en la cantidad del parque automotor activo en la provincia en los últimos años el cual se ilustra en la

Figura 2.4 (Ministerio de Economía, 2018). Por otro lado, según medios de comunicación locales, en el 2017 se agregaron 57 vehículos por día al parque inscripto en los registros locales, y unos 48 vehículos por día en el 2018 (El Día, 2017b, 2019). El tráfico vehicular es la principal fuente potencial de contaminación atmosférica en esta zona.



Figura 2.3 Zona urbana

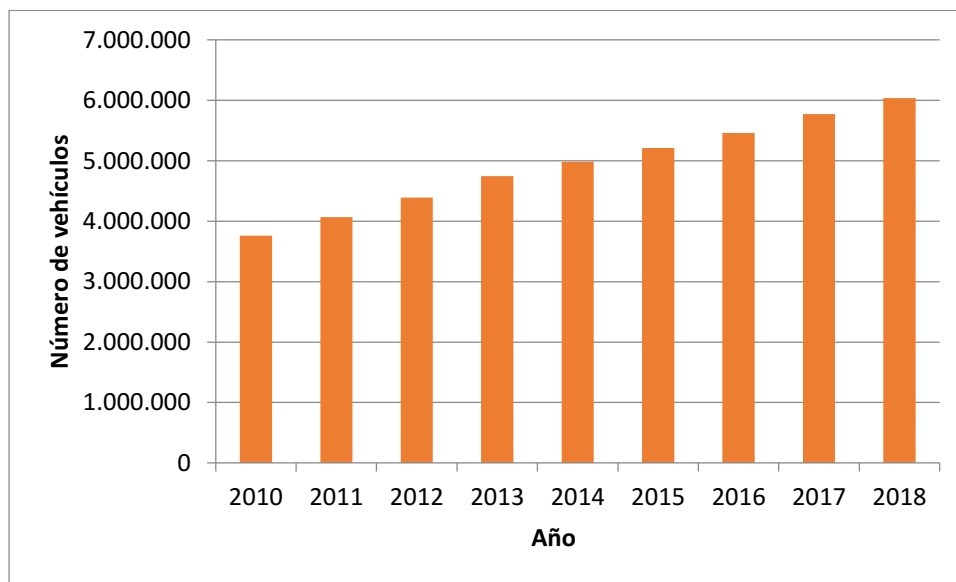


Figura 2.4 Parque automotor activo en la provincia de Buenos Aires según la DNRPA

2.1.3 ZONA RESIDENCIAL

Esta zona se encuentra relativamente alejada de influencias industriales y con menor concentración de tráfico vehicular que el casco urbano de la ciudad de La Plata. Está conformada por casas residenciales y situada entre áreas rurales, jardines y parques. Se encuentra a aproximadamente unos 8 km del centro de la ciudad de La Plata. En estudios realizados hace unos 5-10 años atrás, esta zona era considerada una zona control, sin embargo en los años más recientes ha habido un crecimiento notorio en cuanto a población, edificaciones y cantidad de vehículos, principalmente la circulación vehicular a través de los caminos General Belgrano y Camino Centenario, así como las avenidas 19, 25 y 131, que son las principales vías de comunicación entre la zona residencial y urbana (Colman Lerner, Kohajda, et al., 2014; Massolo et al., 2010). La figura 2.5 muestra la zona residencial con el sitio de muestreo y las principales vías de tránsito.

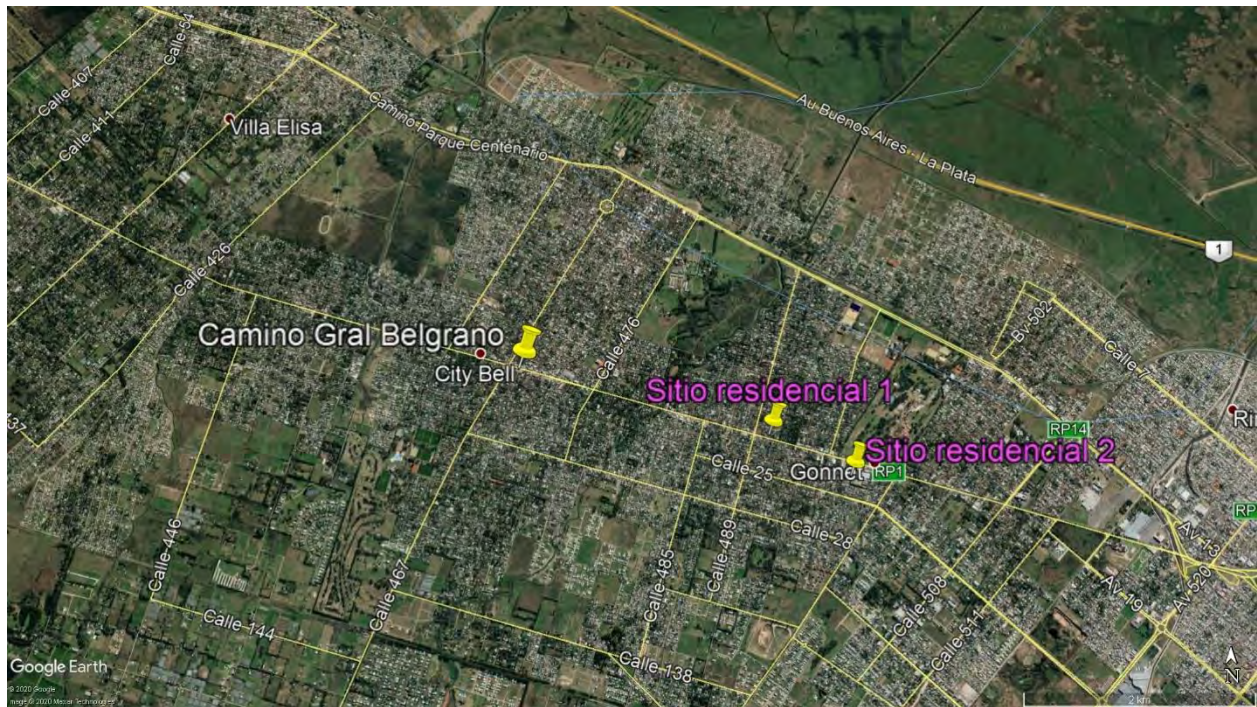


Figura 2.5 Zona residencial

2.2 MONITOREO DE MP₁₀ Y MP_{2,5}

Muestreador MiniVol TAS

El muestreador de material particulado en suspensión en el aire (MP) marca AIRMETRICS, serie MiniVol TAS fue desarrollado por la empresa Airmetrics junto a la Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (US EPA) (Airmetrics, n.d.). La metodología utilizada para el monitoreo de MP en suspensión en el aire extramuros, consistió en la colocación del equipo (Figura 2.6), el cual es un muestreador portable de aire ambiente que opera con caudales bajos, básicamente una bomba controlada por un cronómetro programable. Está equipado para operar conectado a una fuente de corriente continua o con un conjunto de baterías.



Figura 2.6 Muestreador MiniVol TAS, AIRMETRICS

El modo de muestreo del equipo es de tipo forzado, ya que la bomba hace que el aire ingrese a un flujo determinado, el cual es fijado previo al muestreo. El aire es arrastrado a través de un separador de partículas de acuerdo a su tamaño (impactador) con puntos de

corte de 10 o de 2.5 μm y luego a través de un medio filtrante, donde queda retenido el material particulado seleccionado. El punto de corte es función de la velocidad con la que la corriente de aire atraviesa el impactador e impacta en el blanco. La separación de partículas por tamaño de la corriente de aire se logra por impacto.

Se recolectaron muestras de MP_{10} y $\text{MP}_{2.5}$. Se utilizaron filtros de fibra de vidrio y de cuarzo (Whatman) de 46.2 mm de diámetro.

Dichos filtros se mantuvieron en un recipiente con sílicagel para mantenerlos secos hasta el momento del muestreo. La duración del muestreo fue de 3 días para MP_{10} y 5 días para $\text{MP}_{2.5}$, por zona, a un flujo constante de 5 litros min^{-1} . La razón de la cantidad de días de muestreo para cada fracción fue obtener una masa crítica de MP determinable en la balanza analítica usada (Ohaus Pioneer PA214). Se definieron esa cantidad de días en base a estudios realizados previamente (Colman Lerner, 2013a; Sosa et al, 2017).

Se determinó la cantidad de MP de cada filtro por gravimetría, por lo que, después del muestreo, fue necesario colocar los filtros nuevamente en el recipiente con sílicagel durante al menos 48 horas para eliminar la humedad. Luego se calculó la concentración de MP en el aire ($\mu\text{g m}^{-3}$) teniendo en cuenta el tiempo de muestreo y el flujo utilizado en el equipo.

Muestreador TDA

El principio de funcionamiento es el mismo que el del equipo muestreador MiniVol, solo que el flujo de muestreo se fija en 16,6 L min^{-1} conectando el equipo a una bomba (Gilian, modelo AirCon2) (Figura 2.7). Se igualó el volumen de muestreo al del muestreador de bajo volumen, por lo que el tiempo de muestreo para la fracción MP_{10} se programó en 21 horas y 41 minutos y el de la fracción $\text{MP}_{2.5}$ en 36 horas y 9 minutos.



Figura 2.7 Muestreador TDA

Se lograron obtener en el período de estudio una cantidad de 103 muestras entre ambas fracciones, MP_{10} y $MP_{2.5}$. De este total de muestras se analizaron cuantitativamente metales (Cd, Cu, Cr, Mn, Ni y Pb) en 87 muestras e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y nitro-HAPs en 76 muestras.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE MP

Se logró optimizar una metodología para lograr en las muestras obtenidas la determinación analítica de todos los contaminantes estudiados. En primer lugar se extraen de cada filtro en solvente orgánico los HAPs y nitro-HAPs y luego a eso mismos filtros se les extraen los metales en medio ácido fuerte. En los siguientes apartados se describen en detalle los procedimientos de extracción y determinación analítica.

2.3.1 DETERMINACIÓN DE HAPs y NITRO-HAPs

Los HAPs que se determinaron son los considerados prioritarios por la US EPA (Lammel, 2015) y son los siguientes: Acenafteno (Ace), Acenaftileno (Acy), Antraceno (Ant), Benzo(a)antraceno (BaA), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), Benzo(g,h,i)perileno (BghiP), Benzo(a)pireno (BaP), Criseno (Cri), Dibenzo(a,h)antraceno (DBahA), Fluoranteno (Fl), Fluoreno (Flu), Indeno(1,2,3-c,d)pireno (IP), Naftaleno (Naf), Fenantreno (Phe) y Pireno (Pi). Con respecto a los nitro-HAPs, se determinaron los siguientes: 9-Nitroantraceno (9-N-Ant), 1-Nitropireno (1-N-Pi), 6-Nitrocriseno (6-N-Cri) y 6-Nitrobenzo(a)pireno (6-N-BaP).

2.3.1.1 EXTRACCIÓN DE HAPs Y NITRO-HAPs

Se colocó cada muestra en un tubo Hach (tipo cultivo, 16 x 100 mm) y luego se procedió a la extracción utilizando 2 contactos de 5 ml de diclorometano (U.V.E., calidad HPLC), sonicando 30 minutos luego de cada contacto y trasvasando los extractos obtenidos a otros tubos Hach (tipo cultivo, 16 x 100 mm). Luego, se agregó a cada tubo con los dos extractos recolectados, 5 µl de 1-octanol, para garantizar que los HAPs y nitro-HAPs se mantengan en los tubos y no se volatilicen. Luego, se llevaron las muestras a sequedad con corriente de nitrógeno, utilizando un equipo generador de nitrógeno (Agilent). Por último se les agregó a cada uno 1 ml de solvente acetonitrilo y se los llevo a sonicación durante 5 minutos para redissolver los HAPs y nitro-HAPs de la muestra. Luego los extractos se filtraron por filtros de 0.22 µm de tamaño de poro (Colman Lerner, 2013; Sosa et al, 2017).

2.3.1.2 DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE HAPs Y NITRO-HAPs

Los extractos fueron analizados mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (figura 2.8), ThermoScientific 1300-ISQ en modo SIM (single ion method), utilizando columna TR-5MS de 30mx0.25mmx0.25µm, flujo constante de 2,00 mL/min, inyector Split 250°C, 50,0 mL/min (split ratio 25), 1µL de muestra inyectada. Rampa de temperatura: 40°C (1min), 15°C/min h/ 210°C (1min), 5°C/min h/ 310°C (1min).

Se determinaron los factores de recuperación para cada HAP. Se agregaron cantidades conocidas de cada compuesto a filtros sin usar y luego se extrajeron de la misma forma que las muestras (tabla 2.1).



Figura 2.8 Cromatógrafo gaseoso acoplado a espectrometría de masas

HAP/nitroHAP	R	σ
Naftaleno	0,807	0,033
Acenaftileno	0,829	0,013
Acenafteno	0,919	0,234
Fluoreno	0,989	0,037
Fenantreno	0,760	0,058
Antraceno	0,594	0,006
Fluoranteno	0,750	0,021
Pireno	0,874	0,141
Benzo(a)antraceno	0,915	0,034
Criseno	1,043	0,196
Benzo(b)fluoranteno	0,827	0,160
Benzo(k)fluoranteno	0,927	0,109
Benzo(a)pireno	1,030	0,209
Dibenzo(a,h)antraceno	0,963	0,030
Benzo(g,h,i)perileno	0,845	0,058
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0,901	0,021
9-nitroantraceno	0,619	0,01
1-nitropireno	1,01	0,06
6-nitrocriseno	1,03	0,03
6-nitrobenzo(a)pireno	0,456	0,02

Tabla 2.1 Factor de recuperación (r) para cada compuesto. σ : desviación estándar

En la tabla 2.2 se muestran los valores obtenidos para los tiempos de retención y los límites de detección del método para cada compuesto.

HAP/nitroHAP	t_R (min)	LDM (ng m⁻³)
Naftaleno	6,24	1,61
Acenaftileno	9,25	1,08
Acenafteno	9,51	1,61
Fluoreno	10,34	1,69
Fenantreno	11,89	1,17
Antraceno	12,03	1,56
Fluoranteno	14,24	2,11
Pireno	14,83	1,50
Benzo(a)antraceno	18,91	2,19
Criseno	19,06	2,00
Benzo(b)fluoranteno	22,90	0,50
Benzo(k)fluoranteno	22,81	1,67
Benzo(a)pireno	23,99	1,53
Dibenzo(a,h)antraceno	28,54	0,53
Benzo(g,h,i)perileno	28,69	1,97
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	27,85	1,89
9-nitroantraceno	11,51	5,14
1-nitropireno	13,95	5,47
6-nitrocriseno	18,52	4,58
6-nitrobenzo(a)pireno	13,85	5,17

Tabla 2.2 Tiempos de retención (t_R), Límites de detección del método (LDM)

Las curvas de calibración de los HAPs (Figura 2.9) se obtuvieron a partir de las medidas de área de los picos de cada compuesto, correspondientes a soluciones de un rango de concentraciones conocido y adecuado para cada compuesto. Dichas soluciones se prepararon a partir de patrones certificados AccuStandard.

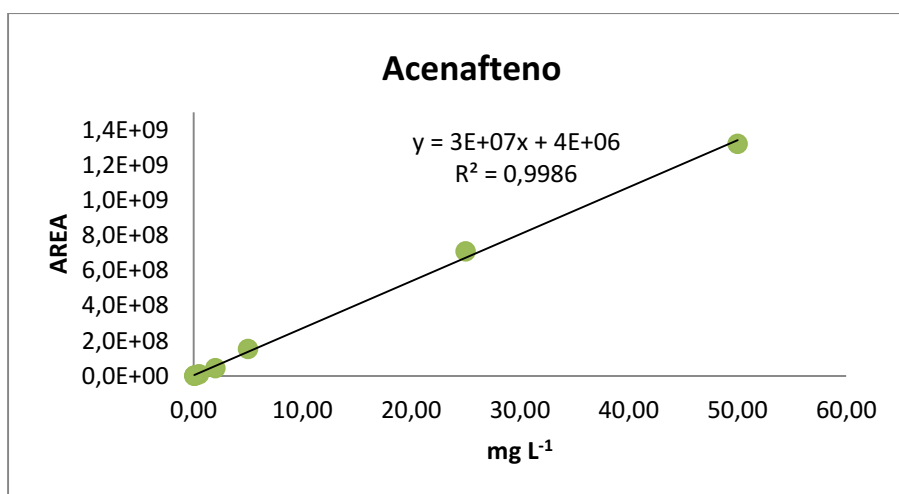
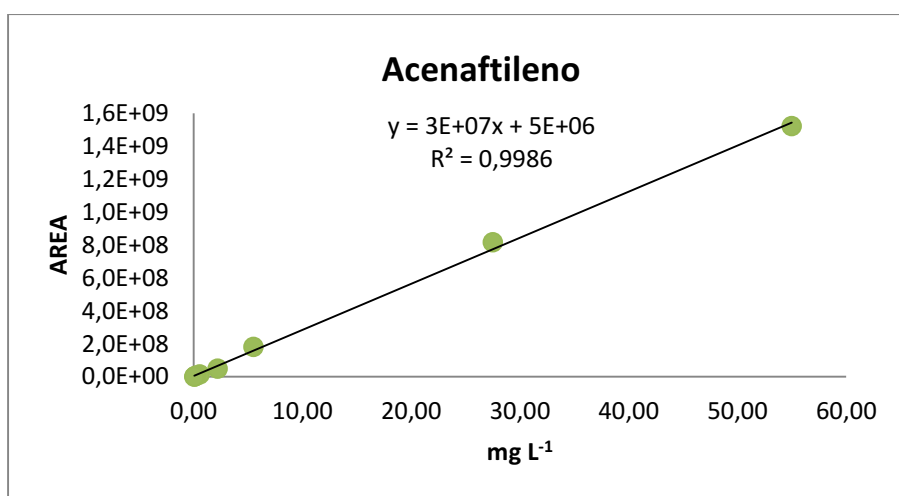
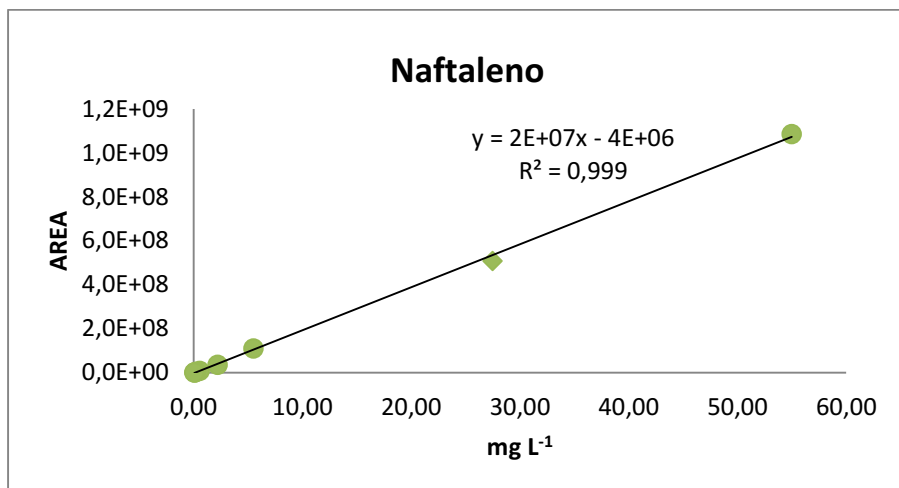
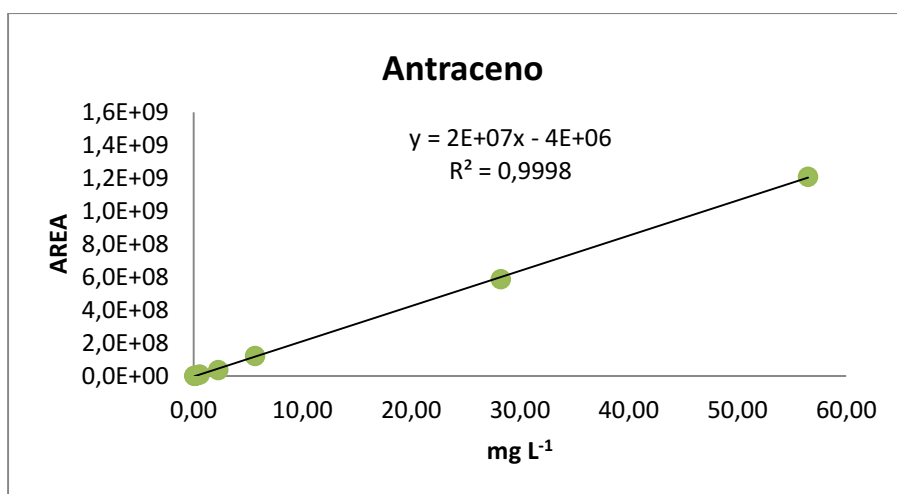
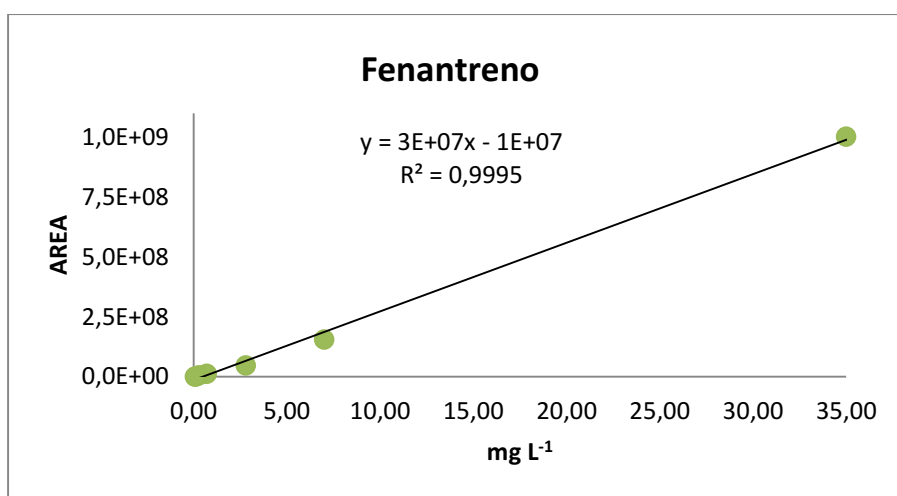
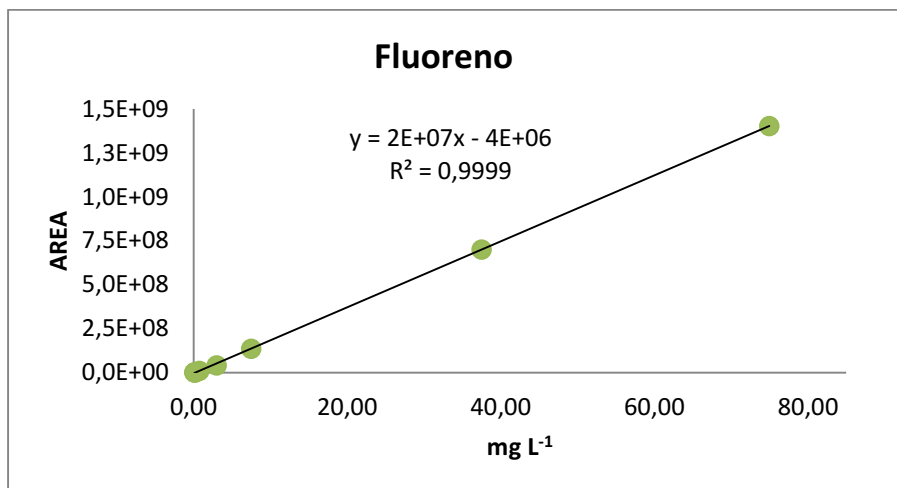
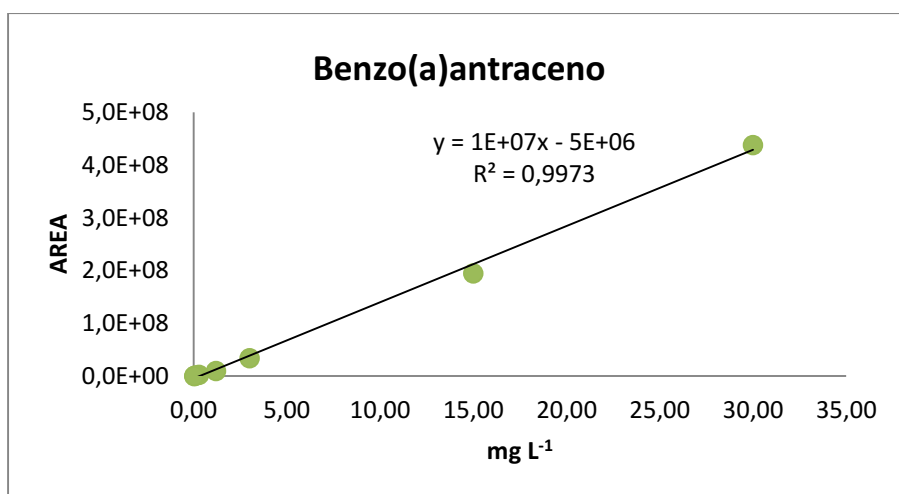
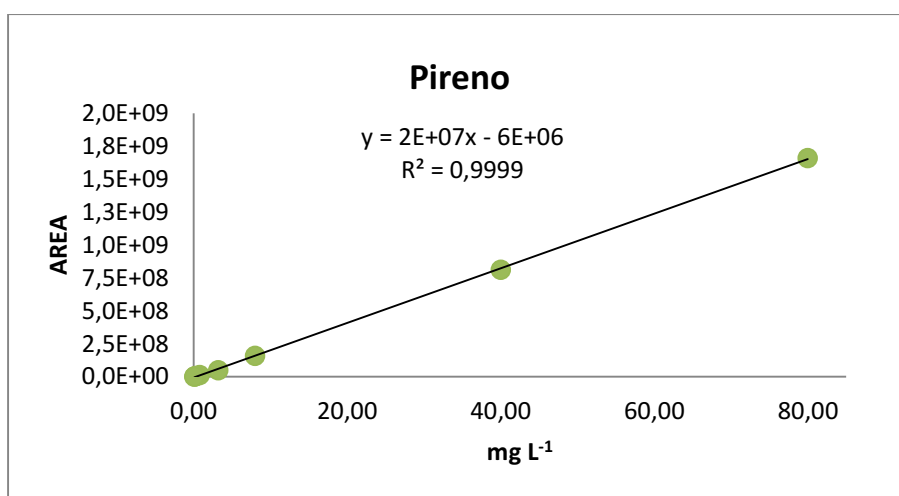
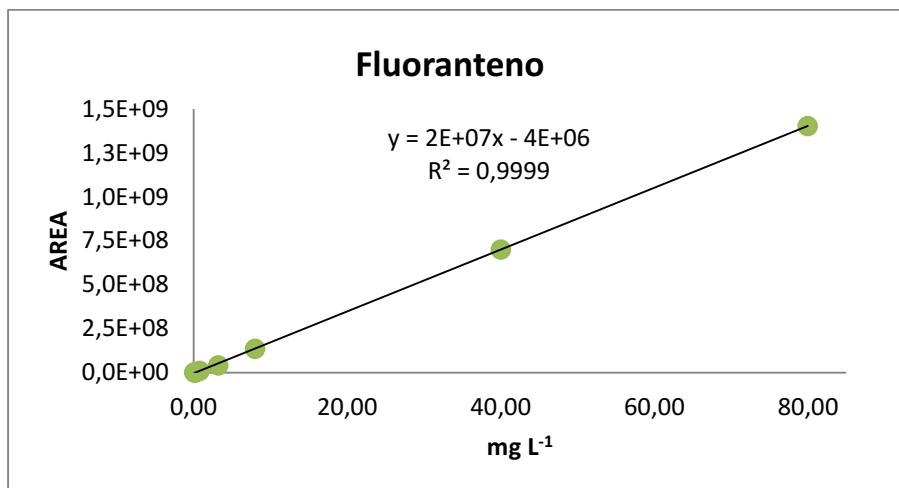


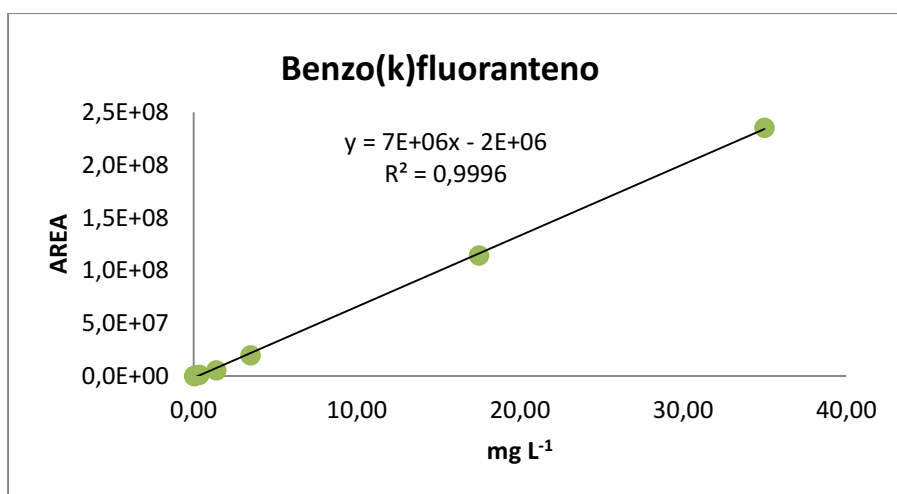
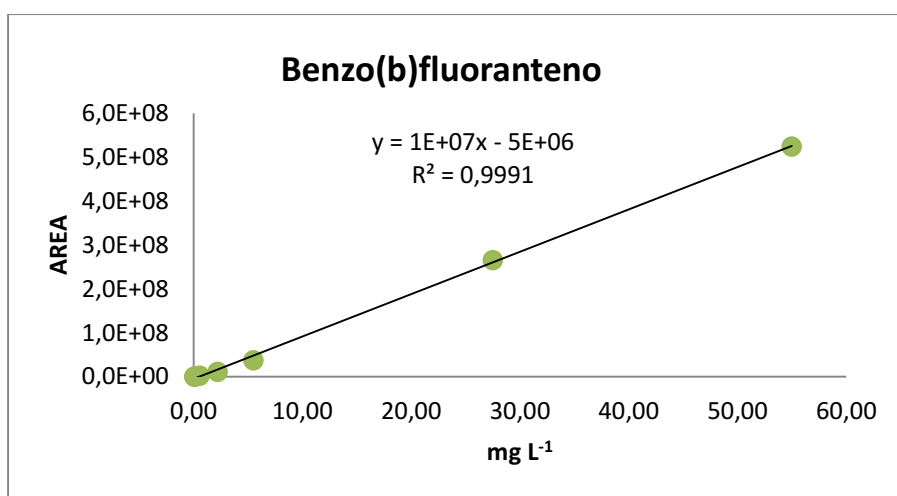
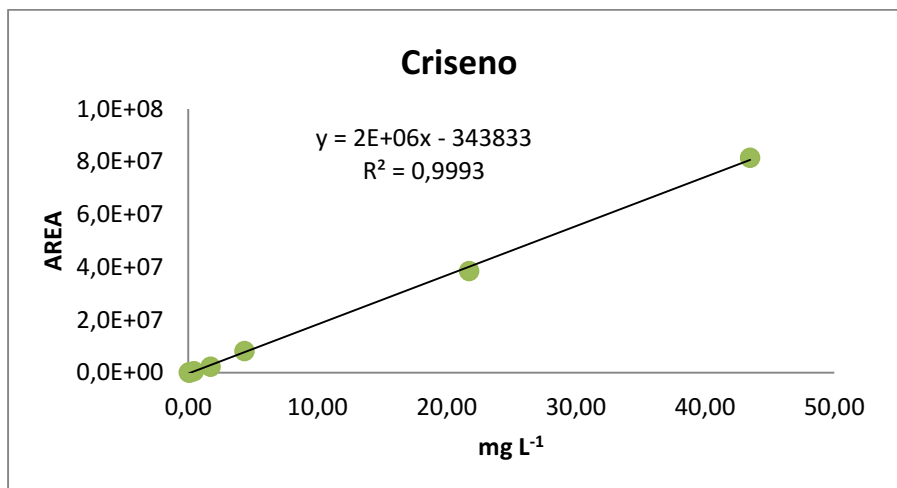
Figura 2.9 Curvas de calibración de HAPs y nitro-HAPs



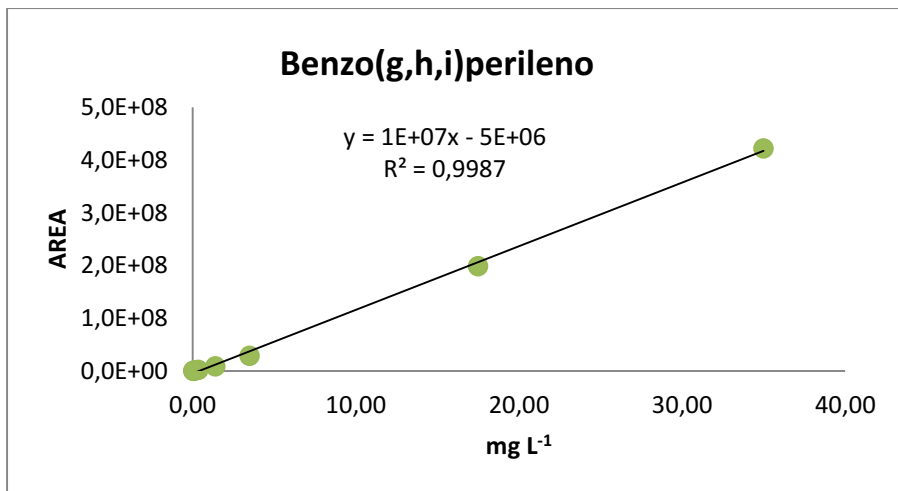
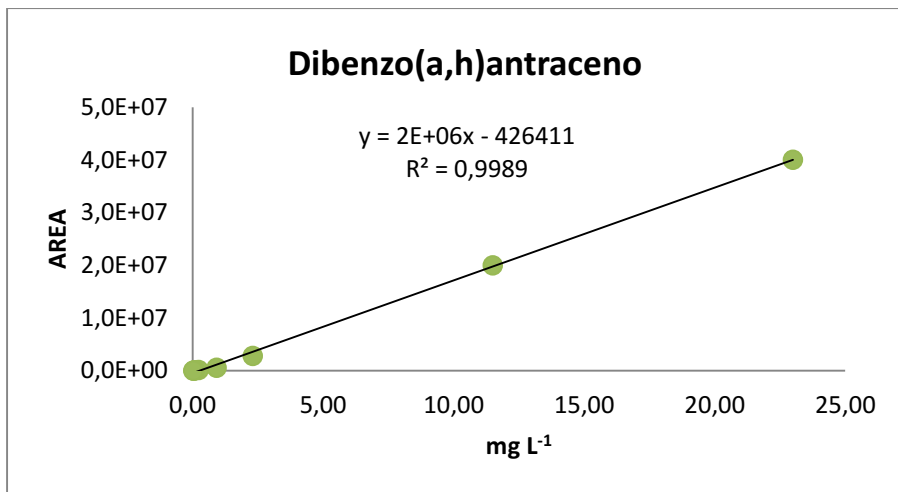
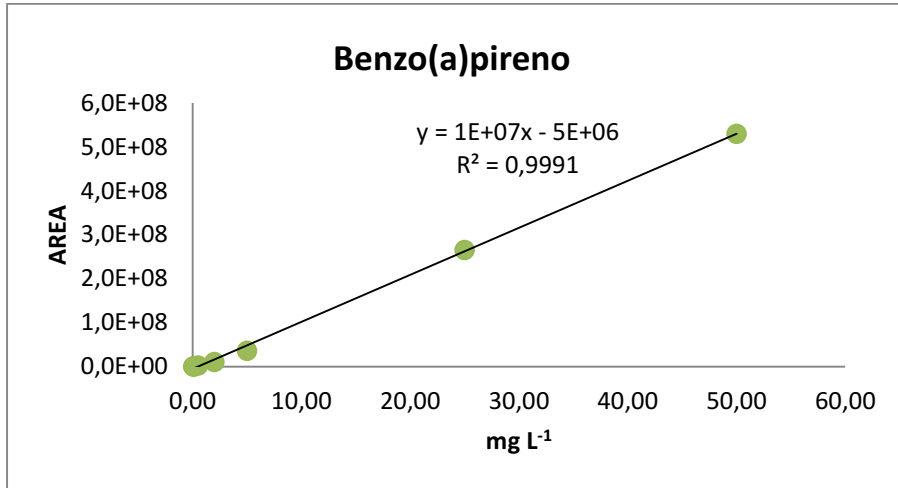
Continuación Figura 2.9 Curvas de calibración de HAPs y nitro-HAPs



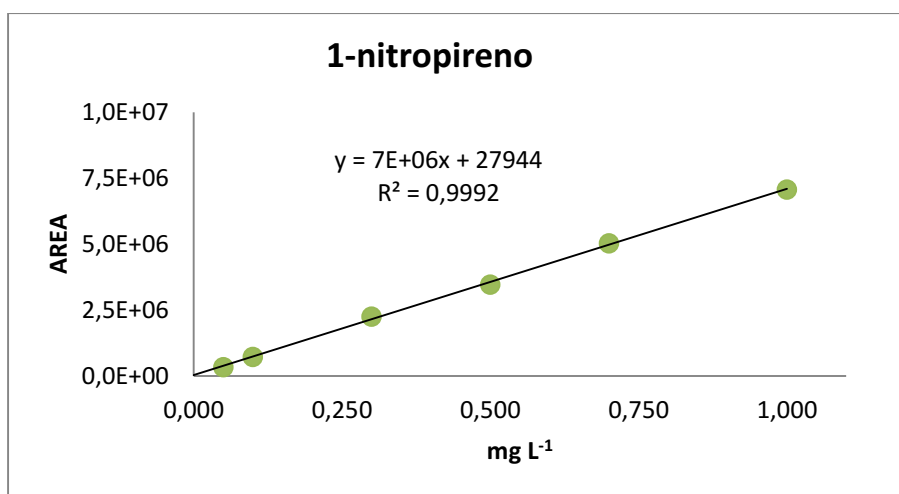
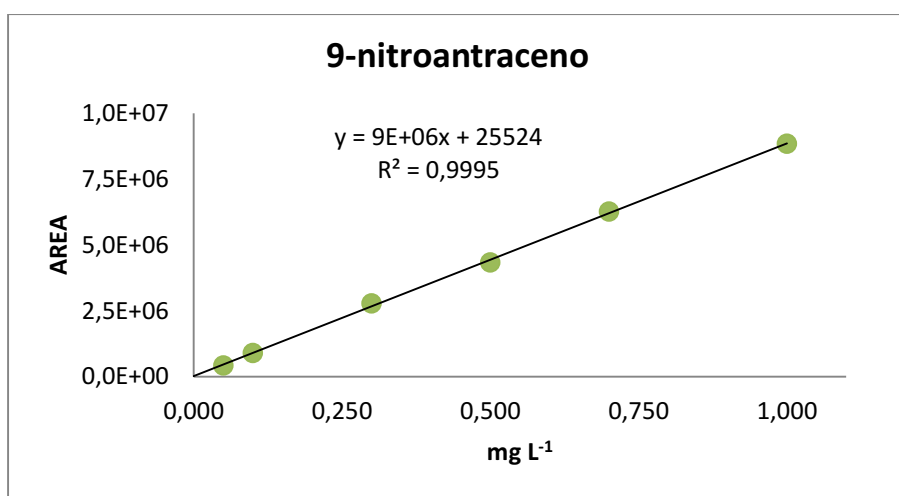
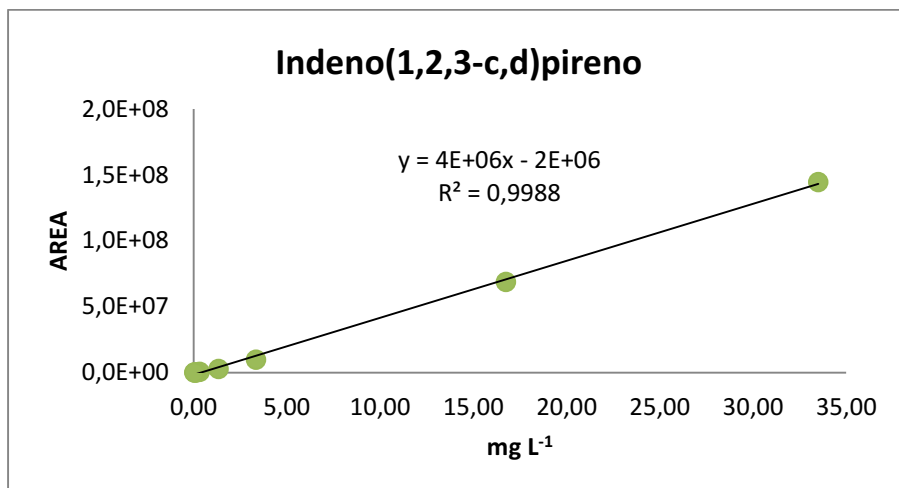
Continuación Figura 2.9 Curvas de calibración de HAPs y nitro-HAPs



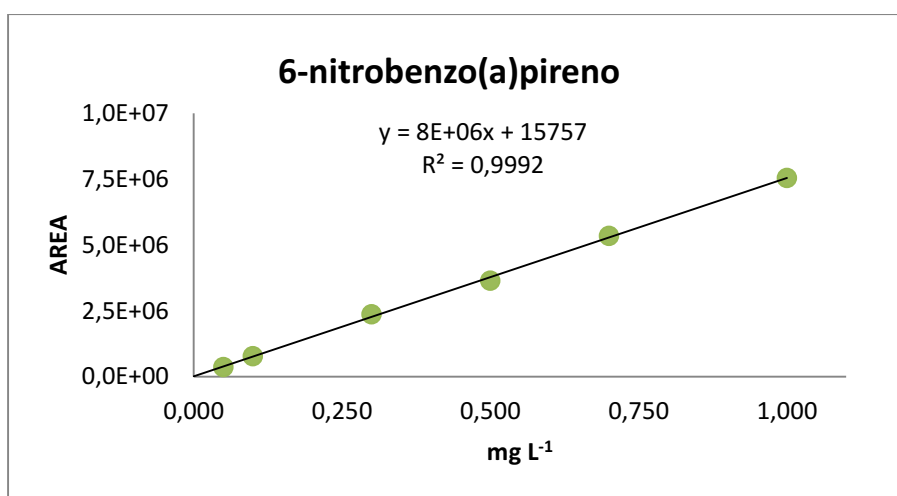
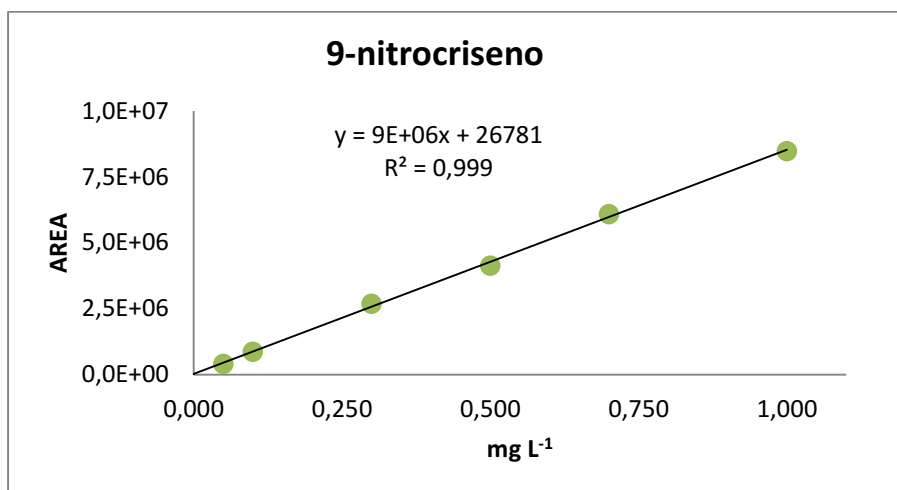
Continuación Figura 2.9 Curvas de calibración de HAPs y nitro-HAPs



Continuación Figura 2.9 Curvas de calibración de HAPs y nitro-HAPs



Continuación Figura 2.9 Curvas de calibración de HAPs y nitro-HAPs



Continuación Figura 2.9 Curvas de calibración de HAPs y nitro-HAPs

2.3.2 DETERMINACIÓN DE METALES

Los metales que se determinaron fueron cadmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), manganeso (Mn), níquel (Ni) y plomo (Pb).

2.3.2.1 EXTRACCIÓN DE METALES

Luego de la extracción correspondiente a HAPs y nitro-HAPs, se procedió a la extracción de metales por medio de una digestión ácida en microondas, según el método de la EPA SW-846 Test Method 3052 (US EPA, n.d.). Cada filtro fue removido con pinzas de los tubos Hach y colocado en un tubo de digestión individualmente. Se agregaron 10 ml de ácido nítrico y se colocaron los tubos de digestión en el digestor con microondas MARS 6

(Figura 2.10) durante 45 minutos. Esta digestión ácida destruye la materia orgánica de cada muestra, liberando los metales al medio líquido. Se dejaron enfriar los extractos y luego cada uno se filtró con papel de filtro de 0,22 μm de tamaño de poro, recogiendo cada filtrado en matraces de 50 ml. Por último se llevó a volumen con agua destilada.



Figura 2.10 Digestor de microondas MARS6

2.3.2.2 DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE METALES

La determinación fue por espectroscopía de absorción atómica (Varian AA240Z) con horno de grafito (GTA 120 Zeeman) (Figura 2.11). Se determinaron los factores de recuperación para cada metal y tipo de filtro (Tabla 2.3). Se agregaron cantidades conocidas de cada metal a filtros sin usar y luego se extrajeron de la misma forma que las muestras. Las condiciones experimentales de medida para cada metal se presentan en la tabla 2.4, junto con los límites de detección del método.



Figura 2.11 Espectroscopio de absorción atómica: Varian AA240Z con horno de grafito GTA 120 Zeeman

	r	σ
Cd	0,544	0,064
Cr	0,713	0,023
Cu	0,907	0,023
Mn	0,738	0,138
Ni	0,843	0,024
Pb	1,32	0,143

Tabla 2.3 Factores de recuperación (r) de metales. σ : Desviación estándar

	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
Longitud de onda (nm)	228,8	357,9	327,4	279,5	232,0	283,3
Corriente de lámpara (mA)	9	8	8	10	11	5
Ancho de rendija (nm)	0,5	0,2	0,5	0,2	0,2	0,5
Corrección de fondo	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Volumen de muestra (μl)	10	10	20	15	10	10
Réplicas	3	3	3	3	3	3
LDM ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,00001	0,00007	0,001	0,00009	0,001	0,004

Tabla 2.4 Condiciones experimentales de medida para cada metal y límites de detección del método

Las curvas de calibración (figura 2.12) se obtuvieron a partir de las medidas de absorbancia de soluciones de un rango de concentraciones conocido y adecuado para cada metal. Dichas soluciones se prepararon a partir de soluciones patrón certificadas Accustandard.

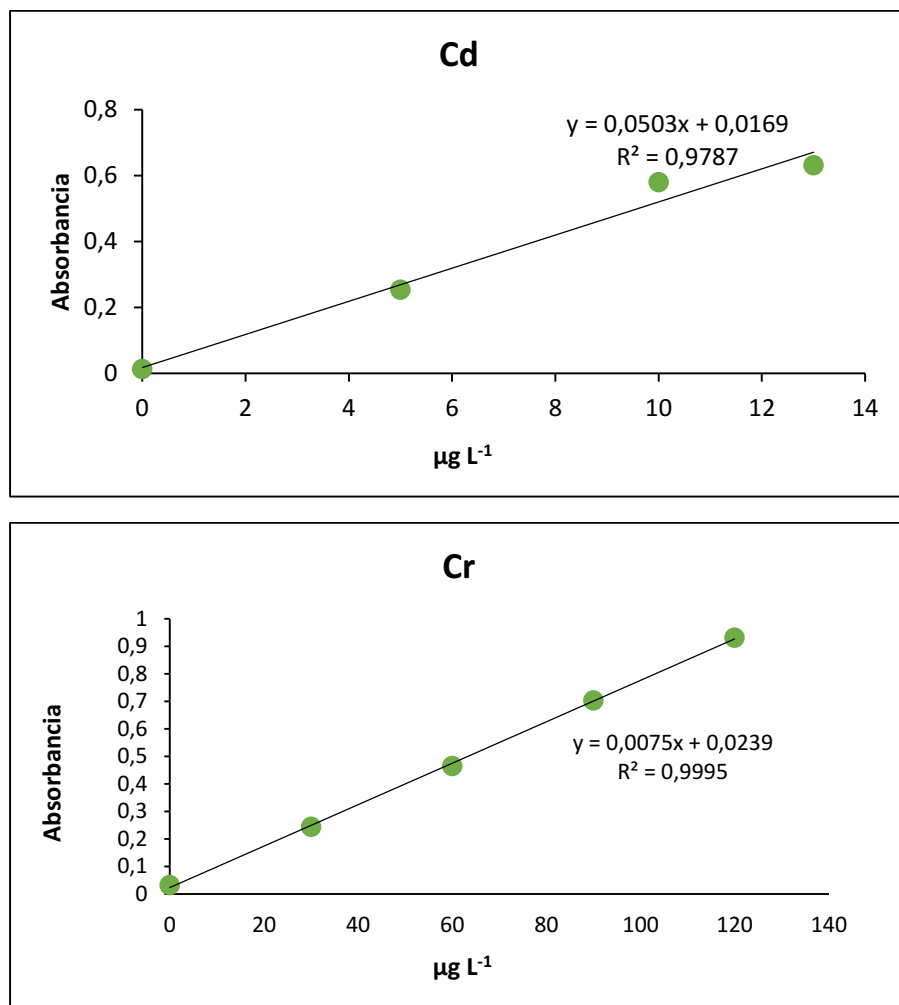
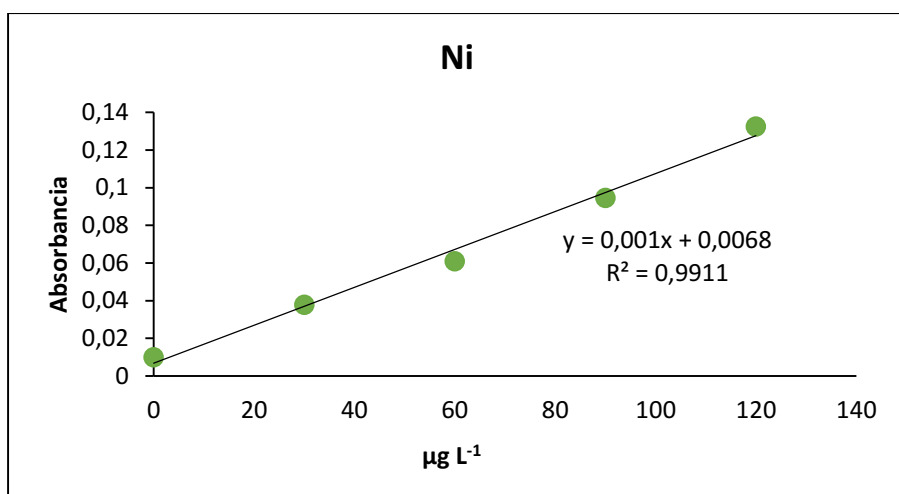
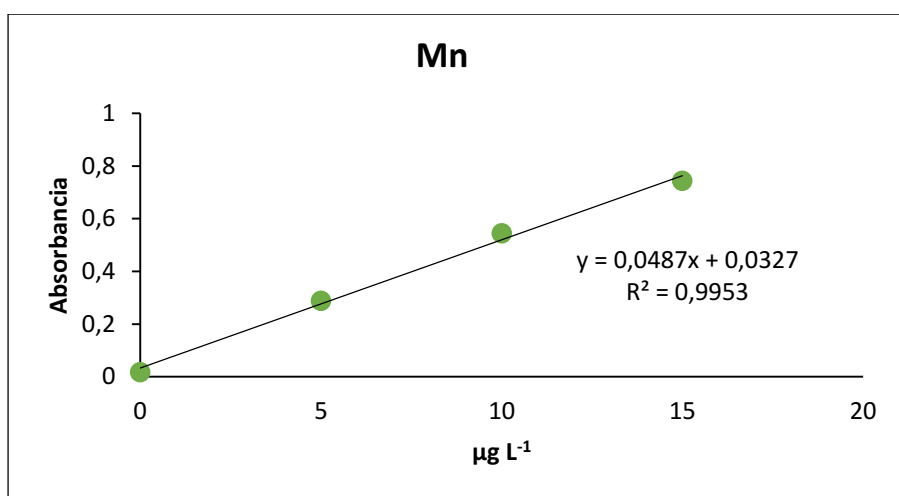
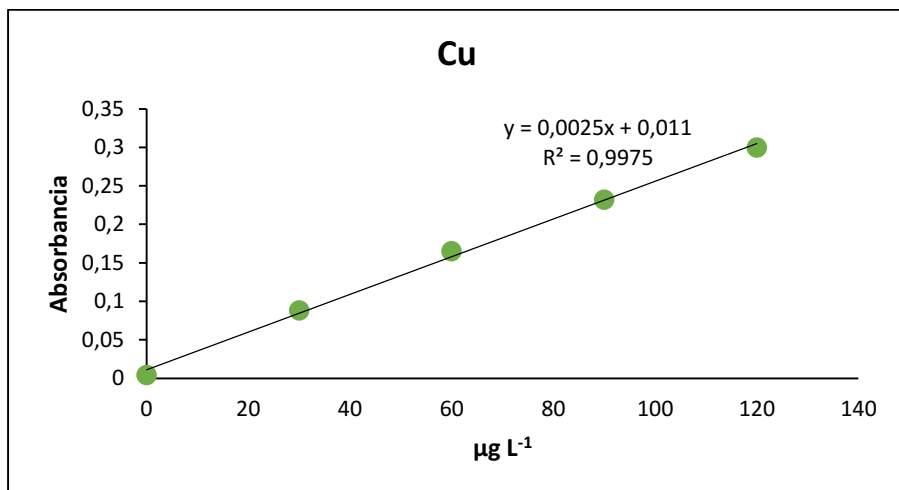
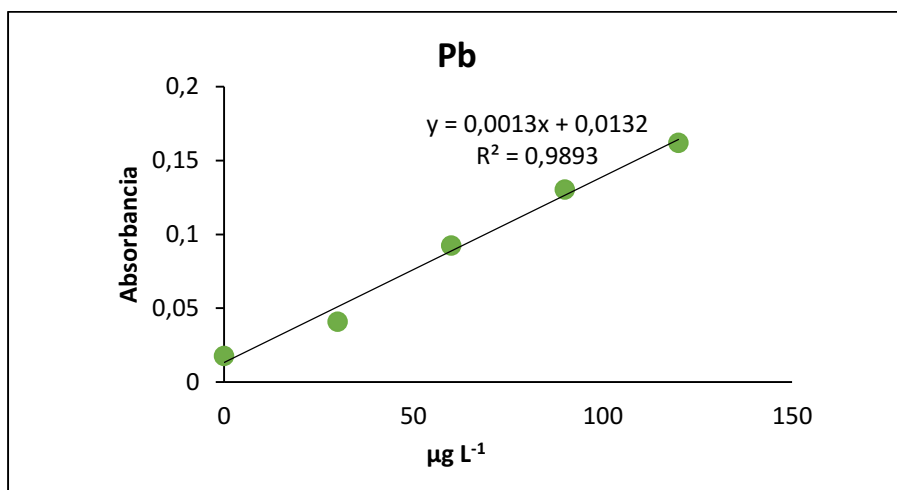


Figura 2.12 Curvas de calibración de metales



Continuación Figura 2.12 Curvas de calibración de metales



Continuación Figura 2.12 Curvas de calibración de metales

2.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para el análisis estadístico se utilizó el software XLSTAT (Addinsoft, 2019). Para presentar los datos obtenidos se utilizó estadística descriptiva. No se puede asumir una distribución normal para el conjunto de muestras de MP, razón por la cual se realizaron test no paramétricos. Se utilizó el test no paramétrico de Mann-Whitney, que contrasta dos muestras independientes, dando a conocer si existen o no diferencias significativas entre ambas. Se utilizó un nivel de significación α de 0.05 (Giuliani et al., 2017).

2.5 ROSA DE LOS VIENTOS

Una rosa de los vientos ilustra la frecuencia de la ocurrencia de los vientos en cada una de los sectores de direcciones de viento especificados y las clases de velocidad del viento para una determinada ubicación y período de tiempo.

Para la obtención de las rosas de los vientos se utilizó el software WRPLOT 8.0.2 (Lakes Environmental, 2018). Se construyeron rosas para distintos períodos de tiempo (anual, estacional, días de muestreo). Cada rosa se construyó con 16 direcciones de viento y 6 clases de velocidad de viento. Los datos meteorológicos fueron proveídos por el Servicio Meteorológico Nacional y corresponden a una estación meteorológica ubicada en el aeropuerto de la ciudad de La Plata (figura 2.13).

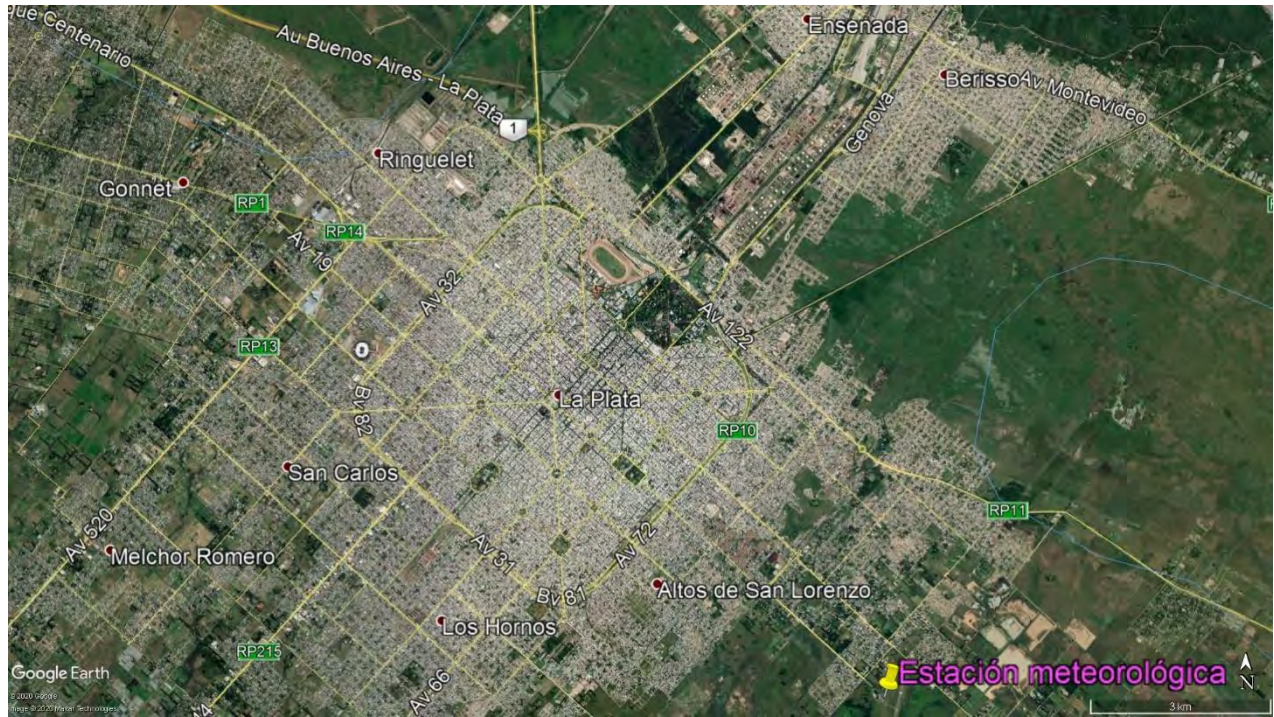


Figura 2.13 Mapa con ubicación de la estación meteorológica

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 NIVELES DE MATERIAL PARTICULADO

3.2 NIVELES DE HAPs Y NITRO-HAPs

3.3 NIVELES DE METALES

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 NIVELES DE MATERIAL PARTICULADO

En las tablas 3.1 a 3.3 se presentan los niveles de MP₁₀ y MP_{2.5} de las distintas zonas para el período estudiado. Junto con los niveles de MP, se muestran además las desviaciones estándar (σ), los valores mínimos (Mín), máximos (Máx) y el número de muestras obtenidas (N), en el periodo 2015-2019. Las concentraciones de MP en cada muestra se presentan en el anexo 1.

I	MP ₁₀						MP _{2.5}					
	Media	Mediana	σ	Mín	Máx	N	Media	Mediana	σ	Mín	Máx	N
2015	46,4	55,3	28,6	14,4	69,4	3	5,4	5,4	-	5,4	5,4	1
2017	39,2	35,1	24,5	9,2	68,8	6	23,1	14,1	14,5	13,8	47,2	5
2018	27,8	27,8	10,5	13,9	46,3	11	16,0	12,4	9,3	8,3	36,0	7
2019	16,0	18,1	7,9	4,6	23,2	4	11,6	12,5	5,6	5,6	16,7	3

Tabla 3.1 Medias y medianas de las concentraciones de MP_{2.5} y MP₁₀, desviación estándar (σ), valores mínimos y máximos (en $\mu\text{g m}^{-3}$) y número de muestras (N) para la zona industrial

U	MP ₁₀						MP _{2.5}					
	Media	Mediana	σ	Mín	Máx	N	Media	Mediana	σ	Mín	Máx	N
2015	15,2	15,2	1,9	13,8	16,6	2	14,6	14,6	6,7	9,9	19,3	2
2017	28,9	28,4	18,8	4,6	59,5	6	14,8	11,2	9,2	8,4	28,5	4
2018	29,5	32,4	9,9	13,5	41,2	9	14,5	12,8	9,7	5,7	36,1	8
2019	25,4	27,2	8,1	16,5	32,4	3	7,2	7,2	1,5	6,2	8,3	2

Tabla 3.2 Medias y medianas de las concentraciones de MP_{2.5} y MP₁₀, desviación estándar (σ), valores mínimos y máximos (en $\mu\text{g m}^{-3}$) y número de muestras (N) para la zona urbana

R	MP ₁₀						MP _{2.5}					
	Media	Mediana	σ	Mín	Máx	N	Media	Mediana	σ	Mín	Máx	N
2015	22,7	22,7	-	22,7	22,7	1	6,9	6,9	-	6,9	6,9	1
2017	27,5	18,1	25,3	8,9	65,0	4	25,3	17,5	20,5	11,0	55,4	4
2018	28,5	24,3	8,2	22,1	41,9	6	11,3	8,4	6,7	5,4	18,5	5
2019	21,4	14,7	13,0	13,2	36,3	3	10,7	10,0	5,1	6,0	16,2	3

Tabla 3.3 Medias y medianas de las concentraciones de MP_{2.5} y MP₁₀, desviación estándar (σ), valores mínimos y máximos (en $\mu\text{g m}^{-3}$) y número de muestras (N) para la zona residencial

La figuras 3.1 y 3.2 muestran la evolución de los niveles de MP_{10} en el período estudiado y la comparación de los mismos entre las zonas.

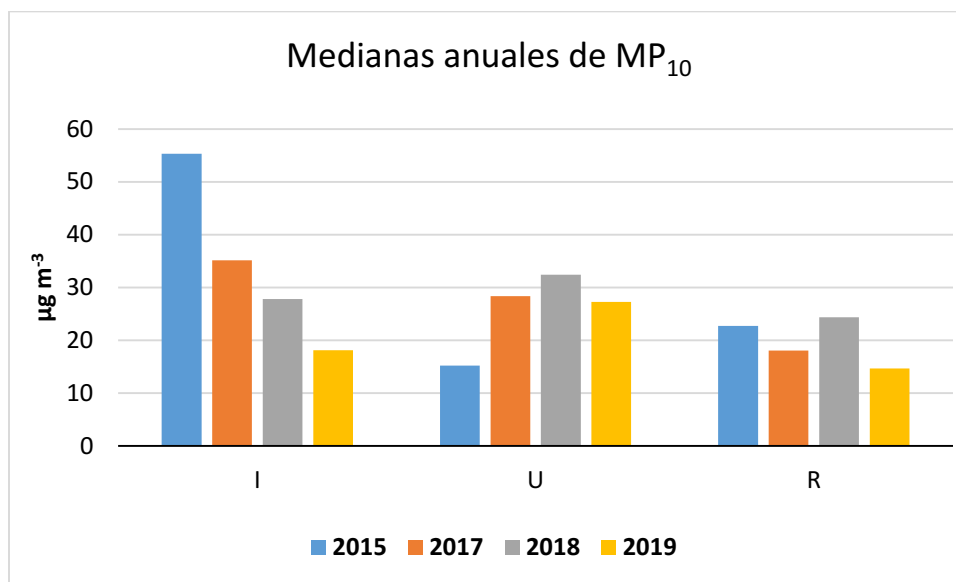


Figura 3.1 Mediana de MP_{10} anuales en las distintas zonas. I: industrial; U: urbana; R: residencial

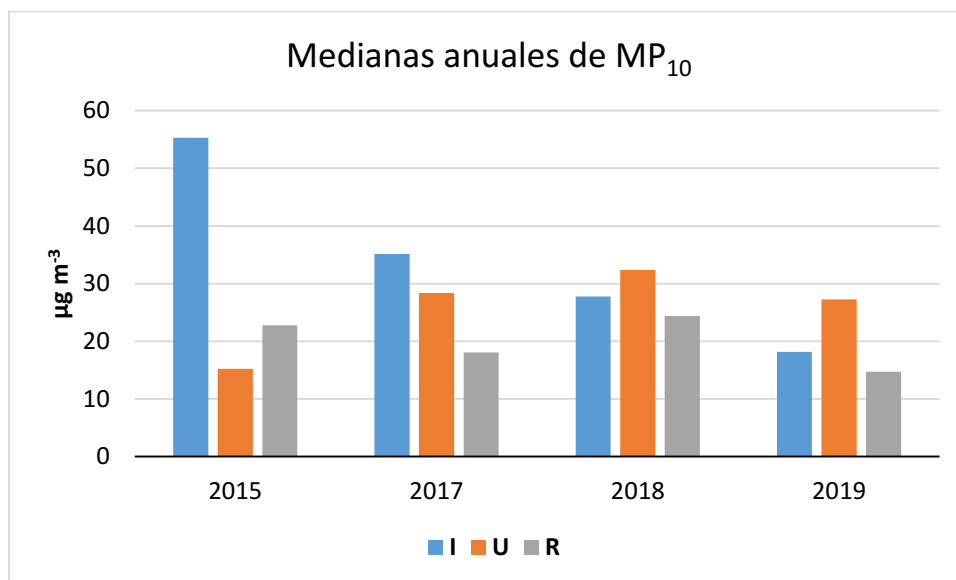


Figura 3.2 Mediana de MP_{10} anuales en las distintas zonas. I: industrial; U: urbana; R: residencial

De la figura 3.1 puede observarse una tendencia marcada en los niveles de MP_{10} de la zona industrial, evidenciando una disminución del 2015 al 2019. La mayor variación ocurre desde 2015 a 2017, donde las medianas disminuyen de $55,3 \mu\text{g m}^{-3}$ a $35,1 \mu\text{g m}^{-3}$, evidenciando una disminución del 36.5%. Esta marcada disminución se encuentra

posiblemente asociada a la implementación del nuevo domo para el confinamiento de los depósitos de coque en la destilería YPF, como parte de las mejoras asociadas a la construcción de la nueva unidad de coque, habilitada en septiembre de 2016 (Revista Petroquímica, Petróleo, Gas, 2016). En la zona urbana los niveles van en aumento desde 2015 a 2018, y luego en 2019 hay una leve disminución. Por último en la zona residencial, no se observa una tendencia marcada, destacándose el nivel del 2019 como el más bajo.

Comparando niveles entre zonas (Figura 3.2), se observa que en 2015 el nivel de MP_{10} de la industrial supera notoriamente los niveles de las zonas urbana y residencial, y esta última tiene niveles levemente superiores a la urbana. En el 2017 los niveles de MP_{10} tienden a disminuir desde la zona industrial a la urbana y por último a la residencial. Los años 2018 y 2019 presentan una misma tendencia donde los niveles de la zona urbana son los más altos, y luego los de la industrial son levemente superiores a los encontrados en la residencial.

Más allá de observar los cambios y tendencias en los gráficos y números que representan al MP, es posible distinguir si hay diferencias significativas en las concentraciones entre zonas para cada año. Para esto se realizó el test estadístico prueba U de Mann-Whitney. Las hipótesis planteadas son las siguientes:

H_0 (Hipótesis nula): La diferencia de posición entre las muestras es igual a 0.

H_a (Hipótesis alternativa): La diferencia de posición entre las muestras es diferente de 0.

Se empleó un nivel de significación α de 0,05. Esto quiere decir, que cuando el p-valor es mayor a 0,05, no se rechaza la hipótesis nula, lo cual indica que no habría diferencias entre las zonas. Por otro lado, cuando el p-valor es menor a 0,05, se rechaza la hipótesis nula y se acepta la alternativa, lo cual indicaría que existen diferencias significativas entre las zonas. En la tabla 3.4 se muestran las zonas comparadas para cada año para la fracción MP_{10} , el valor del estadístico U, y su correspondiente p-valor. En el año 2015 solo fue posible comparar entre las zonas industrial y urbana, ya que la residencial no tiene un número de muestras suficiente en ese año como para realizar el test. Los resultados de

cada test indicaron que no se encontraron diferencias significativas para ninguno de los pares de zonas comparados cada año.

2015	2017	2018	2019
Industrial- Urbana U=5 p-valor=0,4	Industrial- Urbana U=22 p-valor=0,589	Industrial- Urbana U=47 p-valor=0,872	Industrial- Urbana U=3 p-valor=0,4
	Industrial- Residencial U=17 p-valor=0,352	Industrial- Residencial U=30 p-valor=0,833	Industrial- Residencial U=6 p-valor=0,857
	Urbana- Residencial U=13 p-valor=0,914	Urbana- Residencial U=29 p-valor=0,864	Urbana- Residencial U=6 p-valor=0,7

Tabla 3.4 Pares de zonas comparadas por año para MP₁₀

Por otro lado, también es importante analizar la evolución de los niveles de MP₁₀ en cada zona. Entonces se realizó la prueba U de Mann-Whitney para comparar niveles de MP₁₀ entre pares de años para una misma zona, con un valor de α de 0,05. La tabla 3.5 muestra los pares de años comparados por zona, el valor del estadístico U, y su correspondiente p-valor. Los resultados de cada test indicaron que no se encontraron diferencias significativas para ninguno de los pares de años comparados por zona, exceptuando el par 2018-2019 de la zona industrial, lo que indica una disminución significativa de los niveles de MP₁₀ del 2018 al 2019.

INDUSTRIAL	URBANA	RESIDENCIAL
2015-2017 U=11 p-valor=0,714	2015-2017 U=3 p-valor=0,429	2017-2018 U=6 p-valor=0,257
2015-2018 U=23 p-valor=0,346	2015-2018 U=2 p-valor=0,145	2017-2019 U=7 p-valor=0,857
2015-2019 U=9 p-valor=0,4	2015-2019 U=1 p-valor=0,4	2018-2019 U=6 p-valor=0,257
2017-2018 U=41 p-valor=0,445	2017-2018 U=23 p-valor=0,689	
2017-2019 U=20 p-valor=0,114	2017-2019 U=9 p-valor=0,905	
2018-2019 U=37,5 p-valor=0,041	2018-2019 U=17,5 p-valor=0,5	

Tabla 3.5 Pares de años comparados por zona para MP₁₀

La figuras 3.3 y 3.4 muestran la evolución de los niveles de MP_{2.5} en el período estudiado y la comparación de los mismos entre las zonas.

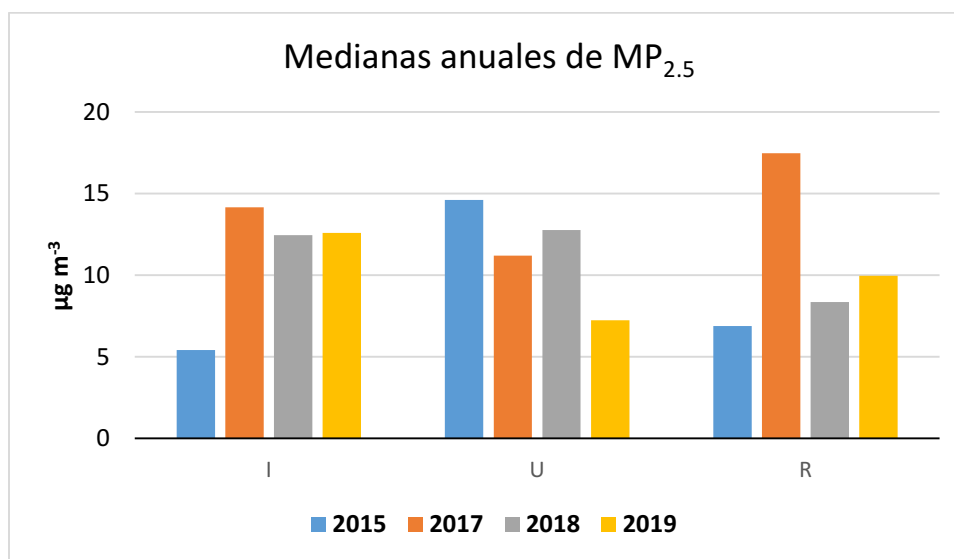


Figura 3.3 Mediana de MP_{2.5} anuales en las distintas zonas. I: industrial; U: urbana; R: residencial

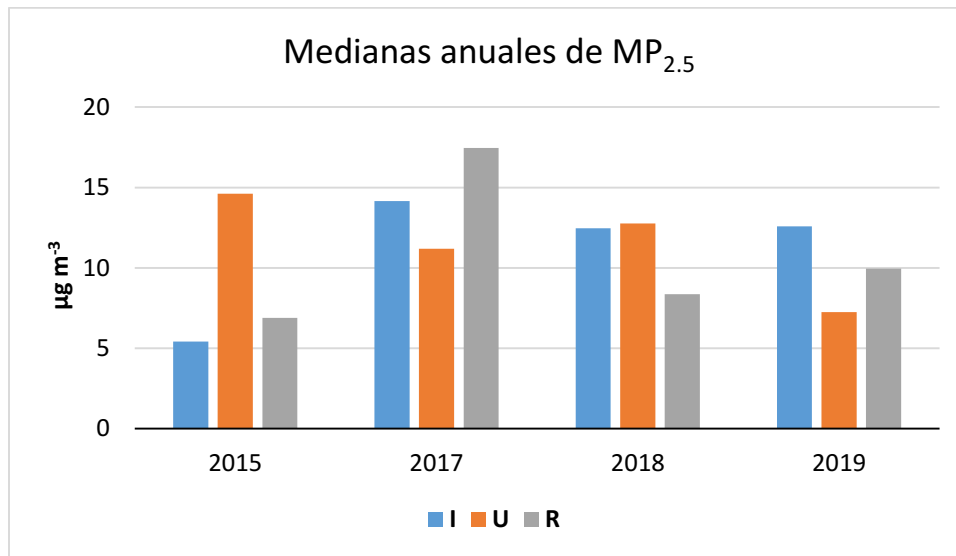


Figura 3.4 Mediana de $MP_{2.5}$ anuales en las distintas zonas. I: industrial; U: urbana; R: residencial

De la figura 3.3, se puede observar que los niveles de $MP_{2.5}$ en la zona industrial son similares entre sí en el período 2017-2019. En la zona urbana se aprecia una gran disminución en los niveles de $MP_{2.5}$ desde 2015 a 2019, donde la mediana de las concentraciones del 2015 ($14,6 \mu g m^{-3}$) son el doble que las del 2019 ($7,2 \mu g m^{-3}$). Por último en la zona residencial se aprecia un importante incremento del 2015 ($6,9 \mu g m^{-3}$), al 2017 ($17,5 \mu g m^{-3}$), seguido de una notoria disminución de los niveles de $MP_{2.5}$ hacia el 2019 ($10,0 \mu g m^{-3}$).

Al comparar entre zonas (Figura 3.4), en el 2017 los niveles en la zona residencial fueron mayores respecto a las otras dos zonas. En 2018, los niveles de las zonas industrial y urbana son muy similares entre sí y son mayores a los de la zona residencial. Por último en 2019, los niveles de $MP_{2.5}$ en la zona industrial son los más altos, siguiendo en orden descendente la zona residencial y luego la urbana.

Así como se realizaron las pruebas U de Mann-Whitney para las muestras de MP_{10} , se realizaron para las muestras de $MP_{2.5}$. Se empleó un nivel de significación α de 0,05. En la tabla 3.6 se muestran las zonas comparadas para cada año y en la tabla 3.7 se muestran los pares de años comparados por zona, ambas para $MP_{2.5}$. Se muestra cada par

comparado con su correspondiente valor de U y el p-valor. El año 2015 no es incluido, ya que el número de muestras no fue suficiente para realizar el test.

Los resultados de las pruebas muestran que no existen diferencias significativas entre ningún par de zonas para todos los años estudiados, así como tampoco existen diferencias significativas para ningún par de años en cada zona.

2017	2018	2019
Industrial- Urbana U=16 p-valor=0,190	Industrial- Urbana U=31 p-valor=0,779	Industrial- Urbana U=4 p-valor=0,8
Industrial- Residencial U=11 p-valor=0,905	Industrial- Residencial U=22 p-valor=0,530	Industrial- Residencial U=5 p-valor=1
Urbana- Residencial U=4 p-valor=0,393	Urbana- Residencial U=26 p-valor=0,435	Urbana- Residencial U=2 p-valor=0,8

Tabla 3.6 Pares de zonas comparadas por año para MP_{2.5}

INDUSTRIAL	URBANA	RESIDENCIAL
2017-2018 U=25 p-valor=0,268	2017-2018 U=15 p-valor=0,933	2017-2018 U=16 p-valor=0,190
2017-2019 U=12 p-valor=0,25	2017-2019 U=8 p-valor=0,133	2017-2019 U=10 p-valor=0,229
2018-2019 U=12 p-valor=0,833	2018-2019 U=13 p-valor=0,267	2018-2019 U=7 p-valor=1

Tabla 3.7 Pares de años comparados por zona para MP_{2.5}

Uno de los objetivos de esta tesis fue realizar monitoreo estacional de las fracciones de MP, es por eso que a continuación se muestran los resultados de MP para las cuatro estaciones del año. Se muestran los promedios de MP para los años 2017 Y 2018 (Figuras 3.5 y 3.6), los cuales fueron los más completos en cuanto a monitoreo por estación. Cabe aclarar la falta de monitoreo de MP₁₀ para el invierno de 2017 y de MP_{2.5} para el verano

de 2018. Observando las figuras puede decirse que los mayores niveles de MP en ambas fracciones se encuentran en otoño.

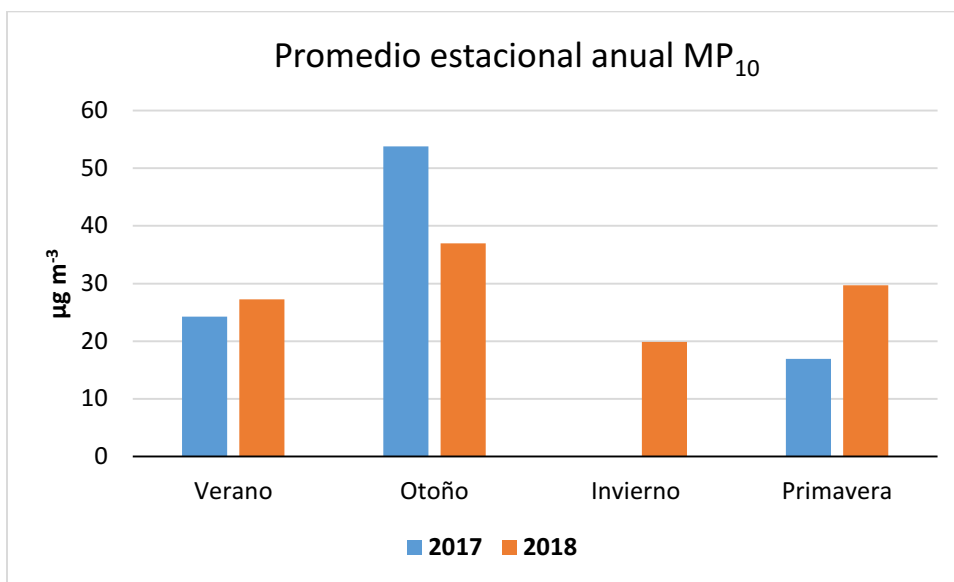


Figura 3.5 Promedios estacionales de MP_{10} para los años 2017 y 2018

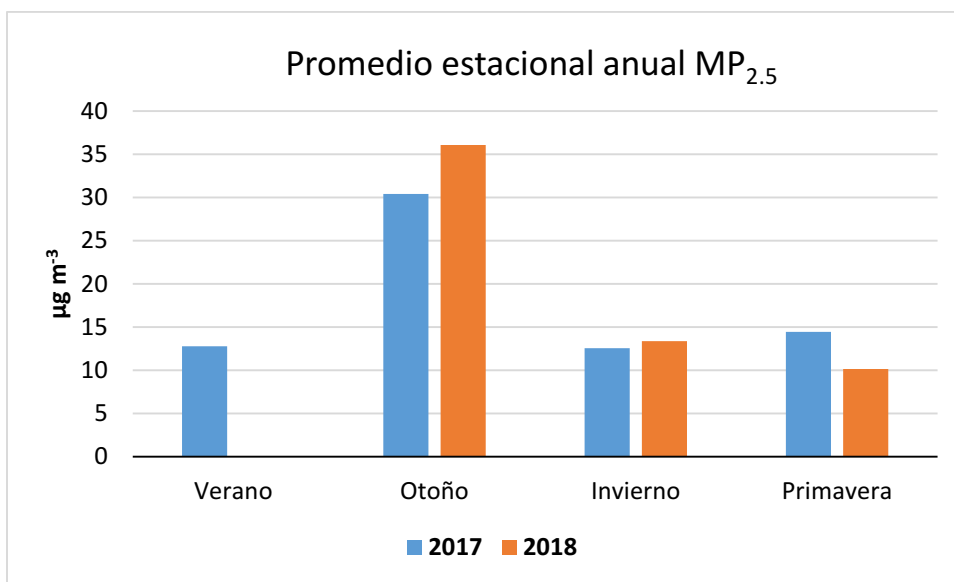


Figura 3.6 Promedios estacionales de $MP_{2.5}$ para los años 2017 y 2018

Se realizó la prueba U de Mann-Whitney ($\alpha= 0.05$) para evaluar si existen diferencias significativas en las concentraciones de las muestras de ambas fracciones de MP entre estaciones. La tabla 3.8 muestra los pares de estaciones comparados para cada fracción

de MP y para cada año, con sus correspondientes valores de U y sus p-valor. Se encontraron diferencias significativas en los siguientes casos:

- ❖ Otoño- Primavera del 2017 para la fracción MP₁₀
- ❖ Otoño- Primavera del 2018 para la fracción MP_{2,5}
- ❖ Otoño- Invierno del 2018 para la fracción MP_{2,5}
- ❖ Otoño- Invierno del 2018 para la fracción MP₁₀
- ❖ Invierno- Primavera del 2018 para la fracción MP₁₀

2017		2018	
MP ₁₀	MP _{2,5}	MP ₁₀	MP _{2,5}
Verano- Otoño U=2 p-valor=0,286	Verano- Otoño U=3 p-valor=0,429	Verano- Otoño U=4 p-valor=0,343	Otoño- Invierno U=18 p-valor=0,036
Verano- Primavera U=11 p-valor=0,533	Verano- Invierno U=2 p-valor=0,667	Verano- Invierno U=13 p-valor=0,556	Otoño- Primavera U=18 p-valor=0,036
Otoño- Primavera U=45 p-valor=0,005	Verano- Primavera U=3 p-valor=0,8	Verano- Primavera U=20 p-valor=0,554	Invierno- Primavera U=60 p-valor=0,094
	Otoño- Invierno U=10 p-valor=0,286	Otoño- Invierno U=20 p-valor=0,016	
	Otoño- Primavera U=14 p-valor=0,262	Otoño- Primavera U=37 p-valor=0,232	
	Invierno- Primavera U=3 p-valor=0,8	Invierno- Primavera U=11 p-valor=0,032	

Tabla 3.8 Pares de estaciones comparadas por año para MP₁₀ y MP_{2,5}

En base a estos resultados queda evidenciado que durante la estación otoño ha habido mayores emisiones de MP, ya que sus niveles son los más altos y porque se encontraron diferencias significativas con algunas estaciones. Particularmente en los años 2017 y 2018 ocurrieron episodios de contaminación atmosférica por emisiones irregulares

provenientes del polo petroquímico denunciados por los vecinos en meses de junio y julio. Esta podría ser una de las razones de los mayores niveles de MP encontrados en otoño del 2017 y 2018 (El Día, 2017a, 2018).

3.1.1 RELACIÓN $MP_{2.5}/MP_{10}$

Con el fin de relacionar ambas fracciones de MP, se calculan las relaciones $MP_{2.5}/MP_{10}$, a partir de las medianas totales de cada fracción zona (Tabla 3.9).

	Industrial	Urbano	Residencial
Relación $MP_{2.5}/MP_{10}$	0,59	0,42	0,48

Tabla 3.9 Relación $MP_{2.5}/MP_{10}$

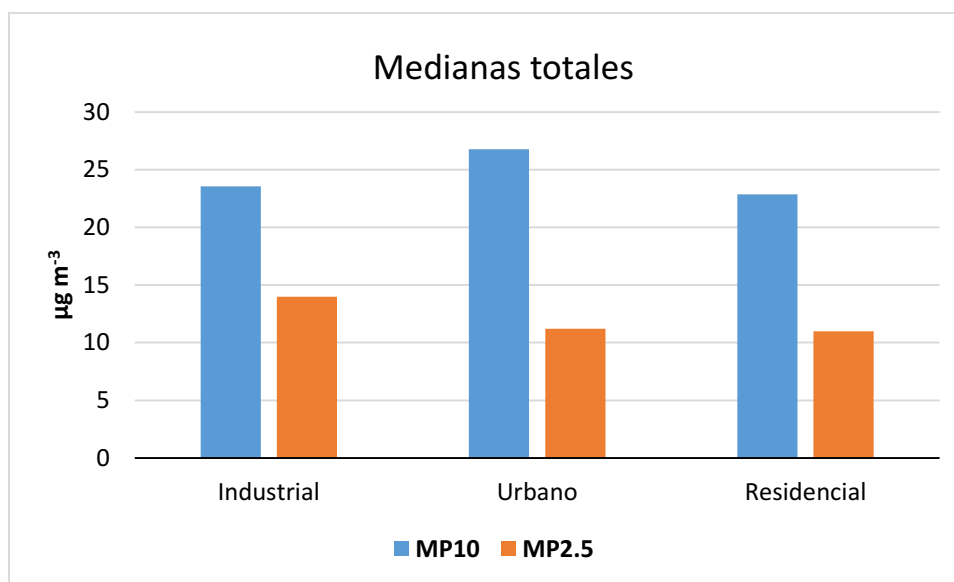


Figura 3.7 Medianas totales de cada fracción de MP por zona

Al observar las relaciones entre las concentraciones de ambas fracciones (Figura 3.7) se aprecia que en la zona residencial, el $MP_{2.5}$ representaría cerca de la mitad del total de las partículas con una diámetro por debajo de $10 \mu\text{m}$, en la zona urbana la fracción más fina representaría un 42% de las partículas por debajo de este diámetro y en la zona industrial, la fracción más fina representaría casi un 60% de las partículas por debajo de este diámetro.

Según la literatura la relación puede variar en el tiempo y espacio, dependiendo del uso de la tierra y de los patrones de emisión (Chu, Huang, & Lin, 2015). De las relaciones calculadas se podría inferir, en principio, que en las tres zonas hay un gran aporte de material particulado más fino, es decir de diámetro menor a 2,5 micrones que es mayormente de origen secundario y asociado a procesos de combustión y emisiones vehiculares (Rojas & Galvis, 2005).

3.1.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE MP

El análisis de los resultados obtenidos respecto a los niveles MP es muy complejo, ya que hay múltiples factores que intervienen en el mismo, como lo son:

- ❖ La variabilidad que existe en las concentraciones de MP encontradas en una misma zona.
- ❖ El número de muestras N, en algunos casos no es representativo, como es el caso del año 2015 que forma parte del período estudiado, y es el año que menos muestras tiene.
- ❖ La multiplicidad de posibles fuentes potenciales de MP, tanto antropogénicas como naturales.
- ❖ Las condiciones meteorológicas, que si bien presentan ciertos perfiles definidos pueden ser muy variables.
- ❖ Eventos extraordinarios de emisión de contaminantes (por ejemplo debido alguna falla en los procesos de las industrias del polo petroquímico).

Las figuras 3.8 y 3.9 muestran un gráfico de dispersión de la zona industrial, donde cada punto es una concentración de MP de una muestra. Estas figuras dan una idea de la variabilidad que se observa en las concentraciones de MP.

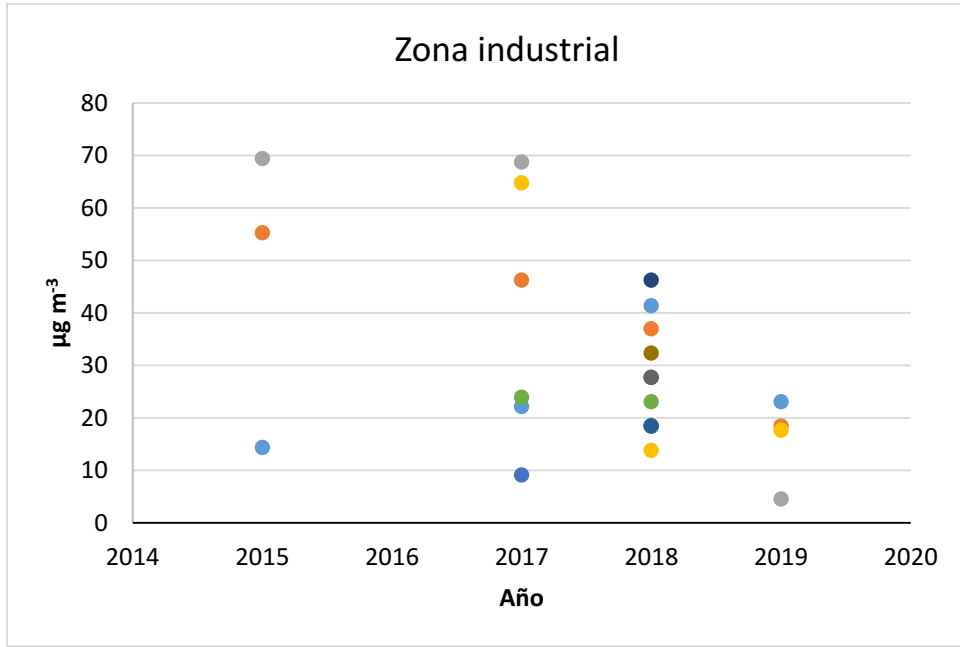


Figura 3.8 Concentraciones de MP₁₀ de la zona industrial del período estudiado

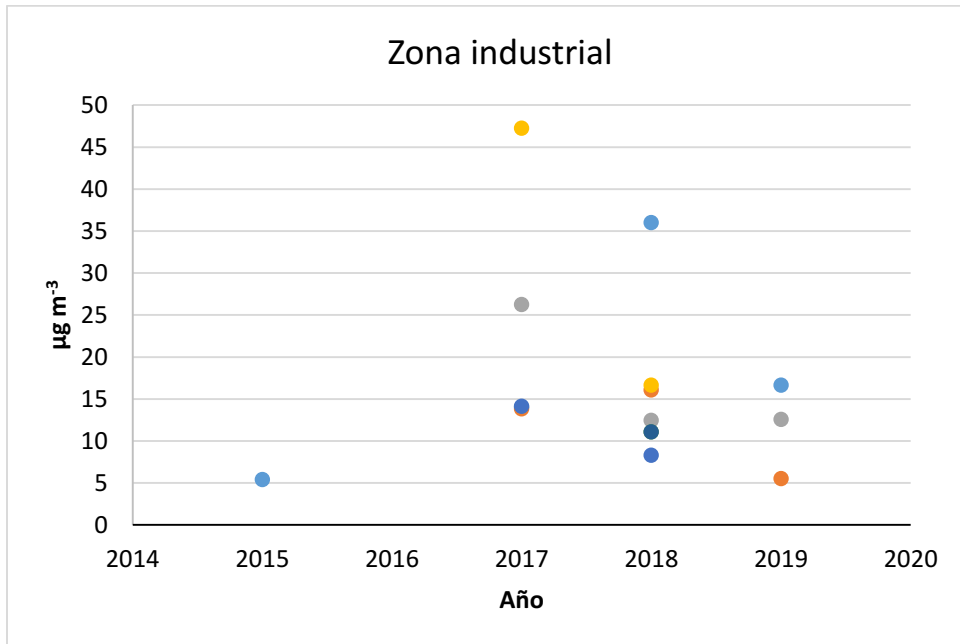


Figura 3.9 Concentraciones de MP_{2.5} de la zona industrial del período estudiado

Con respecto a las condiciones meteorológicas, una de las variables más importantes a tener en cuenta a la hora de evaluar las concentraciones de MP en el área de estudio, es el viento y sus velocidades y direcciones. Los contaminantes pueden ser emitidos en una zona, pero a causa del viento, estos pueden ser transportados hasta varios kilómetros de

distancia de su sitio de emisión, sobre todo la fracción más pequeña, $MP_{2.5}$ (Hsu et al., 2019).

El autor Ratto y colaboradores (G. E. Ratto, 2016; G. Ratto et al., 2012) han estudiado el comportamiento de la variable viento para distintos períodos en el Gran La Plata, tomando los datos que provee el Servicio Meteorológico Nacional (SMN). De estos estudios surge que los vientos dominantes durante 5 décadas (1961-2010) provienen del este (E); noreste (NE) y norte (N), en ese orden, de mayor a menor presencia y que las velocidades promedio para las cinco décadas son: verano $19,8 \text{ km h}^{-1}$, otoño $17,7 \text{ km h}^{-1}$, invierno $18,5 \text{ km h}^{-1}$ y primavera $20,5 \text{ km h}^{-1}$. A partir del análisis de estas direcciones del viento el autor pudo destacar que existen dos grupos de direcciones de viento muy importantes: la primera (NNO-N-NNE-NE) que transporta los contaminantes desde el área industrial al casco urbano, es dominante al mediodía y en la tarde temprana, y la segunda (ENE-E-ESE) que transporta a los contaminantes hacia zonas residenciales y es dominante en horas del anochecer. Entre ambos suman una ocurrencia diaria promedio superior al 50%. Esto indica que la mayor parte del tiempo los vientos transportan a los contaminantes hacia donde más población se halla expuesta (Ratto et al., 2012; Ratto et al, 2018).

A partir de los provistos del SMN, se realizaron las rosas de los vientos (anuales, estacionales, para cada muestreo) para el período 2017-2019. Si bien las variables medidas (intensidad y dirección del viento) para realizar las rosas de los vientos, son medidas en la estación meteorológica (figura 2.13), y no en cada sitio de muestreo, estas rosas dan una idea general de como impactan los vientos en cada zona de estudio. Todas las rosas de los vientos se generaron con el programa WR PLOT. Las rosas anuales, y estacionales y de cada muestreo se presentan en el anexo 2. Las rosas de cada muestreo presentadas en el anexo 2, fueron exportadas al software QGIS (Sistema de Información Geográfica), de manera que cada rosa se muestra en el mapa, en el sitio donde se encuentra la estación meteorológica.

En las tablas 3.10 y 3.11 se muestra el resumen de los variables más relevantes de las rosas de los vientos anuales y estacionales realizadas para el período estudiado. Las variables estacionales de la tabla 3.11 son promedios de cada estación en el período 2017-2019. A modo de ejemplo, la figura 3.10 corresponde a la rosa de los vientos del año 2017 y la figura 3.11 corresponde a la rosa de los vientos de la estación primavera.

	Vientos promedio (m s⁻¹)	Dirección predominante	Períodos de calma (%)
2017	3,32	NE, E, S	6,61
2018	3,12	NE, E, S	7,86
2019	2,82	N, S, E	11

*Velocidades menores a 0,5 m s⁻¹

Tabla 3.10 Variables promedio de rosas de los vientos anuales

	Vientos promedio (m s⁻¹)	Dirección predominante	Períodos de calma (%)
Verano	3,07	S, NE, E	8,73
Otoño	2,81	NE, E, N, S	10,5
Invierno	3,17	N, NE, E, SE, S	7,43
Primavera	3,47	NE, E, SE, S	6

*Velocidades menores a 0,5 m s⁻¹

Tabla 3.11 Variables promedio de rosas de los vientos estacionales

Si bien no se observa una clara uniformidad, existen direcciones de vientos predominantes anuales, las cuales son noreste, este y sur, y la velocidad del viento promedio está en el rango de 2.1 – 3.6 m s⁻¹. En cuanto a las estaciones, todas tienen en común vientos predominantes noreste, este y sur.

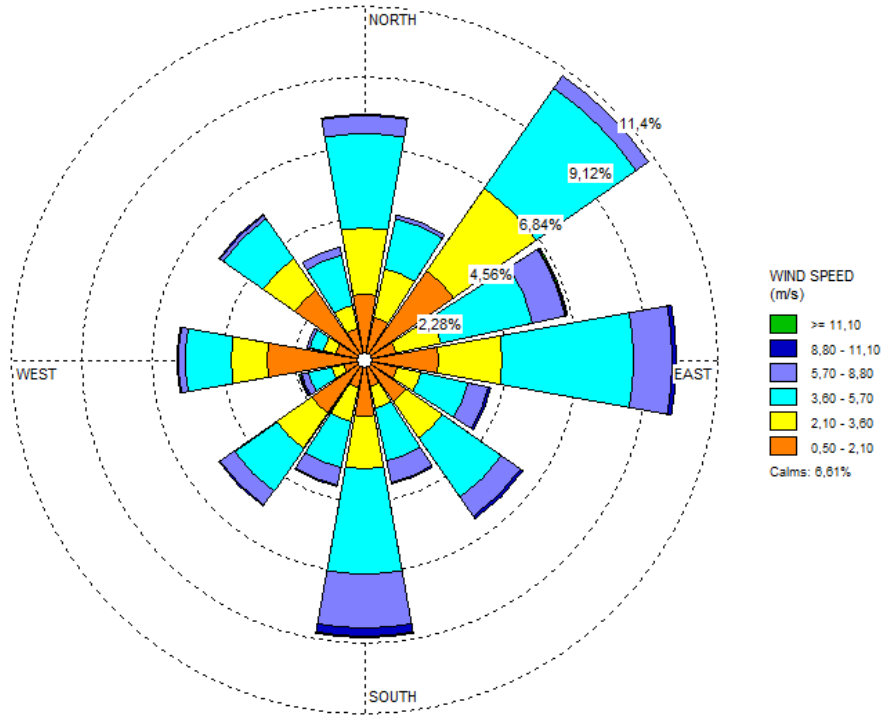


Figura 3.10 Rosa de los vientos para el año 2017

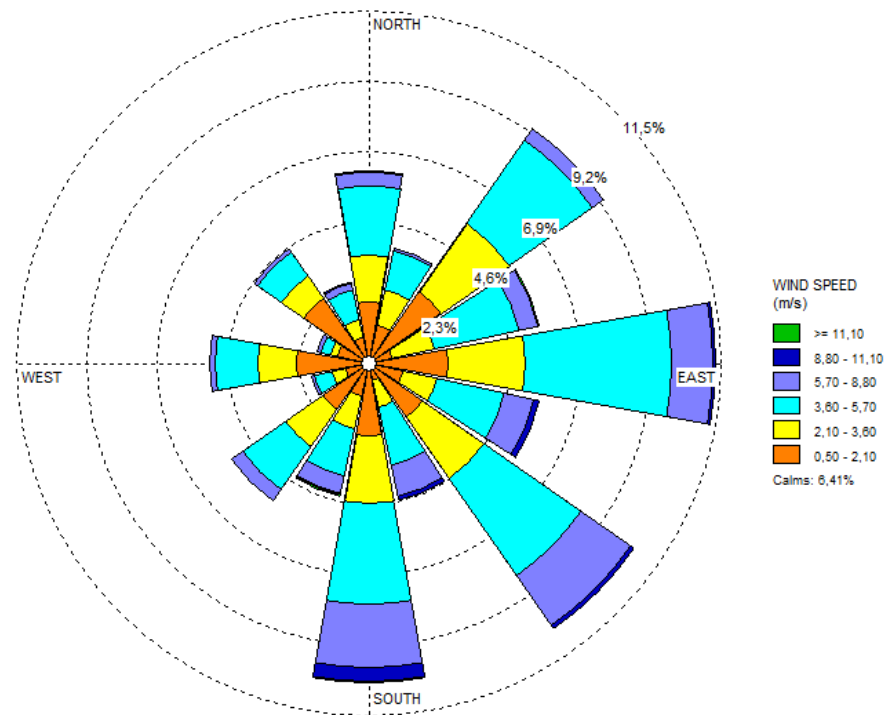


Figura 3.11 Rosa de los vientos para la estación primavera

Para analizar el comportamiento de los niveles de MP respecto a los vientos, se realizaron las rosas para cada muestreo en particular. En la tabla 3.12 se muestra el resumen de los datos más relevantes de cada muestreo y su correspondiente rosas de los vientos.

Muestreo	MP	Sitio de muestreo	Inicio	Final	Vientos promedio (m s-1)	Dirección Predominante	*Períodos de calma (%)
1	2,5	I y U	10/03/2017	15/03/2017	2,88	O, NO	10,42
2	10	I y U	20/03/2017	23/03/2017	3,23	E	6,25
3	10	I y R1	04/04/2017	07/04/2017	2,78	E, NE	20,83
4	2,5	I y R1	20/04/2017	25/04/2017	2,39	SO, O	12,5
5	10	I y U	15/05/2017	18/05/2017	2,83	E, NEE	12,5
6	2,5	I y U	22/05/2017	29/05/2017	2,98	S, SSE	5,21
7	2,5	I y R1	01/06/2017	06/06/2017	1,8	O, NOO	10,42
8	10	I y R1	12/06/2017	15/06/2017	2,22	N, NE	12,5
9	2,5	I	28/06/2017	3/07/02017	2,39	NE	9,72
10	2,5	U	29/06/2017	04/07/2017	2,87	NE	7,64
11	10	I y U	20/10/2017	23/10/2017	3,32	NE, S	13,54
12	10	U y R1	10/11/2017	13/11/2017	2,87	SO, O	6,25
13	10 y 2,5	U y R1	17/11/2017	21/11/2017	3,3	SO	7,5
14	10	I	17/11/2017	18/11/2017	3,21	SO	8,33
15	2,5	U y R1	27/11/2017	02/12/2017	4,44	E, NE	0,69
16	10	U y R1	05/12/2017	08/12/2017	3,01	NE, E	1,04
17	10	U y R1	12/02/2018	15/02/2018	2,65	E, NE	11,46
18	10	U y R1	21/02/2018	25/02/2018	2,4	S, SE	13,54
19	2,5	I y U	13/04/2018	18/04/32018	2,85	NE	5,56
20	10	I y U	21/05/2018	24/05/2018	1,64	O, NO	17,71
21	10	I y U	05/06/2018	8/06/32018	2,56	NO	7,29
22	2,5	U	22/06/2018	28/06/2018	2,27	NNO	14,29
23	2,5	I	22/06/2018	27/06/2018	2,39	NO	9,03
24	10	I y U	02/07/2018	05/07/2018	3,11	SSE	3,13
25	2,5	U	23/07/2018	25/07/2018	3,14	SSE	11,11
26	2,5	U y R1	30/07/2018	04/08/2018	1,87	SO	21,53
27	10	R1	24/08/2018	27/08/2018	4,12	N, NNO, SOO	0
28	10	U	21/08/2018	24/8/2018+27/8	3,42	NEE	13,33
29	10	I	27/08/2018	28/08/2018	3,26	N	0
30	2,5	I	03/09/2018	05/09/2018	2,49	N, NNE	18,06
31	2,5	U y R1	04/09/2018	09/09/2018	3,77	N, SE, E	4,86

*Velocidades menores a 0,5 m s⁻¹

Tabla 3.12 Datos de cada muestreo y su correspondiente rosa de los vientos

Muestreo	MP	Sitio de muestreo	Inicio	Final	Vientos promedio (m s-1)	Dirección Predominante	*Períodos de calma (%)
32	2,5	I	05/09/2018	06/09/2018	3,15	N, NNE	4,17
33	10	U	19/09/2018	22/09/2018	2,91	N, NNO, O	7,29
34	10	I	19/09/2018	20/09/2018	2,45	O, NO	10,42
35	2,5	R2	24/09/2018	27/09/2018	3,37	SSE	5
			01/10/2018	03/10/2018			
36	2,5	I	03/10/2018	04/10/2018	2,18	O, SOO	10
37	2,5	U y R2	03/10/2018	08/10/2018	2,65	NE	7,69
38	2,5	I	05/10/2018	06/10/2018	2,65	NEE	9,38
39	10	U	09/10/2018	11/10/2018	3,48	SOO, SO	4,17
40	10	I	09/10/2018	10/10/2018	3,9	SO	3,13
41	10	R2	10/10/2018	11/10/2018	2,88	NNO	5
			13/10/2018	15/10/2018			
42	10	I	11/10/2018	11/10/2018	2,65	E, SEE	6,25
43	2,5	U	23/11/2018	27/11/2018	4,05	S	7,5
44	2,5	R2	24/11/2018	27/11/2018	3,35	S, E	9,38
45	2,5	I	27/11/2018	28/11/2018	4,71	E, SSE	3,13
46	10	U y R2	03/12/2018	06/12/2018	4,12	S, SE	1,56
47	10	I	03/12/2018	04/12/2018	3,86	SO	3,13
48	10	I	05/12/2018	06/12/2018	4,38	S, SSE	0
49	10	I	06/12/2018	07/12/2018	3,8	SSE	0
50	10	U y R2	06/12/2018	09/12/2018	3,44	N, NE, SSE	3,13
51	10	I	07/12/2018	08/12/2018	2,68	NE	6,25
52	2,5	U	14/12/2018	16/12/2018	2,95	N, O	2,08
53	10	U y R1	27/03/2019	29/3/209	2,77	E, NEE	6,94
54	10	I	28/03/2019	29/03/2019	2,96	E, NEE	6,25
55	2,5	R1	30/03/2019	05/04/2019	2,36	E, NEE	14,88
56	2,5	I	01/04/2019	02/04/2019	1,83	E, NNO	20,83
57	2,5	U y R1	22/04/2019	25/04/2019	2,44	SE	12,5
			28/04/2019	29/04/2019			
58	2,5	I	23/04/2019	24/04/2019	1,89	SE	20,83
59	10	U y R1	29/04/2019	02/05/2019	2,12	N, NO	18,75
60	10	I	29/04/2019	30/04/2019	1,73	NNO, O	20,83
61	10	I	02/05/2019	03/05/2019	2,59	NNO	2,08
62	2,5	U y R1	10/05/2019	15/05/2019	2,5	O	11,11
63	2,5	I	14/05/2019	16/05/2019	1,97	NEE	18,06
64	10	U y R1	05/06/2019	09/06/2019	2,53	N, NNO	6,67
65	10	I	06/06/2019	07/06/2019	2,38	N, SOO	14,58

*Velocidades menores a 0,5 m s⁻¹

Tabla 3.12 Datos de cada muestreo y su correspondiente rosa de los vientos

A continuación las figuras 3.12-3.14 muestran la evolución de los niveles de $MP_{2,5}$ durante el período de muestreo. La línea punteada negra en cada figura, indica el valor de la mediana del período. Es interesante analizar los máximos correspondientes a cada zona junto a los vientos predominantes en dichos muestreos para poder encontrar correlación con algún tipo de fuente de emisión en particular.

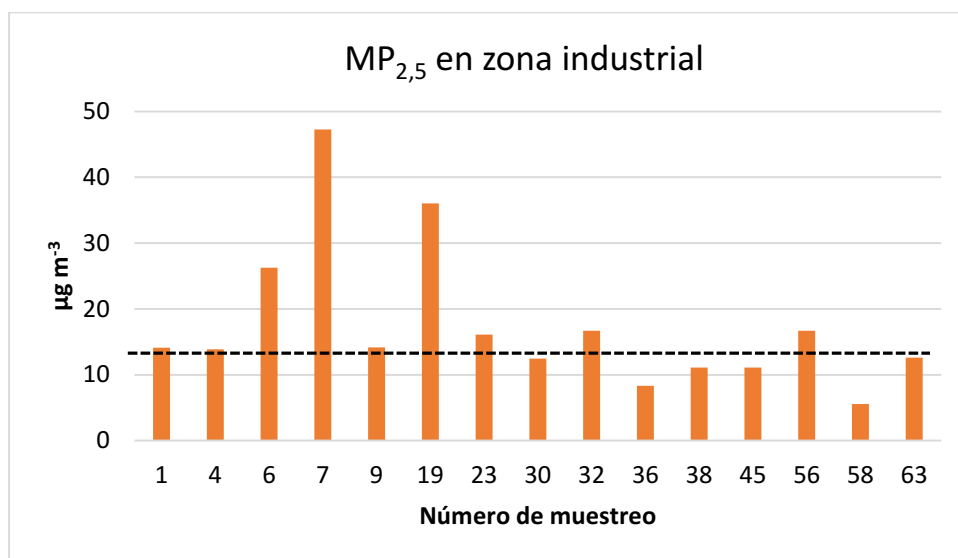


Figura 3.12 Evolución de $MP_{2,5}$ en la zona industrial. La línea punteada, indica el valor de la mediana del período.

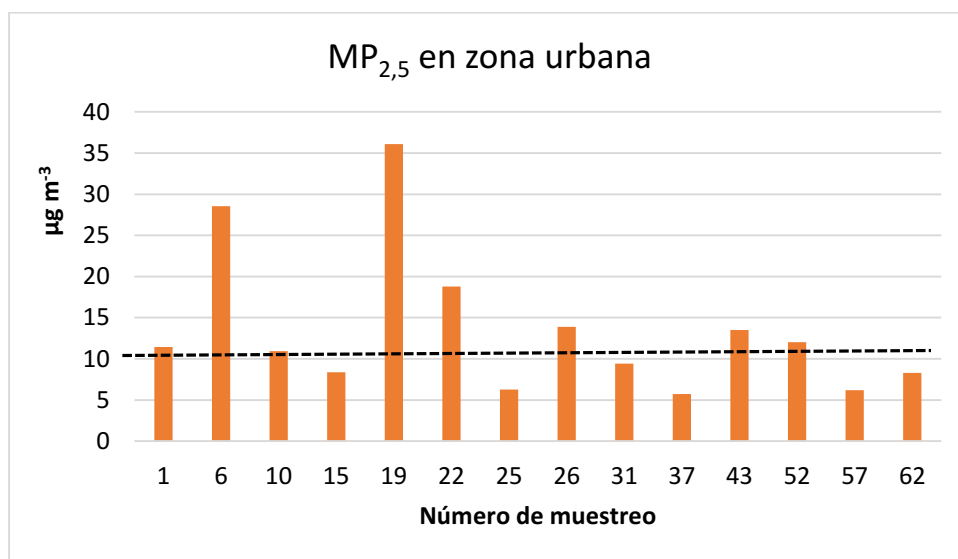


Figura 3.13 Evolución de $MP_{2,5}$ en la zona urbana. La línea punteada, indica el valor de la mediana del período.

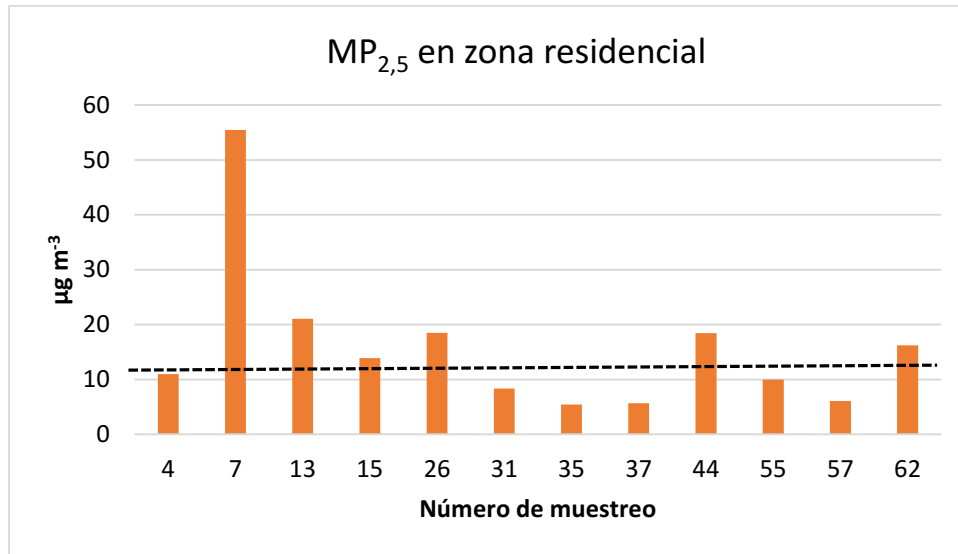


Figura 3.14 Evolución de MP_{2,5} en la zona residencial. La línea punteada, indica el valor de la mediana del período.

Al analizar la evolución temporal de los niveles de MP_{2,5} en las 3 zonas, se evidencian máximos de concentración que resaltan del valor de la mediana. En la zona urbana se destacan los máximos de los muestreos 6 (22-29/05/2017) y 19 (13-18/04/2018), que coinciden con vientos S-SSE y NE, respectivamente. El segundo máximo (el mayor) se puede explicar por un aporte de MP de la zona industrial, sin descartar el aporte del tráfico vehicular local de las avenidas 122 y 1. La figura 3.15 muestra la rosa de los vientos insertada en el sitio urbano, permitiendo visualizar como afectan los vientos sobre dicha zona. Es importante resaltar, que aunque la rosa de la figura 3.15 está ubicada en la zona urbana, la misma fue generada con datos tomados en otro sitio, la estación meteorológica previamente descrita. El máximo correspondiente al muestreo 6 es posible explicarlo principalmente por el aporte de emisiones vehiculares desde las avenidas 31, 25, 19, 13 y 7; 72 y 66, todas de elevado tránsito vehicular.



Figura 3.15 Rosa de los vientos del muestreo 19, insertada en el sitio urbano. La leyenda indica la intensidad del viento en m s⁻¹.

En la zona correspondiente al sitio residencial 1 se evidencia un máximo en el muestreo 7 (01-06/06/2017) con vientos predominantes O-ONO, con velocidad promedio baja (1.8 m s⁻¹). Este valor se puede explicar dado el aporte del alto tráfico vehicular del Camino General Belgrano y 489 (ubicado a 25 metros del sitio de muestreo), el cual se muestra en la figura 3.16 junto con la rosa de los vientos correspondiente.



Figura 3.16 Rosa de los vientos del muestreo 7, insertada en el sitio residencial 1. La leyenda indica la intensidad del viento en $m s^{-1}$.

El otro máximo a analizar es el del muestreo 44 (24-27/11/2018), en la zona correspondiente al sitio residencial 2, cuyos vientos son de velocidad promedio $3.8 m s^{-1}$ y direcciones predominantes E y S. Se esperaría un máximo aún mayor por el aporte desde la dirección E, proveniente de la zona industrial y parte de la zona urbana sumado al tránsito vehicular local, sin embargo el otro viento predominante S, de mayor intensidad, es posible que limpie la zona.

En la zona industrial, se evidencian máximos en los muestreos 7 (1-6/06/2017) y 19 (13-14/04/2018). El primer máximo coincide con vientos O-ONO (figura 3.17), pero con velocidad promedio baja, sugiriendo un aporte sustancial de las emisiones propias de las industrias que permanecen en el lugar sin ser desplazada, sin descartar las emisiones vehiculares provenientes de la zona U. El segundo máximo, que es menor al anterior, con viento NE se puede explicar por un aporte de MP de las industrias, que por ser una velocidad promedio mayor que en el muestreo 7, el tiempo de residencia del MP es menor. No se descarta el aporte del tráfico vehicular local.

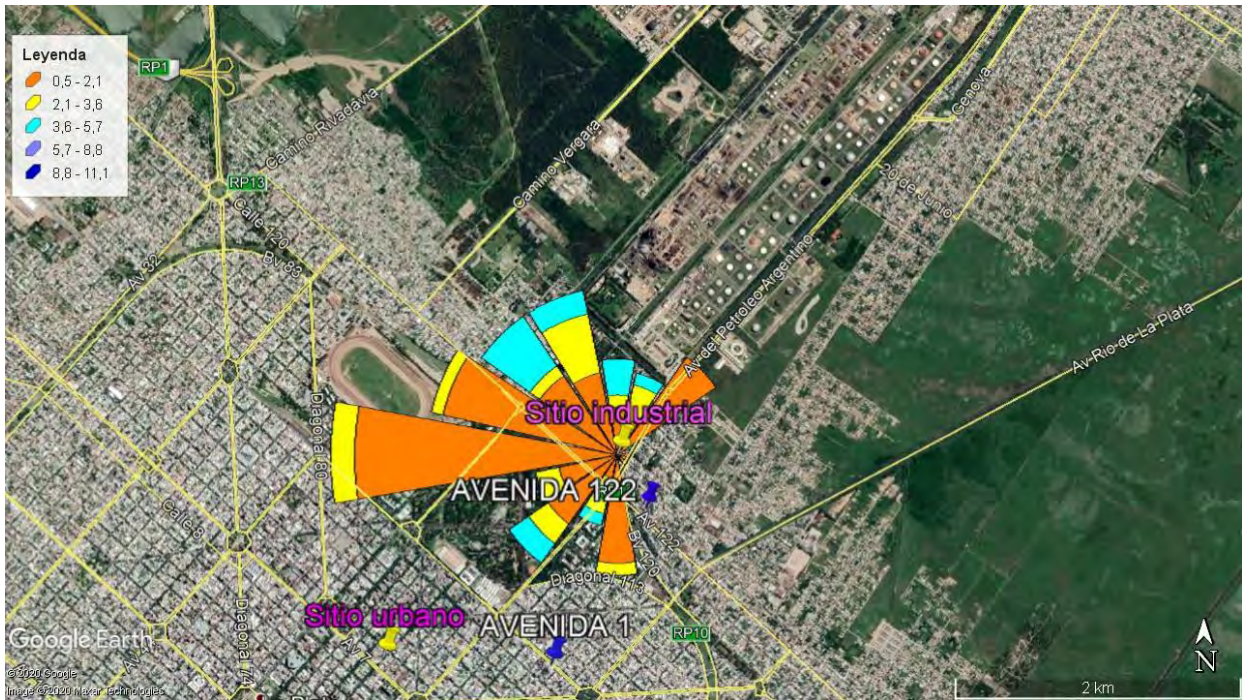


Figura 3.17 Rosa de los vientos del muestreo 7, insertada en el sitio industrial. La leyenda indica la intensidad del viento en $m s^{-1}$.

En las figuras 3.18-3.20 se muestra la evolución de los niveles de MP_{10} en el tiempo en las 3 zonas y se analizan los máximos y los vientos correspondientes para intentar encontrar correlaciones con las fuentes de MP. La línea punteada indica el valor de la mediana del período.

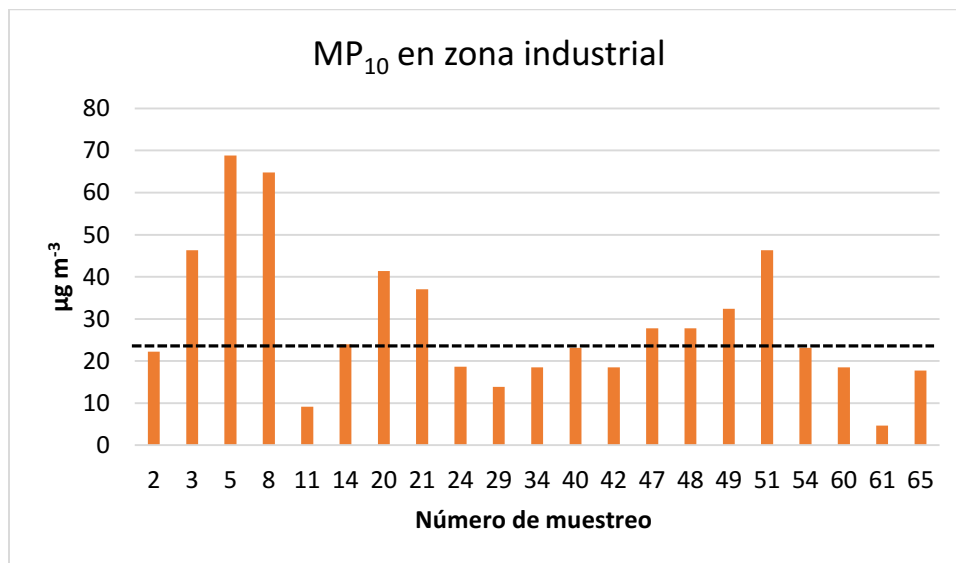


Figura 3.18 Evolución de MP_{10} en la zona industrial. La línea punteada, indica el valor de la mediana del período.

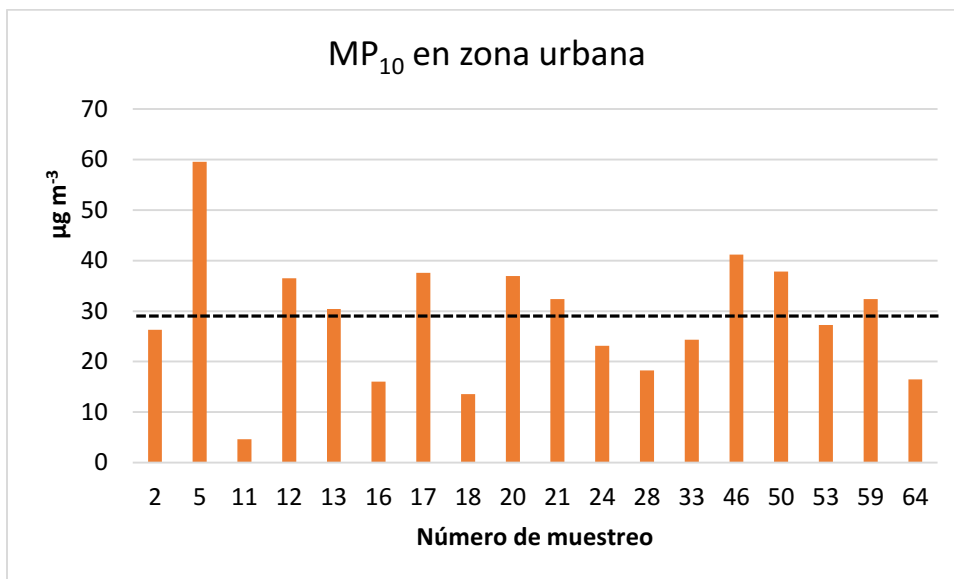


Figura 3.19 Evolución de MP₁₀ en la zona urbana. La línea punteada, indica el valor de la mediana del período.

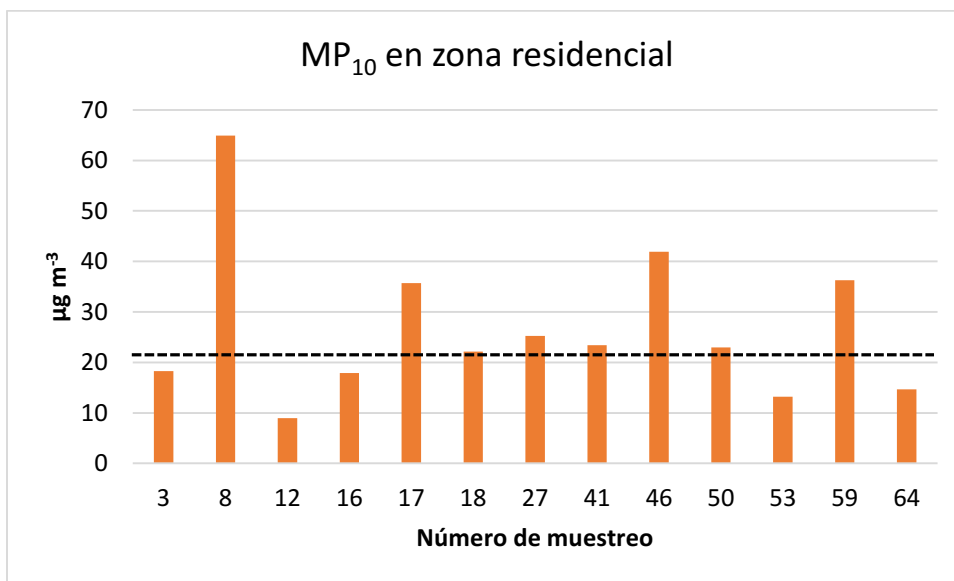


Figura 3.20 Evolución de MP₁₀ en la zona residencial. La línea punteada, indica el valor de la mediana del período.

En la zona industrial, los máximos del muestreo 5 (15-18/05/2017), muestreo 8 (12-15/06/2017) y muestreo 51 (7-8/12/2018) los vientos predominantes son E y NE, por lo que se pueden explicar por el aporte de las industrias y el tránsito vehicular de la zona. Como ejemplo, en el mapa se muestra la rosa de los vientos del muestreo 51 (figura 3.21).

El máximo del muestreo 20 (21-24/05/2018) tiene vientos predominantes O y NO. Como la velocidad promedio es baja ($1,64 \text{ m s}^{-1}$) la dispersión de MP tiende a ser baja, por lo que el máximo se explica por los aportes de la industria y en menor medida con los de la zona urbana.



Figura 3.21 Rosa de los vientos del muestreo 51, insertada en el sitio industrial. La leyenda indica la intensidad del viento en m s^{-1} .

En la zona urbana, los máximos correspondientes a los muestreos 5 (15-18/05/2017) y 17 (12-15/02/2018) tuvieron vientos predominantes E y NE. Es posible explicar estos máximos principalmente por el aporte de emisiones vehiculares de las calles muy transitadas, como las avenidas 1 y 122, y por el aporte de MP desde la zona industrial.

Luego en los máximos de los muestreos 12 (10-13/11/2017), 20 (21-24/05/2018), 46 (3-6/12/2018) y 59 (29/04/2019-2/05/2019) los vientos predominantes son SO, O-NO, S-SE y N-NO respectivamente. Más allá de que los 4 muestreos se correspondan a vientos predominantes diferentes, en ninguno se puede asociar otra fuente potencial de MP que no sea el tráfico vehicular propio de la zona urbana. Como ejemplo, en el mapa se muestra la rosa de los vientos del muestreo 46 (figura 3.22).

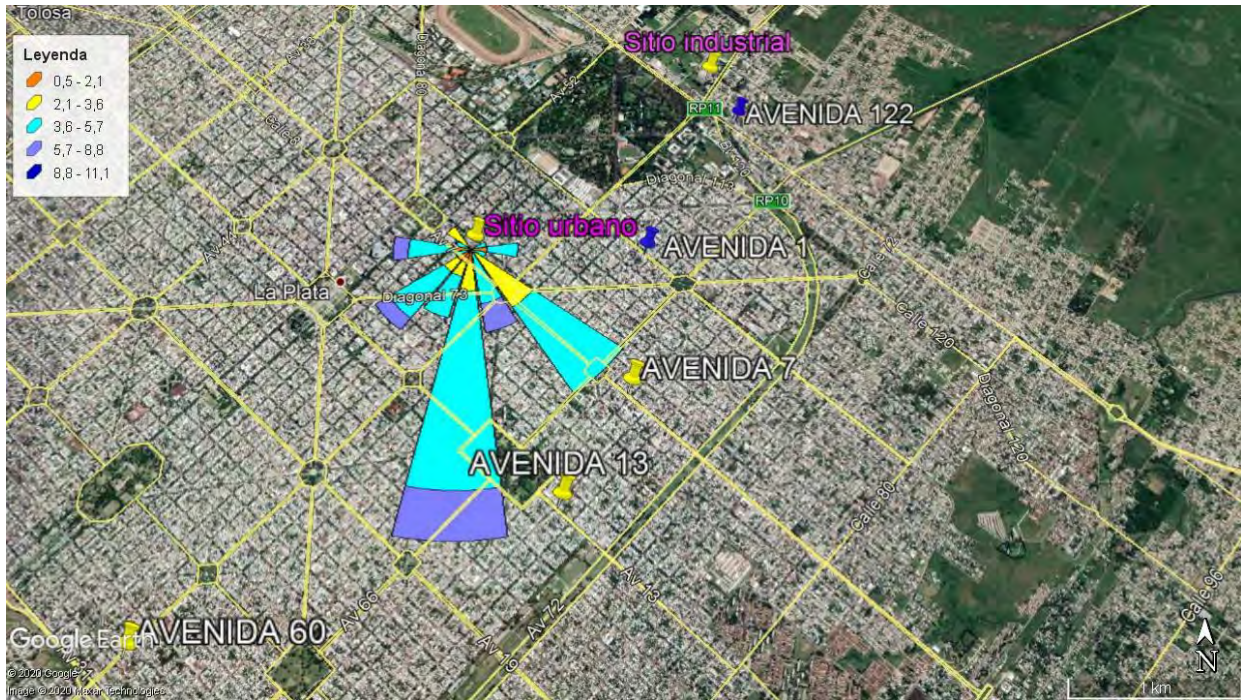


Figura 3.22 Rosa de los vientos del muestreo 46, insertada en el sitio urbano. La leyenda indica la intensidad del viento en $m\ s^{-1}$.

En la zona residencial, el máximo del muestreo 8 (12-15/062017) se corresponde con vientos predominantes N-NE y, lo que sugiere como fuentes el tránsito de la propia zona y de otras rutas importantes como Camino Centenario y Autopista La Plata- Buenos Aires, y un aporte desde la zona industrial.

En el muestreo 59 (29/04/2019-2/05/2019) los vientos predominantes N-NO, por lo que este máximo se explica con el tránsito local y el aporte otras rutas importantes como Camino Centenario y Autopista La Plata- Buenos Aires (figura 3.23).

En el muestreo 17 (12-15/02/2018) los vientos predominantes son NE y E, sugiriendo que además del tránsito local como fuentes, existe un posible aporte desde la zona industrial.



Figura 3.23 Rosa de los vientos del muestreo 59, insertada en el sitio residencial 1. La leyenda indica la intensidad del viento en $m\ s^{-1}$.

Como ya se ha mencionado, las industrias del polo petroquímico, como la refinera y destilería de YPF y la empresa Copetro, son fuentes de MP_{10} , sus procesos emiten principalmente MP de la fracción gruesa y en menor medida $MP_{2.5}$. Por otro lado, las emisiones vehiculares se asocian principalmente a emisiones de partículas finas (MP menores a 2.5 (Cheng et al., 2013; Y. K. Wong et al., 2019). Pero cuando lo que se mide es MP_{10} (con la metodología utilizada en esta tesis), no es posible diferenciar el aporte de partículas de tamaño $2.5\ \mu m$ o menor a la fracción MP_{10} .

Las rosas de los vientos son una herramienta importante, ya que a partir de ellas se pueden determinar los vientos predominantes, y así, deducir cual son los caminos de dispersión del MP más probables. El análisis realizado sugiere que la dirección NE es una de las direcciones del viento más relevantes, ya que es una de las más frecuentes y tiene gran relevancia en el transporte del MP , desde la zona industrial a la urbana, y además desde las zonas industrial y urbana a la residencial.

Teniendo en cuenta este análisis, la ausencia de diferencias significativas en los datos obtenidos para MP en las tres zonas resulta coherente, dado que si bien existen distintas

fuentes potenciales de MP, como las industrias en la zona industrial y el tráfico vehicular en la zona urbana, parte de ese MP puede ser transportado y dispersado por el viento a las otras zonas.

3.1.3 COMPARACIÓN CON LEGISLACIÓN VIGENTE LOCAL

Es muy importante evaluar si los niveles de contaminantes estudiados cumplen con la legislación vigente local, para tener un seguimiento y para que la gestión tome decisiones en pos de mejorar la calidad del aire y garantizar que no haya efectos negativos sobre la salud de la población. En septiembre de 2018 la provincia de Buenos Aires actualizó la normativa de calidad de aire, por medio del decreto (1074/18) que reglamenta una de las primeras leyes ambientales de la Provincia (5965/58) (*Decreto N° 1074, 2018; LEY N° 5965, 1958*). Cabe aclarar, que actualmente a nivel nacional no hay una legislación vigente respecto calidad de aire con niveles permitidos de MP. Uno de los cambios más importantes en la legislación provincial, fue el agregado del parámetro indicador de contaminación MP_{2.5}. Previo a este nuevo decreto solo estaba regulado el nivel de MP₁₀ (*Decreto N° 3395. Reglamento de la Ley N° 5965., 1996*). A continuación en la tabla 3.13 se muestran los valores límites propuestos por el decreto 1074/18.

Por un lado los estándares de la tabla 3.13 respecto a MP₁₀ siguen iguales respecto al decreto anterior 3395/96. Por otro lado, los estándares de MP_{2.5} se implementarán de manera progresiva en 3 etapas. La 1° etapa (25 µg m⁻³) será operativa a partir de los 2 años de publicado el Decreto y durará 1 año, por lo que comenzará a regir a partir de octubre de 2020 hasta octubre de 2021. Luego desde octubre de 2021 a octubre de 2022 será la 2° etapa (15 µg m⁻³) y por último desde octubre de 2022 a octubre de 2023 será la 3° etapa (12 µg m⁻³). Es decir que actualmente se considera a los valores de MP_{2.5}, según este decreto, como valores iniciales.

Parámetro	Símbolo	Tiempo promedio	Valores iniciales	1ªetapa ($\mu\text{g m}^{-3}$)	2ªetapa ($\mu\text{g m}^{-3}$)	3ªetapa ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Observaciones
Material particulado	MP₁₀	24 horas	150	150	150	150	Para no ser superado en más de una vez al año.
		1 año	50	50	50	50	No deberá superarse la media aritmética anual.
	MP_{2.5}	24 horas	-	75	40	35	Para no ser superado en más de una vez al año. Monitoreo continuo y automático: percentil 99 anual de las concentraciones medias (24 hs continuas) de un año en cada estación monitorea no debe exceder el estándar.
		1 año	-	25	15	12	No deberá superarse la media aritmética anual.

Tabla 3.13 Valores límites para MP₁₀ y MP_{2.5} propuestos por el decreto 1074/18

Si se comparan las medias anuales de MP_{2.5} calculadas a partir de los resultados obtenidos en esta tesis con el estándar de la primera etapa propuesta en el decreto 1074/18, se observa que la media anual del 2017 en la zona industrial ($23.1 \mu\text{g m}^{-3}$) se acerca al valor límite que es $25 \mu\text{g m}^{-3}$ y luego para el mismo año en la zona residencial la media anual ($25.3 \mu\text{g m}^{-3}$) supera levemente dicho valor límite. Las demás medias anuales están por debajo del estándar por lo que cumplirían con la legislación.

También se pueden comparar las medias anuales de MP₁₀ de esta tesis con el estándar propuesto en el decreto. Se observan medias anuales todas por debajo del valor límite $50 \mu\text{g m}^{-3}$. Las medias anuales más cercanas al valor límite son las de la zona industrial $46.4 \mu\text{g m}^{-3}$ de 2015 y $39.2 \mu\text{g m}^{-3}$ 2017.

3.1.4 COMPARACIÓN CON ÍNDICE DE CALIDAD DE AIRE

Los índices de calidad son medidas estadísticas basadas en cifras que se utilizan como criterio para juzgar y evaluar el desempeño de una organización, un sistema o un proceso. Entonces el índice de calidad de aire es un indicador que sirve para informar sobre la calidad del aire a la población de una manera clara y sencilla, se comunica al público qué tan contaminado está el aire actualmente o qué tan contaminado se prevé que se convierta. Los riesgos para la salud pública aumentan a medida que aumenta dicho índice.

Según la EPA, el índice de calidad de aire es un indicador de la calidad de aire en general, ya que tiene en cuenta todos los contaminantes criterios (CO , NO_2 , O_3 , SO_2 , MP_{10} y $\text{MP}_{2.5}$) medidos en un área geográfica. Se calcula un valor diario del índice para cada contaminante medido. Al más alto de los valores del índice se lo llama valor AQI (*air quality index*) y el contaminante responsable de ese valor es el “contaminante principal”.

A nivel local no se cuenta con un índice de calidad de aire. Entonces, como los niveles de MP de esta tesis son similares a los encontrados en muchas ciudades de Europa y con el fin de evaluar el grado de contaminación, se utilizará el índice que fue desarrollado y es utilizado actualmente en Europa. Cabe aclarar que son índices diarios para solo dos de los contaminantes criterios MP_{10} Y $\text{MP}_{2.5}$, ya que en esta tesis estos son los contaminantes criterios estudiados. Este índice fue desarrollado según la Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa (“Air Quality Now in Europe,” 2019; Comisión Europea, 2008). A continuación, en la tabla 3.14, se presentan índices diarios para MP_{10} y $\text{MP}_{2.5}$. Los índices tienen 5 niveles asociados a una escala concentración ($\mu\text{g m}^{-3}$) de 0 a >100 , y cada nivel además suele asociarse con un color.

CLASIFICACIÓN DEL ÍNDICE (Grado de contaminación)	MP ₁₀	MP _{2.5}
MUY ALTO	>100	>60
ALTO	50-100	30-60
MEDIO	30-50	20-30
BAJO	15-30	10-20
MUY BAJO	0-15	0-10

Tabla 3.14 Índice de calidad de aire utilizado en Europa. Las concentraciones de MP se expresan en $\mu\text{g m}^{-3}$

Se presentan en forma de frecuencia porcentual todas las mediciones de MP asociadas al nivel del índice correspondiente. Para una mejor visualización y análisis se muestran dichos porcentajes en gráficos de torta (Figuras 3.24 y 3.25), por zona y por fracción de MP. Además, los colores de los gráficos se asocian con la escala cualitativa del índice.

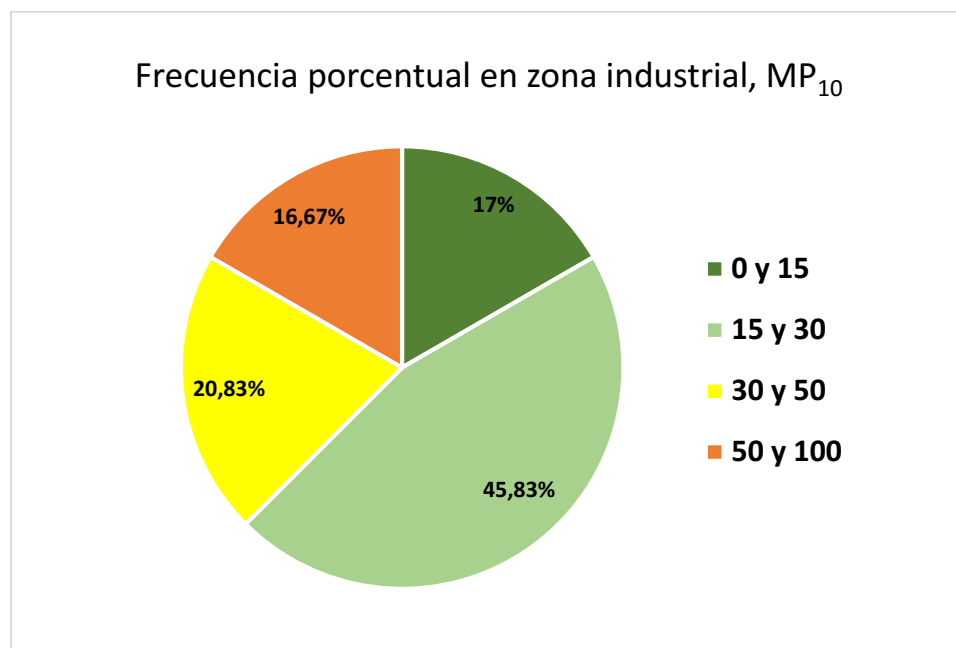
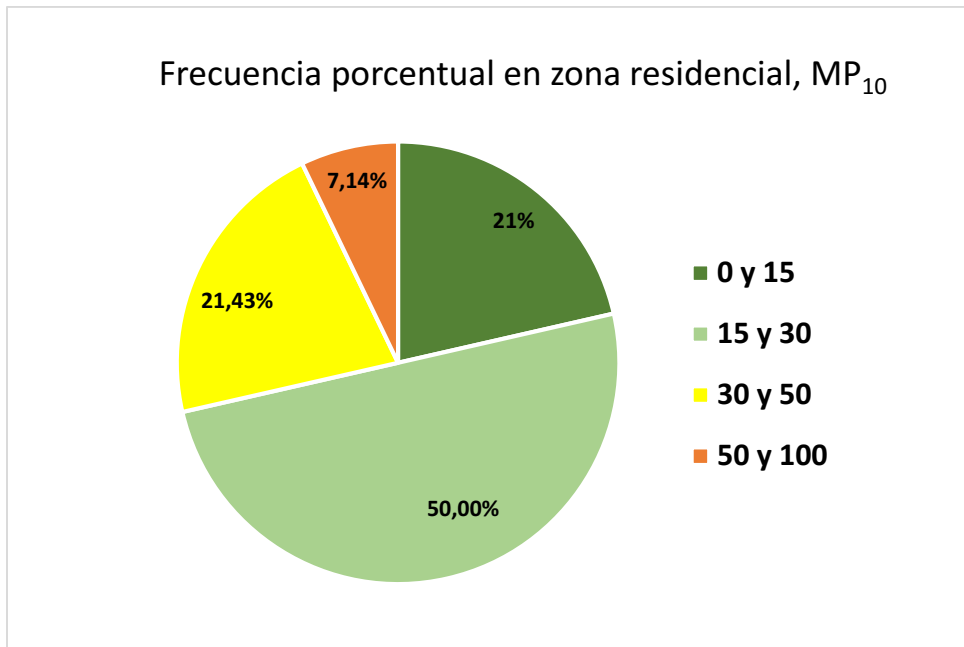
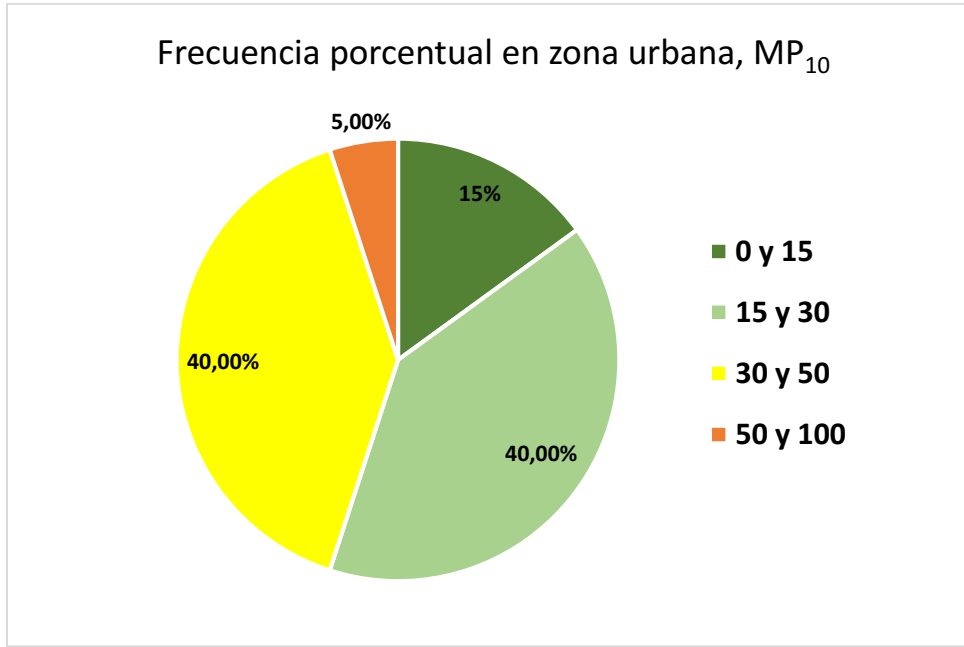


Figura 3.24 Frecuencias porcentuales de las medidas de MP₁₀ asociadas a los niveles de índice de calidad



Continuación figura 3.24 Frecuencias porcentuales de las medidas de MP₁₀ asociadas a los niveles de índice de calidad

En cuanto a la fracción MP₁₀ y las tres zonas estudiadas, puede observarse que un 15-20% de las medidas corresponden a nivel de contaminación muy bajo, luego un 40-50% de las medidas corresponden al nivel de contaminación bajo, luego en las zonas industrial y residencial, alrededor de un 20% de las medidas corresponden a un nivel de

contaminación medio, mientras que en la urbana ese porcentaje es el doble, 40%. Por último, algunas medidas se corresponden con niveles de contaminación alto, destacándose el porcentaje más alto para la zona industrial con un 16.7%, luego alrededor de 5-7% para las zonas urbana y residencial.

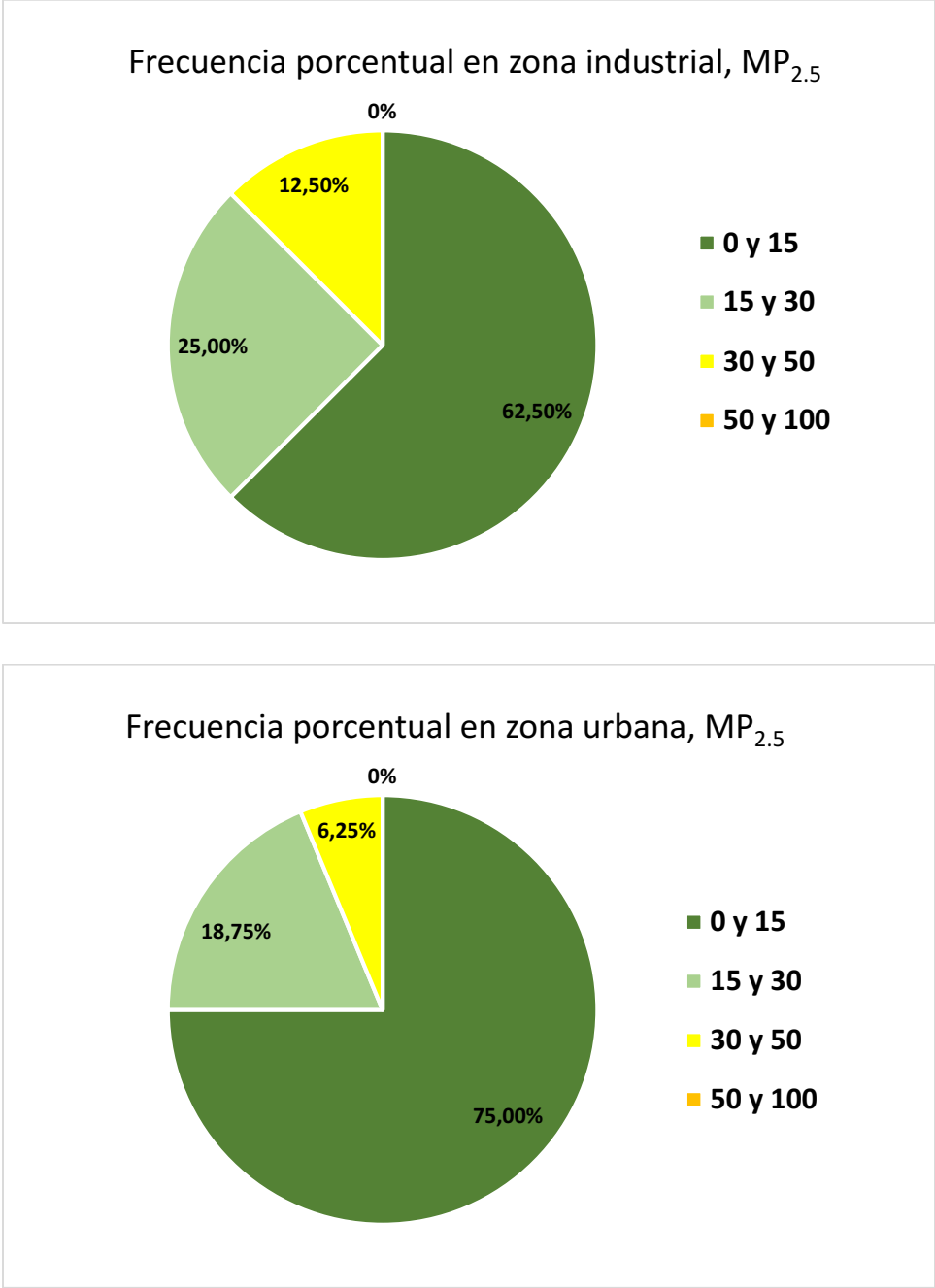
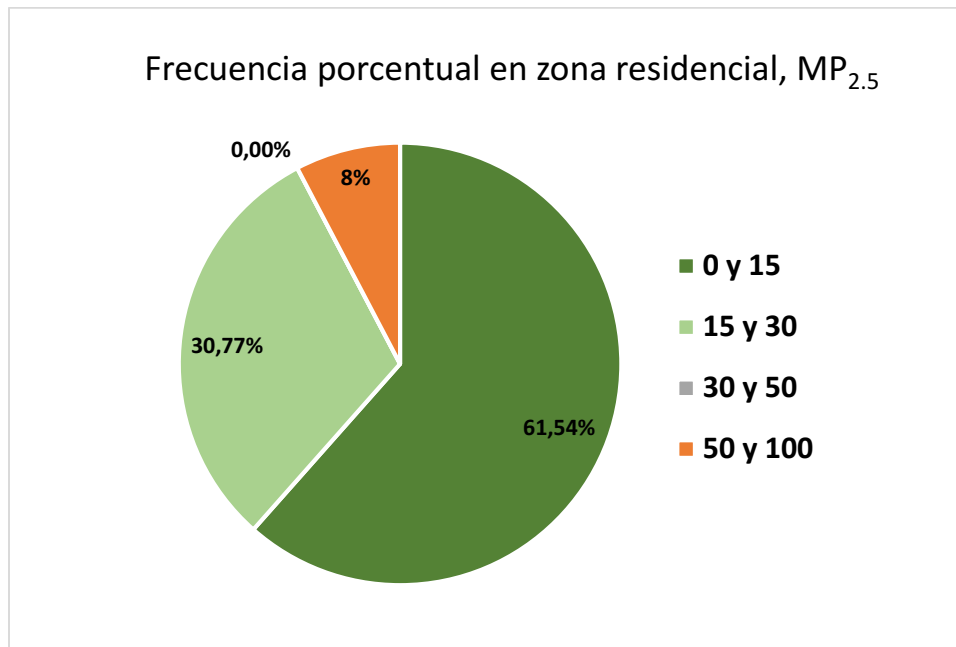


Figura 3.25 Frecuencias porcentuales de las medidas de MP_{2.5} asociadas a los niveles de índice de calidad



Continuación figura 3.25 Frecuencias porcentuales de las medidas de MP_{2.5} asociadas a los niveles de índice de calidad

En cuanto a la fracción MP_{2.5}, las tres zonas presentan la mayoría de las medidas correspondientes a nivel muy bajo de contaminación del índice de calidad, 62% para las zonas industrial y residencial y 75% para la zona urbana. Luego una frecuencia porcentual de alrededor de 20-30% corresponde a nivel de contaminación bajo en las tres zonas. Por último un 12% en la zona industrial corresponde a un nivel de contaminación medio, mientras que en la zona urbana es la mitad, 6%. Solo se detectó nivel de contaminación alto en la zona residencial, un 8%.

3.1.5 COMPARACIÓN DE LOS NIVELES DE MP OBTENIDOS CON LOS REPORTADOS PARA OTROS PAÍSES

La tabla 3.15 muestra medias anuales de MP₁₀ y MP_{2.5} de otros países del mundo. Los valores fueron tomados de la base de datos que la OMS recolecta a partir de reportes nacionales de cada país, de sitios de internet oficiales o a partir de datos de agencias nacionales (WHO, 2018). Más allá de que cada ciudad tiene características únicas y propias, es posible hacer una comparación cualitativa entre los niveles de MP locales y los de otras ciudades.

Característica de la zona-Ciudad-País	MP₁₀ (µg m⁻³)	MP_{2.5} (µg m⁻³)	Año
Urbano, Buenos Aires, Argentina	27	12	2018
Urbano, México, México	39	22	2016
Urbano, Montevideo, Uruguay	26	8	2014
Industrial, Calgary, Canadá	14	8	2018
Residencial, Montreal, Canadá	18	10	2015
Urbano, Santiago, Chile	67	29	2016
Urbano, Berlín, Alemania	23	16	2016
Urbano, Lyon, Francia	22	15	2016
Urbano, Bolonia, Italia	24	17	2016
Urbano, Yangzhou, China	87	51	2016
Urbano, Agra, India	194	131	2016

Tabla 3.15 Niveles de MP de otras ciudades expresados en µg m⁻³

Si se comparan las medias anuales de los años 2018 y 2019 de esta tesis, con los valores de la tabla de otras ciudades del mundo, puede apreciarse que los niveles locales son comparables con los de ciudades de países europeos como Berlín, Lyon y Bolonia. Sin embargo son superiores a ciudades como Calgary y Montreal. Al comparar con otras ciudades latinoamericanas, los niveles locales son similares a los de Montevideo, pero notablemente menores a los de ciudades como Santiago y México, que son ciudades caracterizadas por alta contaminación atmosférica (Mugica et al., 2009; Toro A et al., 2019). También se muestran en la tabla niveles de ciudades de India y China,

caracterizadas por una alta cantidad de población y episodios de contaminación atmosférica, que superan en cuatro veces o más los niveles locales.

3.2 NIVELES DE HAPs Y NITRO-HAPs

En las tablas 3.16 y 3.17 se presentan los niveles (medianas) de los HAPs y nitro-HAPs asociados a MP_{10} y $MP_{2.5}$ en las tres zonas estudiadas, para todo el período. Se muestran además las medias, los valores mínimos (Mín), máximos (Máx), el número de muestras (N) y la frecuencia con la que fueron detectados los compuestos en el total de muestras. Las concentraciones de HAPs en cada muestra se presentan en el anexo 1.

En principio puede destacarse que: de los 16 HAPs prioritarios para la US EPA buscados, se encontraron un total de 15 en la fracción MP_{10} , estando ausente sólo el naftaleno, y 11 de los 15 encontrados, fueron detectados con una frecuencia del 60% o más. Luego en la fracción $MP_{2.5}$, se encontraron un total de 14 HAPs, estando ausente el naftaleno y el pireno, y 10 de los 14 encontrados, fueron detectados con un 60% de frecuencia o más. El benzo(a)pireno, principal HAP reconocido como el más tóxico, debido a que es categoría 1 según la IARC (Lyll, Hooper, & Mainwaring, 1988), se encontró en los tres sitios muestreados y en las dos fracciones, con alto porcentaje de frecuencia, 84% en MP_{10} y 97% en $MP_{2.5}$. El dibenzo(a,h)pireno también es de los HAPs más tóxicos, es categoría 2A según la IARC, se encontró en los 3 sitios y en las dos fracciones, con frecuencia del 72% en MP_{10} y 88% en $MP_{2.5}$. De los 4 nitro-HAPs estudiados, no se encontró ninguno en ninguna de las fracciones de MP, posiblemente debido a que los compuestos precursores (HAPs) no se detectaron o se detectaron en muy bajas concentraciones.

	MP ₁₀ (ng m ⁻³)												Frecuencia de detección (%)
	I				U				R				
	Media	Mediana	Mín	Máx	Media	Mediana	Mín	Máx	Media	Mediana	Mín	Máx	
Acenafteno (Ace)	3,18	3,31	2,05	3,89	2,15	2,02	1,79	2,80	1,75	1,71	1,62	1,97	35
Acenaftileno (Acy)	3,25	3,60	1,53	4,05	1,65	1,66	1,17	2,03	1,37	1,36	1,19	1,58	35
Antraceno (Ant)	30,72	28,02	15,75	59,78	12,47	11,23	6,55	22,35	8,52	8,23	4,89	12,34	100
Benzo(a)antraceno (BaA)	8,52	7,10	2,58	19,24	4,95	4,34	2,23	9,55	3,46	3,06	2,20	6,21	91
Benzo(a)pireno (BaP)	5,47	4,21	2,09	13,47	3,64	3,28	1,70	7,09	2,70	2,94	1,61	4,19	84
Benzo(b)fluoranteno (BbF)	3,49	2,51	0,55	8,71	2,29	1,79	0,73	5,41	1,98	1,92	0,64	3,76	84
Benzo(g,h,i)perileno (BghiP)	7,32	4,84	2,28	19,65	4,48	3,25	2,07	10,35	3,93	3,33	2,07	7,24	95
Benzo(k)fluoranteno (BkF)	4,04	3,02	1,70	8,49	3,03	2,41	1,72	5,67	2,26	1,90	1,75	3,02	60
Criseno (Cri)	2,76	2,32	2,11	4,24	2,63	2,51	2,05	3,67	2,35	2,33	2,03	2,71	44
Dibenzo(a,h)antraceno (DBahA)	3,70	3,41	1,96	6,25	2,06	1,52	0,74	4,63	1,50	1,03	0,64	3,27	72
Fluoranteno (Fl)	4,47	4,65	2,17	6,28	2,92	3,09	2,17	3,67	2,53	2,61	2,14	2,86	63
Fluoreno (Flu)	9,68	9,86	2,68	19,45	4,76	4,20	1,82	8,69	3,13	2,43	1,72	5,97	100
Indeno(1,2,3,c-d)pireno (IP)	7,63	6,66	3,14	15,25	4,12	3,37	1,93	8,59	3,03	2,64	2,06	4,76	98
Naftaleno (Naf)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0
Fenantreno (Phe)	6,71	5,98	2,23	15,97	4,24	2,88	1,55	9,46	2,97	2,50	1,23	6,27	100
Pireno (Pi)	1,99	1,99	1,89	2,09	1,94	1,94	1,79	2,09	<LD	<LD	<LD	<LD	9
9-nitroantraceno (9-N-Ant)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0
1-nitropireno (1-N-Pi)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0
6-nitrocriseno (6-N-Cri)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0
6-nitrobenzo(a)pireno (6-N-BaP)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0
ΣHAPs	89,86	75,59	34,39	174,71	46,43	30,11	22,92	99,66	33,76	28,38	13,99	65,24	
N	18				15				10				

Tabla 3.16 Medias y medianas de las concentraciones de HAPs y nitro-HAPs asociadas a MP₁₀ para las 3 zonas, valores mínimos y máximos, número de muestras (N) y frecuencia de detección

	MP _{2.5} (ng m ⁻³)												Frecuencia de detección (%)
	I				U				R				
	Media	Mediana	Mín	Máx	Media	Mediana	Mín	Máx	Media	Mediana	Mín	Máx	
Acenafteno (Ace)	2,46	2,32	2,20	2,85	1,95	1,99	1,70	2,12	1,69	1,69	1,65	1,73	27
Acenaftileno (Acy)	2,10	1,89	1,35	3,07	1,65	1,64	1,23	2,08	1,16	1,15	1,10	1,23	30
Antraceno (Ant)	11,65	10,28	5,04	22,14	5,13	4,23	2,21	8,14	2,48	2,42	1,74	3,28	100
Benzo(a)antraceno (BaA)	4,27	3,51	2,16	7,44	3,54	2,95	2,24	6,59	2,62	2,52	2,19	4,03	97
Benzo(a)pireno (BaP)	3,15	2,70	1,62	6,88	2,67	2,64	1,87	3,54	2,14	2,08	1,67	3,21	97
Benzo(b)fluoranteno (BbF)	2,16	1,21	0,75	4,27	2,40	2,66	0,62	4,21	1,24	1,19	0,53	2,09	73
Benzo(g,h,i)perileno (BghiP)	5,25	3,43	2,37	10,21	3,79	3,16	2,04	8,12	2,37	2,13	2,01	3,65	100
Benzo(k)fluoranteno (BkF)	2,68	2,37	2,01	3,66	2,36	2,07	1,79	3,67	1,84	1,86	1,70	1,96	33
Criseno (Cri)	2,55	2,53	2,05	3,11	2,25	2,14	2,05	2,67	2,09	2,09	2,09	2,09	27
Dibenzo(a,h)antraceno (DBahA)	2,18	1,70	0,74	4,27	1,83	1,95	0,88	3,76	0,79	0,74	0,60	1,16	88
Fluoranteno (Fl)	2,67	2,59	2,17	3,31	2,43	2,27	2,14	2,82	2,34	2,23	2,14	2,61	64
Fluoreno (Flu)	5,30	5,05	1,79	8,63	3,76	3,11	2,06	5,79	2,11	1,97	1,73	3,04	94
Indeno(1,2,3,c-d)pireno (IP)	5,50	4,73	1,95	11,07	3,52	2,90	2,02	6,97	2,22	2,08	1,94	3,05	91
Naftaleno (Naf)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0
Fenantreno (Phe)	5,11	4,59	2,71	9,97	3,12	2,67	1,93	7,14	2,05	2,12	1,24	2,56	100
Pireno (Pi)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0
9-nitroantraceno (9-N-Ant)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0
1-nitropireno (1-N-Pi)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0
6-nitrocriseno (6-N-Cri)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0
6-nitrobenzo(a)pireno (6-N-BaP)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0
ΣHAPs	48,52	36,69	29,79	92,62	32,30	27,92	15,44	65,98	19,54	18,70	12,21	34,59	
N	12				11				10				

Tabla 3.17 Medias y medianas de las concentraciones de HAPs y nitro-HAPs asociadas a MP_{2.5} para las 3 zonas, valores mínimos y máximos, número de muestras (N) y frecuencia de detección

Las figuras 3.26 Y 3.27 muestran las medianas para cada compuesto y permiten comparar entre zonas. Los HAPs encontrados en mayores concentraciones son: antraceno, fluoreno, benzo(a)antraceno y indeno(1,2,3-c,d)pireno. Se evidencia que los mayores niveles se encuentran en la zona industrial, exceptuando al criseno en MP₁₀ (levemente superior en zona urbana) y al dibenzo(a,h)antraceno y al benzo(b)fluoranteno en MP_{2.5}, ambos superiores en zona urbana. Para algunos compuestos, como fenantreno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, fluoreno, antraceno, la diferencia entre niveles de la zona industrial y la urbana es evidente, siendo los niveles de la zona industrial aproximadamente el doble que los de la urbana. En cambio, para compuestos como fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno, acenafteno, hay una pequeña diferencia entre dichas zonas, siendo superior el nivel en la industrial. En cuanto a la zona residencial, la mayoría de los compuestos tienen niveles similares a los de la urbana pero levemente inferiores.

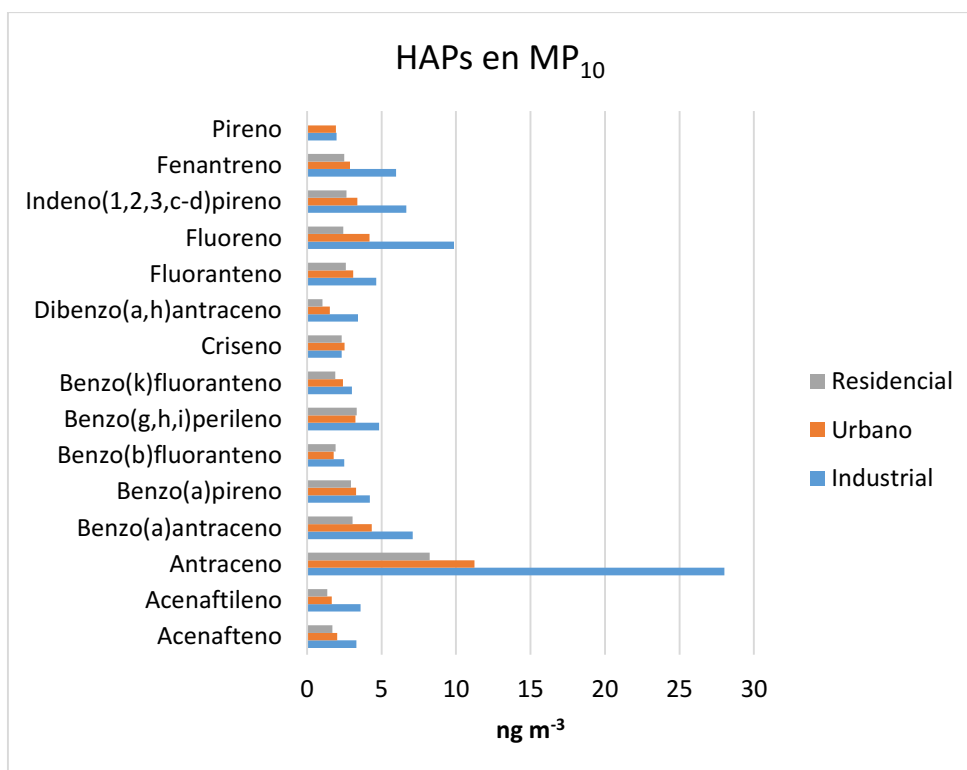


Figura 3.26 Medianas de HAPs asociadas a MP₁₀ en las 3 zonas

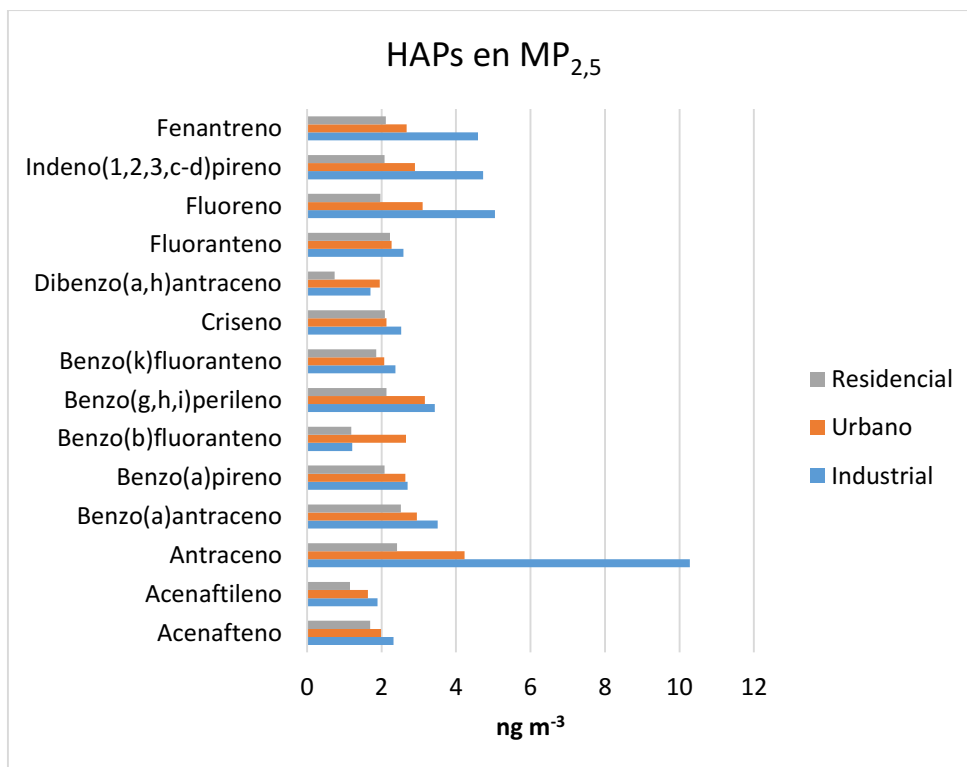


Figura 3.27 Medianas de HAPs asociadas a MP_{2,5} en las 3 zonas

Con el fin de analizar posibles tendencias, se muestran a continuación la evolución anual de los niveles de HAPs totales, así como algunos HAPs individuales, en el período estudiado en cada zona (figuras 3.28 a 3.35).

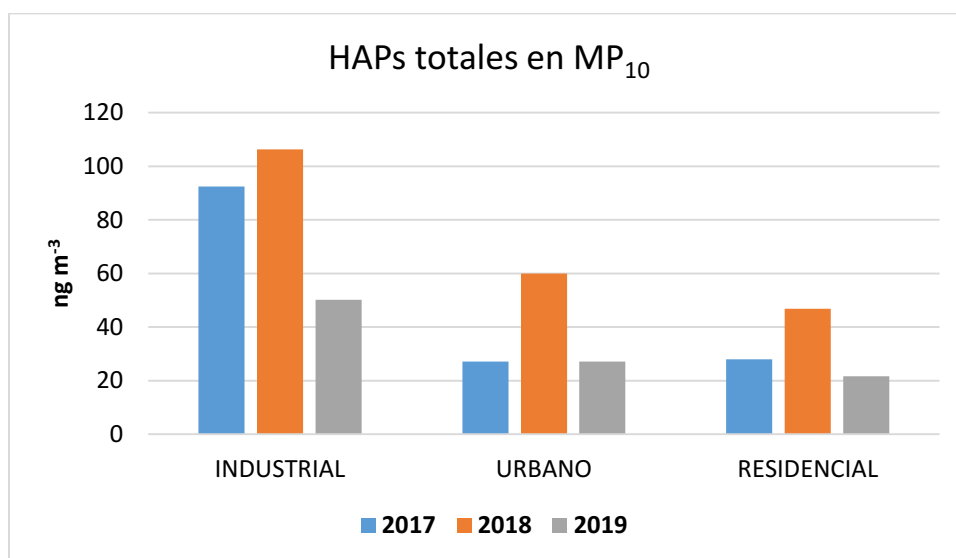


Figura 3.28 Mediana anual de HAPs totales asociados a MP₁₀ en las distintas zonas

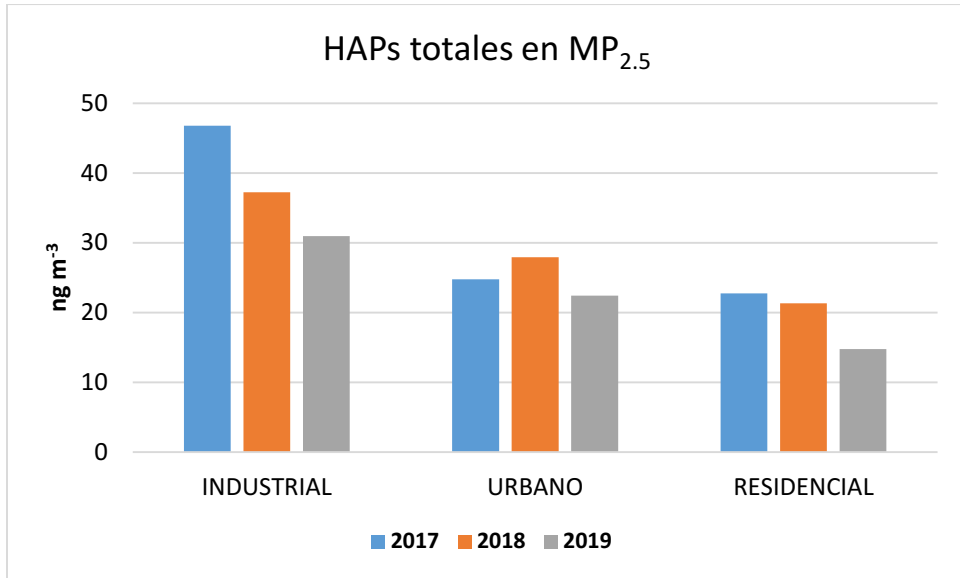


Figura 3.29 Mediana anual de HAPs totales asociados a MP_{2.5} en las distintas zonas

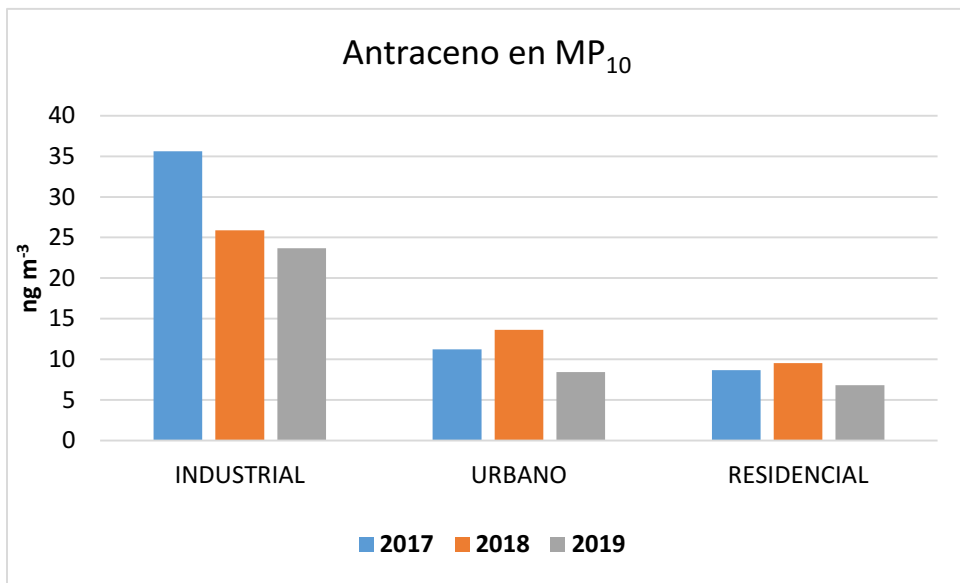


Figura 3.30 Mediana anual del antraceno asociado a MP₁₀ en las distintas zonas

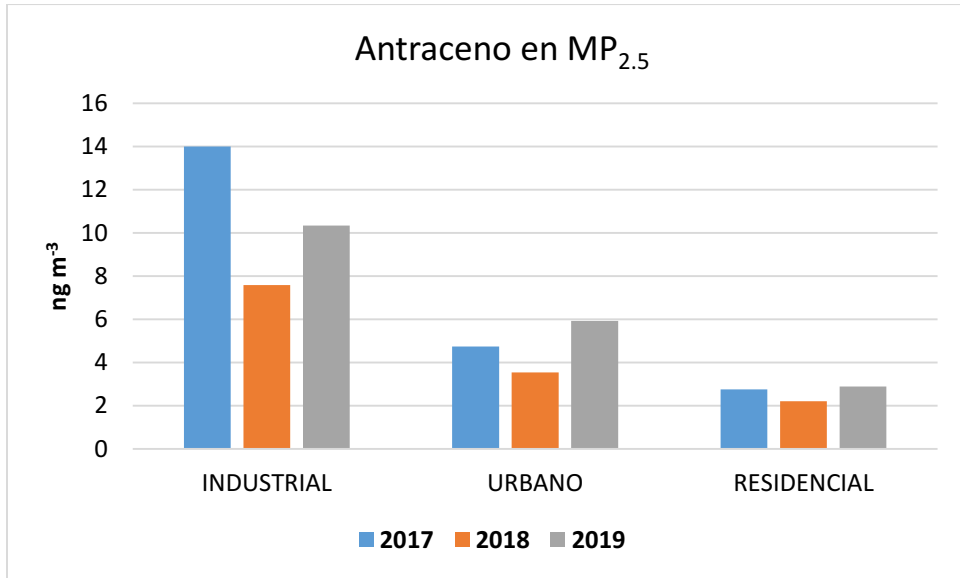


Figura 3.31 Mediana anual del antraceno asociado a MP_{2.5} en las distintas zonas

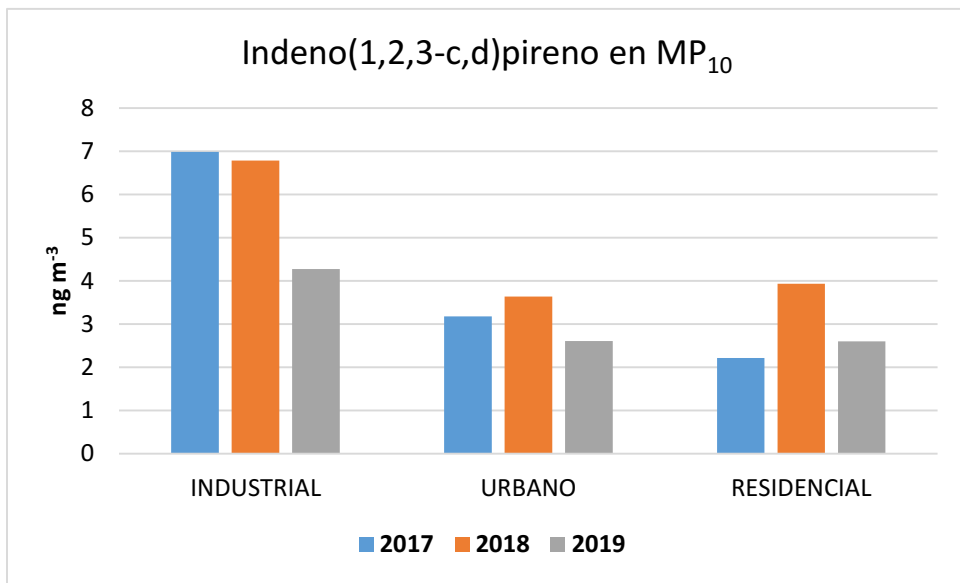


Figura 3.32 Mediana anual del indeno(1,2,3-c,d)pireno asociado a MP₁₀ en las distintas zonas

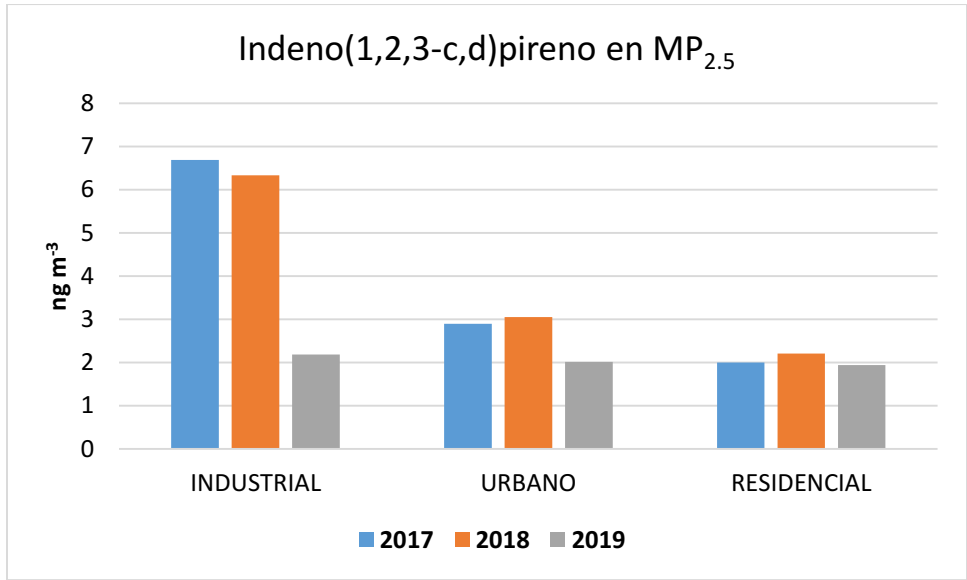


Figura 3.33 Mediana anual del indeno(1,2,3-c,d)pireno asociado a MP_{2.5} en las distintas zonas

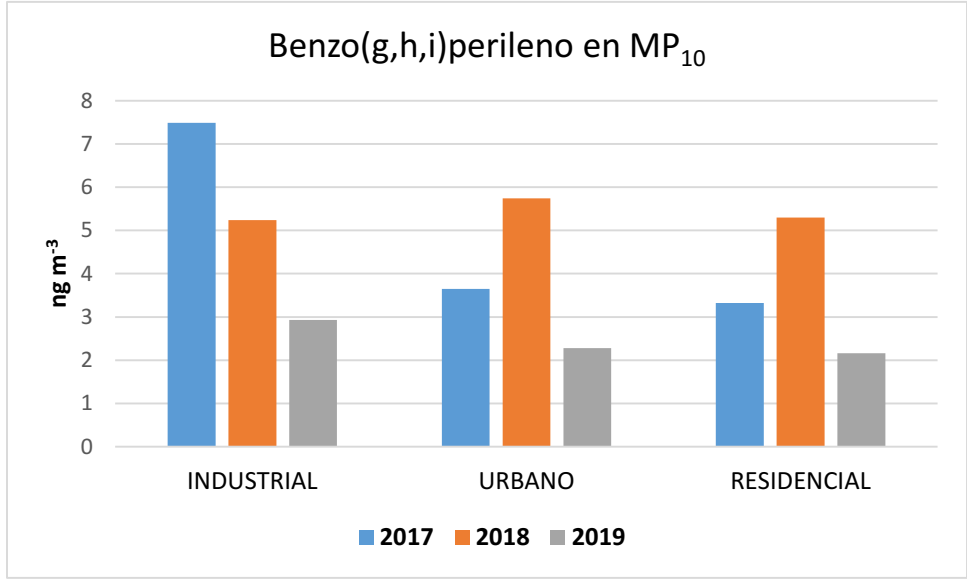


Figura 3.34 Mediana anual del benzo(g,h,i)perileno asociado a MP₁₀ en las distintas zonas

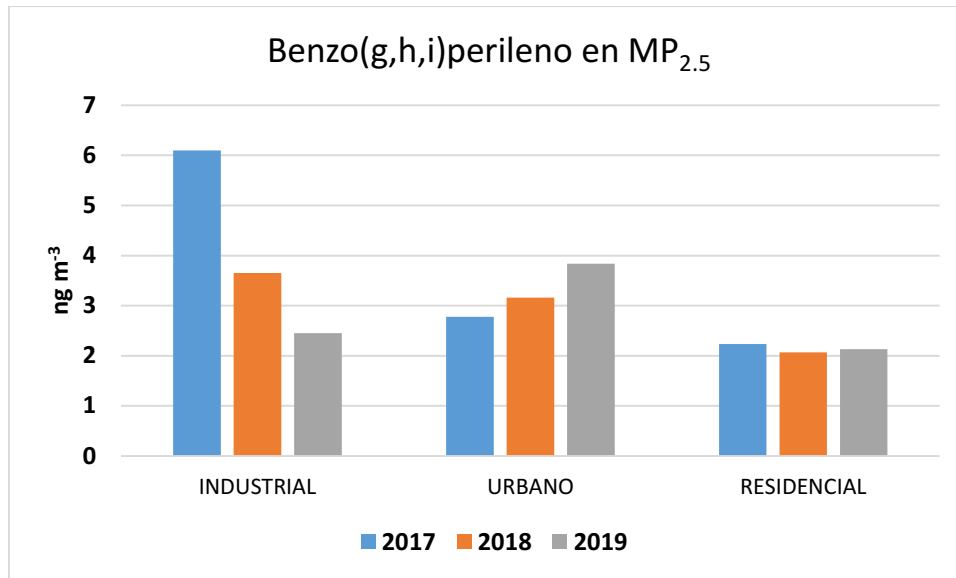


Figura 3.35 Mediana anual del benzo(g,h,i)perileno asociado a MP_{2.5} en las distintas zonas

Se evidencia que el año 2018 fue el que tuvo mayores niveles de HAPs totales asociados a MP₁₀ en las 3 zonas. Luego en el año 2019 los niveles disminuyen en las 3 zonas. No ocurre lo mismo respecto a los HAPs totales asociados a MP_{2.5}, ya que en la zona industrial hay una disminución gradual de los niveles, en la zona urbana los niveles son muy similares en todos los años y por último en la zona residencial, los niveles son muy similares en 2017 y 2018 y luego hay una disminución en el 2019.

La tendencia que se observa cada año y en ambas fracciones, es que los niveles de HAPs son mayores en la zona industrial, luego disminuyen en la zona urbana y en la zona residencial, son levemente inferiores a los de la zona urbana. Esta tendencia evidencia los aportes de HAPs provenientes de los procesos industriales que involucran combustiones incompletas, como la calcinación de coque en Copetro. La otra fuente potencial de HAPs, es el tránsito vehicular, ya que en las combustiones de los distintos tipos de combustibles se generan y emiten esos compuestos. La leve diferencia entre los niveles de HAPs de las zonas urbana y residencial, es un indicio de que ambas zonas tienen como posible fuente de emisión relevante el tránsito vehicular, además del aporte proveniente de las emisiones industriales.

Otra forma de presentar los resultados es comparar la cantidad de HAPs asociados a MP₁₀ con los asociados a MP_{2.5}, para poder evaluar si es posible asociar el origen de los HAPs con alguna fracción de MP en particular (figura 3.36).

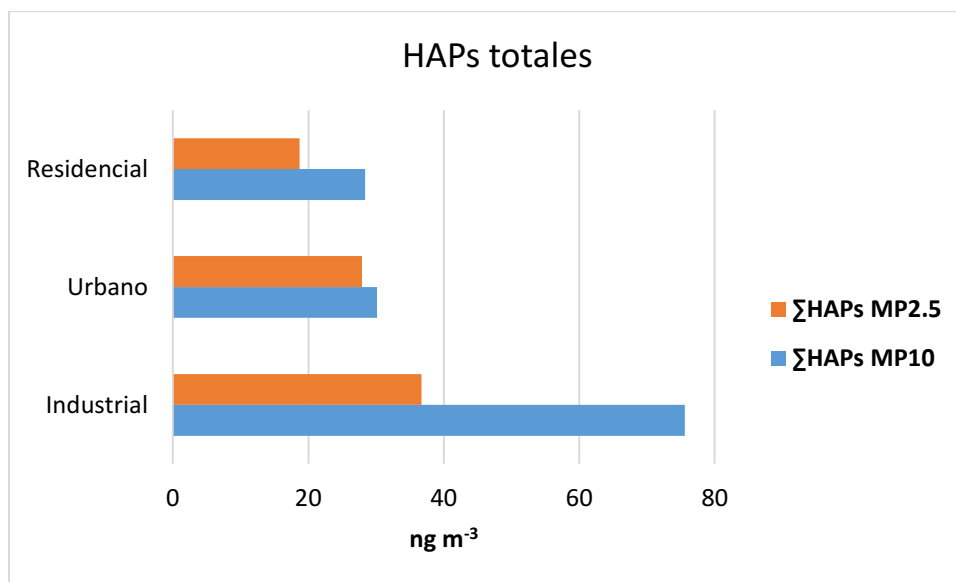


Figura 3.36 Medianas de HAPs totales asociados a MP₁₀ y MP_{2.5} para todo el período

Aquí, se observa que la concentración de HAPs es mayor en la fracción de MP₁₀ en las 3 zonas, pero dicha tendencia es muy marcada para la zona industrial, y mucho más pequeña para las zonas urbana y residencial, donde los niveles de HAPs en MP₁₀ son levemente mayores a los de MP_{2.5}. La gran diferencia entre fracciones en la zona industrial podría indicar un importante aporte de emisiones industriales, origen más asociado a procesos industriales de combustión, donde esta fracción más gruesa se ve impregnada de este tipo de compuestos orgánicos, además del aporte de emisiones vehiculares. En las otras zonas estudiadas es posible asociar el origen de HAPs en el MP_{2.5}, en mayor medida a la combustión incompleta surgida en emisiones vehiculares, y la pequeña diferencia entre MP₁₀ y MP_{2.5} podría atribuirse al aporte por el transporte de contaminantes desde el Polo, contribuyendo al MP₁₀.

Diferentes fuentes de combustión emiten niveles variables de HAPs. La formación de HAPs en fuentes estacionarias se produce principalmente por pirólisis y pirosíntesis en condiciones deficientes de oxígeno. La formación de HAPs depende del combustible y la

composición de la alimentación en términos de relaciones carbono/ hidrógeno y también de la presencia de HAPs en el combustible o en la materia prima del proceso (Ravindra, Sokhi, & Van Grieken, 2008).

Varios estudios (Khalili, Scheff, & Holsen, 1995; Marr et al., 1999) han identificado las emisiones vehiculares como las principales fuentes de HAPs al medioambiente. Los mecanismos de formación de estos HAPs en fuentes móviles son a través de la pirosíntesis o mecanismo de supervivencia y las emisiones dependen de varios factores, incluido el tipo de motor, composición del combustible, kilometraje, contenido de HAPs en aceite lubricante, combustión de aceite lubricante, modo de conducción y dispositivos de control de emisiones tales como filtros de aire (Katsoyiannis, 2014; Ravindra et al., 2008).

Las emisiones de HAPs de los motores de nafteros dependen de la relación de aire y combustible (Pedersen, Ingwersen, Nielsen, & Larsen, 1980). Cuando el ratio combustible-aire (relación Φ) se incrementa, las concentraciones de hidrocarburos en el cilindro aumentan debido a las bajas concentraciones de oxígeno que luego se convierten en precursores de la formación de HAPs (Baral, Raine, & Miskelly, 2011), y se ha demostrado que la emisión total de HAPs para un valor de $\Phi=1$ y $\Phi=1,2$ son 4 y 7 veces superiores que lo emitido a $\Phi=0.8$, siendo la diferencia más pronunciada en HAPs de menores peso molecular (LMW-HAPs) y de alto peso molecular (HMW-HAPs), siendo las emisiones de HAPs de peso molecular medio (MMW-HAPs), similares en las tres condiciones.

Los motores diésel son preferidos en el transporte comercial. Sin embargo, uno de sus principales inconvenientes son las altas emisiones de partículas (MP). Se sabe que las partículas finas y ultrafinas del diésel presentan el mayor riesgo para la salud. Tienen una gran superficie y están compuestos de carbono elemental, que adsorbe compuestos orgánicos, incluidos los HAPs (Wichmann, 2007). Por lo tanto, los motores diésel son una fuente importante de emisiones de HAPs en la atmósfera y más aún en las áreas urbanas (Borrás, Tortajada-Genaro, Vázquez, & Zielinska, 2009; Vieira de Souza & Corrêa, 2015). Estudios han demostrado que los HAPs emitidos por los motores diésel se originan de la pirosíntesis de compuestos aromáticos, combustible no quemado y aceite lubricante

(Borrás et al., 2009). Se ha demostrado que el MP en el combustible diésel no quemado es el principal contribuyente a los HAPs en las emisiones de MP de los motores diésel. Además, los LMW-PAH presentes en el combustible diésel no quemado han sido comprobados como la principal fuente a las emisiones en motores diésel (Marr et al., 1999) mientras que los MMW y HMW-PAH se forman durante el procesos de combustión. La mayoría de los LWM-PAH tienen su origen a partir de combustible no quemado y del aceite lubricante. Las emisiones de HAPs en vehículos diésel dependen de varios factores, incluido la composición del combustible, tipo de motor, carga del motor, velocidad, kilometraje, presencia de catalizadores y condiciones de trabajo como, temperatura, presión y humedad (Khalili et al., 1995). Los resultados mostraron que LMW-PAHs contribuyeron más a la masa total de PAH en motores diésel siendo los HAPs predominantes fluoreno, naftaleno, acenaftileno, fenantreno y antraceno.

Como ya se dijo, las diferencias de composición de los HAPs en las emisiones de diversas fuentes dependen de la materia prima y los combustibles utilizados en los diversos procesos (Khalili et al., 1995). Dichas diferencias en los perfiles o proporciones de HAPs pueden usarse para fines de rastreo e identificación de fuentes (Yang, Lee, Chen, & Lai, 1998).

Si bien no hay un único valor, ya que existen varios valores publicados por más de un autor, esto permite tener una idea de cuáles son las fuentes predominantes de HAPs (Fu, Tian, Lin, Chen, & Zhang, 2010; Quiterio, Arbilla, Bauerfeldt, & Moreira, 2007). Sin embargo, las proporciones de diagnóstico deben usarse con precaución porque con frecuencia se observa una superposición significativa entre ellas y pueden alterarse debido a la reactividad y volatilidad de algunas especies de policíclicos (Manoli, Kouras, & Samara, 2004)

La tabla 3.18 muestra las relaciones calculadas para MP_{10} y $MP_{2.5}$ y las 3 zonas y los valores de referencia contra los cuales se comparan los calculados.

La relación $BaA/(BaA+Cri)$ en general evalúa contribuciones vehiculares, con un valor de 0.33 para emisiones de vehículos nafteros (Gogou, Stratigakis, Kanakidou, & Stephanou,

1996) y entre 0.38-0.65 para emisiones diésel (Kavouras et al., 2001; Sienna, Rosazza, & Préndez, 2005). Al comparar con los datos obtenidos de los niveles de HAPs en la zona de estudio, se evidencia que en la zona urbana y residencial (tanto MP₁₀ como MP_{2.5}) corresponden a valores de emisiones vehiculares diésel. En la zona industrial para MP₁₀, la relación BaA/(BaA+Cri) se aleja del rango característico a emisiones diésel, probablemente por la influencia de emisiones de origen industrial, pero al analizar dicha relación en MP_{2.5} de la zona industrial se ve una disminución del 12% en la relación de dichos HAPs, entrando en el rango de emisiones diésel. Esto podría explicarse en que las emisiones de MP de origen vehicular tienen una mayor proporción en partículas finas y ultrafinas (menores a 2.5 micrones) (Cheng et al., 2013; Y. K. Wong et al., 2019)

La relación IP/(IP+BghiP) se puede asociar a emisiones diésel, con valores entre 0.30 y 0.70 (Kavouras et al., 2001; Sienna et al., 2005), evidenciándose en nuestro caso que tanto para MP₁₀ como en MP_{2.5} los valores obtenidos entran en dicho rango 0.46-0.54 y 0.48-0.52 respectivamente, confirmando la fuerte importancia de las emisiones de HAPs de origen vehicular.

Por último, la relación $\sum C\text{-HAPs}/\sum \text{HAPs}$ divide la suma de concentraciones de 9 de los HAPs (Fl, Py, BaA, BbF, BkF, BaP, BeP, IP y BghiP) por la suma de las concentraciones de todos los HAPs medidos, teniéndose valores de 0.30 para emisiones diésel y entre 0.41-0.60 para emisiones de vehículos nafteros. En esta tesis se calculó dicha relación excluyendo el BeP (Benzo(e)Pireno) por no poderlo determinar analíticamente. De los valores obtenidos, se observa la concordancia con valores de emisiones vehiculares nafteras, en las zonas urbana y residencial (MP₁₀ y MP_{2.5}) y la zona industrial (MP_{2.5}). El valor obtenido en la zona industrial para MP₁₀ (0.39), se aleja del rango de emisiones vehiculares nafteras, sin llegar a obtenerse el valor para emisiones diésel, sin poder discernir si es debido a un mayor aporte de emisiones diésel o por la influencia de las emisiones de origen industrial.

Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos por Lopez Oliviera y col. (Oliveira, Varandas, & Arbilla, 2014) en donde encontraron que el aporte de HAPs al MP

de emisiones diésel y nafteras era importante, incluso en las vecindades de un complejo petroquímico.

	BaA/ (BaA+Cri)	IP/ (IP+BghiP)	Σ C-HAPs/ Σ HAPs
MP₁₀ Industrial	0,77	0,54	0,39
MP₁₀ Urbana	0,69	0,50	0,44
MP₁₀ Residencial	0,64	0,46	0,45
MP_{2.5} Industrial	0,68	0,52	0,46
MP_{2.5} Urbana	0,64	0,48	0,52
MP_{2.5} Residencial	0,66	0,48	0,57
Kavouras et al (1999)	-	0,32	0,78
Sienra et al (2005)	0,43	0,40	0,60
Quiterio et al (2007)	0,23	-	0,62

Tabla 3.18 Relaciones de HAPs calculadas para las distintas zonas y relaciones de referencia

De los resultados obtenidos respecto a HAPs y nitro-HAPs asociados a MP y del análisis realizado se obtienen conclusiones parciales respecto a los niveles encontrados, sus tendencias y las potenciales fuentes de los mismos.

Se encontraron la totalidad de los 16 HAPs medidos, con excepción del naftaleno, que por ser un HAP de bajo peso molecular (LMW) es posible que se haya perdido por volatilización (Kavouras, 1999). La frecuencia de detección para la mayoría de los HAPs se considera alta, mayor al 60% y en ambas fracciones de MP. En cuanto a los 4 nitro-HAPs estudiados, no se detectó la presencia de ninguno, posiblemente debido a que los niveles de nitro-HAPs estaban en niveles menores a los límites de detección de la metodología utilizada o a la ausencia de sus HAPs precursores.

En cuanto a las tendencias observadas, se destacan para la mayoría de los HAPs, niveles superiores en la zona industrial, siguiendo en menores niveles la zona urbana y por último con niveles levemente más bajos en la zona residencial. La diferencia entre los niveles de las zonas industrial y urbana en algunos casos es más notable (fenantreno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, fluoreno, antraceno) que en otros (fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno, acenafteno).

Con respecto a las principales fuentes potenciales de emisión de HAPs en la zona de estudio, se destacan las emisiones vehiculares y las emisiones industriales. Como se describió anteriormente la formación de dichos compuestos depende de muchos factores (temperatura, tipo de combustible, relación combustible-aire, entre otros). El cálculo realizado de los distintos ratios de HAPs permite identificar fuentes predominantes de emisión de HAPs. De los ratios calculados se evidencia la importancia de los aportes de emisiones vehiculares, sin poder discriminar cuál de los dos tipos de emisiones, de motores diésel o motores nafteros, es la que tiene mayor influencia. Además, el cálculo del ratio BaA/(BaA+Cri), evidenció que en la zona industrial, no son solo importantes las emisiones vehiculares sino también las industriales. Esto último concuerda con los resultados de HAPs totales en ambas fracciones de MP, donde en las zonas residencial y urbana, dichos niveles son similares, y teniendo en cuenta que las emisiones vehiculares son principalmente asociadas a MP_{2.5}, esto indicaría como fuente potencial de HAPs las emisiones vehiculares en dichas zonas. En cambio en la zona industrial se observa que los HAPs totales en MP₁₀ son mayores a los de MP_{2.5}, sugiriendo que además de las emisiones vehiculares, hay otra fuente que aporta HAPs al MP₁₀, como las emisiones industriales.

3.2.1 COMPARACIÓN DE LOS NIVELES OBTENIDOS DE HAPs ASOCIADOS A MP CON LOS REPORTADOS PARA OTROS PAÍSES

Característica de la zona- Ciudad-País	HAPs totales en ng m ⁻³	Fracción de MP	Cita
Urbana-Bogotá-Colombia	15,0	10	(Vasconcellos et al., 2014)
Urbana-São Paulo-Brasil	26,9	10	(Vasconcellos et al., 2014)
Industrial, Río de Janeiro-Brasil	7,93	10	(Oliveira et al., 2014)
Residencial-Chiang Mai-Tailandia	3,11	10	(Wiriya et al., 2013)
Industrial, Río de Janeiro-Brasil	3,42	2.5	(Oliveira et al., 2014)
Urbana e industrial-Beijing-China	399,73	2.5	(Wang et al., 2008)
Urbana-Florenca-Italia	1,47	2.5	(Martellini et al., 2012)

Tabla 3.19 Niveles de HAPs asociados a MP expresados en ng m⁻³ en distintas ciudades del mundo

La tabla 3.19 muestra los niveles medios de HAPs totales de otras ciudades del mundo. Al comparar con los valores medios de HAPs totales obtenidos en esta tesis, se observa que son del mismo orden de magnitud que los de ciudades como Bogotá y São Paulo, pero un orden de magnitud superior a los de ciudades como Río de Janeiro, Chiang Mai y Florencia. Por otro lado, una ciudad como Beijing, donde existen severos problemas de contaminación atmosférica, tiene niveles que son 1 orden de magnitud mayor a los encontrados en esta tesis.

3.3 NIVELES DE METALES

Se analizaron los metales Cd, Cr, Cu, Mn, Ni y Pb en 36 muestras de MP_{2.5} y en 51 muestras de MP₁₀. En la tabla 3.20 Se muestra la frecuencia de detección de cada metal para cada fracción de MP.

	Frecuencia de detección (%) en MP _{2.5}	Frecuencia de detección (%) en MP ₁₀
Cd	11	2
Cr	17	14
Cu	11	14
Mn	14	14
Ni	0	0
Pb	44	47

Tabla 3.20 Frecuencia de detección de metales

De los metales estudiados, el Ni no se detecta en ninguna de las fracciones de MP. Los metales Cd, Cr, Cu y Mn son detectados con frecuencias menores al 20% en ambas fracciones, y la mayoría de las muestras en las que estos metales fueron encontrados corresponden al año 2015 del período de estudio. En los años posteriores solo dieron positivos estos metales en 1 a 4 muestras. Las tablas 3.21 y 3.22 muestran las medianas del período de estudio y las concentraciones de metales en cada muestra se presentan en el anexo 1. Si bien no se puede confirmar que estos metales no se encuentran en el MP de la atmósfera, estos resultados son un indicio de que se los encuentra con muy baja frecuencia, y de que en principio las fuentes potenciales de emisión de metales estarían

emitiendo en concentraciones menores al límite de detección (tabla 2.4) obtenido por la metodología actual.

MP _{2.5}	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
Industrial	0,00057	0,0050	0,006	0,00200	< LD	0,008
Urbana	< LD	0,0094	0,007	0,01094	< LD	0,010
Residencial	0,00452	0,0047	0,006	0,00384	< LD	0,007

Tabla 3.21 Medianas de concentración de metales en MP_{2.5}. Expresadas en $\mu\text{g m}^{-3}$.

MP ₁₀	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
Industrial	0,00140	0,0193	0,028	0,01228	< LD	0,015
Urbana	< LD	0,0122	0,013	0,00465	< LD	0,013
Residencial	< LD	0,0105	0,014	0,00426	< LD	0,012

Tabla 3.22 Medianas de concentración de metales en MP₁₀. Expresadas en $\mu\text{g m}^{-3}$.

El Pb se encontró con mayor frecuencia en material particulado, lo que permite un análisis más profundo. Las figuras 3.37 y 3.38 muestran la evolución de los niveles de Pb en ambas fracciones de material particulado (MP₁₀ y MP_{2.5}).

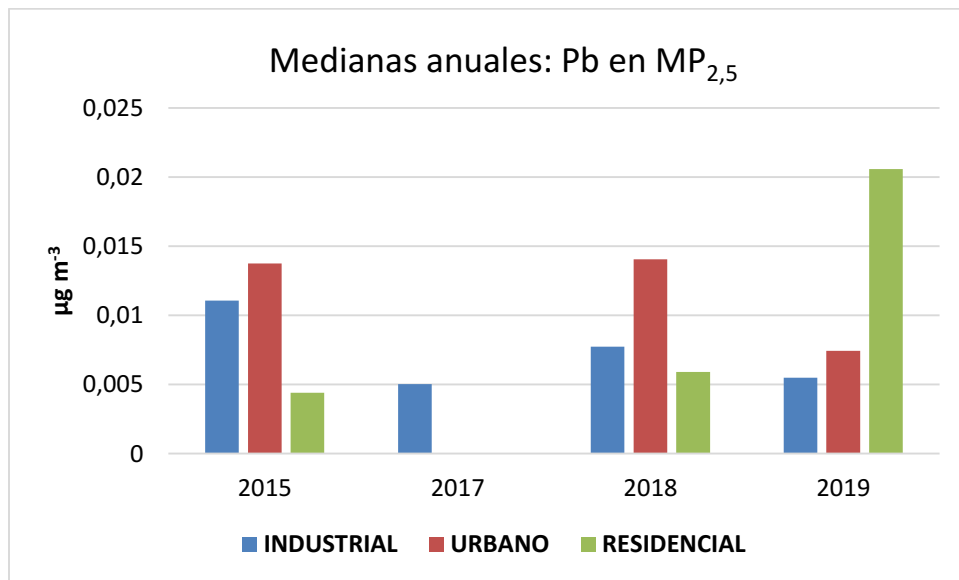


Figura 3.37 Evolución de niveles de Pb en MP_{2.5} para las 3 zonas

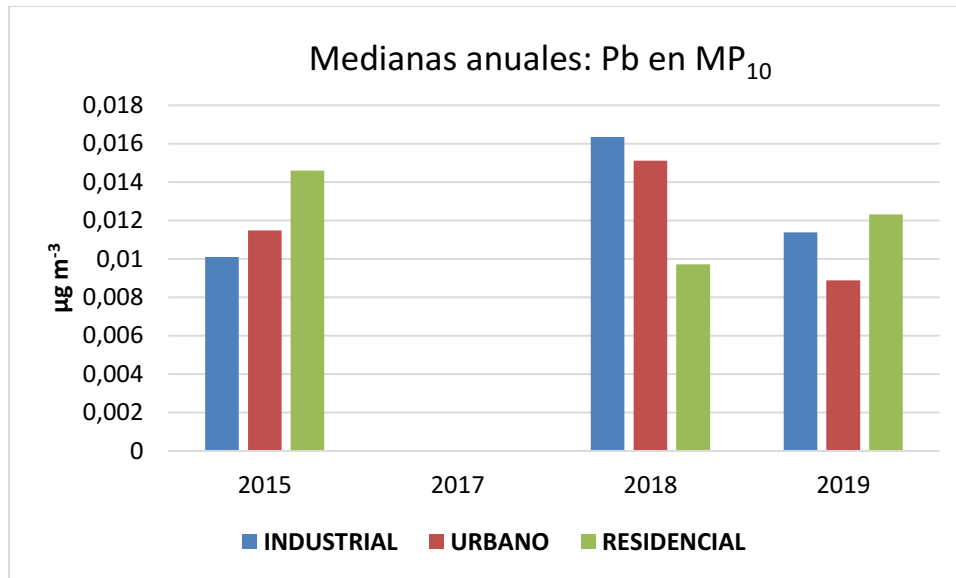


Figura 3.38 Evolución de niveles de Pb en MP₁₀ para las 3 zonas

Respecto al MP_{2,5}, en el año 2017, solo se registraron niveles de Pb en la zona industrial. No se observa una misma tendencia que se repita a lo largo de los años. En 2015 y 2018 se observan mayores niveles en zona urbana, luego sigue la zona industrial y por último la zona residencial con los niveles más bajos. En 2019, esta tendencia cambia, los niveles mayores se encuentran en la zona residencial, siendo 3 veces superior al de la zona urbana y 4 veces superior al de la zona residencial. Por otro lado, también se puede analizar las zonas individualmente y nuevamente ocurre que no se repite la misma tendencia a lo largo de los años. La zona industrial en 2015 tiene un nivel de Pb de 0,0111 µg m⁻³ y disminuye a la mitad para el 2019. Ocurre la tendencia inversa para la zona residencial, donde los niveles aumentan desde 2015 a 2019, siendo el nivel de 2019 casi 5 veces el del 2015. En la zona urbana los niveles de Pb son muy similares en 2015 y 2018, luego en 2019 disminuyen a la mitad.

Respecto al MP₁₀, en el año 2017, no se detectaron niveles de Pb en ninguna de las 3 zonas. Así como en la fracción MP_{2,5}, tampoco se observa una tendencia que se repita a lo largo de los años. En 2015 se observa una tendencia, donde se observan mayores niveles en la zona residencial, luego siguen los niveles de zona urbana e industrial menores pero muy similares entre sí. En el 2018 esta tendencia se invierte, los niveles de la zona

industrial y urbana son muy similares entre sí, y mayores a los de la zona residencial. En el 2019 los niveles de las zonas industrial y residencial son similares y ligeramente superiores a los de la zona urbana. Al analizar las zonas individualmente, si se observa la evolución de los niveles de las zonas industrial y urbana, los niveles tienen su máximo en el año 2018 y luego descienden alrededor de un 30% en 2019. Los niveles de la zona residencial tienen su máximo en el 2015, luego descienden un 30% en el 2018 y por último aumentan un 25% en el 2019.

En la figura 3.39 se comparan los niveles de Pb en las dos fracciones de MP. En las 3 zonas los niveles de Pb en MP₁₀ son mayores a los de MP_{2.5}. La mayor diferencia es la zona industrial donde el nivel de Pb en MP₁₀ es el doble que en MP_{2.5}.

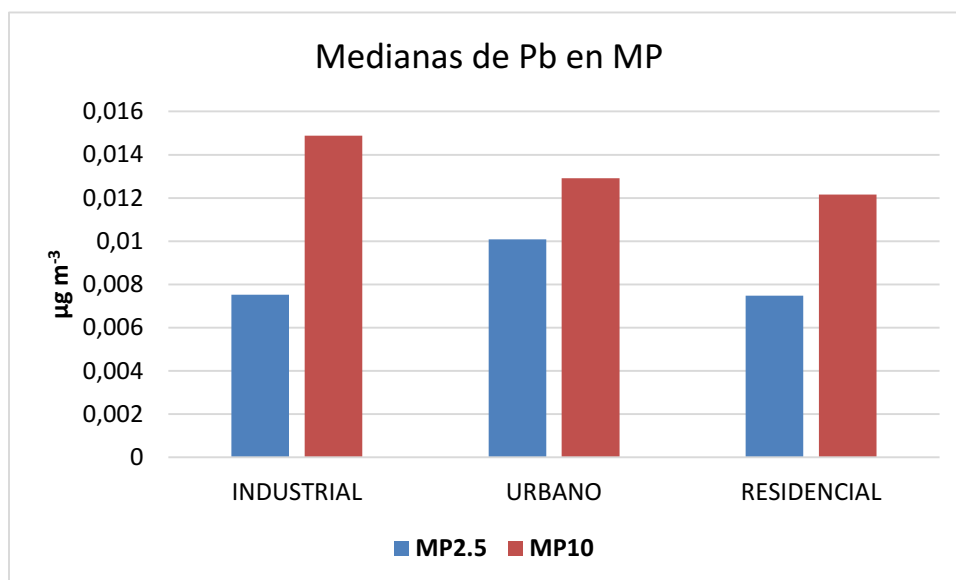


Figura 3.39 Medianas de Pb en ambas fracciones de MP para las 3 zonas

La norma de calidad de aire establece $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$ como el valor límite medio para Pb en aire, valor superior al nivel guía que sugiere la OMS de $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ (Decreto N° 1074, 2018; WHO, 2000). Respecto a los niveles de Pb obtenidos en este trabajo, puede apreciarse que son menores a ambos límites.

Es complejo encontrar explicaciones al comportamiento de los niveles de Pb, ya que como se muestra en los resultados no hay tendencias marcadas que se repitan en los años ni en las zonas.

A pesar de que el Pb ya no se usa como antidetonante en los combustibles, es posible que se generen emisiones por la combustión de combustibles líquidos que contienen trazas de Pb (Murphy et al., 2007; J Wang et al., 2000). En los países europeos y de América del norte el promedio anual de las concentraciones de Pb ha disminuido después de la eliminación gradual de la gasolina con plomo en la década de 1990. Esta disminución ha sido acompañada en general por los países periféricos, aun cuando estas regulaciones se hicieron efectivas más tarde. Por ejemplo en China a partir del 2000, mientras que en Argentina se establece a partir de la resolución 54/1996 de la Secretaría de Obras y Servicios Públicos.

Sin embargo y a pesar de las grandes disminuciones en las emisiones, en los países periféricos se encuentran niveles importantes de plomo asociado al MP, asociado en general con las partículas finas, y en tal sentido se reconoce que hay todavía fuentes sustanciales de contaminación por Pb entre ellas la combustión de carbón (a menudo contiene de 5 a 35 partes ppm de Pb), las emisiones vehiculares (en particular la gasolina para aviones de pequeños porte y avionetas), emisiones industriales (combustión de aceites residuales o de fracción asfáltica o coque de petróleo), quema de biomasa y re-suspensión del polvo del camino al aire del borde de la carretera, de donde es difícil eliminarlo. De las fuentes señaladas, la combustión del carbón uno de los mayores contribuyentes (30-40% del plomo emitido), seguida por las emisiones de vehículos motorizados (20-30%). Otras fuentes industriales incluyen las fundiciones, acerías, galvanoplastias y talleres mecánicos (Funasaka et al., 2013; Murphy et al., 2007; Xu et al., 2012; Zhou et al., 2014).

3.3.1 COMPARACIÓN DE LOS NIVELES OBTENIDOS DE METALES ASOCIADOS A MP CON LOS REPORTADOS PARA OTROS PAÍSES

En las tablas 3.23 y 3.24 Se muestran los niveles de metales asociados a MP₁₀ y MP_{2.5} reportados en otras ciudades del mundo.

Característica de la zona-Ciudad-País	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Cita
Industrial-Baoshan-China	0,003	0,056	0,041	0,189	0,032	0,137	(Wang et al., 2013)
Urbana-México-México	-	0,070	0,160	0,060	0,040	0,220	(Mugica et al., 2009)
Urbana-Santiago-Chile	0,002	0,920	0,090	0,060	0,020	0,080	(Cakmak et al., 2014)
Urbana-Agra-India	-	0,300	0,040	0,900	0,200	1,100	(Kulshrestha et al, 2009)
Urbana-Barcelona-España	0,001	0,008	0,048	0,022	0,007	0,057	(Viana et al., 2006)
Urbana-Helsinki-Finlandia	-	-	0,006	0,009	0,0008	0,002	(Wang et al., 2013)

Tabla 3.23 Niveles de metales asociados a MP₁₀ expresados en $\mu\text{g m}^{-3}$ en distintas ciudades del mundo

Al comparar los niveles de Pb obtenidos con los de otras ciudades del mundo, puede decirse que son 1 orden de magnitud menores a los de ciudades como México y Baoshan, y 2 órdenes de magnitud menores que los de la ciudad Agra, las cuales son ciudades con graves problemas de contaminación atmosférica. Luego los niveles de Pb son del mismo orden que los de ciudades como Santiago y Barcelona, pero son 1 orden mayor a los de ciudades europeas como Helsinki y Hagfors.

Característica de la zona-Ciudad-País	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Cita
Industrial-Baoshan-China	0,003	0,031	0,029	0,132	0,027	0,133	(Jun Wang et al., 2013)
Urbana-México-México	-	0,050	0,060	0,053	0,023	0,160	(Mugica et al., 2009)
Urbana-Agra-India	-	0,600	0,060	0,100	0,300	1,100	(Kulshrestha et al., 2009)
Urbana-Huelva-España	0,0008	0,0009	0,033	0,003	0,003	0,027	(Viana et al., 2006)
Urbana-Helsinki-Finlandia	-	-	0,003	0,003	0,002	0,006	(Wang et al., 2013)
Residencial-Hagfors-Suecia	-	-	0,002	0,005	-	0,008	(Wu et al., 2013)

Tabla 3.24 Niveles de metales asociados a MP_{2.5} expresados en µg m⁻³ en distintas ciudades del mundo

Los demás metales estudiados fueron encontrados con muy baja frecuencia, por lo que no sería representativo comparar dichos niveles, entonces se comparan los límites de detección obtenidos de la metodología actual (tabla 2.4) con los valores de otras ciudades. Al comparar los límites de detección del Cd, Cr y Mn con los valores de otras ciudades, se observa que dichos límites son 1 o 2 órdenes de magnitud menores. Luego los valores del Cu de ciudades como Baoshan, Agra, Huelva y Barcelona son 1 orden superior al límite de detección, mientras los valores de Helsinki y Hagfors son del mismo orden que dicho límite. Por último los valores de Ni de ciudades como Baoshan, México y Santiago son un orden superior al límite de detección, mientras que los valores de Barcelona, Huelva, Helsinki y Hagfors son del mismo orden.

CAPÍTULO 4

4. EFECTOS SOBRE LA SALUD

4.1 POSIBLES EFECTOS SOBRE LA SALUD DE LA EXPOSICIÓN A MATERIAL PARTICULADO

4.2 COMPARACIÓN DE NIVELES MP CON NIVELES GUÍA DE LA OMS

4.3 EVALUACIÓN DEL RIESGO DE INCREMENTO DE CÁNCER

4.4 EVALUACIÓN DE LA CARGA DE LA ENFERMEDAD DEBIDO A FACTORES AMBIENTALES: CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

4. EFECTOS SOBRE LA SALUD

En este capítulo se desarrollan los posibles efectos sobre la salud de los contaminantes estudiados. Se calcula el riesgo de contraer cáncer a lo largo de la vida (LCR, Lifetime Cancer Risk, por sus siglas en inglés) asociados a los metales que son cancerígenos (Cd y Ni) y al benzo(a)pireno y a los equivalentes tóxicos de los demás HAPs (WHO - IARC, 2015) y se estima la carga de la enfermedad asociada con la exposición medioambiental: la contaminación del aire extramuro, basada en concentraciones medidas de MP₁₀ y MP_{2.5}.

4.1 POSIBLES EFECTOS SOBRE LA SALUD DE LA EXPOSICIÓN A MATERIAL PARTICULADO

Existe amplia literatura que demuestra que la exposición a MP produce efectos negativos sobre la salud humana. Estudios epidemiológicos atribuyen los más severos efectos sobre la salud a la contaminación del aire por MP y ozono. Incluso a concentraciones por debajo de los corrientes valores guía de calidad de aire, el MP posee un riesgo sobre la salud. La evidencia científica no sugiere que haya un umbral de exposición a MP por debajo del cual no existan efectos adversos sobre la salud. Su compleja y variable composición química del MP, es la característica que más dificulta determinar ese valor umbral.

Cada individuo responde de forma diferente a la exposición de la contaminación del aire, y las características que contribuyen a estas variaciones están bajo el concepto de susceptibilidad, la cual se refiere a un grado alterado de respuesta, ya sea aumentado o disminuido. Factores que determinan la susceptibilidad pueden incluir características inherentes del individuo, como el sexo, la edad, enfermedades respiratorias o cardiovasculares. Por ejemplo, está probado que hay más tasa de muerte en respuesta a la exposición de contaminación de aire en individuos que ya están afectados por enfermedades crónicas respiratorias o cardíacas como la neumonía e isquemia cardíaca.

Los efectos sobre la salud del MP son causados después de su inhalación y penetración en los pulmones, donde se produce el intercambio de gases entre el sistema respiratorio y el sanguíneo. Entonces, estas partículas pueden llegar a la sangre, lo que lleva a efectos adversos sobre los sistemas respiratorio, cardiovascular, inmunológico y neurológico. Las partículas ultrafinas, con diámetros de 0,1 µm o menos, pueden penetrar incluso en el

cerebro por vía nasal. Cuantas más pequeñas son las partículas, más profundamente penetran en los pulmones. La interacción física y química entre el MP y los tejidos pulmonares pueden inducir irritación o daño (WHO, 2005).

A continuación se listan los posibles efectos sobre la salud que produce el MP al ingresar a las vías respiratorias:

- ❖ Daño de los pulmones: la fagocitosis que realizan los macrófagos alveolares en el pulmón es un importante sistema de limpieza que permite que el pulmón no esté expuesto a partículas, sin embargo las partículas ultrafinas, tienen la capacidad de inhibir la fagocitosis, permitiendo así que estas y otras partículas se depositen en el pulmón. El MP emitido durante la combustión en motores diésel puede contener sulfatos, hidrocarburos y metales. Los metales dañan el pulmón por el mecanismo de estrés oxidativo, aumentando la permeabilidad epitelial, lo que lleva a una inflamación del pulmón (Gomes & Florida-James, 2014; MacNee & Donaldson, 2003).
- ❖ Aumento del riesgo de mortalidad cardiopulmonar: la exposición a largo plazo a MP_{2.5} aumenta el riesgo de muerte cardiopulmonar (Pope, 2002; WHO, 2005).
- ❖ Aumento del riesgo de mortalidad por cáncer de pulmón: la exposición a largo plazo a MP_{2.5} aumenta el riesgo de muerte por cáncer de pulmón (Pope et al., 2002; Pope et al., 2011; WHO, 2005).
- ❖ Aumento del riesgo de mortalidad por causas respiratorias: la exposición a largo plazo a MP₁₀ aumenta el riesgo de muerte por causas respiratorias, afectando en mayor medida a personas mayores de 65 años (Téllez-Rojo et al, 2000).
- ❖ Aumento del riesgo de contraer cáncer de pulmón: la exposición a largo plazo a MP₁₀ y MP_{2.5} aumenta el riesgo de contraer cáncer de pulmón (Raaschou-Nielsen et al., 2013).
- ❖ Aumento del riesgo de mortalidad cardiovascular: la exposición a largo plazo a MP_{2.5} aumenta el riesgo de muerte cardiovascular, donde las causas pueden ser, enfermedad isquémica del corazón, arritmias, falla del corazón, paro cardíaco. Para estas causas de muerte cardiovasculares, por cada aumento en 10 µg m⁻³ de MP_{2.5},

se asocia con un aumento del 8-18% en el riesgo de mortalidad (Lewtas, 2007; Newby et al., 2015; Pope et al., 2004).

- ❖ Aumento del riesgo de enfermedad coronaria fatal en mujeres: la exposición a largo plazo a MP_{10} y $MP_{2.5}$ en mujeres aumenta el riesgo de enfermedad coronaria fatal, el riesgo es más alto por exposición a $MP_{2.5}$ que a MP_{10} (Chen et al., 2005).
- ❖ Aumento de arritmia cardíaca: la exposición a corto plazo a material particulado aumenta la arritmia cardíaca (Chen et al., 2005).
- ❖ Morbilidad respiratoria y cardiovascular, como agravamiento de asma, síntomas respiratorios y aumento de admisiones en hospitales (Lippmann, 2014; WHO, 2013).
- ❖ Se estima que la mortalidad diaria por cualquier causa es aumentada en 0.2-0.6% por cada aumento en $10 \mu\text{g m}^{-3}$ de MP_{10} (WHO, 2013).
- ❖ La exposición a largo plazo a $MP_{2.5}$ es asociada con un aumento en el riesgo a largo plazo de mortalidad cardiopulmonar del 6-13% por cada aumento en $10 \mu\text{g m}^{-3}$ de $MP_{2.5}$ (WHO, 2013).
- ❖ Los grupos de personas susceptibles como aquellos que tienen alguna enfermedad pulmonar o cardíaca preexistente, así como las personas ancianas y los niños, son particularmente vulnerables. Por ejemplo la exposición a MP afecta al desarrollo del pulmón en los niños, incluso puede provocar déficit en la función pulmonar y puede reducir crónicamente la tasa de crecimiento del pulmón (WHO, 2013).

4.2 COMPARACIÓN DE NIVELES MP CON NIVELES GUÍA DE LA OMS

En función a todos los estudios que se han realizado que demuestran los efectos sobre la salud del MP, la OMS establece niveles guía de calidad de aire para las dos fracciones de MP y son los siguientes (WHO, 2005):

Media anual de $MP_{2.5}$: $10 \mu\text{g m}^{-3}$

Media anual de MP_{10} : $20 \mu\text{g m}^{-3}$

A continuación se presentan las medias anuales de MP₁₀ y MP_{2.5} del período de estudio de esta tesis (tablas 4.1 y 4.2):

Media MP _{2.5}	2015	2017	2018	2019
I	5,4	23,1	16,0	11,6
U	14,6	14,8	14,5	7,2
R	2,3	25,3	11,3	10,7

Tabla 4.1 Medias anuales para MP_{2.5} de las tres zonas

Media MP ₁₀	2015	2017	2018	2019
I	46,4	39,2	27,8	16,0
U	15,2	28,9	29,5	25,4
R	22,7	27,5	28,5	21,4

Tabla 4.2 Medias anuales para MP₁₀ de las tres zonas

Los casilleros con los valores resaltados en negrita son los que no cumplen con las guías de la OMS y, como puede observarse, la mayoría de las medias anuales no cumplen.

4.3 EVALUACIÓN DEL RIESGO DE INCREMENTO DE CÁNCER

Dentro de los aerosoles ambientales, los metales y HAPs asociados, son los compuestos más tóxicos en áreas urbanas. La exposición extramuro a MP y sus metales y HAPs asociados pueden impactar en la salud, tanto en corto como largo plazo (Hsu et al., 2019).

Existen varias propuestas generales para estimar el aporte específico al riesgo de contraer cáncer por exposición a contaminantes en general. Se ha propuesto una formulación de gran utilidad debido a su sencillez conceptual y la facilidad de acceso a sus componentes principales, en función de los datos provistos por entidades reconocidas, tales como la OMS, la US EPA y la IARC.

En ella se plantea que el cálculo de riesgo de cáncer requiere del conocimiento del potencial cancerígeno del compuesto específico y del grado de exposición del grupo objetivo. De este modo, el riesgo de contraer cáncer a lo largo de una vida (Lifetime Cancer Risk, LCR) asociado a cada metal (Cd y Ni) al benzo(a)pireno, considerado en las diferentes áreas de estudio, se calcula multiplicando la incorporación crónica diaria

(Chronic Daily Intake, CDI) por el factor de potencia (FP, equivalente al factor de pendiente estimado a partir de la curva exposición/población, y tabulado en el Sistema IRIS) y por el factor de absorción (AF) (Colman Lerner, Kohajda, et al., 2014; Massolo et al., 2010; Sosa et al., 2017).

$$LCR = CDI \times FP \times FA$$

1. El CDI, en mg kg^{-1} día, es calculado según la ecuación siguiente:

$$CDI = (CC \times IR \times ED \times EF \times LE) / (BW \times AT \times NY)$$

Donde cada término es:

CC: concentración del contaminante (mg m^{-3})

IR: flujo de inhalación ($\text{m}^3 \text{ hora}^{-1}$)

ED: duración de la exposición (horas/semana)

EF: frecuencia de exposición (semanas/año)

LE: la longitud de la exposición (años)

BW: peso del cuerpo (kg)

AT: tiempo medio (promedio del periodo durante el cual se estará expuesto)

NY: número de días por año (365 días)

2. El factor de potencia para cada compuesto es relevado del sistema IRIS.

3. El factor de absorción se releva de bibliografía.

Para la estimación del incremento de cáncer por múltiples sustancias, se adopta como criterio que el riesgo total es la suma directa de los riesgos individuales (US.EPA, 2009):

$$RT = \sum Ri$$

Ri: riesgo estimado del compuesto i

RT: riesgo total expresado como probabilidad

Una vez obtenido los valores de LCR, se los contrasta con los valores propuestos por las organizaciones internacionales. La OMS considera un LCR "aceptable" el rango comprendido entre 1×10^{-5} y 1×10^{-6} mientras que para US-EPA el valor debe ser menor a 1×10^{-6} .

A continuación en la tabla 4.3 se muestran los parámetros para calcular el CDI en chicos y adultos, en cuanto a exposición extramuros, es decir se calcula para el tiempo estimado que los chicos y adultos se encuentran en el exterior en contacto con el aire ambiente. Se considera (Colman Lerner, Kohajda, et al., 2014):

PARÁMETRO	VALORES PARA NIÑOS	VALORES PARA ADULTOS
IR	0,417 m ³ /h	0,833 m ³ /h
ED	56 h/semana	56 h/semana
EF	52 semana/año	52 semana/año
LE	9 años	40 años
BW	30 Kg	70 Kg
ATL	70 años	70 años
NY	365 días	365 días

Tabla 4.3 Parámetros para calcular CDI en niños y adultos

Los factores de pendiente de cada compuesto son (Health Canada, n.d.):

Cd: $6,1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$

Ni: $0,84 \text{ mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$

HAPs: $3,9 \text{ mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$

Para calcular el LCR para los HAPs, se calculó el equivalente tóxico de los HAPs encontrados con respecto al benzo(a)pireno (B(a)Peq), que es el más tóxico de los HAPs (Nisbet & LaGoy, 1992). El (B(a)Peq) es obtenido multiplicando la concentración del compuesto por su correspondiente factor de toxicidad equivalente (TEF) (Tabla 4.4). La suma de B(a)Peq permite saber la concentración equivalente tóxica total (Vargas, Romero,

Palencia, Rivero, & Piñero, 2013). Se considera que el factor de absorción para humanos es 0,90 para todos los contaminantes estudiados.

HAPs	TEF
benzo(a)pireno	1
benzo(a)antraceno	0,1
benzo(b)fluoranteno	0,1
benzo(k)fluoranteno	0,1
criseno	0,01
dibenzo(a,h)antraceno	1
indeno(1,2,3,c)pireno	0,1
benzo(ghi)perileno	0,01
pireno	0,001
fluoranteno	0,001
fenantreno	0,001

Tabla 4.4 Factores de toxicidad equivalente para HAPs

En las tablas 4.5 – 4.8 se muestran los LCR Y RT calculados para las 3 zonas y las dos fracciones de MP.

MP ₁₀	Ni	Cd	B(a)P _{eq}	RT
LCR Industrial	Nc	1,1E ⁻⁷	4,8E ⁻⁷	5,9E ⁻⁷
LCR Urbano	Nc	Nc	3,0E ⁻⁷	3,0E ⁻⁷
LCR Residencial	Nc	Nc	2,5E ⁻⁷	2,5E ⁻⁷

Tabla 4.5 Valores de LCR para cada compuesto y total por zona de estudio, para fracción MP₁₀, en niños.

Nc: no calculado.

MP ₁₀	Ni	Cd	B(a)P _{eq}	RT
LCR Industrial	Nc	4,2E ⁻⁷	1,8E ⁻⁶	2,2E ⁻⁶
LCR Urbano	Nc	Nc	1,1E ⁻⁶	1,1E ⁻⁶
LCR Residencial	Nc	Nc	9,5E ⁻⁷	9,5E ⁻⁷

Tabla 4.6 Valores de LCR para cada compuesto y total por zona de estudio, para fracción MP₁₀, en adultos.

Nc: no calculado.

MP _{2.5}	Ni	Cd	B(a)Peq	RT
LCR Industrial	Nc	4,5E ⁻⁸	2,8E ⁻⁷	3,3E ⁻⁷
LCR Urbano	Nc	Nc	2,8E ⁻⁷	2,8E ⁻⁷
LCR Residencial	Nc	3,5E ⁻⁷	1,8E ⁻⁷	5,4E ⁻⁷

Tabla 4.7 Valores de LCR para cada compuesto y total por zona de estudio, para fracción MP_{2.5}, en niños.

Nc: no calculado.

MP _{2.5}	Ni	Cd	B(a)Peq	RT
LCR Industrial	Nc	1,7E ⁻⁷	1,1E ⁻⁶	1,2E ⁻⁶
LCR Urbano	Nc	Nc	1,1E ⁻⁶	1,1E ⁻⁶
LCR Residencial	Nc	1,3E ⁻⁶	6,9E ⁻⁷	2,0E ⁻⁶

Tabla 4.8 Valores de LCR para cada compuesto y total por zona de estudio, para fracción MP_{2.5}, en adultos.

Nc: no calculado

Los LCR del Ni en todos los casos no fueron calculados, ya que como se mostró en el capítulo de resultados, las determinaciones analíticas fueron menores a sus límites de detección.

Los LCR en niños para B(a)Peq, tanto para MP₁₀ como MP_{2.5}, cumplen con los límites establecidos por la OMS Y la US EPA.

En el caso de adultos, en todos los casos se cumple con los límites de la OMS, pero no se cumple con los de la US EPA en las zonas industrial y urbana y en ambas fracciones de MP, ya que el valor del LCR en estos casos es mayor a 1E⁻⁶ y del mismo orden de magnitud que el límite propuesto. Esto es una señal de alarma, que amerita el seguimiento de los niveles de los contaminantes por parte de los organismos de control.

4.4 EVALUACIÓN DE LA CARGA DE LA ENFERMEDAD DEBIDO A FACTORES AMBIENTALES: CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

La OMS brinda una guía para estimar la carga de la enfermedad asociada con la exposición medioambiental: la contaminación del aire extramuro (Ostro et al., 2004). Para obtener estimaciones del impacto de la contaminación del aire extramuro, la exposición de la población se basa en concentraciones medidas de MP₁₀ y MP_{2.5}. Después de multiplicar las concentraciones de exposición por el número de personas expuestas, se aplican funciones

de concentración-respuesta obtenidas de estudios epidemiológicos. Estas funciones relacionan las concentraciones del ambiente de MP con casos de mortalidad prematura, y permiten calcular el riesgo atribuible.

Se utilizan las concentraciones MP_{2.5} y MP₁₀ porque estudios epidemiológicos de todo el mundo han demostrado una asociación entre mortalidad y morbilidad, y exposición diaria y de largo plazo, a concentraciones de contaminantes, incluido el MP (Dominici et al., 2002; Schwartz, 2000). Los impactos de la mortalidad estimada son probables de ocurrir predominantemente entre personas de edad avanzada con enfermedades cardiovasculares y respiratorias preexistentes y en niños.

La carga de la enfermedad en grandes ciudades varía según factores como la cantidad de combustible fósil usada, el clima, las tasa de enfermedad subyacente, y la densidad y tamaño de la población.

En resumen, el método de evaluación, se basa en 4 componentes:

- A) Evaluación de la exposición ambiente de la población a MP (10 o 2.5), basada en monitores fijos o en estimaciones obtenidas a partir de modelos. También se requiere una concentración de fondo u “objetivo” como comparación, para determinar la enfermedad atribuible o los potenciales beneficios de reducir el factor de riesgo a una cantidad específica.
- B) Determinación del tamaño de la población expuesta a MP₁₀ y MP_{2.5} y el tipo de efecto sobre la salud de interés.
- C) La incidencia del efecto sobre la salud que se estima, por ejemplo la tasa de mortalidad en la población, en muertes cada mil personas.
- D) Funciones de concentración-respuesta de estudios epidemiológicos que relacionan concentraciones ambiente de MP₁₀ y MP_{2.5} a efectos sobre la salud seleccionados y proveen la fracción atribuible, que es usada luego para estimar los siguientes puntos finales:

1: número de casos de mortalidad prematura por todas las causas y exposición en corto plazo a MP₁₀, en todas las edades.

2: número de casos de mortalidad prematura por enfermedades respiratorias atribuidas a la exposición en corto plazo a MP₁₀, en niños menores a 5 años.

3: número de casos de mortalidad prematura por enfermedades cardiopulmonares atribuidas a la exposición en largo plazo MP_{2.5}, en personas mayores a 30 años.

4: número de casos de mortalidad prematura por cancer de pulmón atribuidas a la exposición en largo plazo MP_{2.5}, en personas mayores a 30 años.

En la tabla 4.9 se muestran las expresiones para calcular cada riesgo relativo asociado a un determinado punto final.

	Funcion de riesgo relativo^a	β sugerido	Grupo etario
RR1	RR=exp(β(X-X0))	0,0008	Todas las edades
RR2	RR=exp(β(X-X0))	0,00166	< 5 años
RR3	RR=((X+1)/(X0+1)) ^β	0,15515	>30 años
RR4	RR=((X+1)/(X0+1)) ^β	0,23218	>30 años

^aX es la concentración del contaminante (μg m⁻³); X0 es la concentración objetivo o de fondo del contaminante (μg m⁻³)

Tabla 4.9 Expresiones de riesgo relativo asociadas a distintos puntos finales

Una vez calculado el riesgo relativo, se procede a calcular la fracción atribuible (AF) de efectos sobre la salud por la contaminación atmosférica:

$$AF = (RR - 1) / RR$$

Por último se calcula el número esperado de muertes debido a contaminación atmosférica E:

$$E = AF \times B \times P$$

Donde B es la tasa de mortalidad anual y P es la población expuesta.

En esta tesis se calcularon el número esperado de muertes debido a contaminación atmosférica para los distintos municipios que componen el área de estudio: Berisso, Ensenada y La Plata. Se calcularon los riesgos relativos (RR) para cada lugar, utilizando las

concentraciones medias de MP_{10} y $MP_{2.5}$ de la zona industrial para los municipios de Berisso y Ensenada y las concentraciones correspondientes de la zona urbana para el municipio de La Plata. No se realizó el cálculo para la zona residencial, ya que no se contó con la información de las tasas de mortalidad correspondientes. Se consideraron como concentraciones de fondo (X0) los valores $10 \mu\text{g m}^{-3}$ para MP_{10} y $3 \mu\text{g m}^{-3}$ para $MP_{2.5}$, que son los que toma de referencia la guía de la OMS. Los datos de población y de mortalidad por todas las causas se obtuvieron de una base de datos del Ministerio de Salud de la provincia de Buenos Aires (Ministerio de Salud, n.d.). Son datos de los años 2015, 2016 y 2018 (no se encontraron disponibles los datos del 2017), de cada municipio, de los cuales se presenta una media en esta tesis. Los valores de población son obtenidos a partir de una proyección de población elaborada en base a resultados del Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas 2010 del INDEC. El número de muertes debido a enfermedades cardiopulmonares en población mayor a 30 años, se estimó con el número de muertes por enfermedades del corazón y el número de muertes por cáncer de pulmón en población mayor a 30 años se estimó con el número de muertes por enfermedades crónicas de las vías respiratorias. Luego de calcular las tasas de mortalidad (B) correspondientes a todas las causas de muerte, a muerte por enfermedades cardiopulmonares y a muerte por cáncer de pulmón, se calcularon los números esperados de muerte por año correspondientes (E1, E3 y E4). No se calculó el número de casos de mortalidad prematura por enfermedades respiratorias atribuidas a la exposición en corto plazo a MP_{10} , en niños menores a 5 años (E2), ya que se desconoce la tasa de mortalidad correspondiente (B2). La tabla 4.10 resume los valores de cada componente del cálculo de E.

	Berisso	Ensenada	La Plata
MP_{2,5}	16,7	16,7	13,7
MP₁₀	31,0	31,0	27,3
Población total^a	94016	60143	694554
Población > 30 años^a	47102	30132	347971
RR1	1,0169	1,0169	1,0139
RR3	1,2598	1,2598	1,2234
RR4	1,4129	1,4129	1,3522
AF1	0,0167	0,0167	0,0137
AF3	0,206	0,206	0,183
AF4	0,2922	0,2922	0,2605
B1^a	0,00876	0,00900	0,00848
B3^a	0,00365	0,00386	0,00361
B4^a	0,00037	0,00057	0,00039
E1	14	9	81
E3	35	24	230
E4	5	5	35

^aObtenido del Ministerio de salud de la Provincia de Buenos Aires.

Tabla 4.10 Valores de las componentes correspondientes a cada municipio necesarias para calcular E

Como se ve en la tabla 4.10 los riesgos relativos calculados para Berisso y Ensenada son iguales, ya que ambos se calcularon con concentraciones de MP de la zona industrial. La diferencia entre ambos municipios se observa en el cálculo del número de muertes prematuras (E).

Como se evidencia en los valores, el riesgo relativo asociado a muertes por todas las causas (RR1), es muy similar en los 3 municipios, sin embargo el municipio de La Plata es 11 veces mayor en cuanto a población que Ensenada, y 7 veces mayor que Berisso; en proporción, esto se traduce en un mayor número de muertes por año para la ciudad de La Plata (81) que los números de muertes en Berisso (14) y Ensenada (9).

Luego, el riesgo relativo asociado a muertes por enfermedad cardiopulmonar (RR3) calculado para La Plata es aproximadamente 3% menor que el calculado para Berisso y Ensenada. De todas formas el número de muertes por año calculado para La Plata (235) es

notablemente mayor que el número de muertes para Berisso (35) y Ensenada (24), nuevamente debido al mayor tamaño de población del municipio de La Plata.

Por último, el riesgo relativo asociado a muertes por cáncer de pulmón (RR4) calculado para La Plata es un 5% menor que el calculado para Berisso y Ensenada. Esto se traduce en el número de muertes por año calculado para La Plata (35), que es mayor que el número de muertes para Berisso (5) y Ensenada (5), nuevamente debido al mayor tamaño de población del municipio de La Plata.

Como se desarrolló en este capítulo, hay una gran cantidad de bibliografía que demuestra los efectos sobre la salud humana ante la exposición a MP. Respecto a los niveles de MP anuales obtenidos en esta tesis, se evidenció que la mayoría de las medias anuales de MP_{10} y $MP_{2.5}$ son mayores a los valores guía propuestos por la OMS.

Por otro lado, a partir de los cálculos del riesgo de contraer cáncer a lo largo de la vida (LCR), en el caso de adultos, en todos los casos se cumple con los límites de la OMS, pero no se cumple con los de la US EPA en las zonas industrial y urbana y en ambas fracciones de MP.

En cuanto a la evaluación de la carga de la enfermedad debido a factores ambientales como la contaminación atmosférica, los riesgos relativos calculados fueron muy parecidos para los 3 municipios, Berisso, Ensenada y La Plata,

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Por lo expuesto en esta tesis, y el respaldo de amplia bibliografía y evaluaciones de organizaciones internacionales como la OMS, IARC, US EPA, entre otras, queda claro que la contaminación atmosférica es una grave amenaza para la salud humana. Por ello, es importante disponer de métodos sencillos y accesibles para el seguimiento de los contaminantes en aire y su determinación analítica, con el último fin de que la gestión tome las acciones necesarias para garantizar la mejora de la calidad del aire y así minimizar los posibles efectos negativos sobre la población.

De los contaminantes prioritarios, el material particulado inhalable es uno de los principales agentes de preocupación dada su clara vinculación con efectos sobre la salud. De hecho no hay evidencia de un nivel seguro de exposición o un umbral por debajo del cual no se producen efectos adversos para la salud. Entre los efectos asociados se describen en primer lugar el incremento de la mortalidad, con predominancia de las de origen cardiovascular si los niveles son bajos, o bien por cáncer pulmonar si los niveles son superiores. Por otro lado, la exposición a largo plazo a MP da lugar al incremento de trastornos neurológicos en adultos y del desarrollo del sistema nervioso en niños; además de alteraciones en el sistema cardiovascular y del aparato respiratorio, en particular con el desarrollo de asma y EPOC; además de otras enfermedades como la diabetes.

Por esta razón, esta tesis doctoral, se enfocó en el estudio del material particulado presente en el aire de la región, considerando en sus fracciones $MP_{2.5}$ (partículas menores a 2,5 micrones) y MP_{10} (partículas menores a 10 micrones), y los contaminantes asociados a las mismos: metales (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb), y los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) considerados prioritarios por la US EPA, junto a 4 nitro derivados de los HAPs. El monitoreo de $MP_{2.5}$ y MP_{10} , pudo lograrse satisfactoriamente con los muestreadores MiniVol y el muestreador TDA, de sencillo funcionamiento y manipulación.

Para la determinación analítica del MP, se utilizó la técnica de gravimetría, calculando la concentración de MP en aire a partir los parámetros tiempo y flujo de aire utilizado en cada muestreo. Luego para la determinación analítica de los contaminantes asociados al

MP, se optimizó una metodología de extracción en serie, que permitió establecer las concentraciones de todos los contaminantes estudiados en esta tesis en cada muestra tomada, maximizando el número de muestras analizadas para todos los contaminantes, y utilizando en todos los casos protocolos estandarizados de análisis.

Con respecto a los niveles de MP₁₀ en cada zona durante el intervalo temporal estudiado, puede decirse que se observa una disminución a lo largo de los años, sobre todo en la zona industrial.

También se observan disminuciones en los niveles de MP_{2.5} en las zonas urbana y residencial a lo largo de los años aunque la tendencia no es tan marcada como con los niveles de MP₁₀. Por otro lado los niveles de MP_{2.5} en la zona industrial se han mantenido prácticamente constantes.

Respecto al análisis por estaciones, quedó evidenciado que durante la estación otoño ha habido mayores emisiones de MP, sus niveles son los más altos, y se encontraron diferencias significativas con algunas estaciones, sobre todo en 2017 y 2018, donde ocurrieron episodios de contaminación atmosférica por emisiones irregulares provenientes del polo petroquímico.

En cuanto a fuentes potenciales de MP, las industrias del polo petroquímico, en particular la refinería y destilería de YPF y la empresa Copetro, son fuentes de MP₁₀, sus procesos emiten principalmente MP de la fracción gruesa y en menor medida MP_{2.5}. Por otro lado, las emisiones vehiculares se asocian principalmente a emisiones de partículas finas, menores a 2.5 µm.

Una estrategia importante en esta tesis, consistió en complementar el análisis de los niveles de MP con el uso de rosas de los vientos para cada muestreo, ya que a partir de ellas se pueden determinar los vientos predominantes, y así, deducir cual son los caminos de dispersión del MP más probables. Del análisis realizado surge que la dirección NE es una de las direcciones del viento más relevantes. Esta dirección es una de las más frecuentes y tiene gran protagonismo en el transporte del MP, desde la zona industrial a la urbana, y además desde las zonas industrial y urbana a la residencial.

Con respecto a los valores de MP normados por la legislación de la provincia de Buenos Aires, pudo apreciarse que las medias anuales calculadas a partir de los datos obtenidos están por debajo del estándar, por lo que cumplen con la legislación vigente.

Es más, analizando la frecuencia de las contribuciones de MP respecto a la calidad del aire, la fracción $MP_{2.5}$ presenta para las tres zonas valores correspondientes a nivel muy bajo de contaminación (62-75%); entre el 20-30% nivel de contaminación bajo, y entre 6-12% para nivel de contaminación medio. En cuanto a MP_{10} para las tres zonas se observan un 15-20% de las medidas correspondientes a nivel de contaminación muy bajo, un 40-50% para nivel de contaminación bajo; 20% nivel de contaminación medio (zonas urbana e industrial), y 40% para la urbana. Niveles altos se encontraron para zona industrial (16,7%), mientras que para las otras dos la frecuencia es de 5-7%.

Los datos obtenidos respecto a HAPs y nitro-HAPs asociados a MP y el análisis realizado, ponen en evidencia la presencia de la mayoría de los HAPs estudiados, con una frecuencia de detección elevada para la mayoría de los mismos, mayor al 60%. En cuanto a los 4 nitro-HAPs estudiados, no se detectó la presencia de ninguno de ellos, posiblemente debido a que los niveles de nitro-HAPs sean inferiores a los límites de detección de la metodología utilizada, o bien a la ausencia de sus HAPs precursores.

En cuanto a las tendencias observadas, se destacan para la mayoría de los HAPs, niveles superiores en la zona industrial, siguiendo en menores niveles la zona urbana y por último con niveles levemente más bajos en la zona residencial.

Con respecto a las principales fuentes potenciales de emisión de HAPs en la región de estudio, se destacan las emisiones vehiculares y las emisiones industriales. El cálculo realizado de los distintos ratios de HAPs permitió identificar fuentes predominantes de emisión de HAPs y de ellos se evidencia la importancia de los aportes de emisiones vehiculares, sin embargo no es posible discriminar cuál de los dos tipos de emisiones, de motores diésel o motores nafteros, es la que tiene mayor influencia. Además, el cálculo del ratio $BaA/(BaA+Cri)$, evidenció que en la zona industrial, no son solo importantes las emisiones vehiculares sino también las industriales. Esto último concuerda con los

resultados de HAPs totales en ambas fracciones de MP, donde en las zonas residencial y urbana, dichos niveles son similares, y teniendo en cuenta que las emisiones vehiculares son principalmente asociadas a MP_{2.5}, esto indicaría como fuente potencial de HAPs las emisiones vehiculares en dichas zonas. En cambio en la zona industrial se observa que los HAPs totales en MP₁₀ son notoriamente mayores a los de MP_{2.5}, sugiriendo que además de las emisiones vehiculares, hay otra fuente que aporta HAPs al MP₁₀, como las emisiones industriales.

En referencia a los 6 metales asociados a MP que se estudiaron, el Ni no se detecta en ninguna de las fracciones de MP. Los metales Cd, Cr, Cu y Mn fueron detectados con muy baja frecuencia, ya que solo dieron positivos estos metales en 1 a 4 muestras en el período de años 2017-2019. Si bien no se puede confirmar que estos metales no se encuentran en el MP de la atmósfera, estos resultados son un indicio de que se los encuentra con muy baja frecuencia, y de que en principio las fuentes potenciales de emisión de metales estarían emitiendo en concentraciones menores al límite de detección obtenido por la metodología desarrollada en esta tesis.

El Pb se encontró con mayor frecuencia en material particulado. Resultó complejo encontrar explicaciones al comportamiento de los niveles de Pb, ya que no hay tendencias marcadas que se repitan en los años ni en las zonas. Según la bibliografía relevada las posibles fuentes de Pb más importantes son: la resuspensión del polvo de las calles, emisiones por la combustión de combustibles líquidos que contienen trazas de Pb y la combustión del carbón.

Respecto al análisis de efectos sobre la salud, se observó que en la mayoría de los casos los niveles de MP anuales no cumplen con las guías establecidas por la OMS, la mayoría de las medias anuales de MP₁₀ y MP_{2.5} son mayores a los valores guía propuestos. Es interesante contrastar esta observación, con lo señalado respecto la legislación provincial vigente, de lo cual se deduce la necesidad de actualizar la norma bonaerense.

Por otro lado, a partir de los cálculos del riesgo de contraer cáncer a lo largo de la vida (LCR), resultó que en el caso de los niños, los valores obtenidos cumplen con los valores

propuestos por la US EPA y la OMS. En cambio, en el caso de adultos, en todos los casos se cumple con los límites de la OMS, pero no se cumple con los de la US EPA en las zonas industrial y urbana y en ambas fracciones de MP, ya que el valor del LCR en estos casos es mayor a $1E^{-6}$ y del mismo orden de magnitud que el límite propuesto. Esto es una señal de alarma, que amerita el seguimiento de los niveles de los contaminantes por parte de los organismos de control.

En cuanto a la evaluación de la carga de la enfermedad debido a factores ambientales como la contaminación atmosférica, puede decirse que es una herramienta muy útil, que permite cuantificar el riesgo relativo asociado al nivel de MP, y al punto final que se pretende evaluar. Para los municipios estudiados, Berisso, Ensenada y La Plata, los riesgos relativos calculados fueron muy parecidos para los 3 municipios, sin embargo el número de muertes atribuibles es diferente, dada las poblaciones de cada distrito y las mortalidades específicas. Así, por ejemplo, para un valor de riesgo relativo similar, el número de muertes por año calculado a partir del riesgo asociado a muertes por enfermedad cardiopulmonar es de 235 para La Plata, 35 para Berisso y 24 para Ensenada.

Todos estos elementos ponen en evidencia la relevancia de los niveles actuales de MP en nuestra región, y la necesidad de seguir profundizando su caracterización de modo de establecer los riesgos asociados para la salud. Y de este modo contribuir a una gestión más completa del recurso aire. En este sentido, la intención es también lograr transmitir los resultados a los encargados de la gestión competente al tema de estudio, que dichos resultados sean útiles como antecedentes y que sirvan para promover mejoras en la gestión ambiental de los distintos municipios.

BIBLIOGRAFÍA

- Addinsoft. (2019). *XLSTAT statistical and data analysis solution*. Retrieved from <https://www.xlstat.com>
- Adriani, L., Arturi, D., Calabrese, A., Ursino, S., Lan, D., Pons, M. M. L., ... Sposito, E. S. (2018). *REESTRUCTURACIÓN PRODUCTIVA E INDUSTRIA, EN CIUDADES INTERMEDIAS DE ARGENTINA Y BRASIL*. Tandil: Universidad del Centro de la provincia de Buenos Aires.
- Air Quality Now in Europe. (2019). Retrieved July 11, 2019, from http://www.airqualitynow.eu/about_indices_definition.php
- Airmetrics. (n.d.). *MiniVol Portable Air Sampler Operation Manual Printing History*. Retrieved from www.airmetrics.com
- Baral, B., Raine, R., & Miskelly, G. (2011). Effect of engine operating conditions on spark-ignition engine PAH emissions. *SAE 2011 World Congress and Exhibition*. <https://doi.org/10.4271/2011-01-1161>
- Borduas, N., & Donahue, N. M. (2018). The Natural Atmosphere. In *Green Chemistry* (pp. 131–150). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00006-6>
- Borrás, E., Tortajada-Genaro, L. A., Vázquez, M., & Zielinska, B. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from different reformulated diesel fuels and engine operating conditions. *Atmospheric Environment*, *43*(37), 5944–5952. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2009.08.010>
- Cakmak, S., Dales, R., Kauri, L. M., Mahmud, M., Van Ryswyk, K., Vanos, J., ... Weichenthal, S. (2014). Metal composition of fine particulate air pollution and acute changes in cardiorespiratory physiology. *Environmental Pollution*, *189*, 208–214. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.03.004>
- Chen, L. H., Knutsen, S. F., Shavlik, D., Beeson, W. L., Petersen, F., Ghamsary, M., & Abbey, D. (2005). The association between fatal coronary heart disease and ambient

- particulate air pollution: Are females at greater risk? *Environmental Health Perspectives*, 113(12), 1723–1729. <https://doi.org/10.1289/ehp.8190>
- Cheng, S., Lang, J., Zhou, Y., Han, L., Wang, G., & Chen, D. (2013). A new monitoring-simulation-source apportionment approach for investigating the vehicular emission contribution to the PM2.5 pollution in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 79, 308–316. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.06.043>
- Cheruiyot, N. K., Lee, W.-J., Mwangi, J. K., Wang, L.-C., Lin, N.-H., Lin, Y.-C., ... Chang-Chien, G.-P. (2015). An Overview: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions from the Stationary and Mobile Sources and in the Ambient Air. *Aerosol and Air Quality Research*, 15(7), 2730–2762. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.11.0627>
- Chu, H. J., Huang, B., & Lin, C. Y. (2015). Modeling the spatio-temporal heterogeneity in the PM10-PM2.5 relationship. *Atmospheric Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.062>
- Colectivo Tinta Verde. (2015). El gigante petrolero del Gran La Plata: del auge desarrollista a la contaminación industrial. In *Polos* (pp. 7–21).
- Colman Lerner, J. E. (2013a). *Contaminación ambiental: análisis y mitigación/remoción de material particulado (MP) y compuestos orgánicos volátiles (COVs) y semivolátiles (COSVs)* (Universidad Nacional de La Plata, La Plata). Retrieved from <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/27002>
- Colman Lerner, J. E. (2013b). *CONTAMINACIÓN AMBIENTAL ANÁLISIS Y MITIGACIÓN/REMOCIÓN DE MATERIAL PARTICULADO (MP) Y COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs) Y SEMIVOLÁTILES (COSVs)* ((Universidad Nacional de La Plata, La Plata)). Retrieved from http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/27002/Documento_completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Colman Lerner, J. E. (2013c). *CONTAMINACIÓN AMBIENTAL ANÁLISIS Y MITIGACIÓN/REMOCIÓN DE MATERIAL PARTICULADO (MP) Y COMPUESTOS*

ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs) Y SEMIVOLÁTILES (COSVs).

- Colman Lerner, J. E., Kohajda, T., Aguilar, M. E., Massolo, L. A., Sánchez, E. Y., Porta, A. A., ... Mueller, A. (2014). Improvement of health risk factors after reduction of VOC concentrations in industrial and urban areas. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(16), 9676–9688. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2904-x>
- Colman Lerner, J. E., Morales, A., Aguilar, M., Giuliani, D., Orte, M., Ditondo, J., ... Porta, A. (2014). The effect of air pollution on children's health: A comparative study between La Plata and Bahía Blanca, Buenos Aires province, Argentina. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 181(3m 3500), 659–670. <https://doi.org/10.2495/EID140561>
- Comisión Europea. (2008). Directiva 2008/50/CE. *Diario Oficial de La Unión Europea*, (L 152), 1–44.
- de Never, N. (1995). *Air pollution control engineering*. University of Utah: McGraw-Hill, Inc.
- Decreto N° 1074. *Reglamento de la Ley N° 5965*. (2018). La Plata, provincia de Buenos Aires.
- Decreto N° 3395. *Reglamento de la Ley N° 5965*. (pp. 1–5). (1996). La Plata, provincia de Buenos Aires.
- del Rosario Sienra, M., & Rosazza, N. G. (2006). Occurrence of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in urban particulate matter PM10. *Atmospheric Research*, 81(4), 265–276. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2006.01.003>
- Dimashki, M., Harrad, S., & Harrison, R. M. (2000). Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. *Atmospheric Environment*, 34(15), 2459–2469. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00417-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00417-3)
- Dominici, F., McDermott, A., Zeger, S. L., & Samet, J. M. (2002). On the use of generalized additive models in time-series studies of air pollution and health. *American Journal of*

Epidemiology, 156(3), 193–203. <https://doi.org/10.1093/aje/kwf062>

Donahue, N. M. (2018). Air Pollution and Air Quality. In *Green Chemistry* (pp. 151–176). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00007-8>

El Día. (2017a). Alerta vecinal por el humo y los ruidos en la refinería. Retrieved July 15, 2019, from <https://www.eldia.com/nota/2017-7-5-3-0-36-alerta-vecinal-por-el-humo-y-los-ruidos-en-la-refineria-la-ciudad>

El Día. (2017b). Parque automotor: se suman 57 vehículos por día a las abarrotadas calles platenses. Retrieved July 3, 2019, from <https://www.eldia.com/nota/2017-7-16-2-48-41-parque-automotor-se-suman-57-vehiculos-por-dia-a-las-abarrotadas-calles-platenses-la-ciudad>

El Día. (2018). Una enorme llamarada en YPF preocupó a la Región. Retrieved July 15, 2019, from <https://www.eldia.com/nota/2018-7-9-1-46-23-una-enorme-llamarada-en-ypf-preocupo-a-la-region-la-ciudad>

El Día. (2019). En 2018 el patentamiento vehicular en La Plata cayo 15 anotaron 17 mil autos la ciudad. Retrieved July 3, 2019, from <https://www.eldia.com/nota/2019-1-6-4-15-33-en-2018-el-patentamiento-vehicular-en-la-plata-cayo-15-anotaron-17-mil-autos-la-ciudad>

Eze, I. C., Hemkens, L. G., Bucher, H. C., Hoffmann, B., Schindler, C., Künzli, N., ... Probst-Hensch, N. M. (2015, May). Association between ambient air pollution and diabetes mellitus in Europe and North America: Systematic review and meta-analysis. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 123, pp. 381–389. <https://doi.org/10.1289/ehp.1307823>

Fu, F. F., Tian, B. Y., Lin, G. S., Chen, Y. Q., & Zhang, J. H. (2010). Chemical characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosols originating from different sources. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 60(11), 1309–1314. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.60.11.1309>

Funasaka, K., Tojo, T., Kaneco, S., & Takaoka, M. (2013). Different chemical properties of

lead in atmospheric particles from urban roadside and residential areas. *Atmospheric Pollution Research*, 4(4), 362–369. <https://doi.org/10.5094/APR.2013.041>

Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología. (2004). *Meteorología y Climatología Semana de la Ciencia y la Tecnología*.

Genc, S., Zadeoglulari, Z., Fuss, S. H., & Genc, K. (2012). The adverse effects of air pollution on the nervous system. *Journal of Toxicology*, Vol. 2012, pp. 1–23.
<https://doi.org/10.1155/2012/782462>

Giuliani, D., Orte, M., Martins, E., Mellado, D., Colman Lerner, J. E., & Porta, A. (2017). NIVELES DE CONTAMINACIÓN EN EL AIRE DEL GRAN PLATA , PERÍODO 2012- AIR POLLUTION LEVELS IN GRAN LA PLATA CITY FOR THE PERIOD 2012-2017. *VI Congreso Colombiano y Conferencia Internacional de Calidad Del Aire y Salud Pública*, 239–246.

Gogou, A., Stratigakis, N., Kanakidou, M., & Stephanou, E. G. (1996). Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry*, 25(1–2), 79–96.
[https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00105-2](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00105-2)

Gomes, E. C., & Florida-James, G. (2014). Lung Inflammation, Oxidative Stress and Air Pollution. In *Lung Inflammation*. <https://doi.org/10.5772/58252>

Health Canada. (n.d.). Inhalation Slope Factors for Carcinogens from Health Canada. Retrieved July 18, 2019, from http://www.popstoolkit.com/tools/HHRA/SF_HealthCanada.aspx

Hsu, C. Y., Chiang, H. C., Chen, M. J., Yang, T. T., Wu, Y. S., & Chen, Y. C. (2019). Impacts of hazardous metals and PAHs in fine and coarse particles with long-range transports in Taipei City. *Environmental Pollution*, 250, 934–943.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.038>

INDEC. (2010). WebINDEC - Población / Censos / Censo 2010. Retrieved May 22, 2019, from https://www.indec.gob.ar/nivel4_default.asp?id_tema_1=2&id_tema_2=41&id_tem

a_3=135

- Karagulian, F., Belis, C. A., Dora, C. F. C., Prüss-Ustün, A. M., Bonjour, S., Adair-Rohani, H., & Amann, M. (2015). Contributions to cities' ambient particulate matter (PM): A systematic review of local source contributions at global level. *Atmospheric Environment*, *120*, 475–483. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2015.08.087>
- Katsoyiannis, A. (2014). Car engines air filters. A useful ambient air sampler and/or a possible hazardous waste? *Aerosol and Air Quality Research*, *14*(4), 1102–1105. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.09.0290>
- Kavouras, I. G., Koutrakis, P., Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E. G., Von Baer, D., & Oyola, P. (2001). Source Apportionment of Urban Particulate Aliphatic and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using Multivariate Methods. *Environmental Science & Technology*, *35*(11), 2288–2294. <https://doi.org/10.1021/es001540z>
- Kavouras, I. G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou, E. G., & Oyola, P. (1999). Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment*, *33*(30), 4977–4986. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00281-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00281-2)
- Khalili, N. R., Scheff, P. A., & Holsen, T. M. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, *29*(4), 533–542. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00275-P](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00275-P)
- Kulshrestha, A., Satsangi, P. G., Masih, J., & Taneja, A. (2009). Metal concentration of PM_{2.5} and PM₁₀ particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India. *Science of the Total Environment*, *407*(24), 6196–6204. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.08.050>
- Lagzi, I., Meszaros, R., Gelybo, G., & Leelossy, A. (2013). Chapter 1. The structure and

composition of the atmosphere. *Atmospheric Chemistry*, 1–13. Retrieved from <http://elte.prompt.hu/sites/default/files/tananyagok/AtmosphericChemistry/index.html>

Lakes Environmental. (2018). *Lakes Environmental | WRPLOT View [free] - Wind Rose Plots for Meteorological Data*. Retrieved from <https://www.weblakes.com/products/wrplot/index.html>

Lammel, G. (2015). Polycyclic Aromatic Compounds in the Atmosphere – A Review Identifying Research Needs. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35(2–4), 316–329. <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.931870>

Lauría, D. A., & VVAA. (2011). *Caracterización Productiva Regional – La Plata, Berisso y Ensenada – Año 2010*. 52. Retrieved from <http://www.mba.econo.unlp.edu.ar>

Lewtas, J. (2007). Air pollution combustion emissions: Characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects. *Mutation Research - Reviews in Mutation Research*. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.08.003>

LEY N° 5965. *Ley de protección a las fuentes de provisión y a los cursos y cuerpos receptores de agua y a la atmósfera*. (1958). La Plata, provincia de Buenos Aires.

Ley provincial N°11459. (1993). La Plata, provincia de Buenos Aires.

LINTA-IIT. (2018). Patrimonio cultural y turismo. *Turismo y Patrimonio*, (1), 55–68. <https://doi.org/10.24265/turpatrim.2000.n1.04>

Lippmann, M. (2014, April 4). Toxicological and epidemiological studies of cardiovascular effects of ambient air fine particulate matter (PM_{2.5}) and its chemical components: Coherence and public health implications. *Critical Reviews in Toxicology*, Vol. 44, pp. 299–347. <https://doi.org/10.3109/10408444.2013.861796>

Lu, F., Xu, D., Cheng, Y., Dong, S., Guo, C., Jiang, X., & Zheng, X. (2015). Systematic review and meta-analysis of the adverse health effects of ambient PM_{2.5} and PM₁₀

- pollution in the Chinese population. *Environmental Research*, 136, 196–204.
<https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2014.06.029>
- Lyall, R. J., Hooper, M. A., & Mainwaring, S. J. (1988). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the latrobe valley. *Atmospheric Environment (1967)*, 22(11), 2549–2555.
[https://doi.org/10.1016/0004-6981\(88\)90487-8](https://doi.org/10.1016/0004-6981(88)90487-8)
- MacNee, W., & Donaldson, K. (2003). Mechanism of lung injury caused by PM10 and ultrafine particles with special reference to COPD. *European Respiratory Journal*, 21(Supplement 40), 47S-51s. <https://doi.org/10.1183/09031936.03.00403203>
- Manoli, E., Kouras, A., & Samara, C. (2004). Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere*, 56(9), 867–878.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2004.03.013>
- Marr, L. C., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., Miguel, A. H., Hering, S. V., & Hammond, S. K. (1999). Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions. *Environmental Science & Technology*, 33(18), 3091–3099.
<https://doi.org/10.1021/es981227l>
- Martellini, T., Giannoni, M., Lepri, L., Katsoyiannis, A., & Cincinelli, A. (2012). One year intensive PM2.5 bound polycyclic aromatic hydrocarbons monitoring in the area of Tuscany, Italy. Concentrations, source understanding and implications. *Environmental Pollution*, 164, 252–258. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2011.12.040>
- Massolo, L. (2004). *Exposición a contaminantes atmosféricos y factores de riesgo asociados a la calidad de aire en La Plata y alrededores*. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.
- Massolo, L., Rehwagen, M., Porta, A., Ronco, A., Herbarth, O., & Mueller, A. (2010). Indoor-outdoor distribution and risk assessment of volatile organic compounds in the atmosphere of industrial and urban areas. *Environmental Toxicology*, 25(4), 339–349.
<https://doi.org/10.1002/tox.20504>

- Mastandrea, C., Chichizola, C., Ludueña, B., Sánchez, H., Álvarez, H., & Gutiérrez, A. (2005). Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Riesgos para la salud y marcadores biológicos
Palabras clave: hidrocarburos aromáticos policíclicos * carcinógenos * mutá-genos * disruptores endocrinos * hidroxiderivados * aductos * biomarcadores. *polycyclic aromat. Acta Bioquím Clín Latinoam*, 39(1), 27–36.
- Mellado, D., Bali, J., Giuliani, D., Colman Lerner, J. E., Represa, S., Jacovkis, P., & Sanchez, E. (2017). CARACTERIZACIÓN DE FUENTES DE EMISIÓN DE BTEX EN GRAN LA PLATA MEDIANTE MODELOS RECEPTORES. In M. I. Paez Melo (Ed.), *VI Congreso Colombiano y Conferencia Internacional de Calidad del Aire y Salud Pública* (pp. 247–252). Cali: Universidad del Valle.
- Ministerio de Economía. (2018). VEHICULOS Y TRANSPORTE. Retrieved July 3, 2019, from <http://www.estadistica.ec.gba.gov.ar/dpe/index.php/economia/vehiculos-y-transporte>
- Ministerio de Salud, G. de la P. de B. A. (n.d.). Vitales / Demográficos – Información en Salud. Retrieved February 23, 2020, from <http://www.ms.gba.gov.ar/sitios/infoensalud/estadistica/hechos-vitales-y-demograficos/>
- Mugica, V., Ortiz, E., Molina, L., De Vizcaya-Ruiz, A., Nebot, A., Quintana, R., ... Alcántara, E. (2009). PM composition and source reconciliation in Mexico City. *Atmospheric Environment*, 43(32), 5068–5074. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.06.051>
- Murphy, D. M., Hudson, P. K., Cziczo, D. J., Gallavardin, S., Froyd, K. D., Johnston, M. V., ... Wexler, A. S. (2007). Distribution of lead in single atmospheric particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(12), 3195–3210. <https://doi.org/10.5194/acp-7-3195-2007>
- Mussatti, D. C., Groeber, M., Maloney, D., Koucky, W., Hemmer, P. M., & Pechan, E. H. (2000). *Section 2 Generic Equipment and Devices Chapter 4 Monitors*.
- Nelin, T. D., Joseph, A. M., Gorr, M. W., & Wold, L. E. (2012). Direct and indirect effects of particulate matter on the cardiovascular system. *Toxicology Letters*, 208(3), 293–299.

<https://doi.org/10.1016/J.TOXLET.2011.11.008>

Newby, D. E., Mannucci, P. M., Tell, G. S., Baccarelli, A. A., Brook, R. D., Donaldson, K., ... ESC Heart Failure Association. (2015). Expert position paper on air pollution and cardiovascular disease. *European Heart Journal*, *36*(2), 83-93b.
<https://doi.org/10.1093/eurheartj/ehu458>

Nikolaou, K., Masclet, P., & Mouvier, G. (1984). Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere - A critical review. *Science of the Total Environment*, *The*, *32*(2), 103–132. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(84\)90125-6](https://doi.org/10.1016/0048-9697(84)90125-6)

Nisbet, I. C. T., & LaGoy, P. K. (1992). Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*.
[https://doi.org/10.1016/0273-2300\(92\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X)

Oliveira, R. L., Varandas, L., & Arbilla, G. (2014). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon levels in the vicinity of a petrochemical complex located in a densely populated area of the Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Pollution Research*, *5*(1), 87–95. <https://doi.org/10.5094/APR.2014.011>

Ostro, B., Prüss-üstün, A., Campbell-lendrum, D., Corvalán, C., & Woodward, A. (2004). Outdoor air pollution: Assessing the environmental burden of disease at national and local levels. In *Who Environmental Burden Disease Series, No 5*. Geneva.

Pedersen, P. S., Ingwersen, J., Nielsen, T., & Larsen, E. (1980). Effects of fuel, lubricant, and engine operating parameters on the emission of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, *14*(1), 71–79.
<https://doi.org/10.1021/es60161a011>

Pope, C. A. (2002). Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *Jama*, *287*(9), 1132.
<https://doi.org/10.1001/jama.287.9.1132>

Pope, C. A., Burnett, R. T., Thurston, G. D., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., & Godleski,

- J. J. (2004). Cardiovascular Mortality and Long-Term Exposure to Particulate Air Pollution. *Circulation*, *109*(1), 71–77.
<https://doi.org/10.1161/01.cir.0000108927.80044.7f>
- Pope, C. A., Burnett, R. T., Turner, M. C., Cohen, A., Krewski, D., Jerrett, M., ... Thun, M. J. (2011). Lung cancer and cardiovascular disease mortality associated with ambient air pollution and cigarette smoke: Shape of the exposure-response relationships. *Environmental Health Perspectives*, *119*(11), 1616–1621.
<https://doi.org/10.1289/ehp.1103639>
- Quiterio, S. L., Arbilla, G., Bauerfeldt, G. F., & Moreira, J. C. (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in airborne particles (PM₁₀) collected in Rio de Janeiro, Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution*, *179*(1–4), 79–92.
<https://doi.org/10.1007/s11270-006-9215-x>
- Raaschou-Nielsen, O., Andersen, Z. J., Beelen, R., Samoli, E., Stafoggia, M., Weinmayr, G., ... Hoek, G. (2013). Air pollution and lung cancer incidence in 17 European cohorts: Prospective analyses from the European Study of Cohorts for Air Pollution Effects (ESCAPE). *The Lancet Oncology*. [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(13\)70279-1](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(13)70279-1)
- Ratto, G. E. (2016). *Estudio de parámetros ambientales utilizando técnicas espectroscópicas, datos meteorológicos y métodos estadísticos*. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata.
- Ratto, G., Maronna, R., Reposi, P., Videla, F., Nico, A., & Almandos, J. R. (2012). Analysis of Winds Affecting Air Pollutant Transport at La Plata, Argentina. *Atmospheric and Climate Sciences*, *02*(01), 60–75. <https://doi.org/10.4236/acs.2012.21008>
- Ratto, G., Videla, F., Reyna Almandos, J., & Maronna, R. (2018). Air quality at La Plata Conglomerate, Argentina: Review and prospective study to improve the present situation. *AIMS Geosciences*, *4*(1), 88–125. <https://doi.org/10.3934/geosci.2018.1.88>
- Ravindra, K., Sokhi, R., & Van Grieken, R. (2008, April 1). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric*

Environment, Vol. 42, pp. 2895–2921.

<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>

Reategui, K. (2016). *EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE UN SUELO CON ALTO CONTENIDO DE*. (June 2016).

Revista Petroquímica, Petróleo, Gas, Q. & E. (2016). Refinería La Plata. Cómo será el gigante de YPF que renovará el negocio petrolero local –. Retrieved February 22, 2020, from <https://www.revistapetroquimica.com/refineria-la-plata-como-sera-el-gigante-de-ypf-que-renovara-el-negocio-petrolero-local/>

Rojas, N., & Galvis, B. (2005). Relación entre PM 2.5 y PM 10 en la ciudad de Bogotá. *Revista de Ingeniería*, (22), 54–60.

Rückerl, R., Schneider, A., Breitner, S., Cyrus, J., & Peters, A. (2011, August 25). Health effects of particulate air pollution: A review of epidemiological evidence. *Inhalation Toxicology*, Vol. 23, pp. 555–592. <https://doi.org/10.3109/08958378.2011.593587>

Samara, C., & Voutsas, D. (2005). *Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment*. 59, 1197–1206. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.061>

Schwartz, J. (2000). Assessing confounding, effect modification, and thresholds in the association between ambient particles and daily deaths. *Environmental Health Perspectives*, 108(6), 563–568. <https://doi.org/10.1289/ehp.00108563>

Servicio Meteorológico Nacional. (2017). Descarga de Datos | Servicio Meteorológico Nacional. Retrieved from <https://www.smn.gob.ar/descarga-de-datos>

Sienra, M. del R., Rosazza, N. G., & Préndez, M. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric Research*, 75(4), 267–281. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2005.01.003>

Sosa, B. S., Porta, A., Colman Lerner, J. E., Banda Noriega, R., & Massolo, L. (2017). Human

health risk due to variations in PM 10 -PM 2.5 and associated PAHs levels.

Atmospheric Environment, 160, 27–35.

<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.04.004>

Télliez-Rojo, M. M., Romieu, I., Ruiz-Velasco, S., Lezana, M.-A., & Hernández-Avila, M.-M. (2000). Daily respiratory mortality and PM10 pollution in Mexico City: Importance of considering place of death. *European Respiratory Journal*, 16(3), 391–396.

<https://doi.org/10.1034/j.1399-3003.2000.016003391.x>

Toro A, R., Kvakić, M., Klaić, Z. B., Koračin, D., Morales S, R. G. E., & Leiva G, M. A. (2019). Exploring atmospheric stagnation during a severe particulate matter air pollution episode over complex terrain in Santiago, Chile. *Environmental Pollution*, 244, 705–714.

<https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2018.10.067>

US.EPA. (2009). Integrated Science Assessment for Particulate Matter. *U.S. Environmental Protection Agency EPA/600/R-08/139F*, (December 2009), 938. Retrieved from <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=216546#Download>

US EPA, O. (n.d.). *SW-846 Test Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices*.

Vallero, D. (2014). The Science of Air Pollution. *Fundamentals of Air Pollution*, 43–81.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-401733-7.00003-7>

Vargas, M., Romero, G., Palencia, A., Rivero, E., & Piñero, S. (2013). Equivalentes tóxicos de hidrocarburos aromáticos policíclicos en particulado atmosférico en Valencia, Venezuela. *Acta Toxicológica Argentina*, (21), 69–77.

Vasconcellos, P. C., Souza, D. Z., Ávila, S. G., Araújo, M. P., Naoto, E., Nascimento, K. H., ... Behrentz, E. (2014). Comparative study of the atmospheric chemical composition of three South American cities. *Atmospheric Environment*, 45(32), 5770–5777.

<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.07.018>

Viana, M., Salvador, P., Moreno, T., Querol, X., & Sa, A. (2006). *Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns : Illustrating the chemical complexity of the*

inorganic urban aerosol cocktail. 40, 6791–6803.

<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.074>

Vicente, A. B., Sanfeliu, T., & Jordan, M. M. (2012). Assessment of PM₁₀ pollution episodes in a ceramic cluster (NE Spain): Proposal of a new quality index for PM₁₀, As, Cd, Ni and Pb. *Journal of Environmental Management*, 108, 92–101.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.04.032>

Vieira de Souza, C., & Corrêa, S. M. (2015). Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions in diesel exhaust using gas chromatography–mass spectrometry with programmed temperature vaporization and large volume injection. *Atmospheric Environment*, 103, 222–230. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2014.12.047>

Wang, J, Guo, P., Li, X., Zhu, J., Reinert, T., Heitmann, J., ... Butz, T. (2000). Source Identification of Lead Pollution in the Atmosphere of Shanghai City by Analyzing Single Aerosol Particles (SAP). *Environmental Science & Technology*, 34(10), 1900–1905.

Wang, Jun, Hu, Z., Chen, Y., Chen, Z., & Xu, S. (2013). Contamination characteristics and possible sources of PM₁₀ and PM_{2.5} in different functional areas of Shanghai, China. *Atmospheric Environment*, 68(3663), 221–229.

<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.070>

Wang, X., Cheng, H., Xu, X., Zhuang, G., & Zhao, C. (2008). A wintertime study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} and PM_{2.5–10} in Beijing: Assessment of energy structure conversion. *Journal of Hazardous Materials*, 157(1), 47–56.

<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.12.092>

WHO. (2000). Air Quality Guidelines for Europe. Retrieved from

http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf?ua=1

WHO. (2005). Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. *World Health Organization, WHO/SDE/PH*(Global update 2005).

Retrieved from

https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69477/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf;jsessionid=D984E0D32F3FA3C11D9E13E9E8C69736?sequence=1

WHO. (2013). Health effects of particulate matter. *World Health Organization*.

<https://doi.org/10.5124/jkma.2018.61.12.749>

WHO. (2016). Calidad del aire ambiente (exterior) y salud. *Nota Descriptiva*, pp. 1–8.

Retrieved from [https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)

WHO. (2018). Ambient Air Quality Database. Retrieved July 23, 2019, from

<https://www.who.int/airpollution/en/>

WHO. (2019). WHO | Air pollution. Retrieved July 21, 2019, from WHO website:

<https://www.who.int/airpollution/en/>

WHO - IARC. (2015). *Agents Classified by the IARC Monographs , Volumes 1 – 112*. 35.

Retrieved from

<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf%5Cnhttp://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>

WHO - IARC. (2016). *OUTDOOR AIR POLLUTION* (Vol. 109). Lyon: International Agency for Research on Cancer.

Wichmann, H. E. (2007). Diesel exhaust particles. *Inhalation Toxicology*, 19(SUPPL. 1),

241–244. <https://doi.org/10.1080/08958370701498075>

Wiriya, W., Prapamontol, T., & Chantara, S. (2013). PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Chiang Mai (Thailand): Seasonal variations, source identification, health risk assessment and their relationship to air-mass movement. *Atmospheric Research*, 124, 109–122. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSRES.2012.12.014>

Wong, C. M., Vichit-Vadakan, N., Kan, H., Qian, Z., Vajanapoom, N., Ostro, B., ... Liu, W. (2008). Public Health and Air Pollution in Asia (PAPA): A multicity study of short-term effects of air pollution on mortality. *Environmental Health Perspectives*, 116(9),

1195–1202. <https://doi.org/10.1289/ehp.11257>

Wong, Y. K., Huang, X. H. H., Cheng, Y. Y., Louie, P. K. K., Yu, A. L. C., Tang, A. W. Y., ... Yu, J. Z. (2019). Estimating contributions of vehicular emissions to PM 2.5 in a roadside environment: A multiple approach study. *Science of the Total Environment*, *672*, 776–788. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.463>

Wu, S., Deng, F., Wang, X., Wei, H., Shima, M., Huang, J., ... Guo, X. (2013). Association of lung function in a panel of young healthy adults with various chemical components of ambient fine particulate air pollution in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, *77*, 873–884. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.06.018>

Xia, Q., Yin, J.-J., Zhao, Y., Wu, Y.-S., Wang, Y.-Q., Ma, L., ... Yu, H. (2013). UVA Photoirradiation of Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons—Induction of Reactive Oxygen Species and Formation of Lipid Peroxides †. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *10*(3), 1062–1084. <https://doi.org/10.3390/ijerph10031062>

Xu, H. M., Cao, J. J., Ho, K. F., Ding, H., Han, Y. M., Wang, G. H., ... Li, W. T. (2012). Lead concentrations in fine particulate matter after the phasing out of leaded gasoline in Xi'an, China. *Atmospheric Environment*, *46*, 217–224. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2011.09.078>

Yang, H.-H., Lee, W.-J., Chen, S.-J., & Lai, S.-O. (1998). PAH emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Materials*, *60*(2), 159–174. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(98\)00089-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(98)00089-2)

Zhou, S., Yuan, Q., Li, W., Lu, Y., Zhang, Y., & Wang, W. (2014). Trace metals in atmospheric fine particles in one industrial urban city: Spatial variations, sources, and health implications. *Journal of Environmental Sciences*, *26*(1), 205–213. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60399-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60399-X)

ANEXO 1.

CONCENTRACIONES EN AIRE DE MP, HAPs Y METALES

Rótulo	Muestreo	MP	Sitio de muestreo	Inicio	Final	Concentración MP
G1		10	U	16/2/2015	18/2/2015	16,6
G2		10	U	11/5/2015	14/5/2015	13,9
G3		10	R1	17/3/2015	20/3/2015	22,7
G4		10	I	4/3/2015	6/3/2015	14,4
G5		10	I	27/5/2015	29/5/2015	55,3
G6		10	I	28/5/2015	29/5/2015	69,4
G7		2,5	U	10/2/2015	15/2/2015	9,9
G8		2,5	U	22/4/2015	26/4/2015	19,3
G9		2,5	R1	11/3/2015	17/3/2015	6,9
G10		2,5	I	20/2/2015	25/2/2015	5,4
G11	1	2,5	I	10/3/2017	15/3/2017	14,1
G12	1	2,5	U	10/3/2017	15/3/2017	11,4
G13	2	10	I	20/3/2017	23/3/2017	22,2
G14	2	10	U	20/3/2017	23/3/2017	26,3
G15	3	10	R1	4/4/2017	7/4/2017	18,3
G16	3	10	I	4/4/2017	7/4/2017	46,3
G17	4	2,5	R1	20/4/2017	25/4/2017	11,0
G18	4	2,5	I	20/4/2017	25/4/2017	13,9
G19	5	10	U	15/5/2017	18/5/2017	59,5
G20	5	10	I	15/5/2017	18/5/2017	68,8
G21	6	2,5	U	22/5/2017	29/5/2017	28,5
G22	6	2,5	I	22/5/2017	29/5/2017	26,3
G23	7	2,5	R1	1/6/2017	6/6/2017	55,5
G24	7	2,5	I	1/6/2017	6/6/2017	47,3
G25	8	10	I	12/6/2017	15/6/2017	64,8
G26	8	10	R1	12/6/2017	15/6/2017	65,0
G27	9	2,5	I	28/6/2017	3/07/2017	14,2
G28	10	2,5	U	29/6/2017	4/7/2017	10,9
G29	11	10	I	20/10/2017	23/10/2017	9,2
G30	11	10	U	20/10/2017	23/10/2017	4,6

Tabla A1.1 Concentraciones de MP en cada muestra expresadas en $\mu\text{g m}^{-3}$

Rótulo	Muestreo	MP	Sitio de muestreo	Inicio	Final	Concentración MP
G31	12	10	R1	10/11/2017	13/11/2017	9,0
G32	12	10	U	10/11/2017	13/11/2017	36,5
G33	13	2,5	R1	17/11/2017	21/11/2017	21,0
G34	13	10	U	17/11/2017	21/11/2017	30,4
G35	14	10	I	17/11/2017	18/11/2017	24,0
G36	15	2,5	R1	27/11/2017	2/12/2017	13,9
G37	15	2,5	U	27/11/2017	2/12/2017	8,4
G38	16	10	R1	5/12/2017	8/12/2017	17,9
G39	16	10	U	5/12/2017	8/12/2017	16,0
G40	17	10	R1	12/2/2018	15/2/2018	35,7
G41	17	10	U	12/2/2018	15/2/2018	37,6
G42	18	10	U	21/2/2018	25/2/2018	13,6
G43	18	10	R1	21/2/2018	25/2/2018	22,1
G44	19	2,5	U	13/4/2018	18/04/32018	36,1
G45	19	2,5	I	13/4/2018	18/04/32018	36,0
G46	20	10	U	21/5/2018	24/5/2018	37,0
G47	20	10	I	21/5/2018	24/5/2018	41,4
G48	21	10	U	5/6/2018	8/6/2018	32,4
G49	21	10	I	5/6/2018	8/06/32018	37,1
G50	22	2,5	U	22/6/2018	28/6/2018	18,8
G51	23	2,5	I	22/6/2018	27/6/2018	16,1
G52	24	10	U	2/7/2018	5/7/2018	23,1
G53	24	10	I	2/7/2018	5/7/2018	18,7
G54	25	2,5	U	23/7/2018	25/7/2018	6,3
G55	26	2,5	R1	30/7/2018	4/8/2018	18,5
G56	26	2,5	U	30/7/2018	4/8/2018	13,9
G57	27	10	R1	24/8/2018	27/8/2018	25,3
G58	28	10	U	21/8/2018	24/8/2018+27/8	18,3
G59	29	10	I	27/8/2018	28/8/2018	13,9
G60	30	2,5	I	3/9/2018	5/9/2018	12,5

Continuación tabla A1.1 Concentraciones de MP en cada muestra expresadas en $\mu\text{g m}^{-3}$

Rótulo	Muestreo	MP	Sitio de muestreo	Inicio	Final	Concentración MP
G61	31	2,5	R1	4/9/2018	9/9/2018	8,4
G62	31	2,5	U	4/9/2018	9/9/2018	9,4
G63	32	2,5	I	5/9/2018	6/9/2018	16,7
G64	33	10	U	19/9/2018	22/9/2018	24,3
G65	34	10	I	19/9/2018	20/9/2018	18,5
G66	35	2,5	R2	24/9/2018	27/9/2018	5,4
				1/10/2018	3/10/2018	
G67	36	2,5	I	3/10/2018	4/10/2018	8,3
G68	37	2,5	R2	3/10/2018	8/10/2018	5,7
G69	37	2,5	U	3/10/2018	8/10/2018	5,7
G70	38	2,5	I	5/10/2018	6/10/2018	11,1
G71	40	10	I	9/10/2018	10/10/2018	23,2
G72	41	10	R2	10/10/2018	11/10/2018	23,4
				13/10/2018	15/10/2018	
G73	42	10	I	11/10/2018	11/10/2018	18,5
G74	43	2,5	U	23/11/2018	27/11/2018	13,5
G75	44	2,5	R2	24/11/2018	27/11/2018	18,5
G76	45	2,5	I	27/11/2018	28/11/2018	11,1
G77	46	10	R2	3/12/2018	6/12/2018	41,9
G78	46	10	U	3/12/2018	6/12/2018	41,2
G79	47	10	I	3/12/2018	4/12/2018	27,8
G80	48	10	I	5/12/2018	6/12/2018	27,8
G81	49	10	I	6/12/2018	7/12/2018	32,4
G82	50	10	R2	6/12/2018	9/12/2018	23,0
G83	50	10	U	6/12/2018	9/12/2018	37,8
G84	51	10	I	7/12/2018	8/12/2018	46,3
G85	52	2,5	U	14/12/2018	16/12/2018	12,0
G86	53	10	R1	27/3/2019	29/3/2019	13,2
G87	53	10	U	27/3/2019	29/3/2019	27,2
G88	54	10	I	28/3/2019	29/3/2019	23,2

Continuación tabla A1.1 Concentraciones de MP en cada muestra expresadas en $\mu\text{g m}^{-3}$

Rótulo	Muestreo	MP	Sitio de muestreo	Inicio	Final	Concentración MP
G89	55	2,5	R1	30/3/2019	5/4/2019	10,0
G90	56	2,5	I	1/4/2019	2/4/2019	16,7
G91	57	2,5	U	22/4/2019	25/4/2019	6,2
				28/4/2019	29/4/2019	
G92	57	2,5	R1	22/4/2019	25/4/2019	6,0
				28/4/2019	29/4/2019	
G93	58	2,5	I	23/4/2019	24/4/2019	5,6
G94	59	10	U	29/4/2019	2/5/2019	32,4
G95	59	10	R1	29/4/2019	2/5/2019	36,3
G96	60	10	I	29/4/2019	30/4/2019	18,5
G97	61	10	I	2/5/2019	3/5/2019	4,6
G98	62	2,5	R1	10/5/2019	15/5/2019	16,2
G99	62	2,5	U	10/5/2019	15/5/2019	8,3
G100	63	2,5	I	14/5/2019	16/5/2019	12,6
G101	64	10	R1	5/6/2019	9/6/2019	14,7
G102	64	10	U	5/6/2019	9/6/2019	16,5
G103	65	10	I	6/6/2019	7/6/2019	17,7

Continuación tabla A1.1 Concentraciones de MP en cada muestra expresadas en $\mu\text{g m}^{-3}$

Rótulo	Ace	Acy	Ant	BaA	BaP	BbF	BghiP	BkF	Cri	DBahA	Fl	Flu	IP	Naf	Phe	Pi	9-N-Ant	1-N-Pi	6-N-Cri	6-N-BaP	ΣHAPs
G16	<1,61	<1,08	59,78	7,21	6,49	1,98	10,52	2,85	<2,00	2,69	<2,11	19,45	15,25	<1,64	13,67	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	139,89
G18	<1,61	<1,08	17,78	4,08	2,71	1,01	8,98	<1,67	<2,00	1,09	<2,11	7,59	8,69	<1,64	8,74	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	60,67
G27	<1,61	<1,08	10,21	2,16	1,62	<0,50	3,21	<1,67	<2,00	0,74	<2,11	6,59	4,69	<1,64	3,65	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	32,87
G28	<1,61	<1,08	5,35	<2,19	<1,53	<0,50	2,09	<1,67	<2,00	<0,53	<2,11	3,02	2,85	<1,64	2,13	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	15,44
G29	<1,61	<1,08	15,92	<2,19	<1,53	0,55	3,25	<1,67	<2,00	<0,53	<2,11	6,65	4,73	<1,64	3,29	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	34,39
G30	<1,61	<1,08	11,23	<2,19	<1,53	<0,50	2,2	<1,67	<2,00	<0,53	<2,11	4,2	3,18	<1,64	2,35	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	23,16
G31	<1,61	<1,08	10,11	3,25	3,56	2,16	4,02	<1,67	<2,00	0,73	<2,11	4,21	2,34	<1,64	3,14	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	33,52
G32	<1,61	<1,08	22,35	4,01	4,37	2,56	5,31	1,72	<2,00	1,06	2,24	7,82	4,31	<1,64	5,43	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	61,18
G33	<1,61	<1,08	3,21	2,7	2,07	1,94	2,34	1,7	<2,00	0,6	2,14	1,95	2,03	<1,64	1,96	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	22,64
G35	<1,61	<1,08	35,61	4,69	6,51	2,56	7,49	1,91	<2,00	1,96	2,87	12,65	6,98	<1,64	9,28	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	92,51
G36	<1,61	1,1	2,32	2,19	2,14	1,56	2,13	1,96	<2,00	0,79	2,61	1,84	1,97	<1,64	2,25	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	22,86
G37	<1,61	1,52	4,13	3,02	2,64	3,11	3,46	2,07	<2,00	1,97	2,82	3,37	2,94	<1,64	3,04	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	34,09
G38	<1,61	<1,08	7,24	2,85	2,94	0,86	2,63	<1,67	<2,00	0,64	<2,11	1,84	2,09	<1,64	1,23	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	22,32
G39	<1,61	<1,08	9,46	3,07	3,22	1,09	3,65	<1,67	<2,00	0,74	<2,11	2,04	2,31	<1,64	1,55	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	27,13
G40	1,62	1,19	12,34	3,67	3,09	2,51	4,07	1,75	2,03	1,32	2,14	3,67	4,29	<1,64	3,16	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	46,85
G41	1,79	1,52	13,64	4,88	4,21	2,65	5,74	1,92	2,13	1,66	3,09	5,47	6,34	<1,64	4,89	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	59,93
G42	<1,61	<1,08	6,55	3,71	2,14	1,13	2,39	<1,67	<2,00	0,81	<2,11	2,67	2,74	<1,64	2,3	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	24,44

Tabla A1.2 Concentraciones de HAPs en cada muestra expresadas en ng m⁻³

Rótulo	Ace	Acy	Ant	BaA	BaP	BbF	BghiP	BkF	Cri	DBahA	Fl	Flu	IP	Naf	Phe	Pi	9-N-Ant	1-N-Pi	6-N-Cri	6-N-BaP	ΣHAPs
G44	2,03	1,75	7,63	6,59	3,54	4,21	8,12	3,67	2,14	3,76	2,64	5,79	6,97	<1,64	7,14	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	65,98
G45	2,85	1,89	22,14	6,59	2,69	3,89	10,21	2,37	2,97	4,27	3,08	8,63	11,07	<1,64	9,97	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	92,62
G46	2,02	1,66	14,02	5,23	6,01	3,67	7,05	3,61	2,89	2,3	3,41	7,24	5,38	<1,64	6,37	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	70,86
G47	3,56	2,71	57,1	9,25	7,39	4,79	17,67	3,26	2,89	4,69	5,21	11,56	9,74	<1,64	15,97	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	155,79
G48	1,92	1,17	16,41	7,88	3,34	1,63	6,82	2,89	2,07	2,62	2,44	8,27	3,37	<1,64	7,43	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	68,26
G49	2,05	1,53	25,89	13,5	4,21	2,09	13,56	3,02	2,11	3,54	2,99	14,98	6,54	<1,64	10,25	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	106,26
G50	2,12	1,23	8,14	3,16	2,07	1,89	4,33	1,79	2,05	1,97	2,27	5,74	6,52	<1,64	3,73	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	47,01
G51	2,32	1,35	16,82	4,59	3,02	2,87	7,65	2,01	2,08	3,65	2,59	7,34	9,26	<1,64	6,55	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	72,1
G52	<1,61	<1,08	7,85	3,64	1,7	0,79	3,25	1,93	<2,00	<0,53	<2,11	4,43	3,64	<1,64	2,88	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	30,11
G53	<1,61	<1,08	19,52	5,41	2,09	0,79	4,47	2,35	<2,00	<0,53	<2,11	7,56	6,78	<1,64	6,75	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	55,72
G55	1,73	1,15	2,51	2,62	1,78	<0,50	2,01	<1,67	<2,00	0,73	2,23	1,97	2,46	<1,64	2,16	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	21,35
G56	1,7	<1,08	3,54	2,88	1,93	<0,50	2,09	<1,67	<2,00	0,88	2,19	2,97	3,57	<1,64	2,67	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	24,42
G57	<1,61	<1,08	6,37	3,08	1,62	0,64	<1,97	<1,67	<2,00	<0,53	<2,11	2,54	2,06	<1,64	3,61	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	19,92
G58	<1,61	<1,08	8,92	4,56	1,83	0,79	2,07	<1,67	<2,00	<0,53	<2,11	3,21	2,87	<1,64	4,36	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	28,61
G59	<1,61	<1,08	18,69	7,56	2,19	1,05	2,28	<1,67	<2,00	<0,53	<2,11	5,48	5,29	<1,64	7,29	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	49,83
G60	<1,61	<1,08	7,58	3,07	2,41	<0,50	3,65	<1,67	<2,00	1,18	2,37	4,21	6,67	<1,64	5,01	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	36,15
G61	<1,61	<1,08	1,74	2,2	1,67	<0,50	2,03	<1,67	<2,00	0,66	<2,11	1,73	1,97	<1,64	2,07	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	14,07

Continuación tabla A1.2 Concentraciones de HAPs en cada muestra expresadas en ng m⁻³

Rótulo	Ace	Acy	Ant	BaA	BaP	BbF	BghiP	BkF	Cri	DBahA	Fl	Flu	IP	Naf	Phe	Pi	9-N-Ant	1-N-Pi	6-N-Cri	6-N-BaP	ΣHAPs
G62	<1,61	<1,08	2,86	2,34	1,87	<0,50	2,31	<1,67	<2,00	0,92	2,14	3,19	2,49	<1,64	3,08	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	21,2
G63	<1,61	<1,08	7,02	2,99	2,57	<0,50	3,03	<1,67	<2,00	1,3	2,56	4,08	6,33	<1,64	4,87	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	34,75
G64	<1,61	<1,08	10,39	<2,19	<1,53	<0,50	2,16	<1,67	<2,00	<0,53	2,18	3,27	3,09	<1,64	1,83	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	22,92
G65	<1,61	<1,08	20,89	<2,19	<1,53	<0,50	2,65	<1,67	<2,00	<0,53	2,17	4,29	3,79	<1,64	2,23	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	36,02
G66	<1,61	<1,08	2,21	2,47	2,64	0,69	2,33	<1,67	<2,00	1,04	2,19	2,77	3,05	<1,64	2,46	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	21,85
G67	<1,61	<1,08	5,89	3,67	3,52	1,21	2,88	<1,67	2,05	2,35	2,78	5,42	4,1	<1,64	3,36	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	37,23
G68	<1,61	<1,08	1,74	2,23	1,76	<0,50	2,07	<1,67	<2,00	0,81	<2,11	1,98	2,13	<1,64	2,27	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	14,99
G69	<1,61	<1,08	2,21	2,47	2,64	0,69	2,33	<1,67	<2,00	1,04	2,19	2,77	3,05	<1,64	2,46	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	21,85
G70	<1,61	<1,08	5,04	3,11	3,36	1,08	2,67	<1,67	<2,00	1,97	2,61	4,67	3,99	<1,64	4,31	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	32,81
G71	<1,61	<1,08	17,56	6,98	3,38	2,45	4,59	1,7	2,14	3,24	4,15	9,65	6,42	<1,64	5,21	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	67,47
G72	<1,61	<1,08	8,21	2,47	1,78	1,67	2,61	1,9	2,11	0,88	2,23	1,98	2,64	<1,64	1,66	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	30,14
G73	<1,61	<1,08	15,75	6,05	2,35	2,09	4,22	1,87	2,25	3,04	4,65	6,59	5,09	<1,64	4,49	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	58,44
G74	1,94	2,08	7,65	5,33	3,47	3,38	6,17	2,34	2,67	3,05	2,74	5,64	2,68	<1,64	3,39	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	52,53
G75	1,65	1,23	3,28	4,03	3,21	2,09	3,65	1,86	2,09	1,16	2,53	3,04	2,21	<1,64	2,56	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	34,59
G76	2,2	3,07	13,25	7,44	6,88	4,27	8,34	3,66	3,11	4,06	3,31	7,35	4,77	<1,64	5,86	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	77,57
G77	1,97	1,58	11,47	6,21	4,19	3,76	7,24	3,02	2,71	3,27	2,82	5,97	4,76	<1,64	6,27	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	65,24
G78	2,24	1,86	17,28	8,96	6,35	5,41	10,35	4,67	2,99	4,63	3,46	8,69	7,78	<1,64	9,46	1,79	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	95,92

Continuación tabla A1.2 Concentraciones de HAPs en cada muestra expresadas en ng m⁻³

Rótulo	Ace	Acy	Ant	BaA	BaP	BbF	BghiP	BkF	Cri	DBahA	Fl	Flu	IP	Naf	Phe	Pi	9-N-Ant	1-N-Pi	6-N-Cri	6-N-BaP	ΣHAPs
G79	3,05	3,89	31,23	10,25	8,79	5,23	8,29	6,35	3,09	5,41	6,13	12,57	11,24	<1,64	7,24	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	122,76
G80	2,88	3,31	40,21	12,54	6,24	4,72	5,24	8,19	2,32	3,41	5,37	11,45	12,68	<1,64	4,34	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	122,9
G81	3,65	4,01	46,76	15,64	9,25	7,14	19,65	6,79	3,65	6,25	5,38	16,74	14,69	<1,64	9,27	1,89	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	170,76
G82	1,71	1,43	9,53	5,17	3,89	3,28	6,53	2,87	2,54	3,09	2,61	5,04	3,93	<1,64	5,78	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	57,4
G83	2,89	2,03	19,25	9,55	7,09	5,02	9,43	5,67	3,67	4,24	3,64	7,42	8,59	<1,64	9,08	2,09	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	99,66
G84	3,89	4,05	52,98	19,24	13,47	8,71	14,35	8,49	4,24	5,05	6,28	14,39	9,27	<1,64	8,21	2,09	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	174,71
G85	<1,64	<1,08	3,1	2,24	3,47	2,64	3,16	1,95	2,13	1,95	<2,11	3,01	2,11	<1,64	2,16	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	27,92
G86	<1,61	<1,08	4,89	2,2	1,61	<0,50	<1,97	<1,67	<2,00	1,12	<2,11	2,31	<1,89	<1,64	1,86	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	13,99
G87	<1,61	<1,08	6,67	2,31	1,7	0,73	2,28	<1,67	<2,00	1,12	2,17	2,55	1,93	<1,64	2,43	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	23,89
G88	<1,61	<1,08	31,49	5,17	3,82	6,94	5,09	3,19	<2,00	2,85	3,65	10,07	7,15	<1,64	4,29	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	83,71
G89	<1,61	<1,08	2,89	2,57	2,09	0,69	2,13	<1,67	<2,00	0,74	<2,11	1,98	<1,89	<1,64	1,69	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	14,78
G90	<1,61	<1,08	10,34	2,87	1,78	0,99	2,37	<1,67	<2,00	1,67	2,59	3,07	2,19	<1,64	3,08	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	30,95
G91	<1,61	<1,08	4,23	2,84	1,99	0,62	2,04	<1,67	<2,00	0,95	<2,11	2,06	<1,89	<1,64	1,93	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	16,66
G92	<1,61	<1,08	1,85	2,34	1,86	0,53	2,04	<1,67	<2,00	0,61	<2,11	1,74	<1,89	<1,64	1,24	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	12,21
G93	<1,61	<1,08	9,21	3,34	2,64	0,75	2,45	<1,67	<2,00	1,7	2,17	2,87	1,95	<1,64	2,71	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	29,79

Continuación tabla A1.2 Concentraciones de HAPs en cada muestra expresadas en ng m⁻³

Rótulo	Ace	Acy	Ant	BaA	BaP	BbF	BghiP	BkF	Cri	DBahA	Fl	Flu	IP	Naf	Phe	Pi	9-N-Ant	1-N-Pi	6-N-Cri	6-N-BaP	ΣHAPs
G94	<1,61	<1,61	14,63	4,34	<1,53	<0,50	2,14	<1,67	<2,00	<0,53	<2,11	1,82	2,61	<1,64	1,64	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	27,18
G95	1,71	1,29	8,24	3,04	<1,53	<0,50	2,07	<1,67	<2,00	<0,53	<2,11	1,72	2,09	<1,64	1,43	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	21,59
G96	<1,61	<1,08	17,25	4,07	2,74	1,19	2,88	<1,67	<2,00	2,32	4,09	3,98	3,34	<1,64	4,17	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	46,03
G97	<1,61	<1,61	30,14	6,21	<1,53	<0,50	2,65	<1,67	<2,00	<0,53	<2,11	2,68	3,14	<1,64	2,45	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	47,27
G98	<1,61	<1,08	3,09	2,84	2,14	1,19	2,96	<1,67	<2,00	<0,53	<2,11	<1,69	1,94	<1,64	1,88	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	16,04
G99	<1,61	<1,08	7,64	4,53	3,09	2,67	5,64	<1,67	<2,00	<0,53	<2,11	<1,69	2,02	<1,64	2,61	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	28,2
G100	<1,61	<1,08	14,55	7,34	4,55	3,4	7,54	<1,67	<2,00	<0,53	<2,11	1,79	2,3	<1,64	3,23	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	44,7
G101	<1,61	<1,61	6,83	2,61	1,63	0,99	2,26	1,78	<2,00	0,94	2,86	2,04	3,11	<1,64	1,57	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	26,62
G102	<1,61	<1,61	8,42	2,23	1,74	1,95	2,4	1,86	2,05	1,38	3,67	2,24	3,66	<1,64	1,57	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	33,17
G103	<1,61	<1,61	16,23	2,58	3,08	3,55	2,98	2,59	2,19	3,63	5,14	3,47	5,21	<1,64	2,33	<1,50	<5,14	<5,47	<4,58	<5,17	52,98

Continuación tabla A1.2 Concentraciones de HAPs en cada muestra expresadas en ng m⁻³

Rótulo	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
G1	<0,00001	0,01218	0,007	<0,00009	<0,001	0,011
G2	<0,00001	0,01414	0,013	0,00734	<0,001	0,003
G3	<0,00001	0,01048	0,014	0,00711	<0,001	0,015
G4	<0,00001	0,01510	0,024	0,01065	<0,001	0,008
G5	<0,00001	0,01925	0,028	0,01228	<0,001	0,010
G6	<0,00001	0,04913	0,048	0,02941	<0,001	0,049
G7	<0,00001	0,01051	0,004	0,00029	<0,001	0,011
G8	<0,00001	0,00838	0,011	<0,00009	<0,001	0,017
G9	<0,00001	0,00469	0,006	0,00161	<0,001	0,004
G10	0,00025	0,00496	0,006	0,00200	<0,001	0,011
G16	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G18	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G27	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,005
G28	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G29	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G30	<0,00001	<0,00007	0,257	<0,00009	<0,001	<0,004
G31	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G32	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G33	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G34	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G35	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G36	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G38	<0,00001	<0,00007	<0,001	0,00141	<0,001	<0,004
G39	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004

Tabla A1.3 Concentraciones de metales en cada muestra expresadas en $\mu\text{g m}^{-3}$

Rótulo	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
G40	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G41	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G42	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G43	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G44	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G45	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G46	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,039
G47	0,00140	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,031
G48	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,021
G49	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G50	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,008
G51	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,008
G52	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G53	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G55	<0,00001	0,00286	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G56	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G57	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G58	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G59	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G60	0,00118	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G61	<0,00001	0,00774	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G62	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G63	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G64	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,015

Continuación tabla A1.3 Concentraciones de metales en cada muestra expresadas en $\mu\text{g m}^{-3}$

Rótulo	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
G65	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,064
G66	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,007
G67	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G68	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G69	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G70	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,008
G71	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,016
G72	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,008
G73	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G74	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,020
G75	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,004
G76	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G77	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G78	<0,00001	0,00622	<0,001	<0,00009	<0,001	0,014
G79	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G80	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,017
G81	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,015
G82	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,012
G83	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,012
G84	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,007
G85	<0,00001	<0,00007	<0,001	0,02159	<0,001	<0,004
G86	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G87	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,010
G88	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,015

Continuación tabla A1.3 Concentraciones de metales en cada muestra expresadas en $\mu\text{g m}^{-3}$

Rótulo	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
G89	<0,00001	<0,00007	<0,001	0,00607	<0,001	<0,004
G90	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G91	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,009
G92	0,00452	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,032
G93	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,005
G94	<0,00001	<0,00007	<0,001	0,00196	<0,001	0,008
G95	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,021
G96	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G97	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,012
G98	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,009
G99	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,006
G100	0,00057	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G101	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	0,012
G102	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004
G103	<0,00001	<0,00007	<0,001	<0,00009	<0,001	<0,004

Continuación tabla A1.3 Concentraciones de metales en cada muestra expresadas en $\mu\text{g m}^{-3}$

ANEXO 2.

ROSAS DE LOS VIENTOS ANUALES, ESTACIONALES Y POR MUESTREO

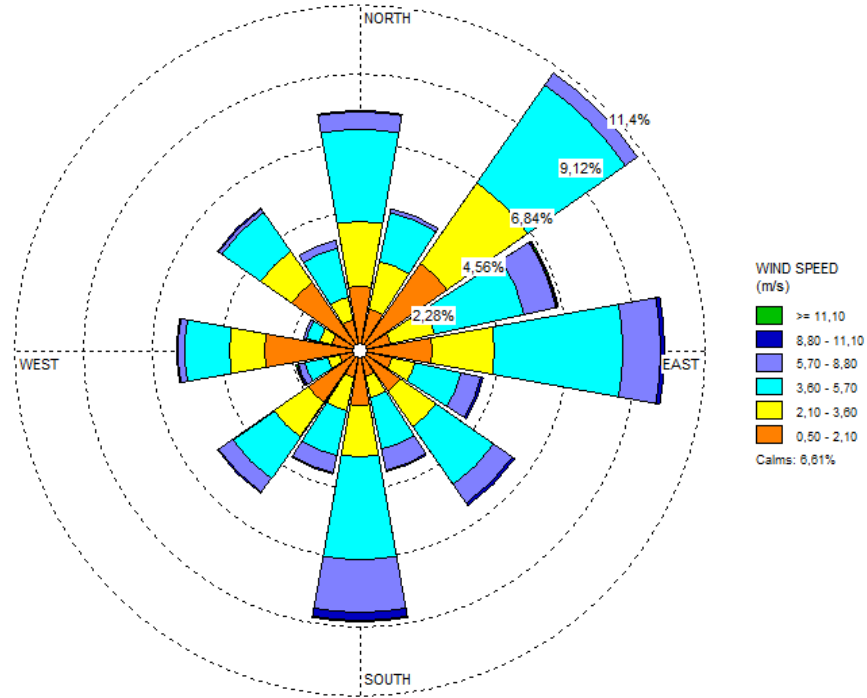


Figura 1 Rosa de los vientos anual, 2017

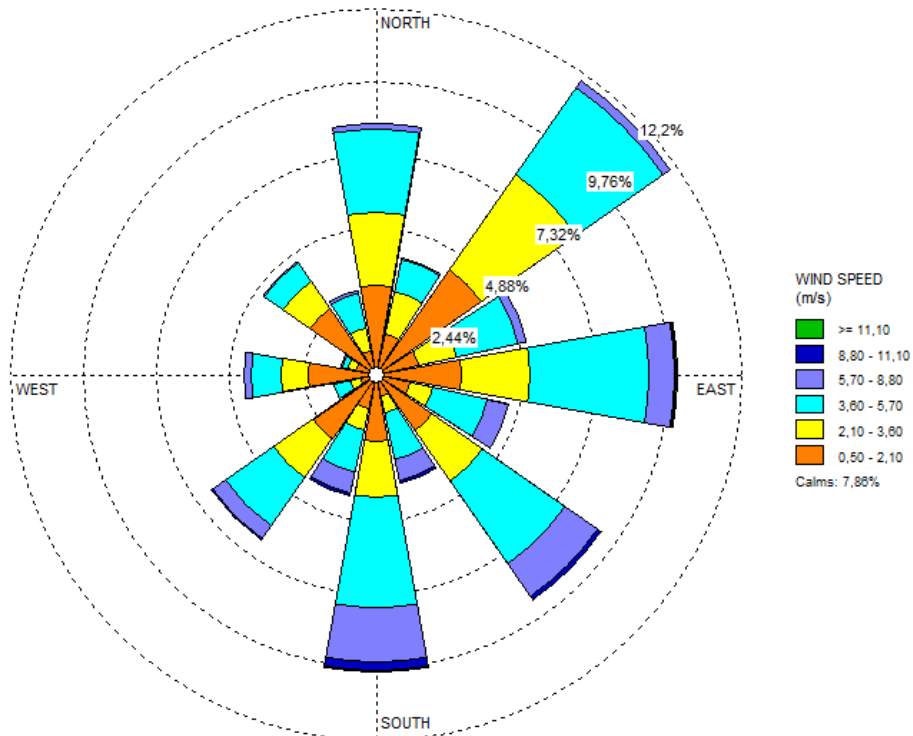


Figura 2 Rosa de los vientos anual, 2018

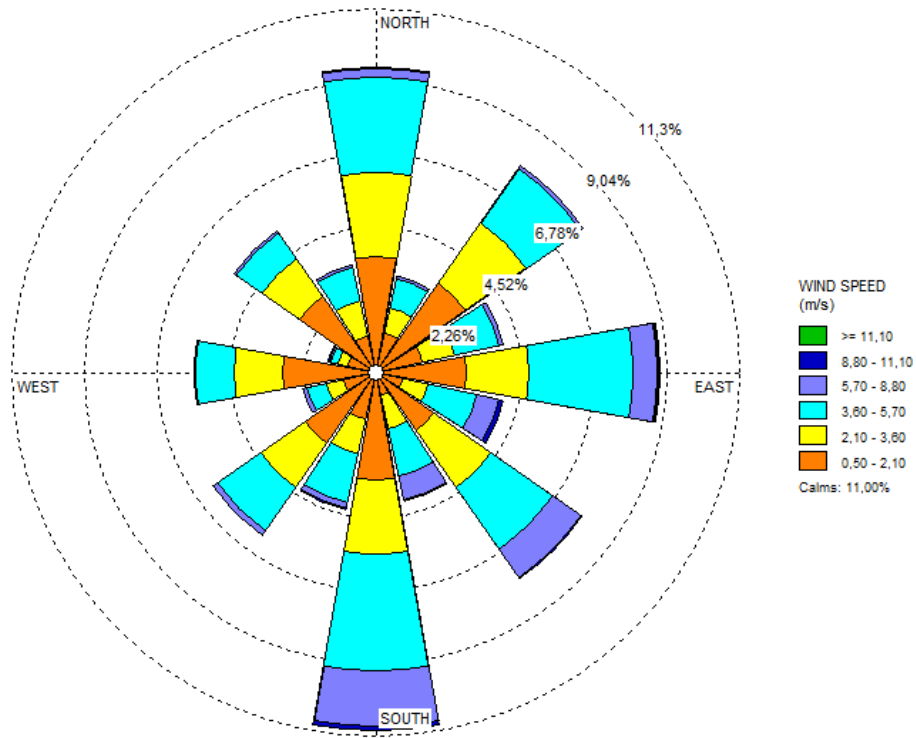


Figura 3 Rosa de los vientos anual, 2019

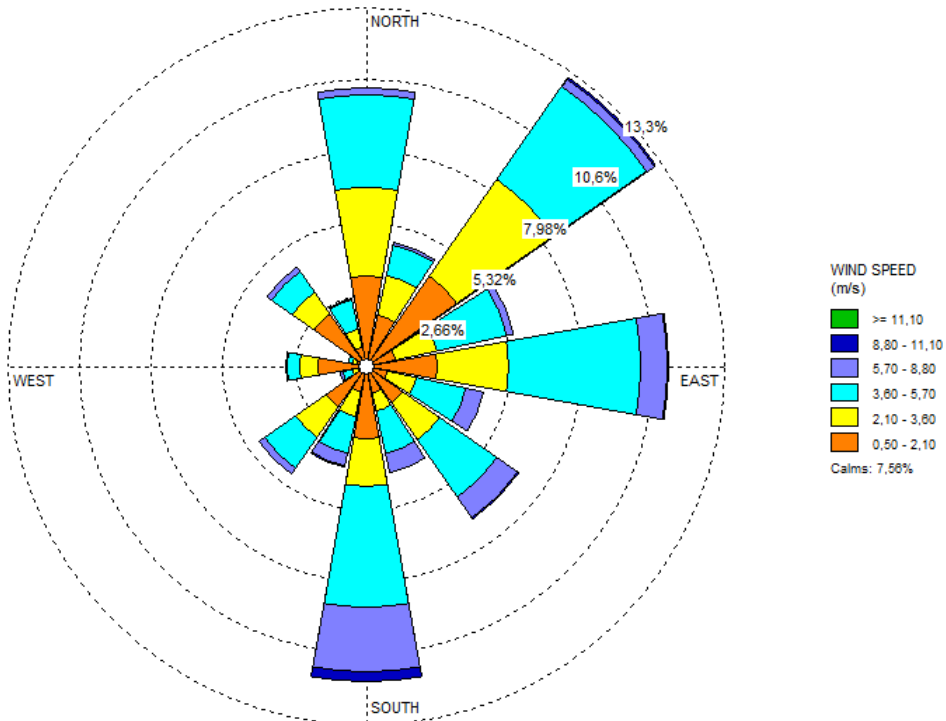


Figura 4 Rosa de los vientos estacional, verano

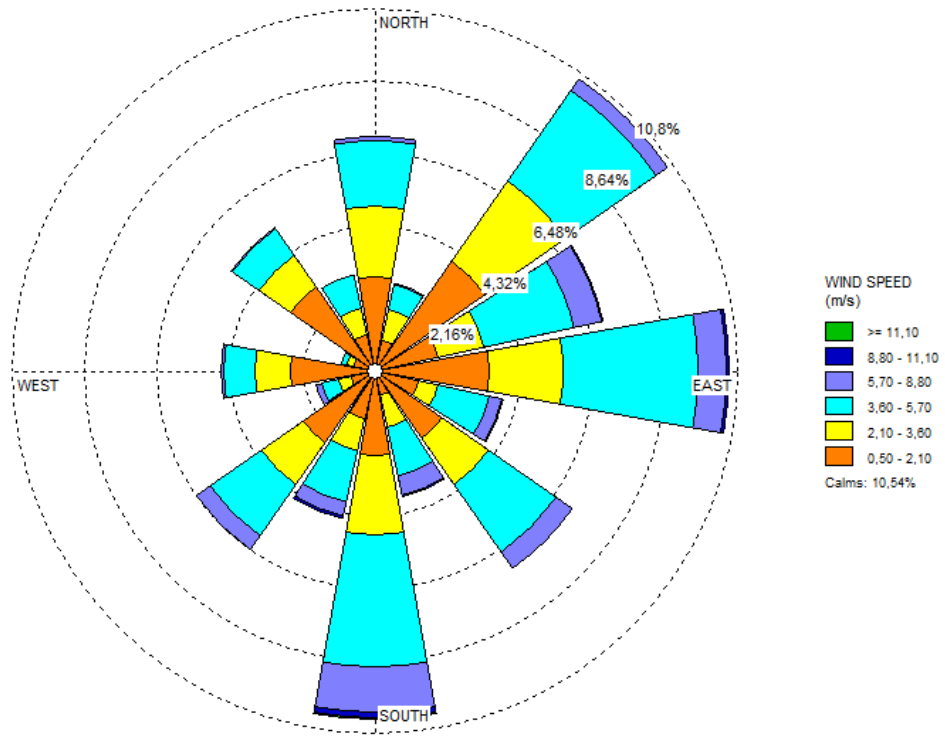


Figura 5 Rosa de los vientos estacional, otoño

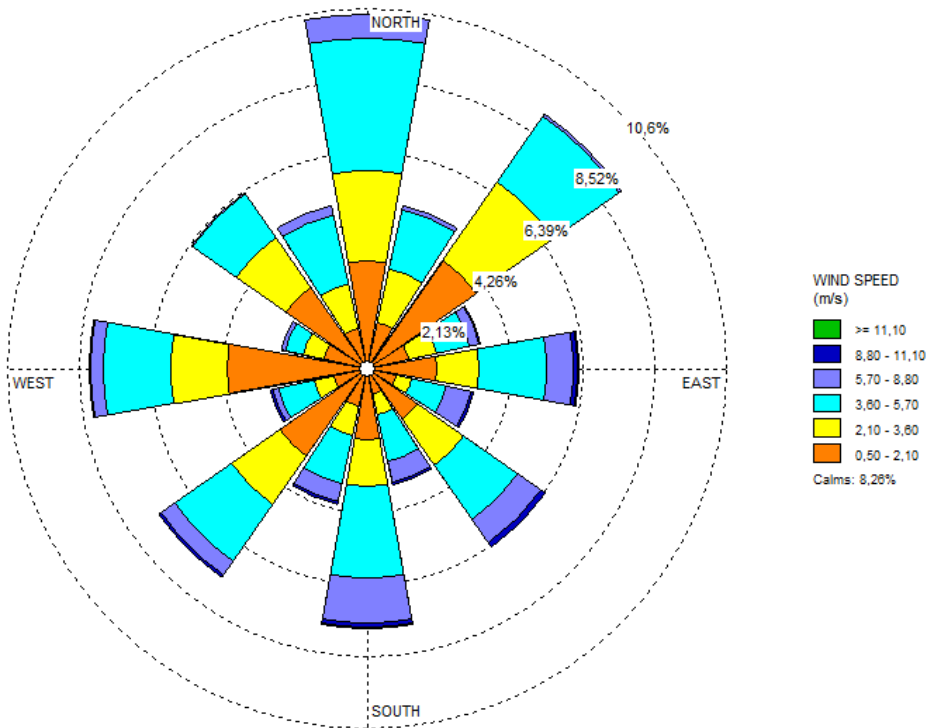


Figura 6 Rosa de los vientos estacional, invierno

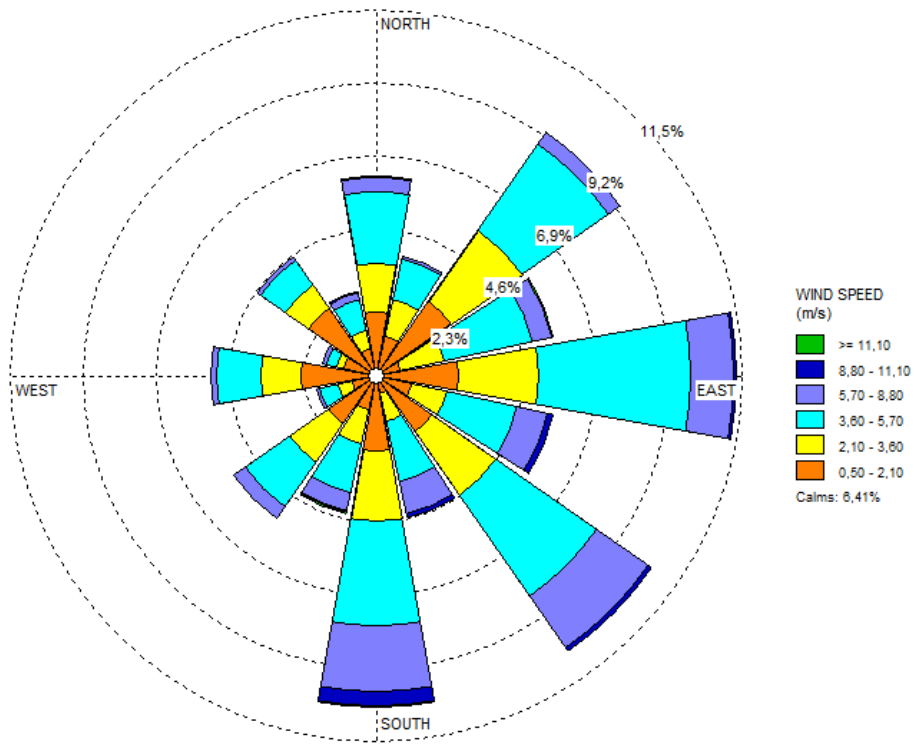


Figura 7 Rosa de los vientos estacional, primavera

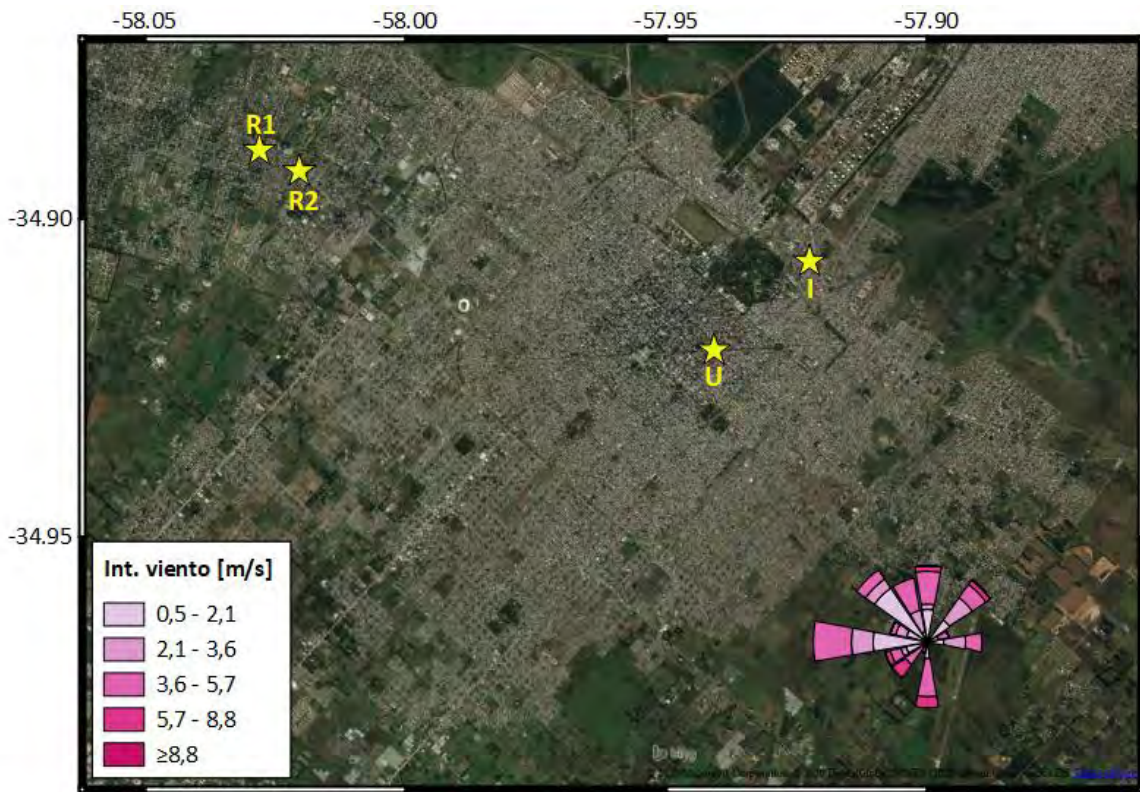


Figura 8 Rosa de los vientos del muestreo 1

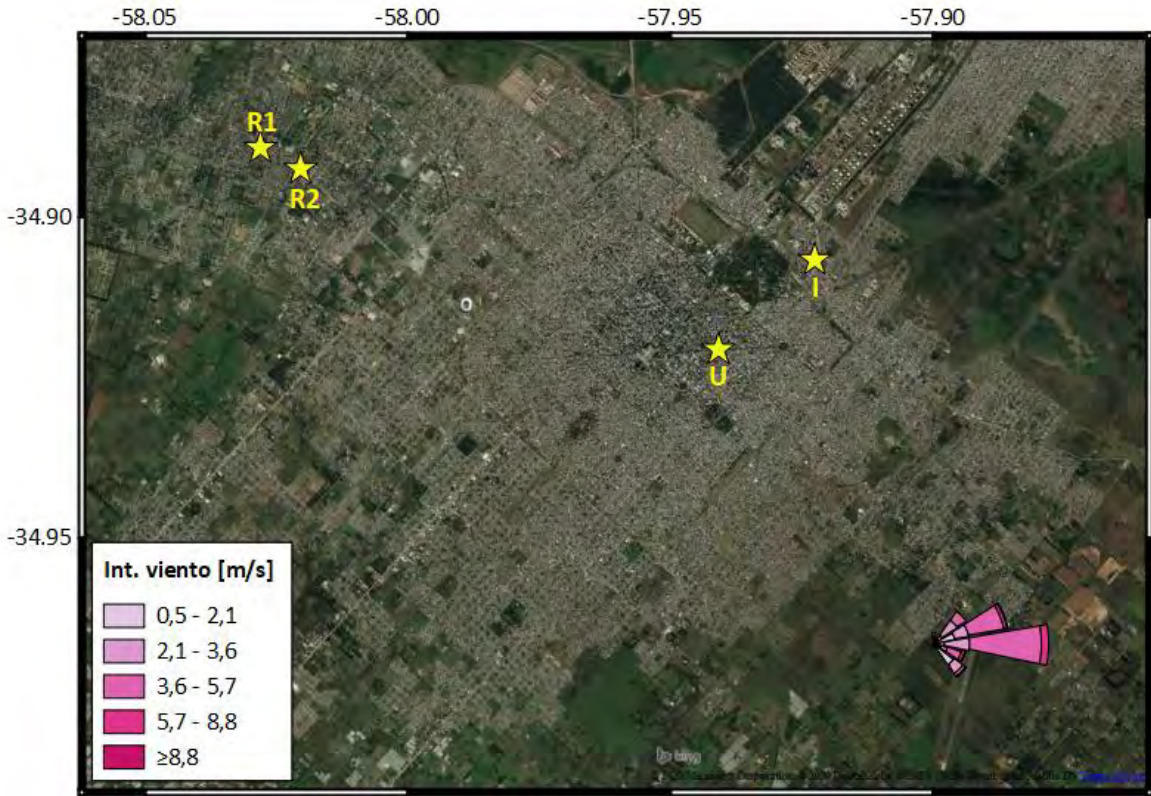


Figura 9 Rosa de los vientos del muestreo 2

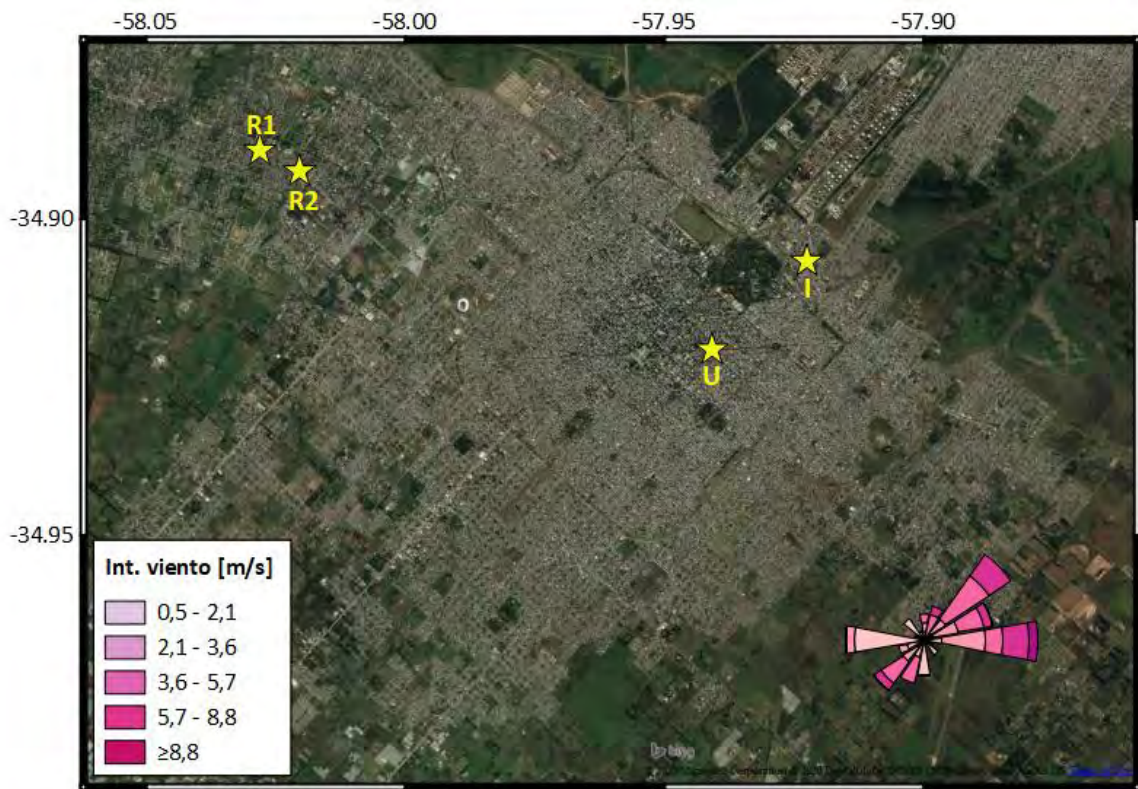


Figura 10 Rosa de los vientos del muestreo 3

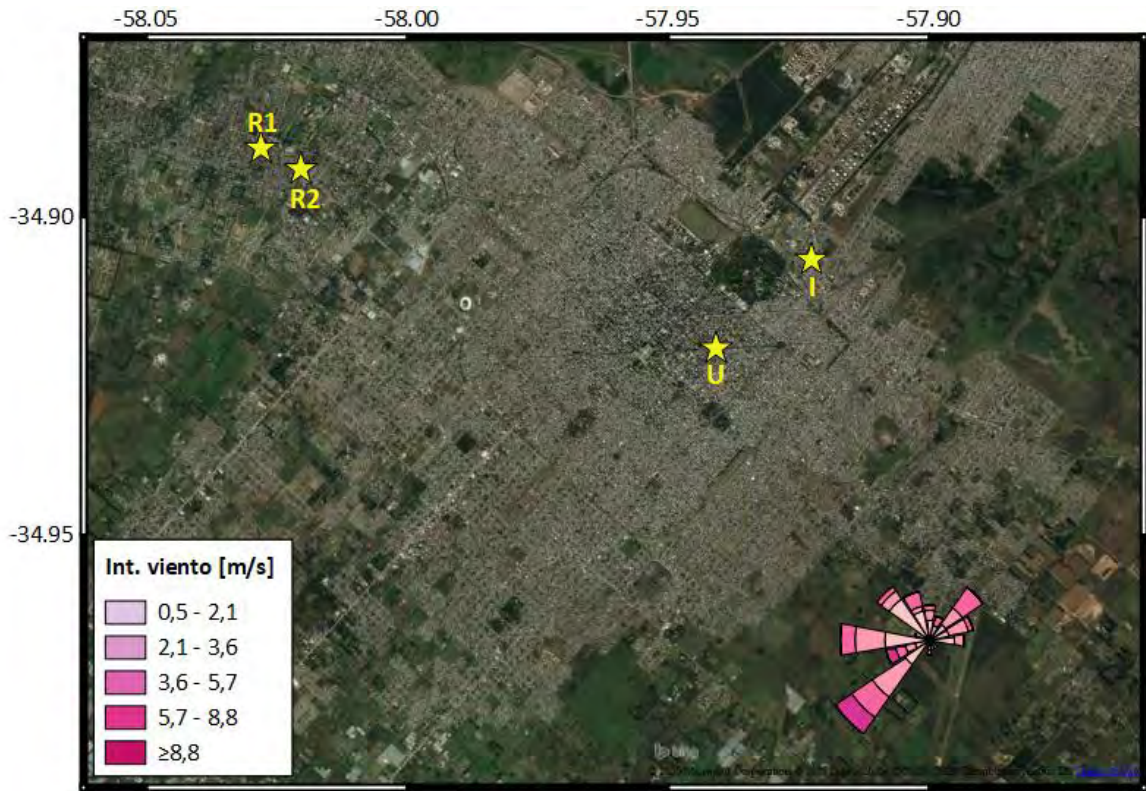


Figura 11 Rosa de los vientos del muestreo 4

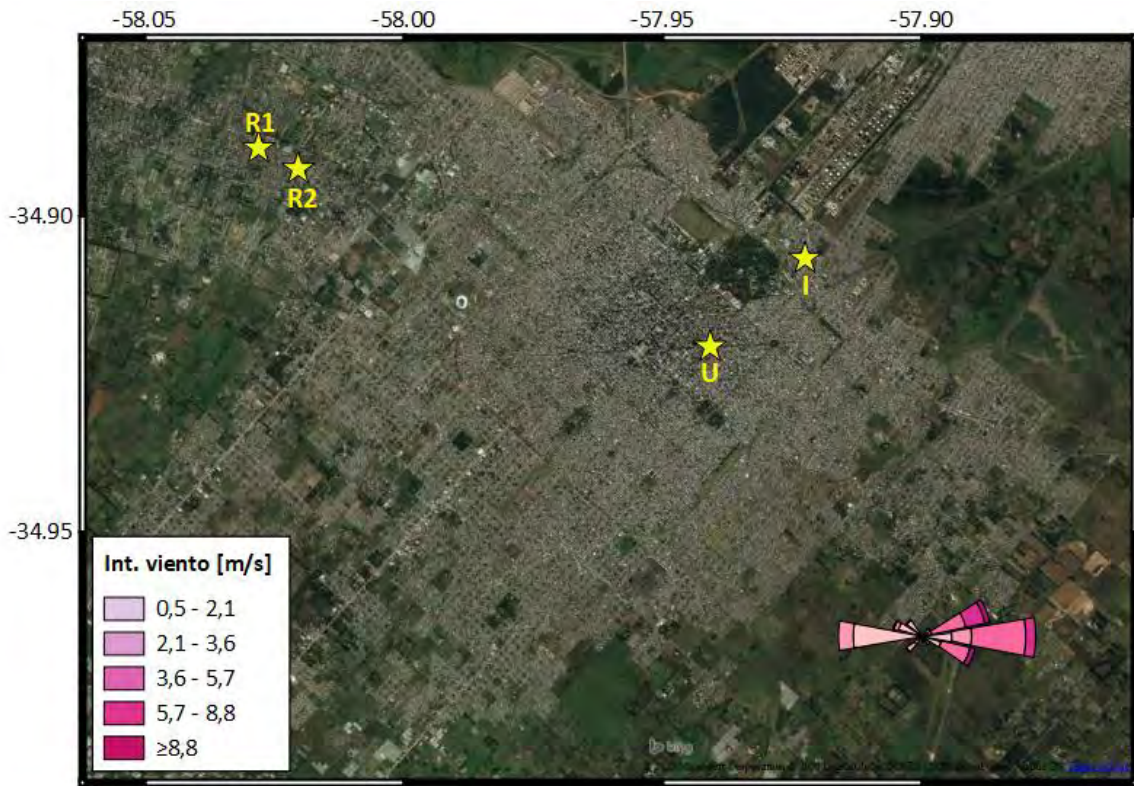


Figura 12 Rosa de los vientos del muestreo 5

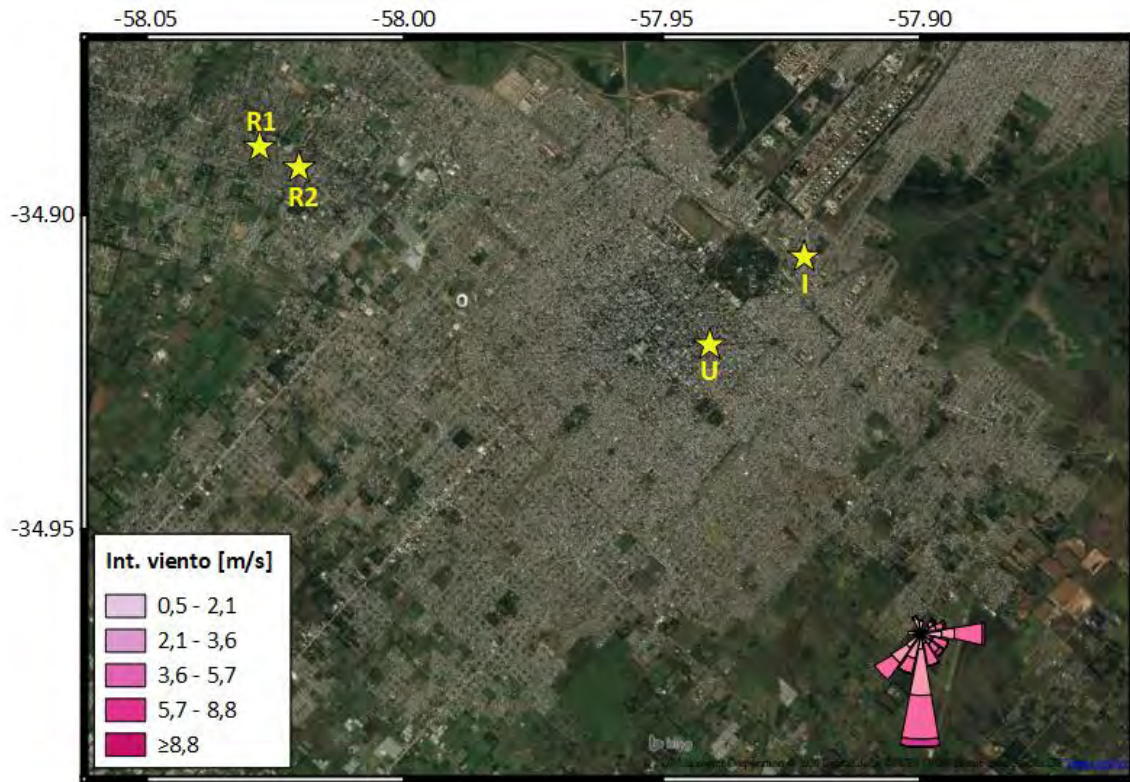


Figura 13 Rosa de los vientos del muestreo 6

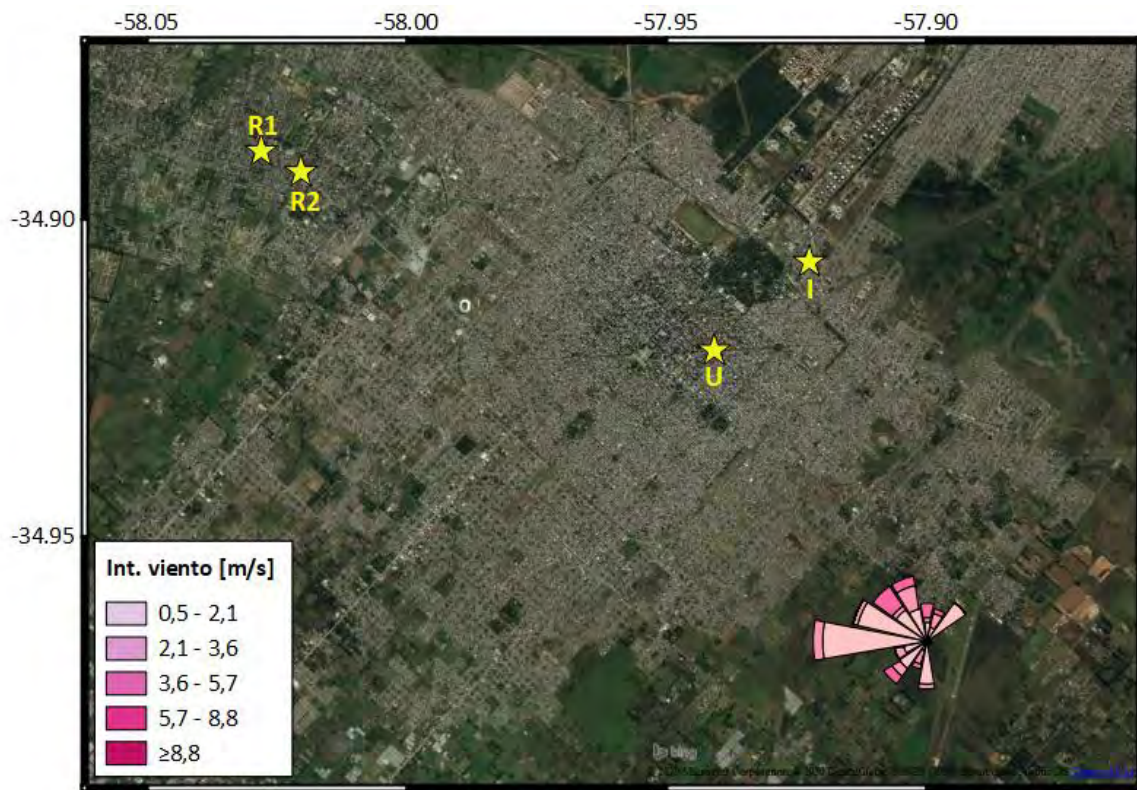


Figura 14 Rosa de los vientos del muestreo 7

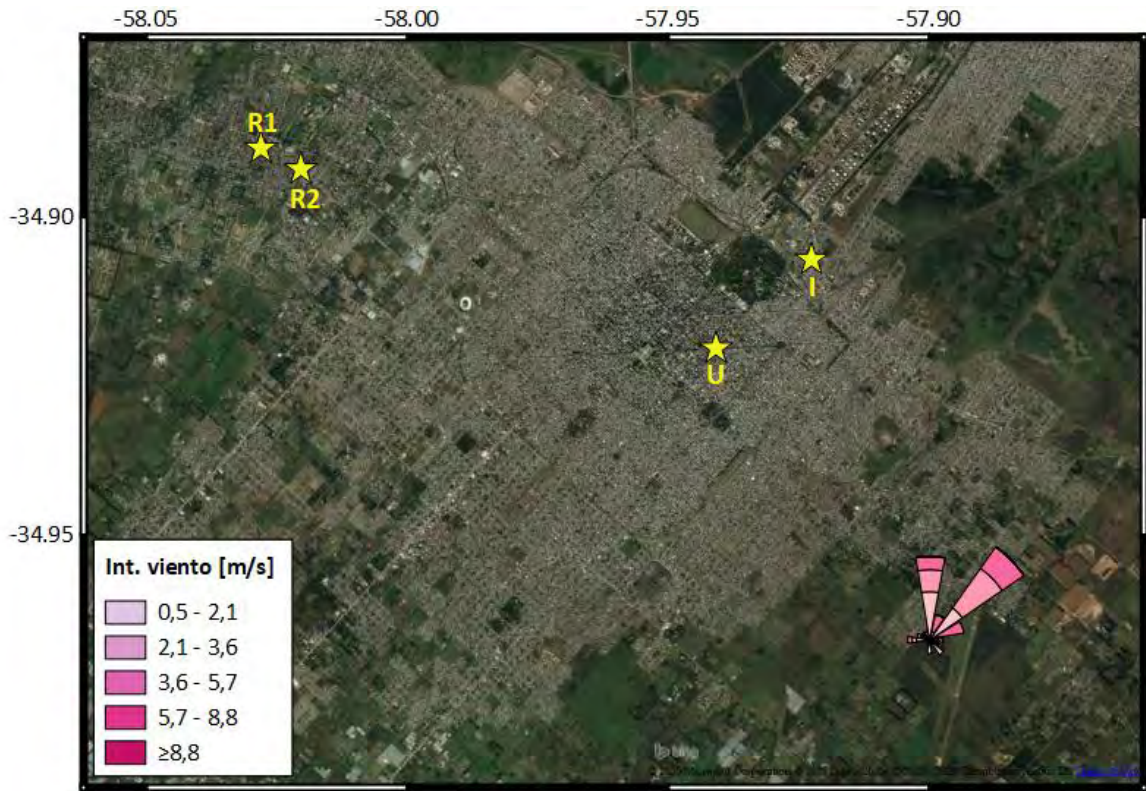


Figura 15 Rosa de los vientos del muestreo 8

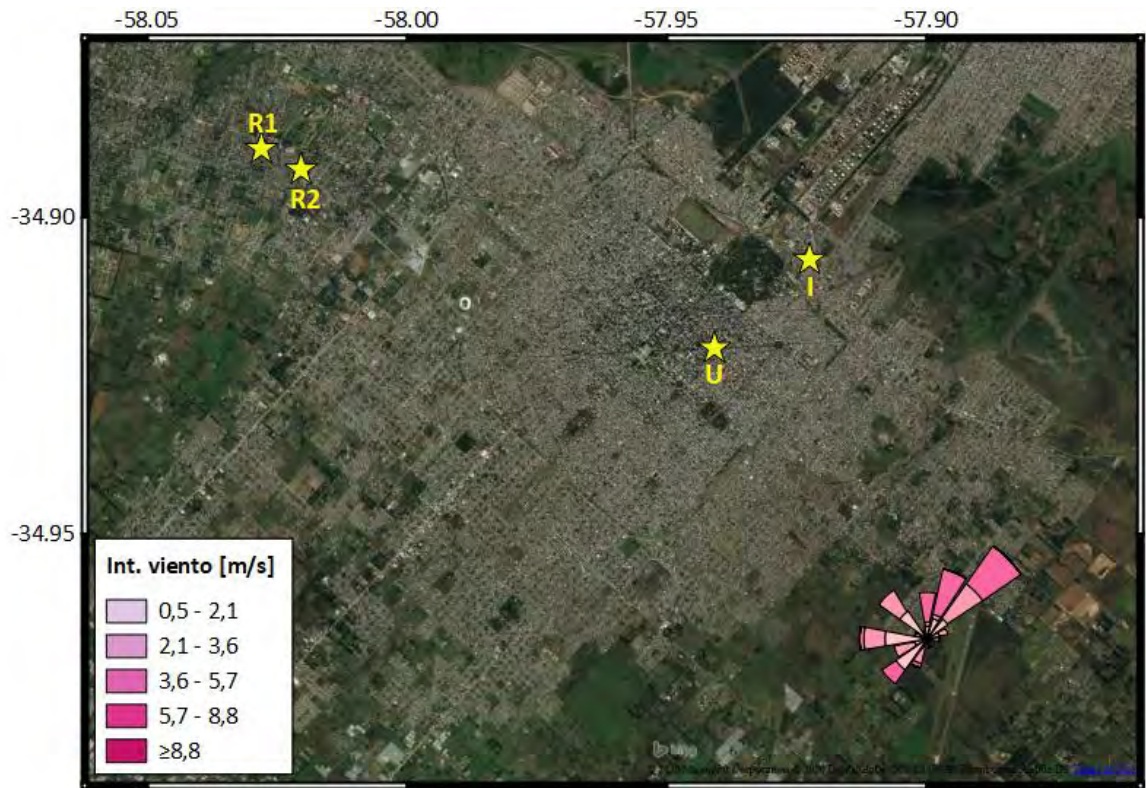


Figura 16 Rosa de los vientos del muestreo 9

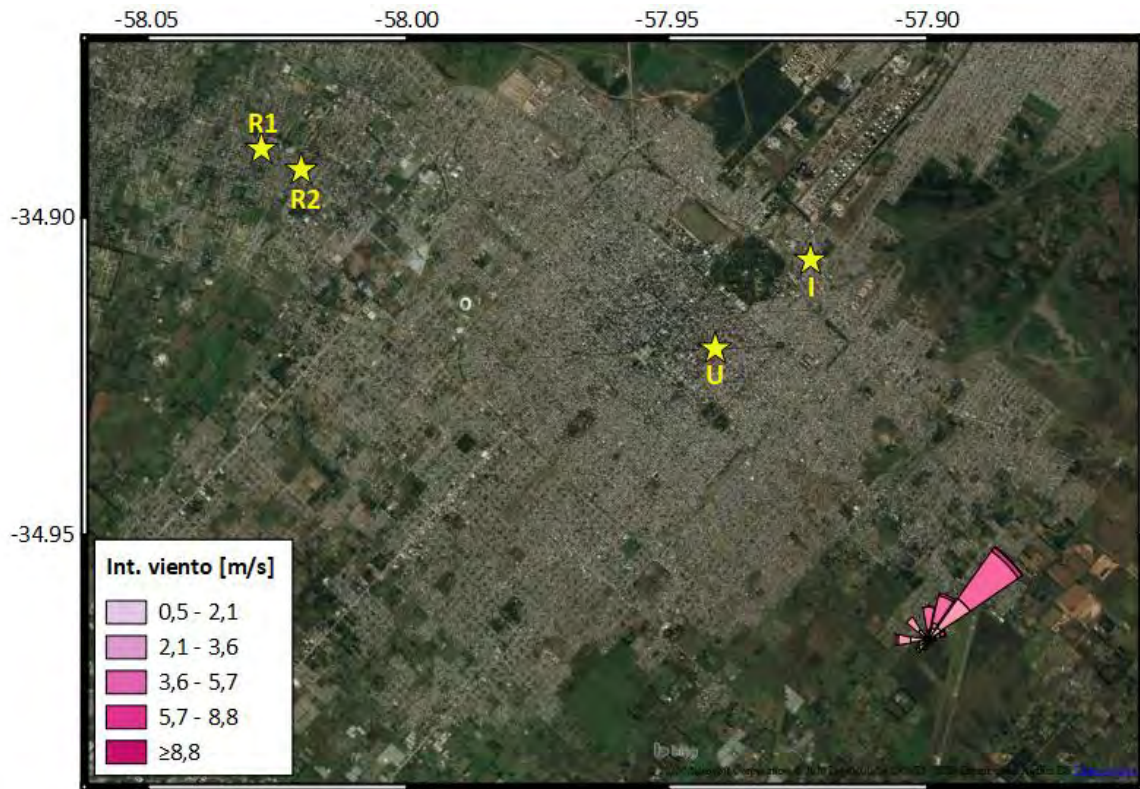


Figura 17 Rosa de los vientos del muestreo 10

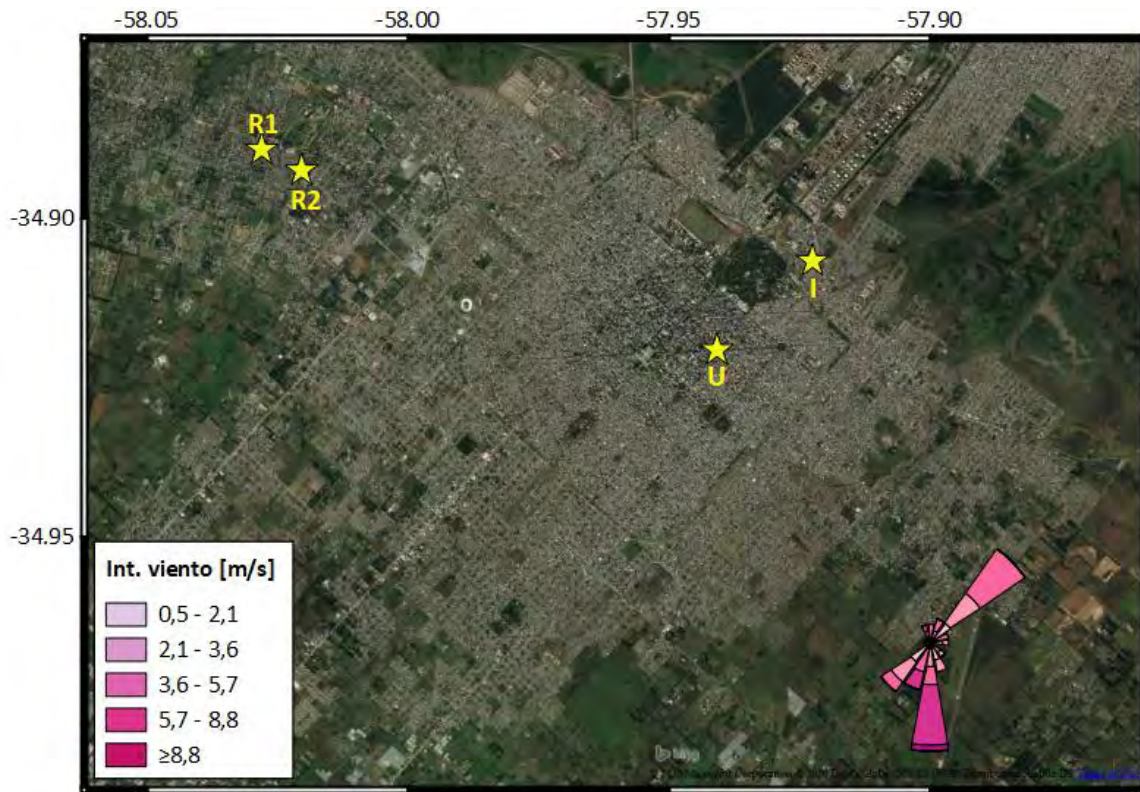


Figura 18 Rosa de los vientos del muestreo 11

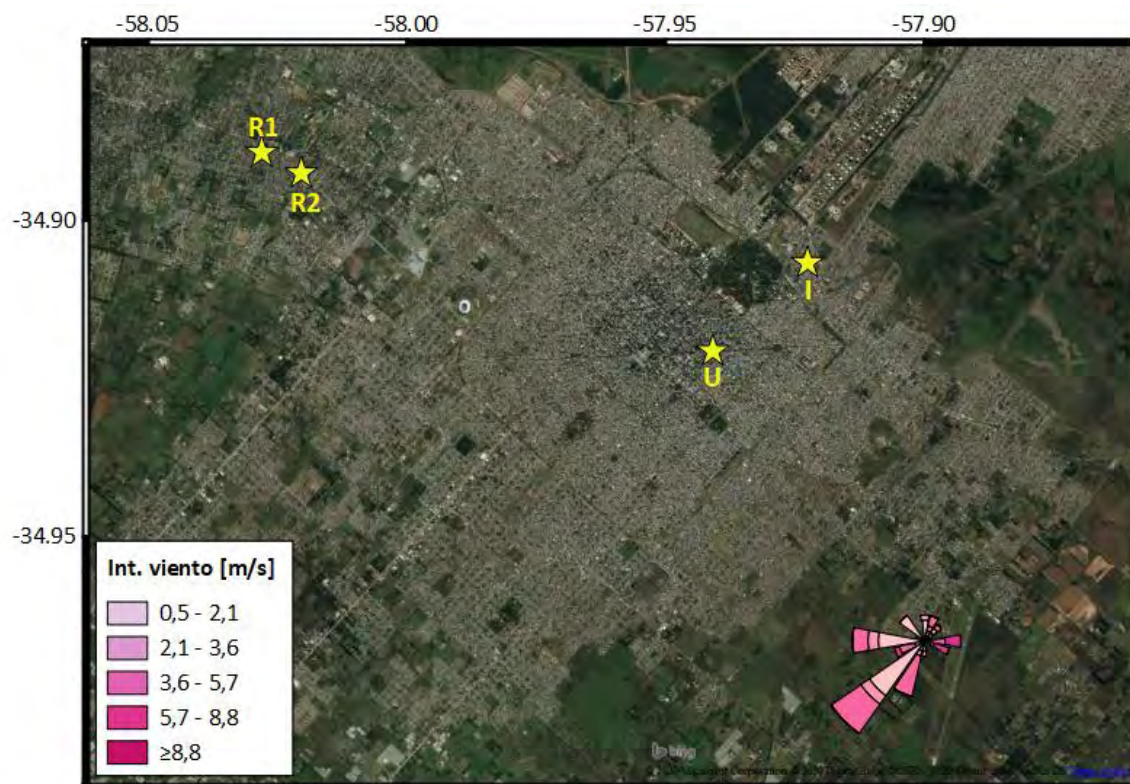


Figura 19 Rosa de los vientos del muestreo 12

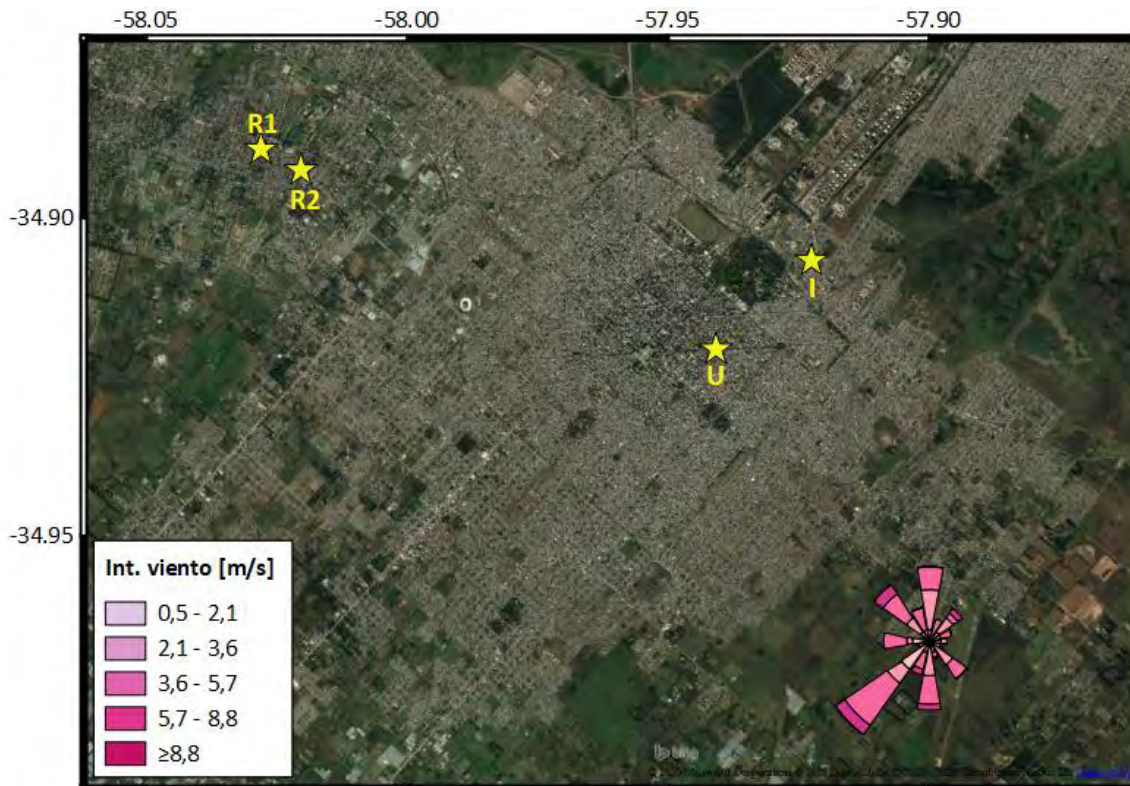


Figura 20 Rosa de los vientos del muestreo 13

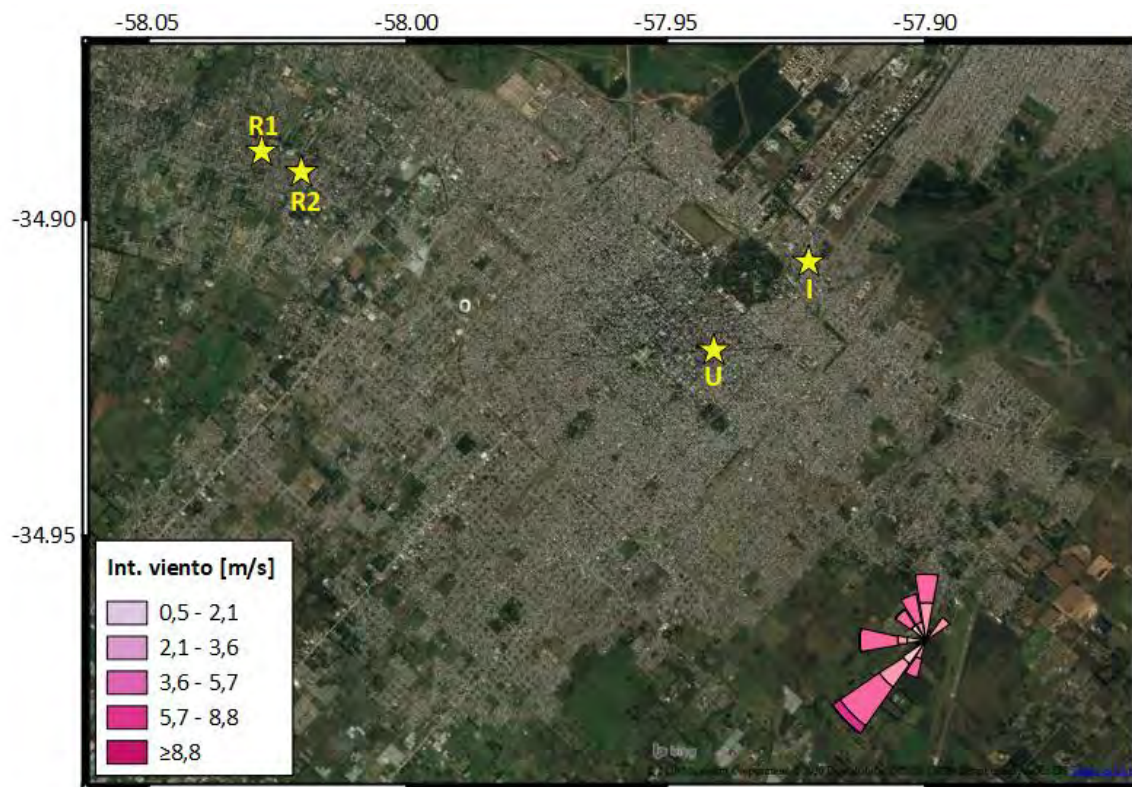


Figura 21 Rosa de los vientos del muestreo 14



Figura 22 Rosa de los vientos del muestreo 15

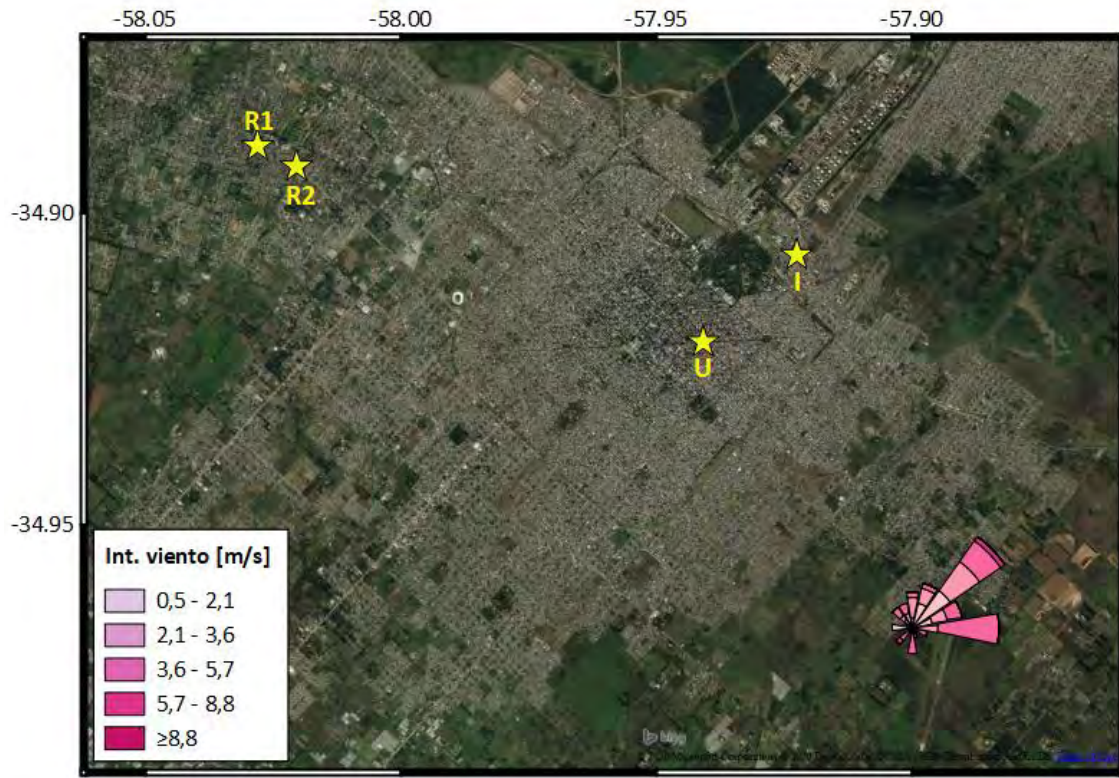


Figura 23 Rosa de los vientos del muestreo 16

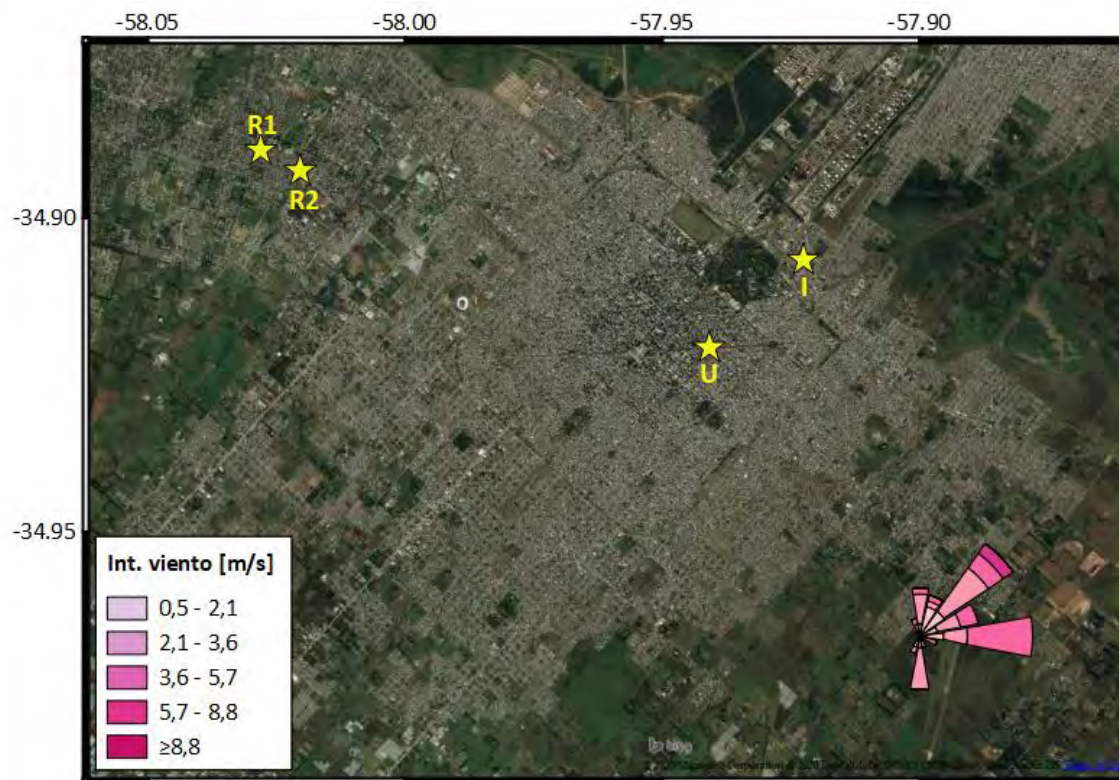


Figura 24 Rosa de los vientos del muestreo 17

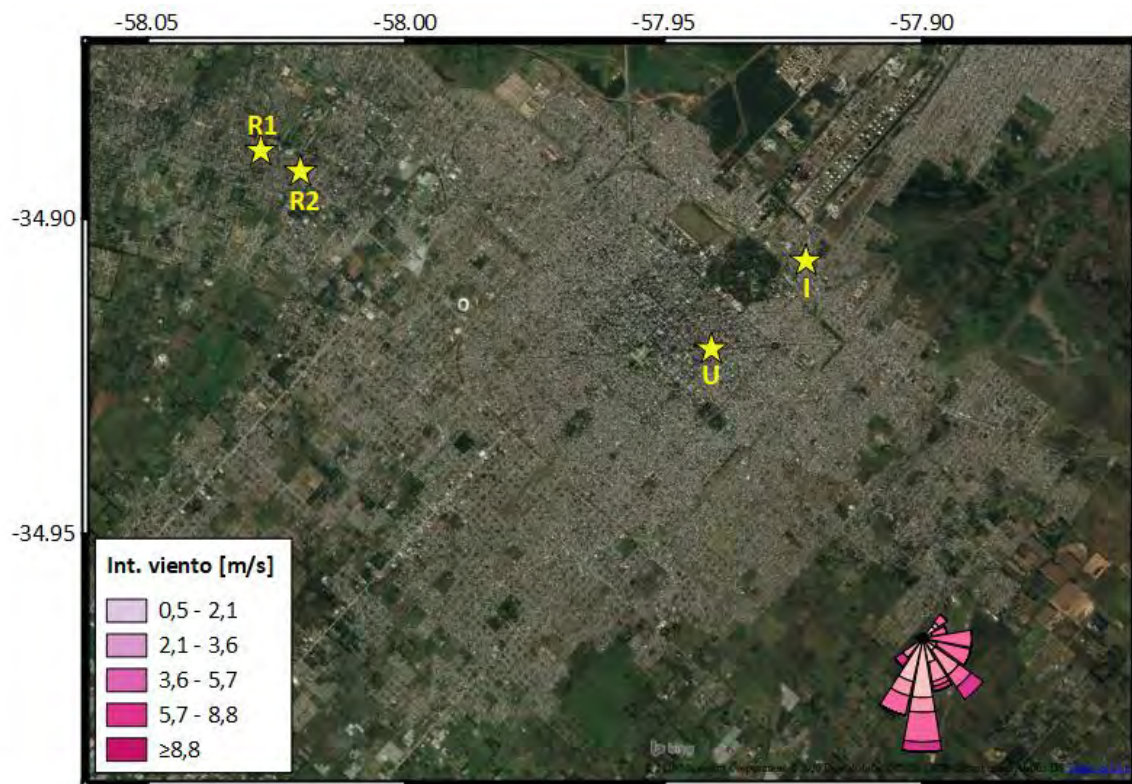


Figura 25 Rosa de los vientos del muestreo 18

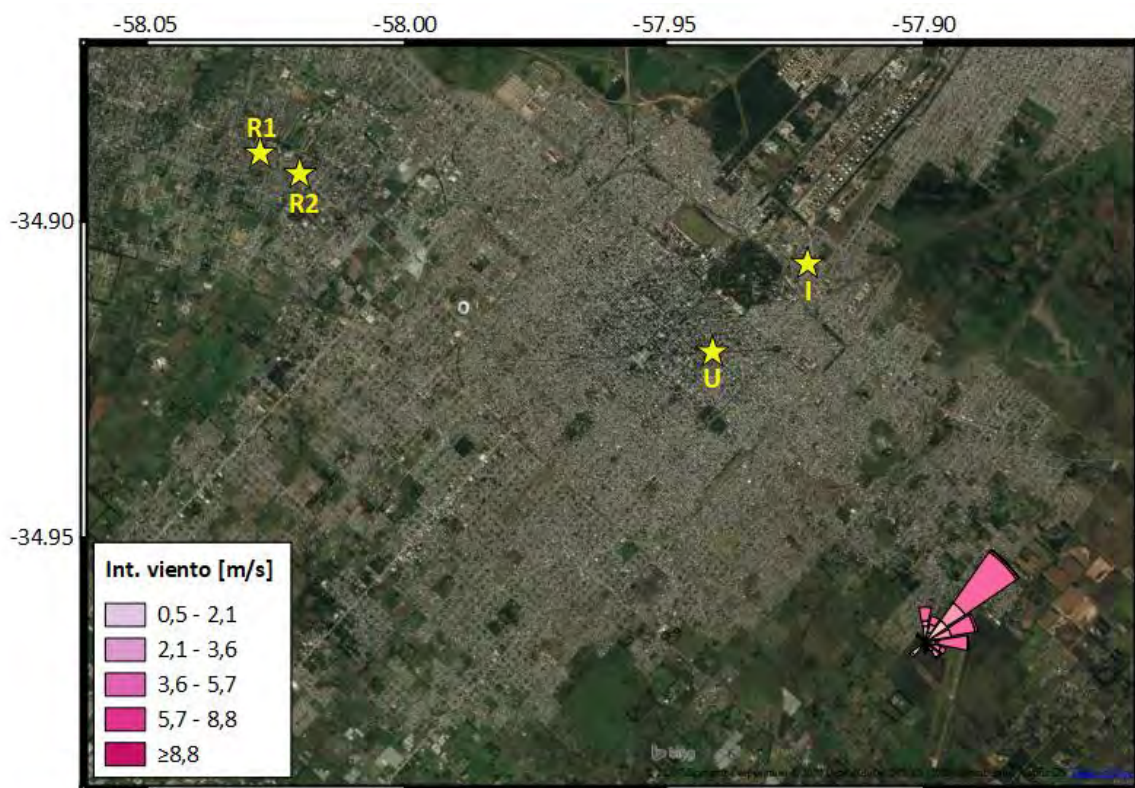


Figura 26 Rosa de los vientos del muestreo 19

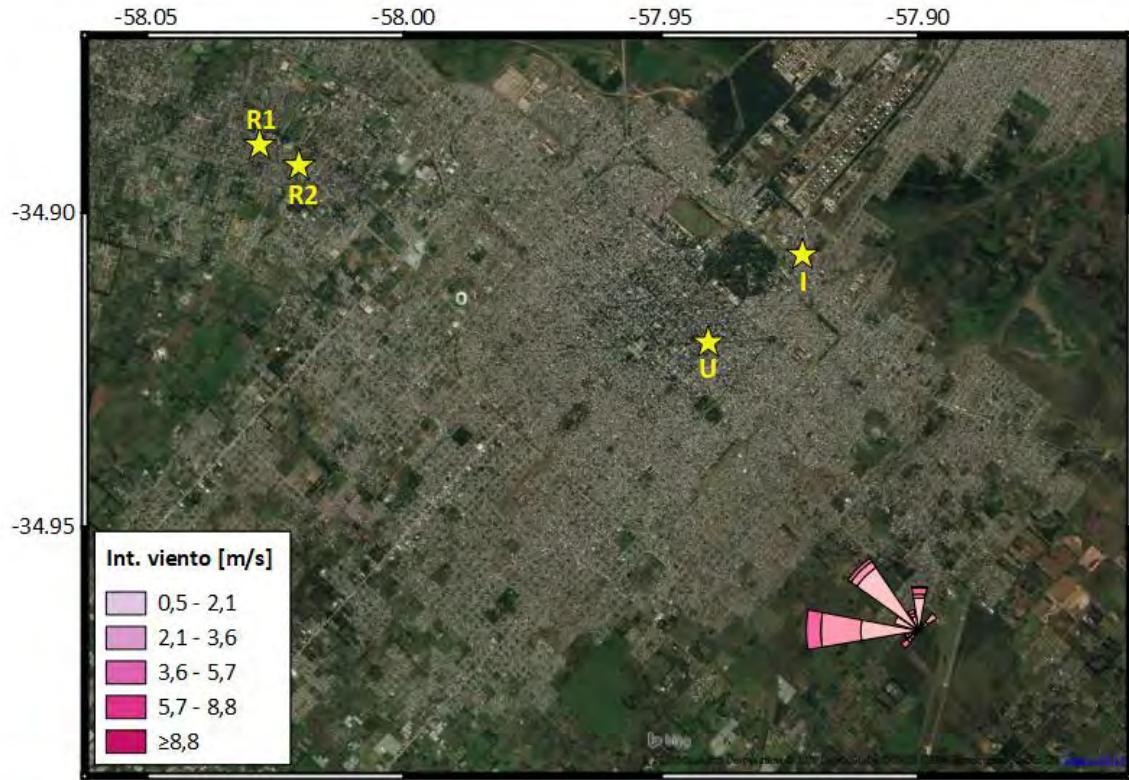


Figura 27 Rosa de los vientos del muestreo 20

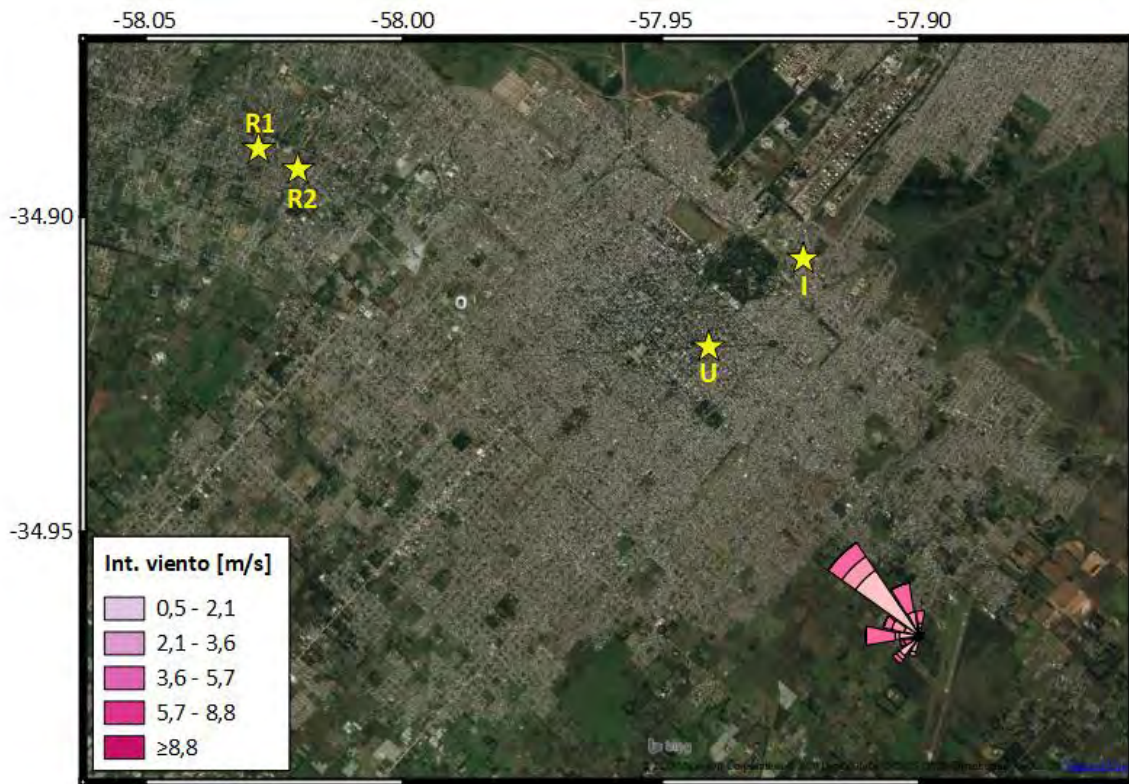


Figura 28 Rosa de los vientos del muestreo 21

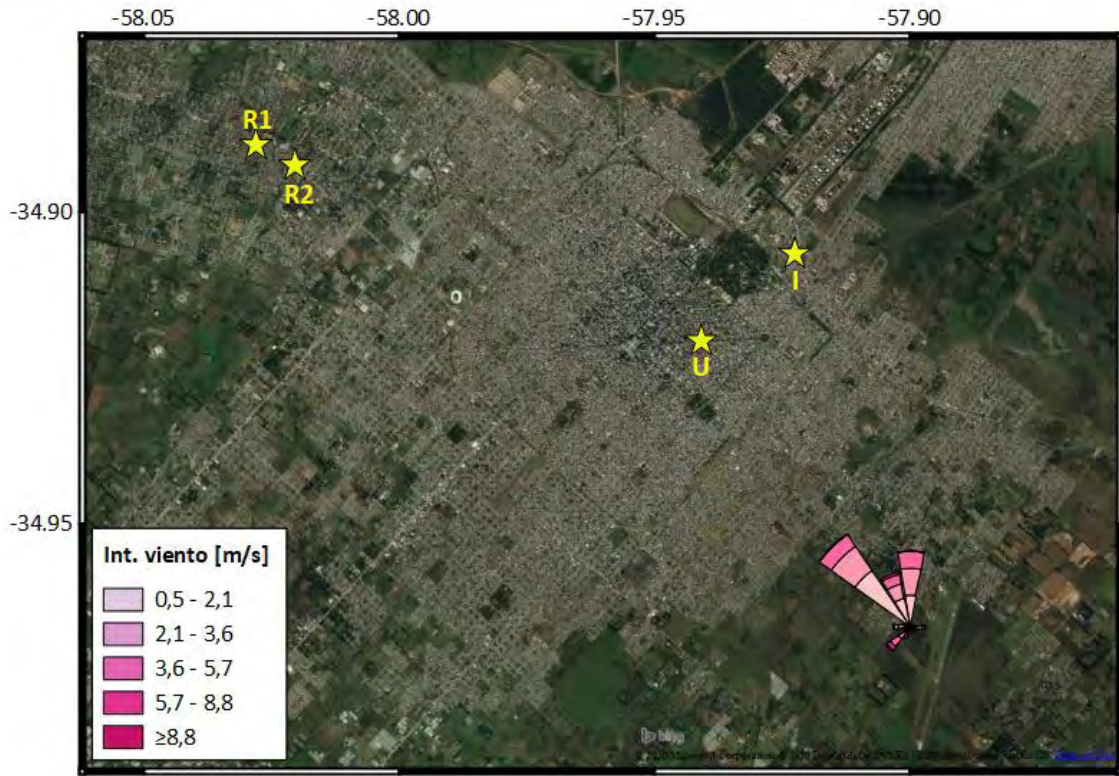


Figura 29 Rosa de los vientos del muestreo 22

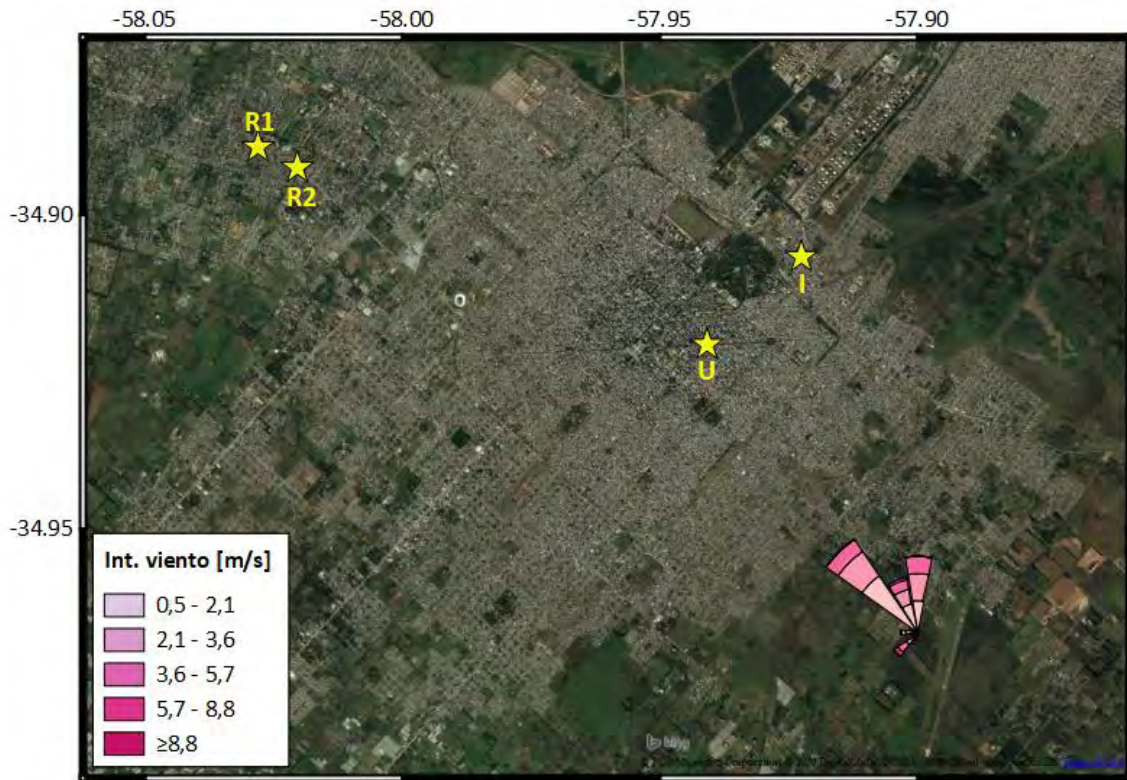


Figura 30 Rosa de los vientos del muestreo 23

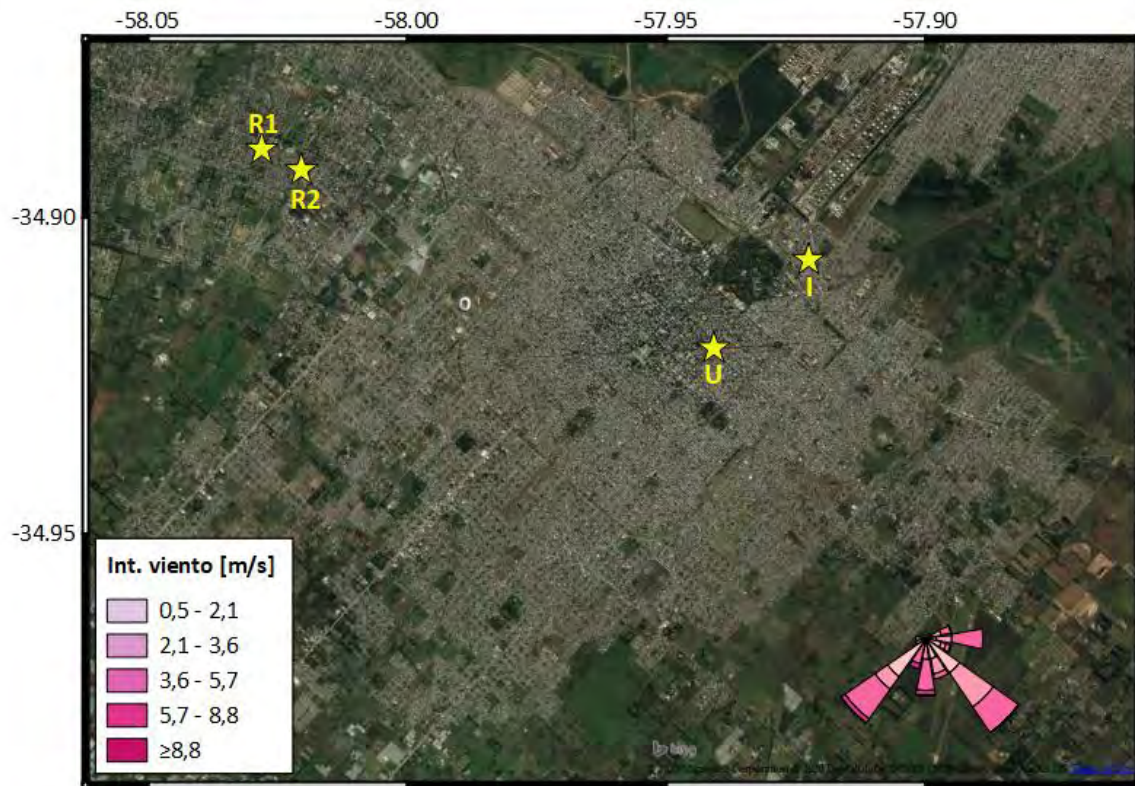


Figura 31 Rosa de los vientos del muestreo 24

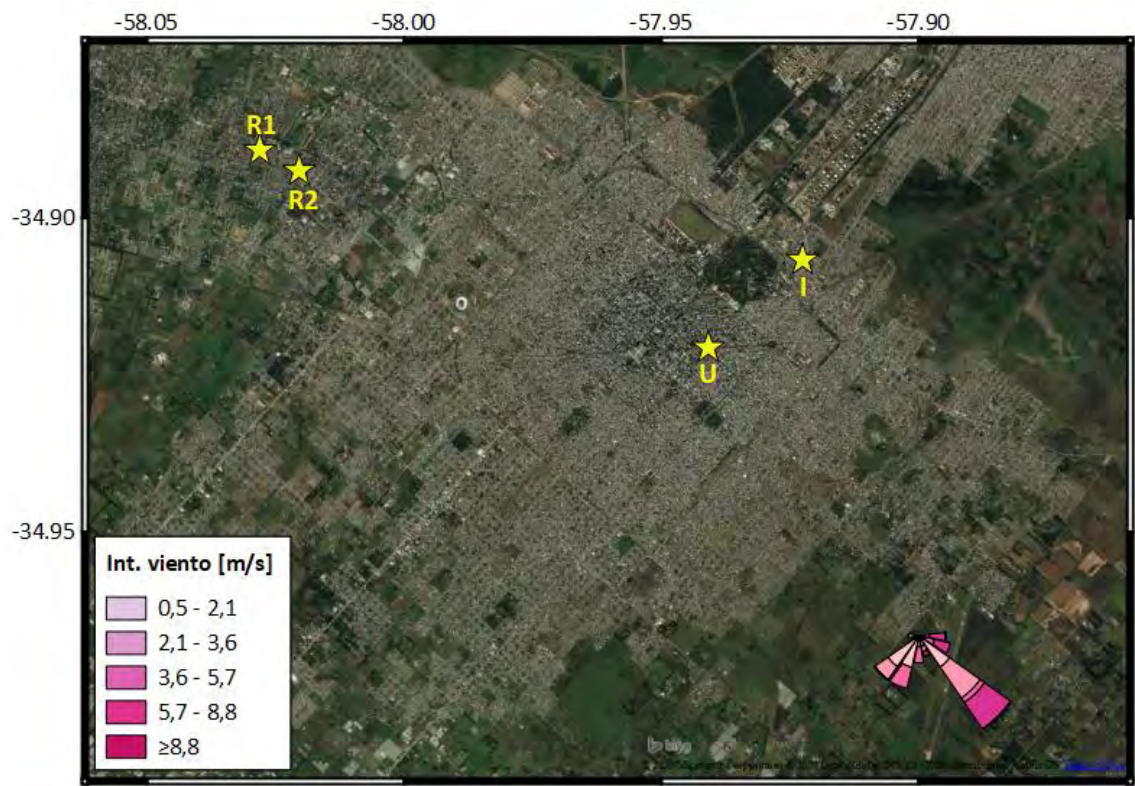


Figura 32 Rosa de los vientos del muestreo 25

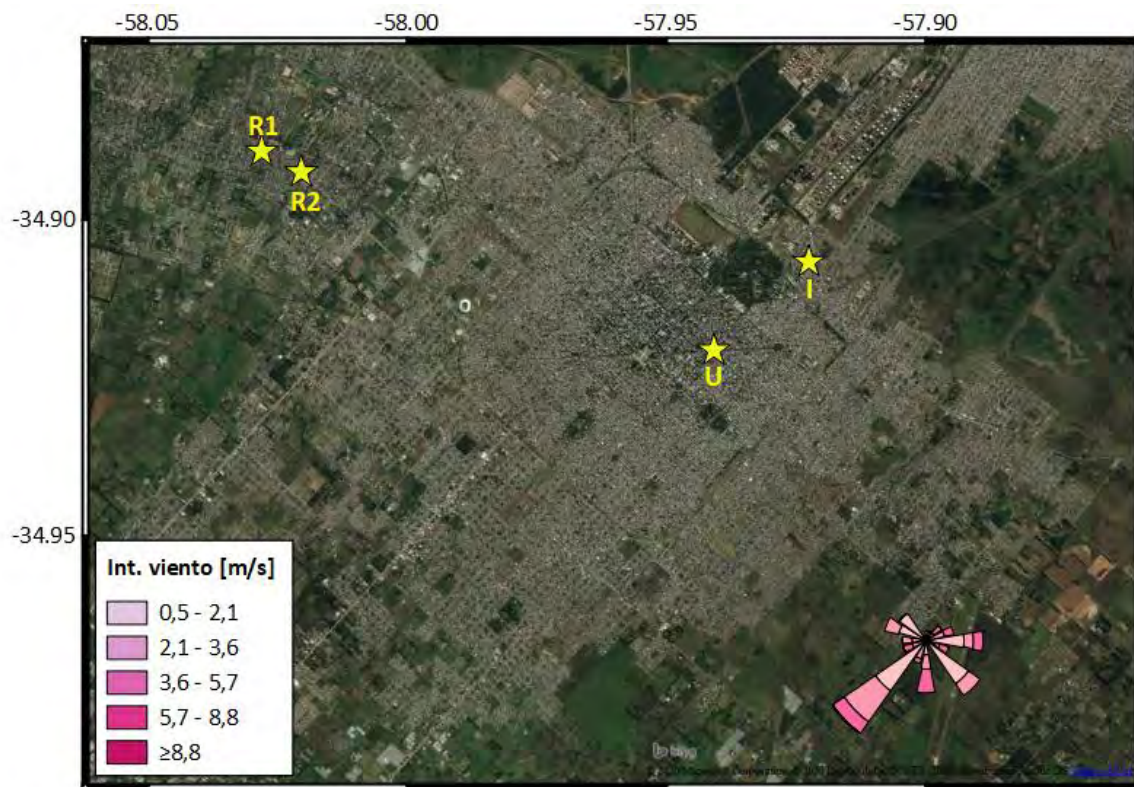


Figura 33 Rosa de los vientos del muestreo 26

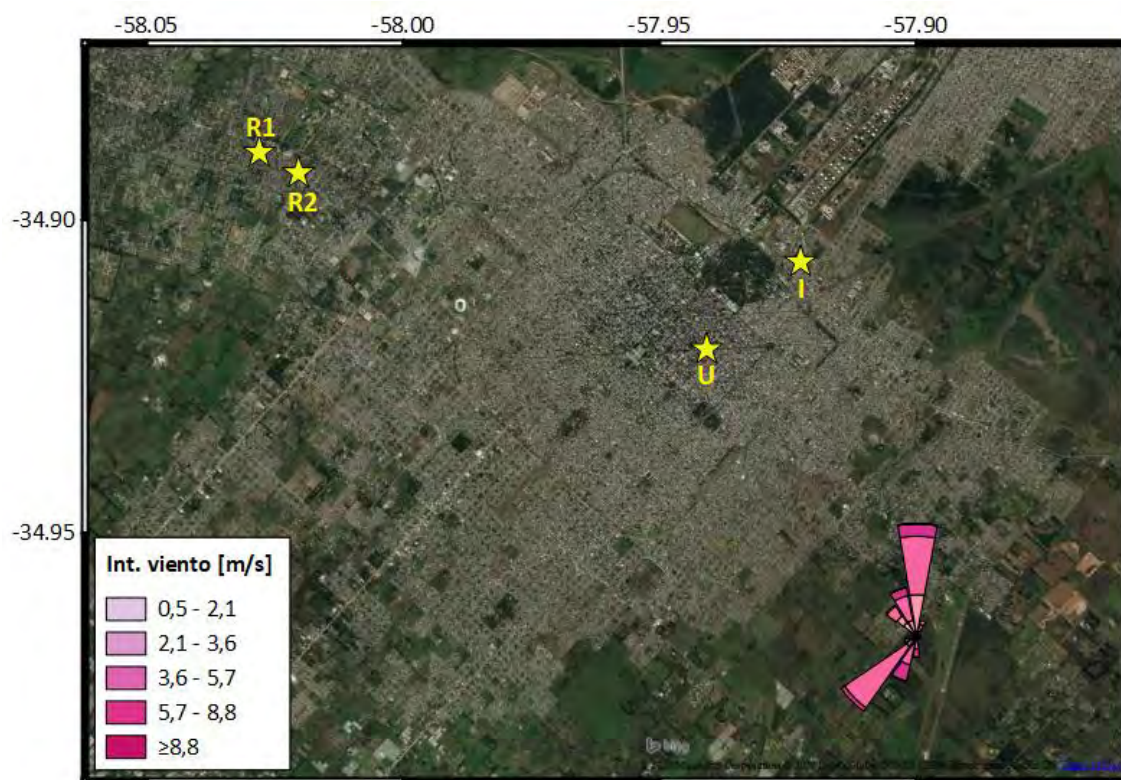


Figura 34 Rosa de los vientos del muestreo 27

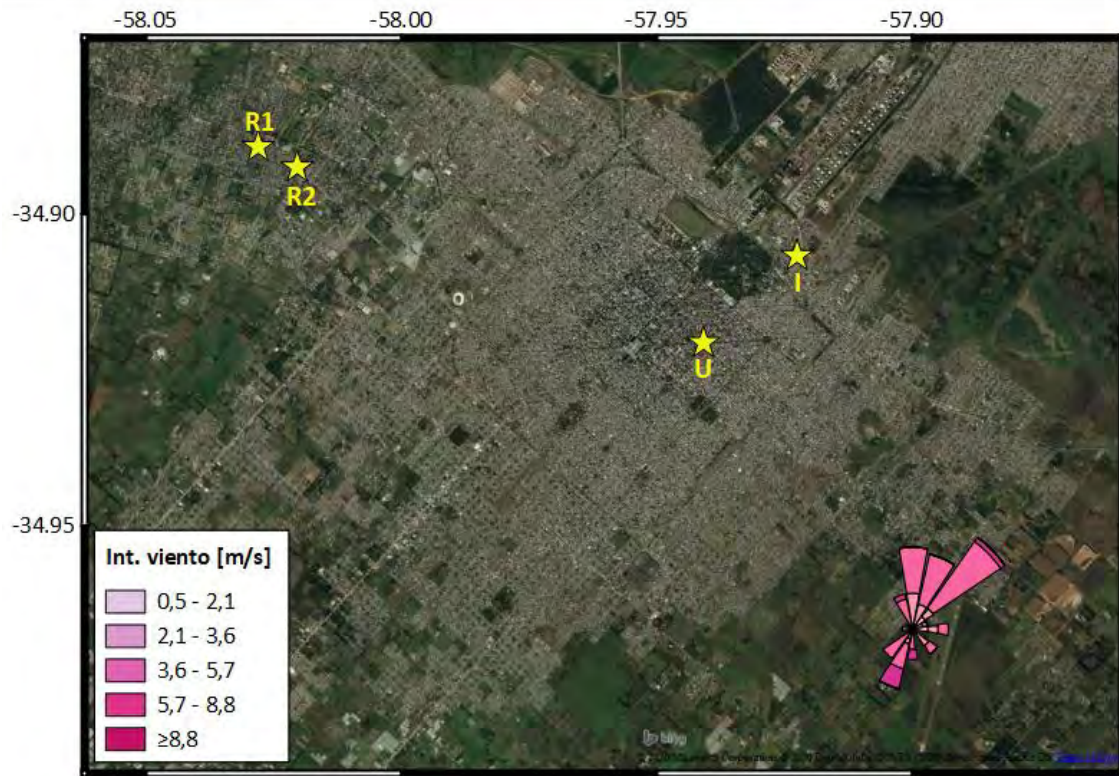


Figura 35 Rosa de los vientos del muestreo 28

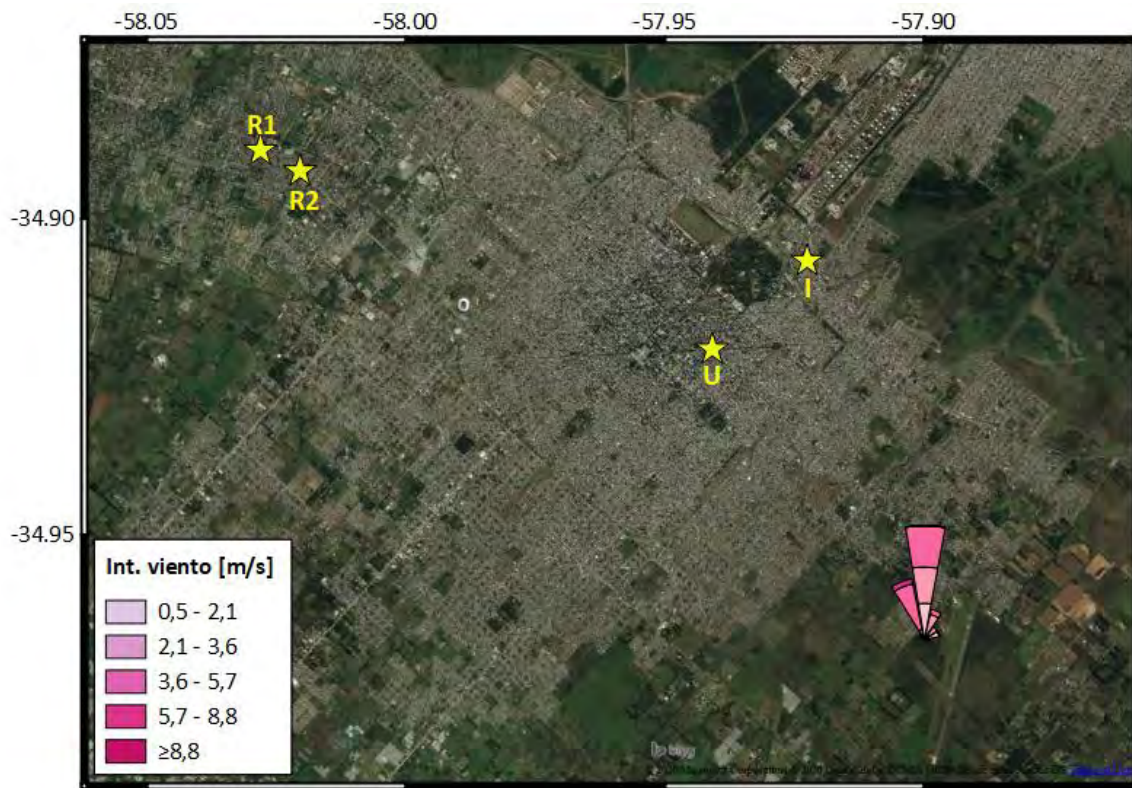


Figura 36 Rosa de los vientos del muestreo 29

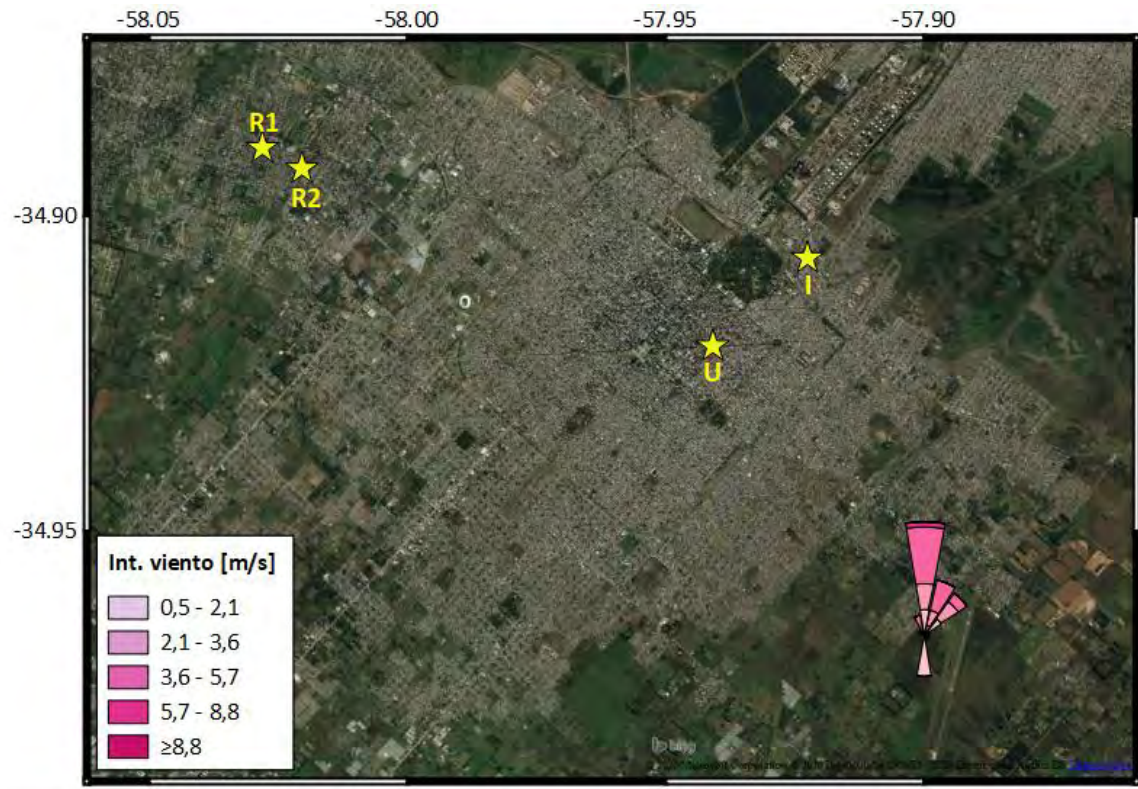


Figura 37 Rosa de los vientos del muestreo 30

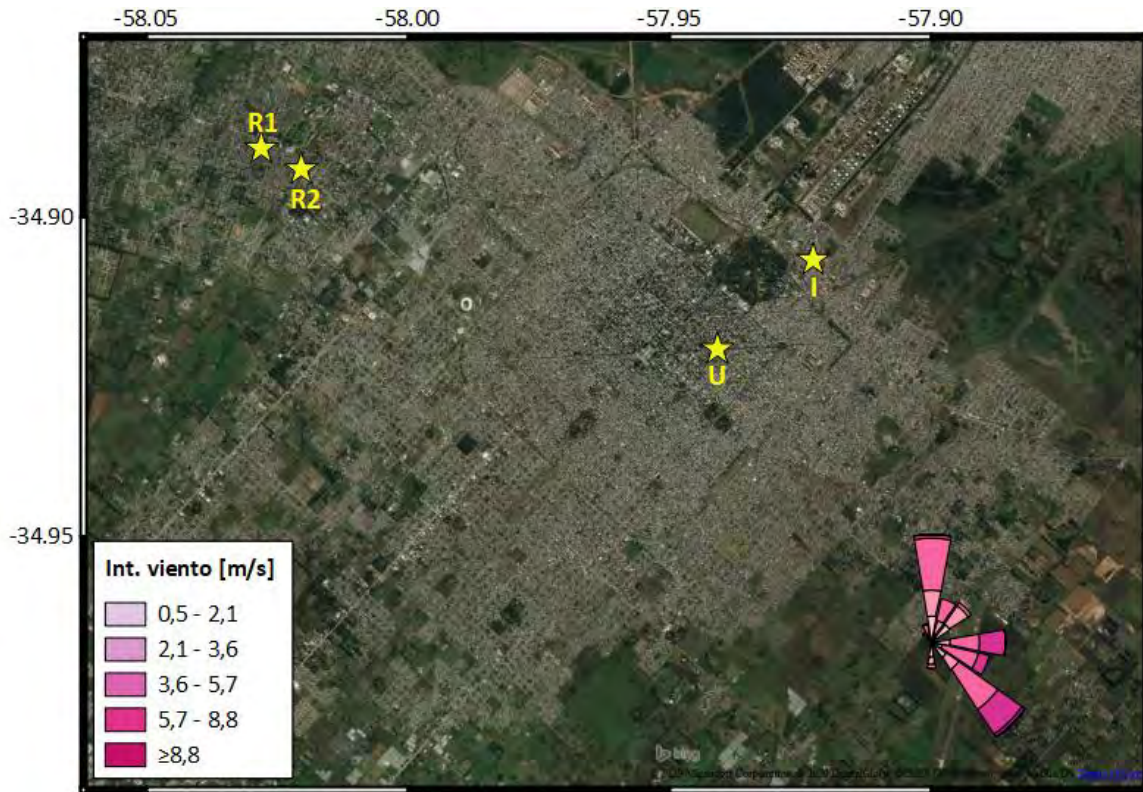


Figura 38 Rosa de los vientos del muestreo 31

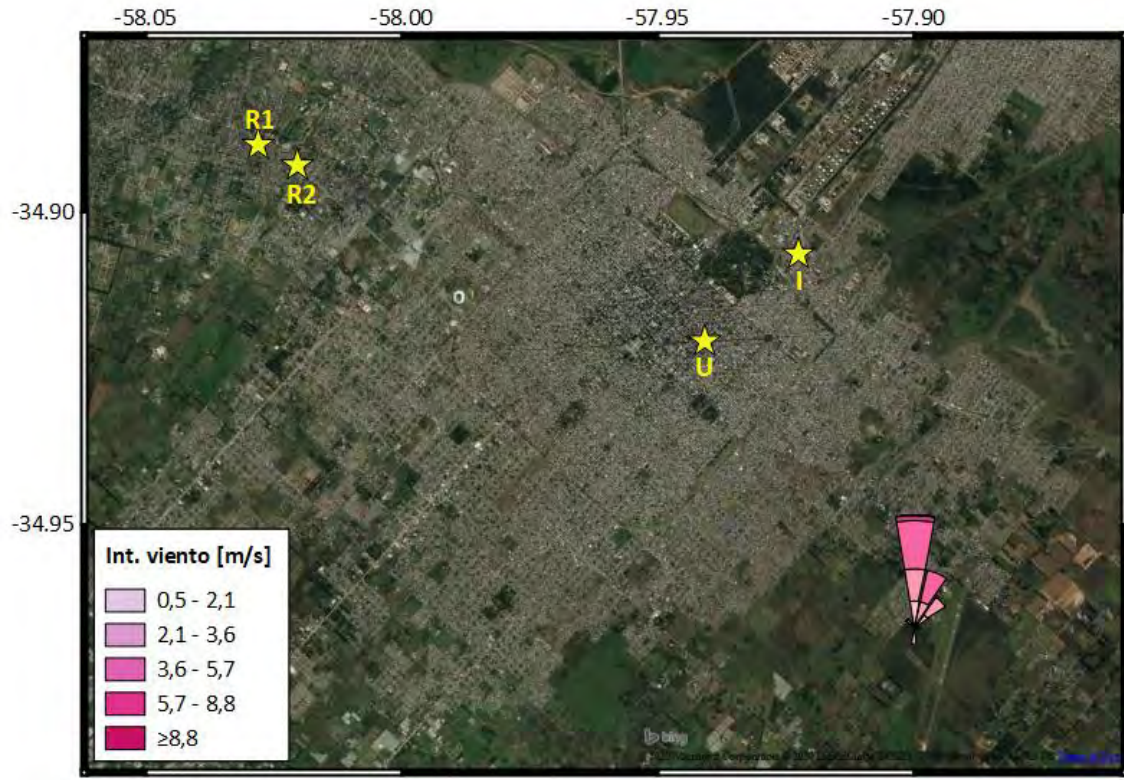


Figura 39 Rosa de los vientos del muestreo 32

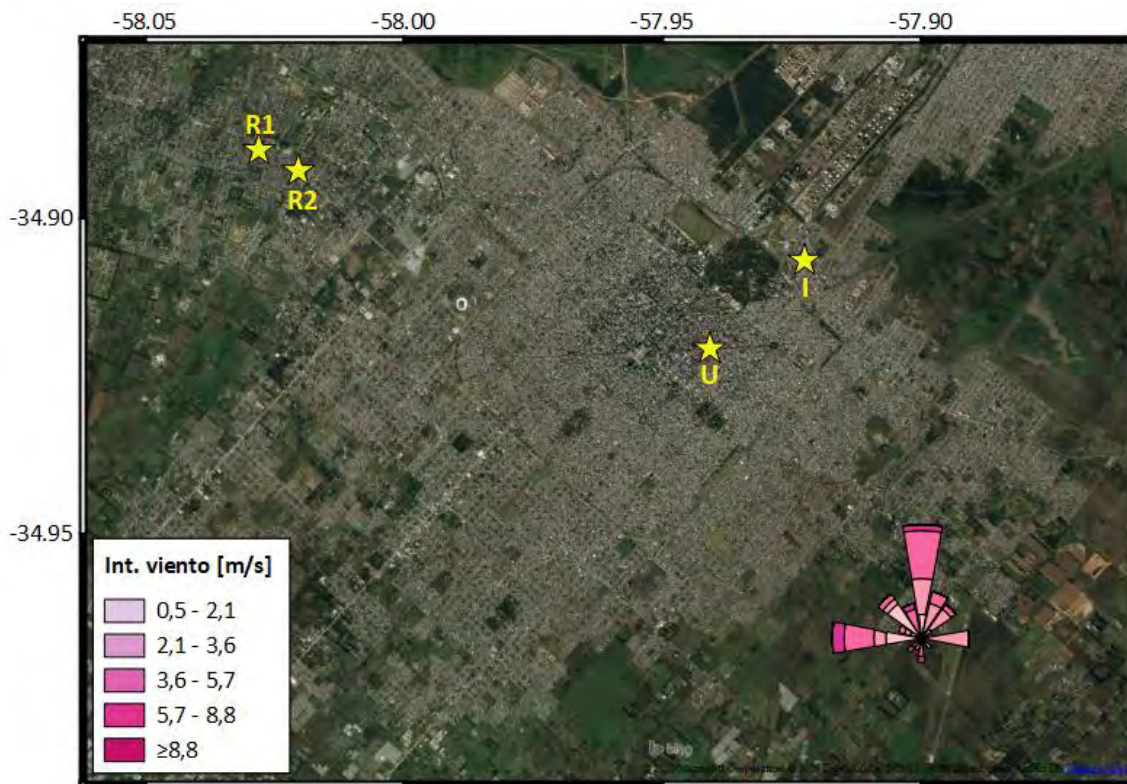


Figura 40 Rosa de los vientos del muestreo 33

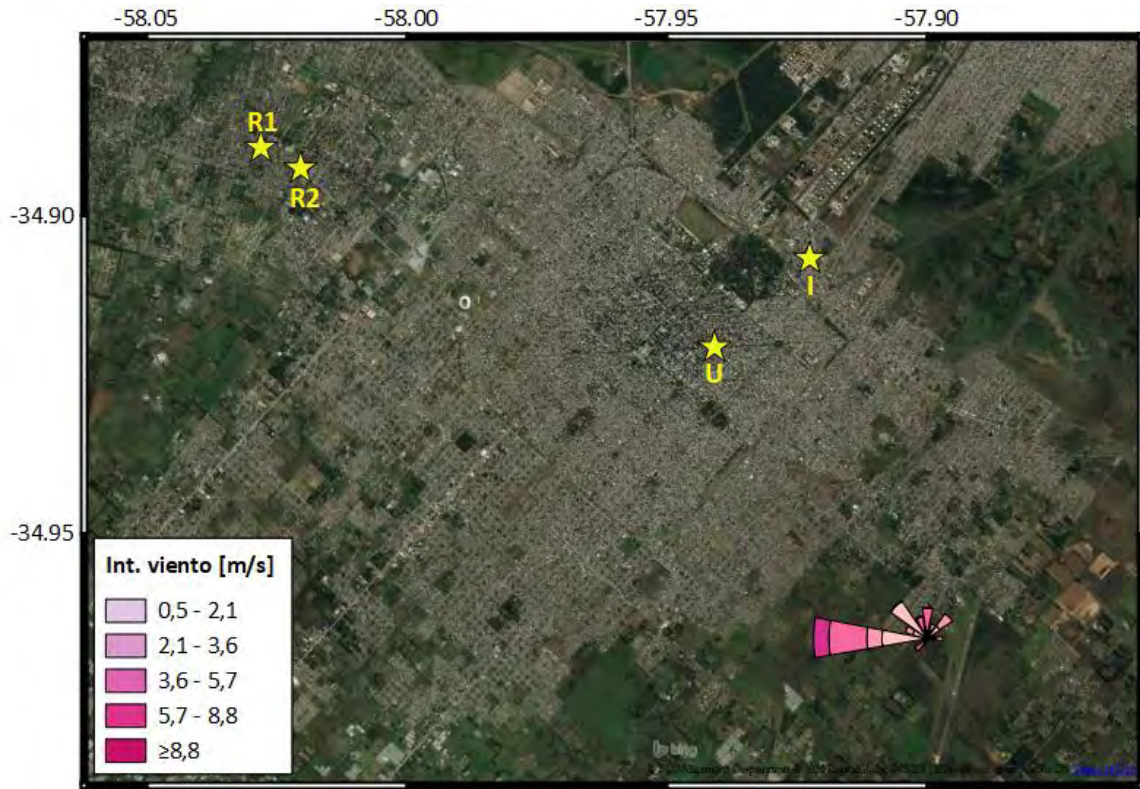


Figura 41 Rosa de los vientos del muestreo 34

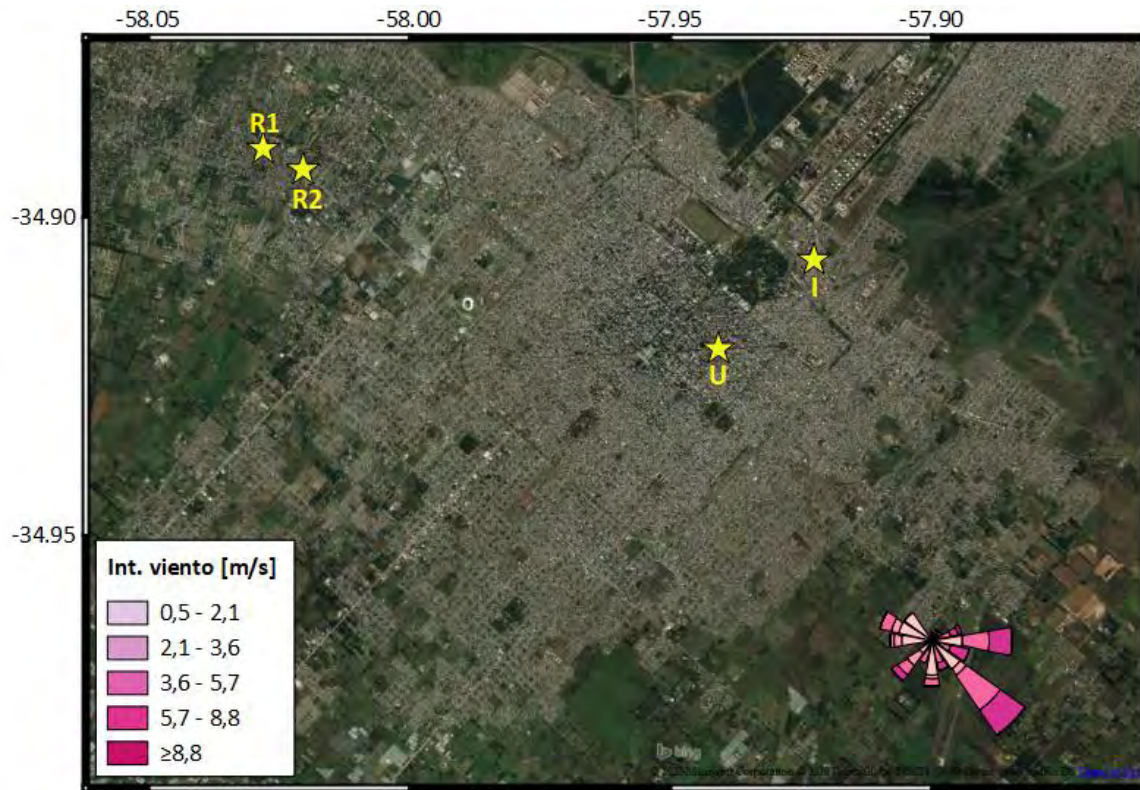


Figura 42 Rosa de los vientos del muestreo 35

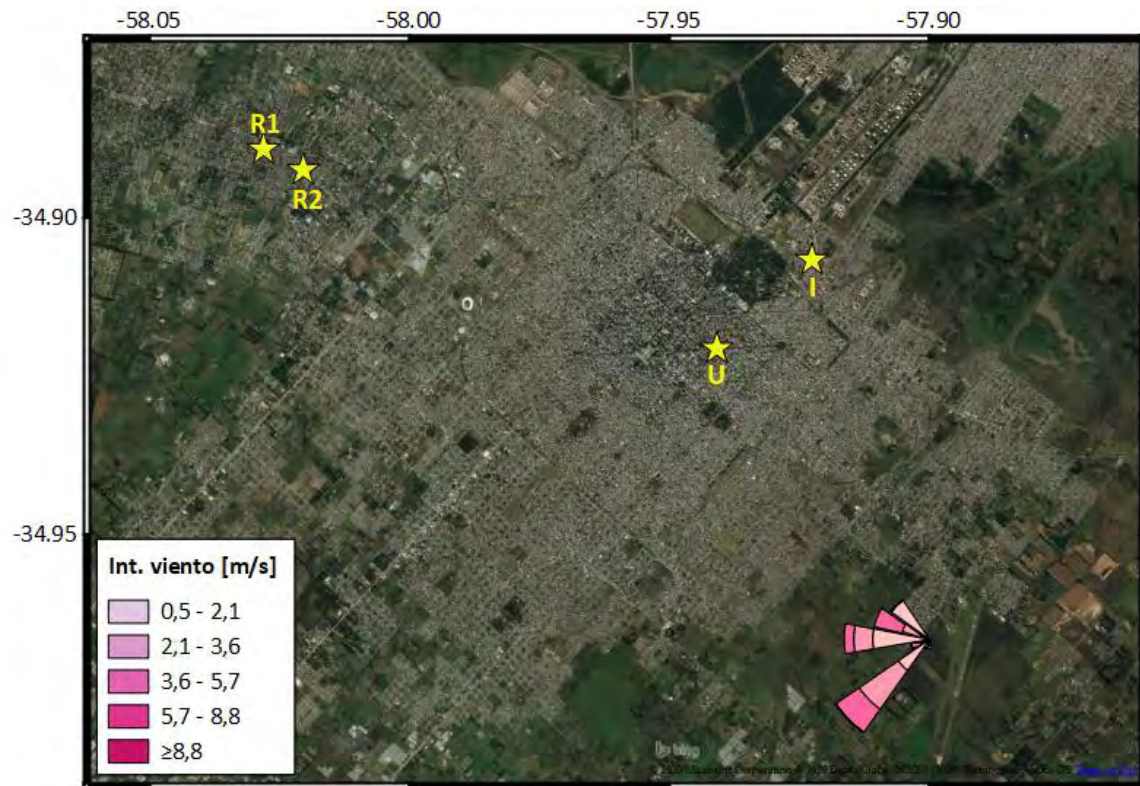


Figura 43 Rosa de los vientos del muestreo 36

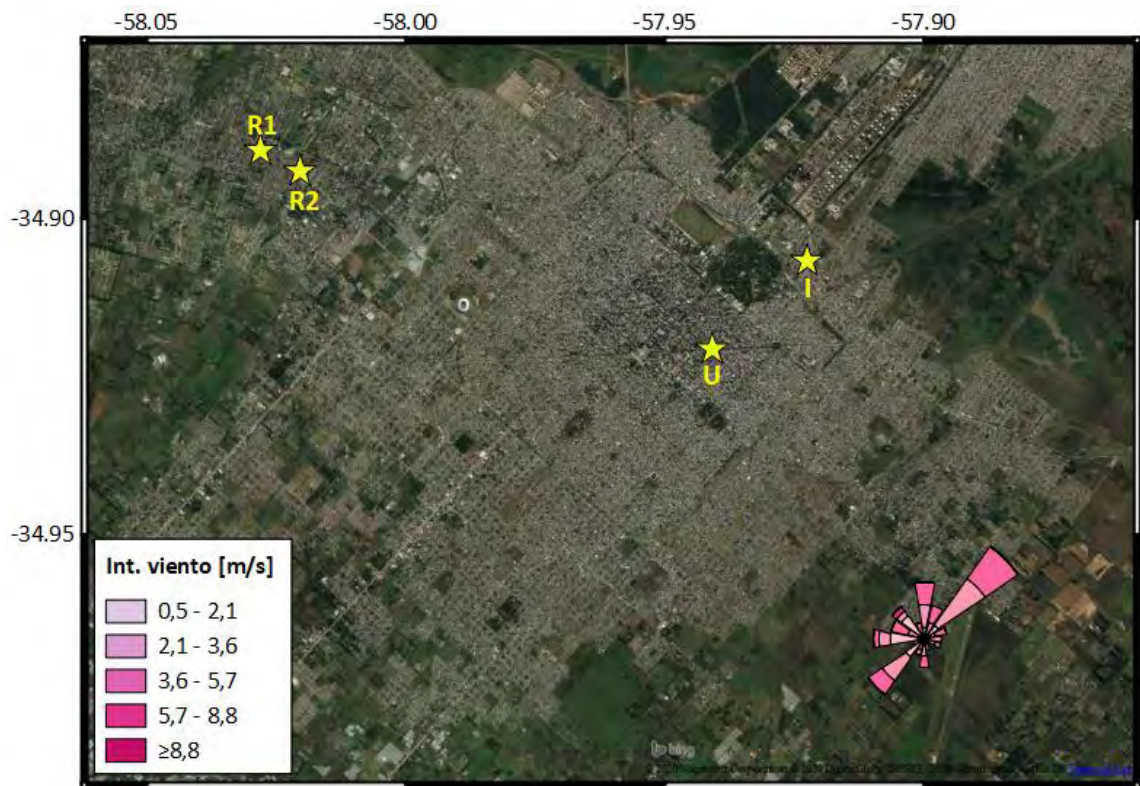


Figura 44 Rosa de los vientos del muestreo 37

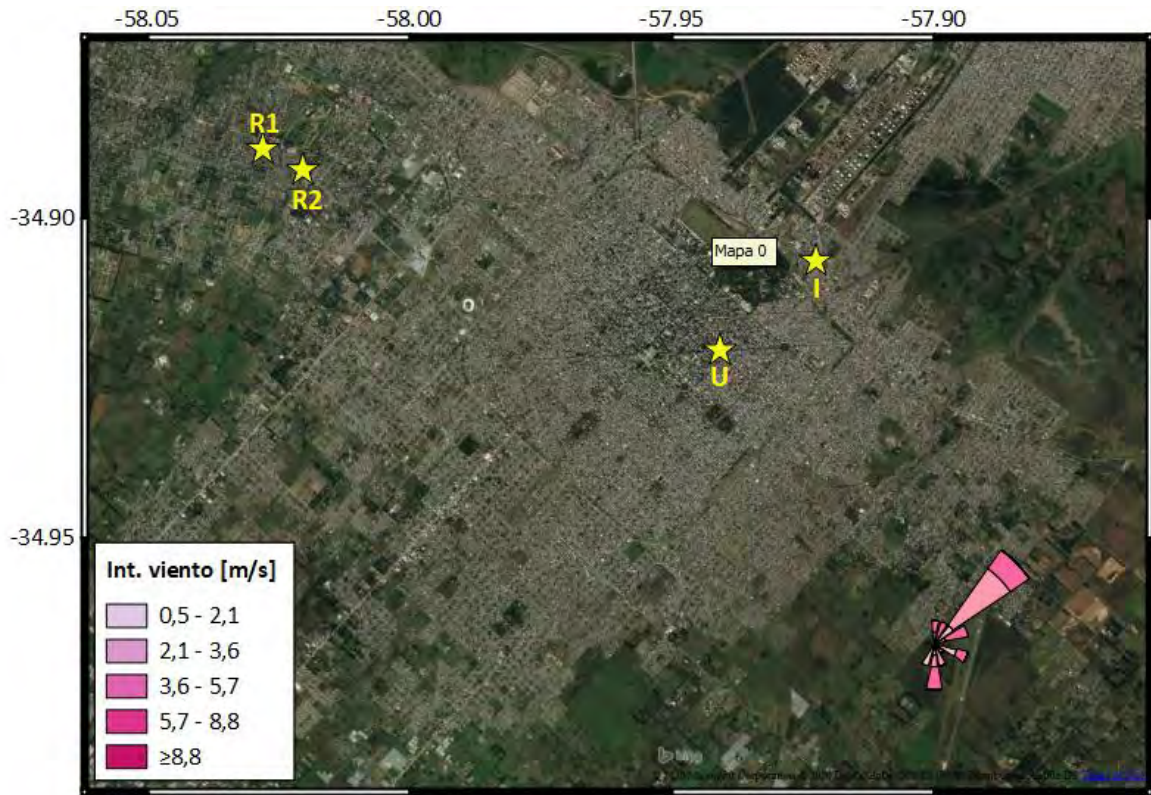


Figura 45 Rosa de los vientos del muestreo 38

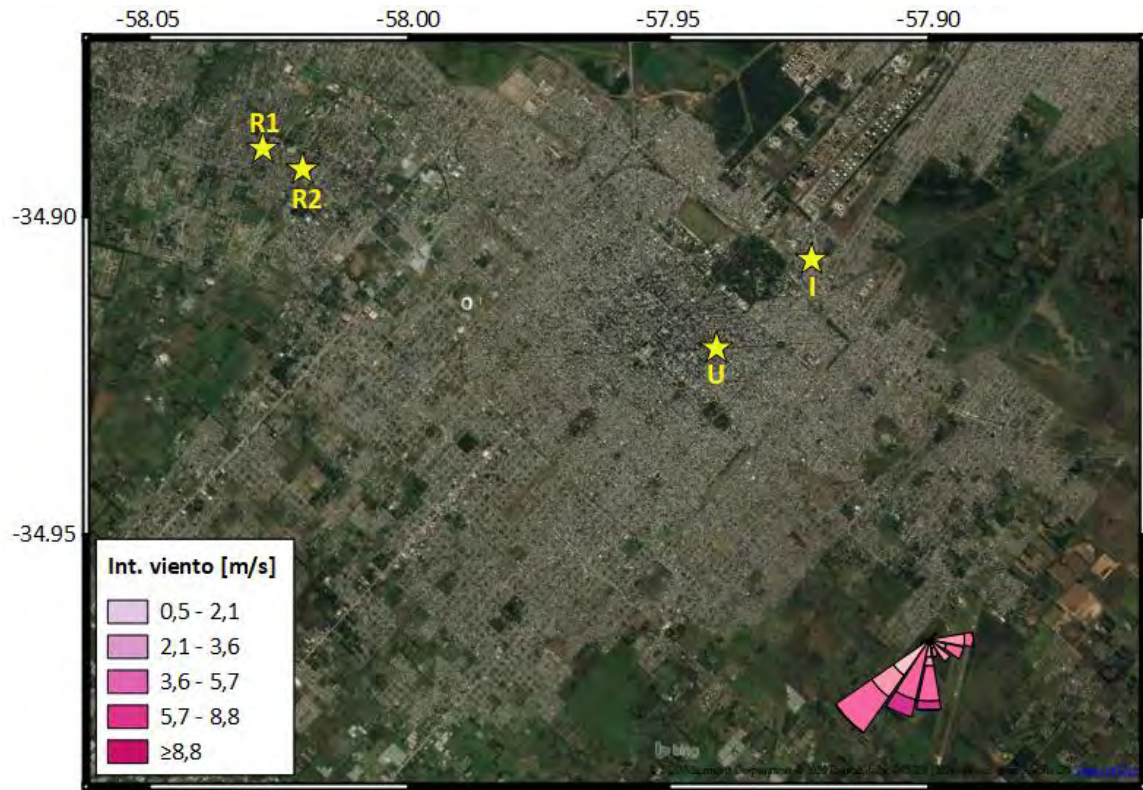


Figura 46 Rosa de los vientos del muestreo 39

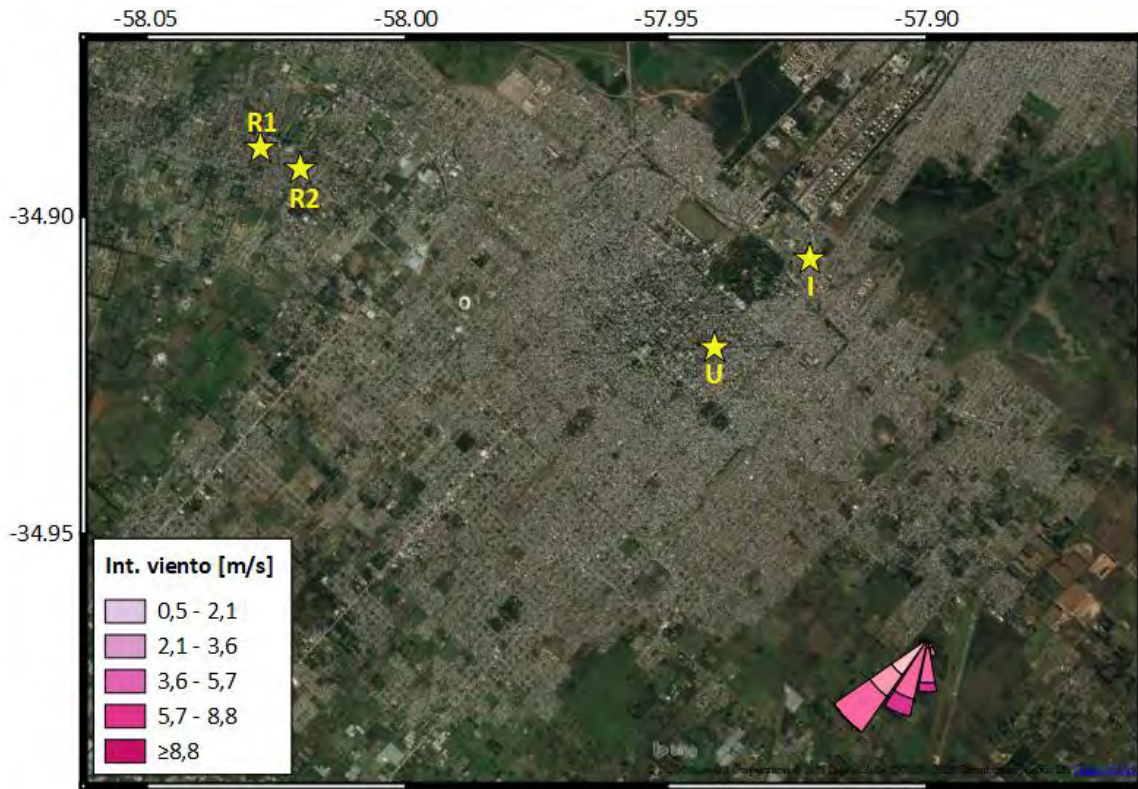


Figura 47 Rosa de los vientos del muestreo 40

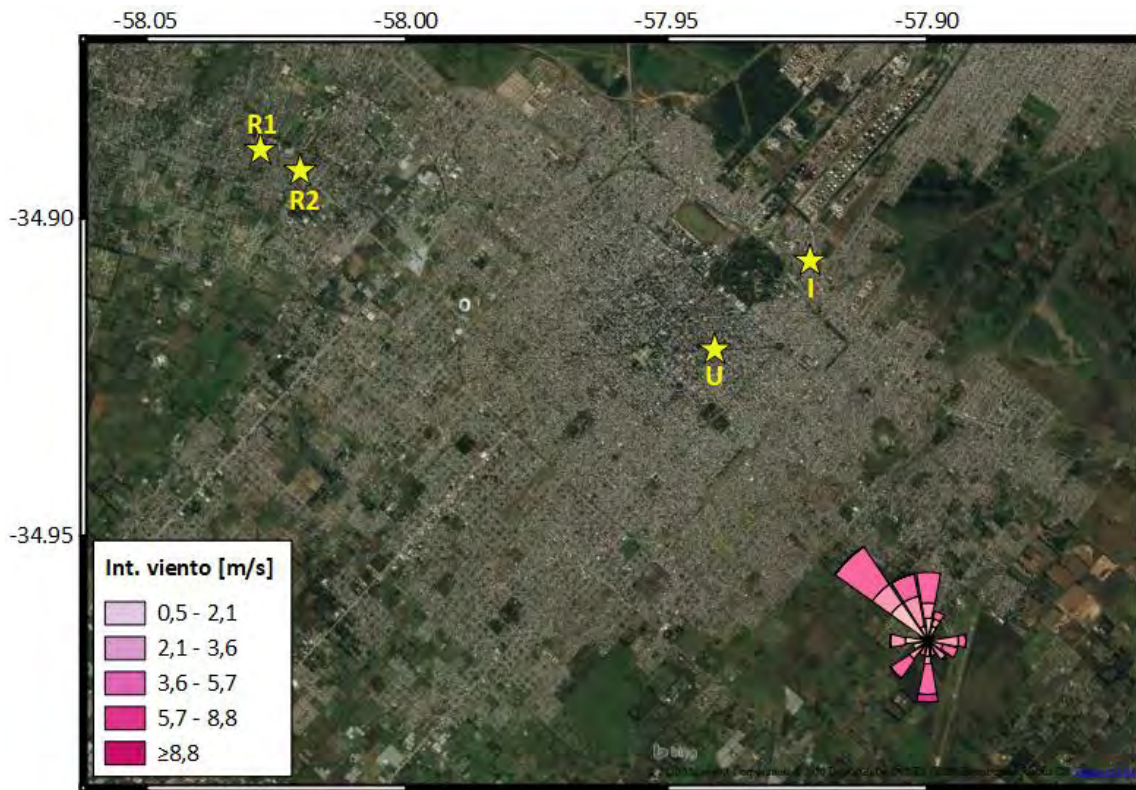


Figura 48 Rosa de los vientos del muestreo 41

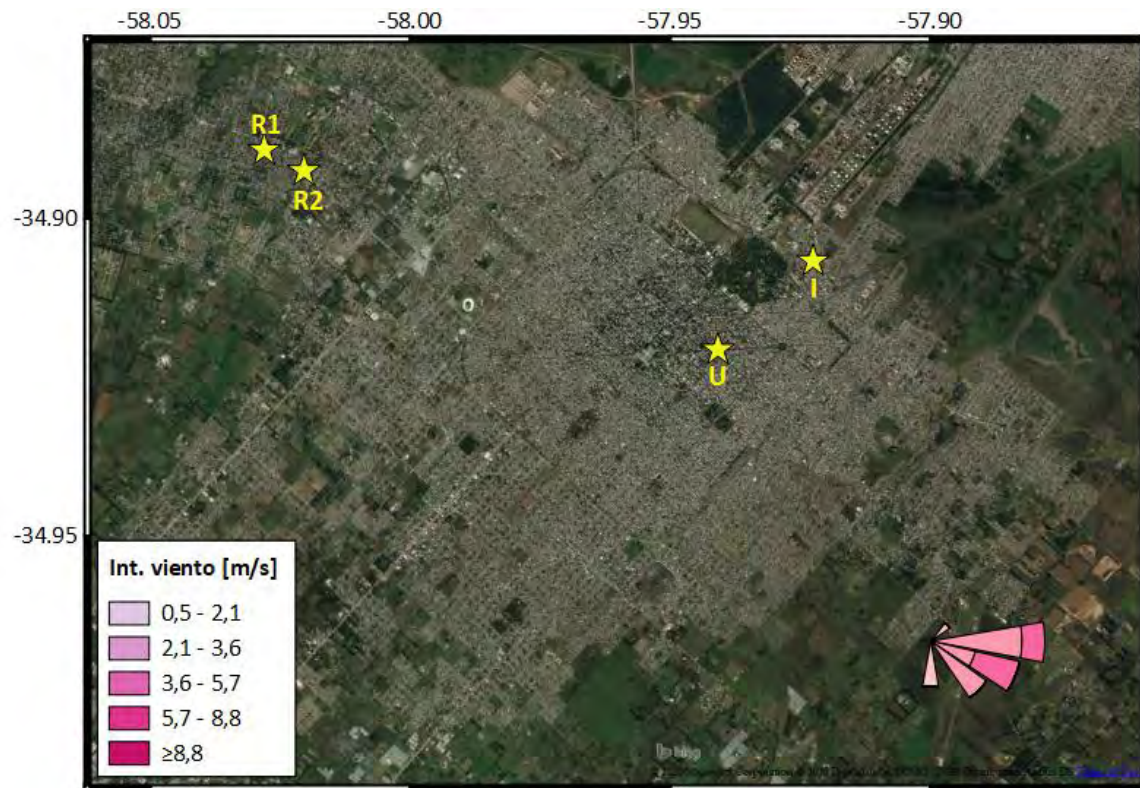


Figura 49 Rosa de los vientos del muestreo 42



Figura 50 Rosa de los vientos del muestreo 43

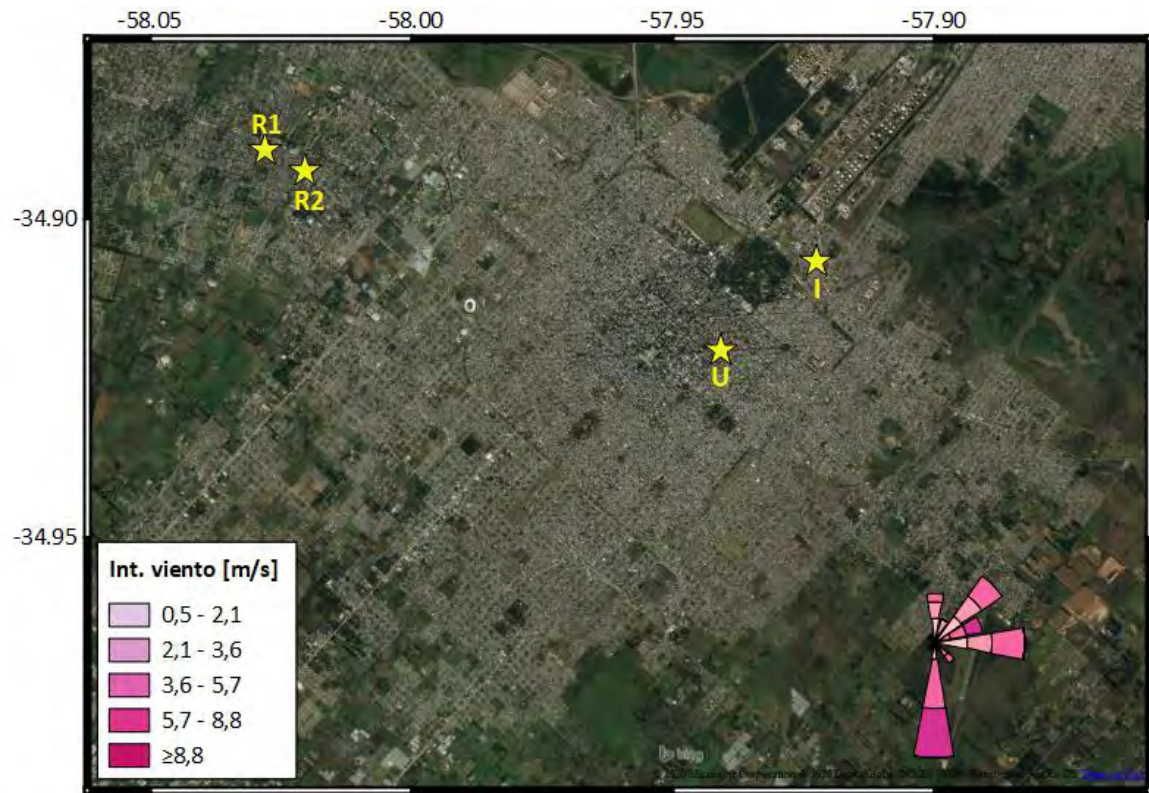


Figura 51 Rosa de los vientos del muestreo 44

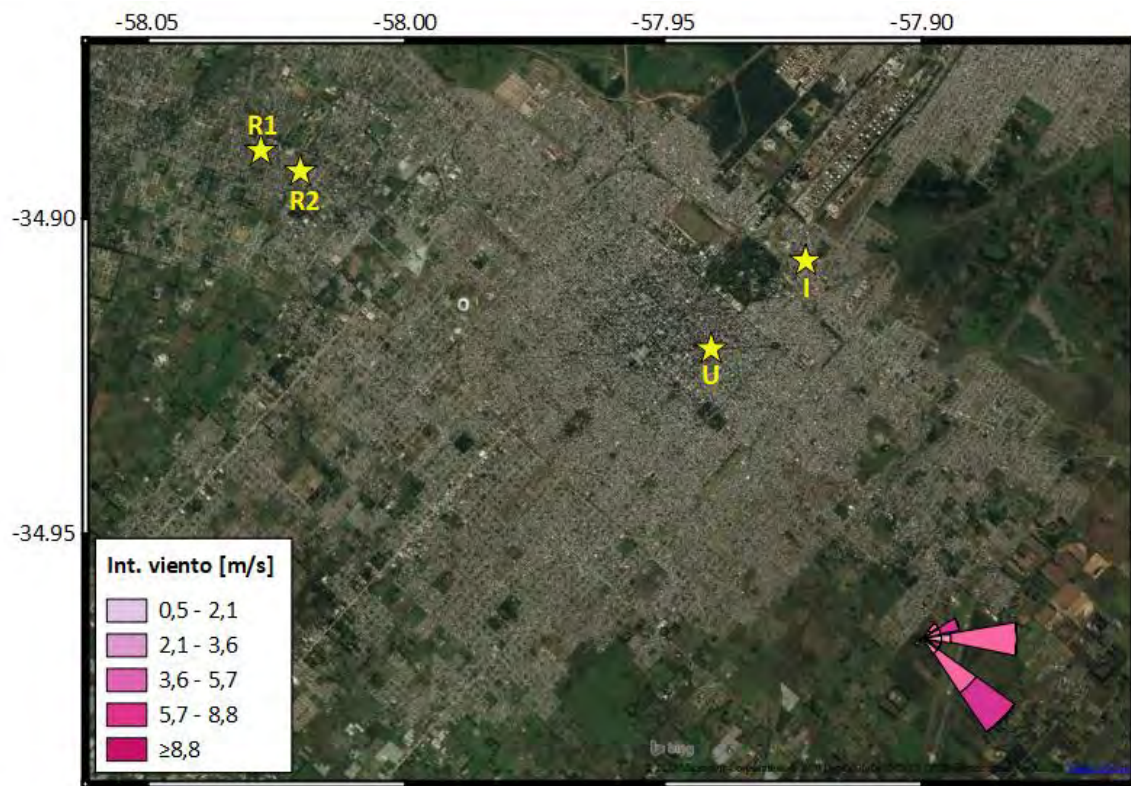


Figura 52 Rosa de los vientos del muestreo 45

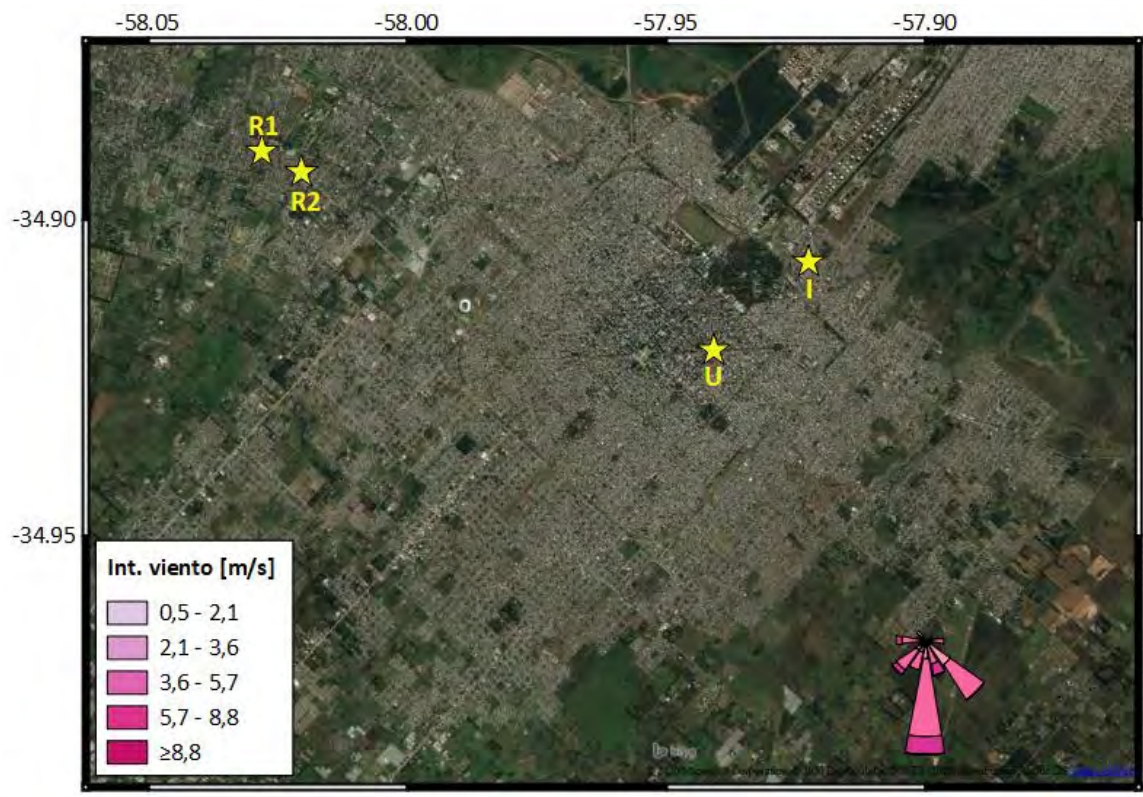


Figura 53 Rosa de los vientos del muestreo 46

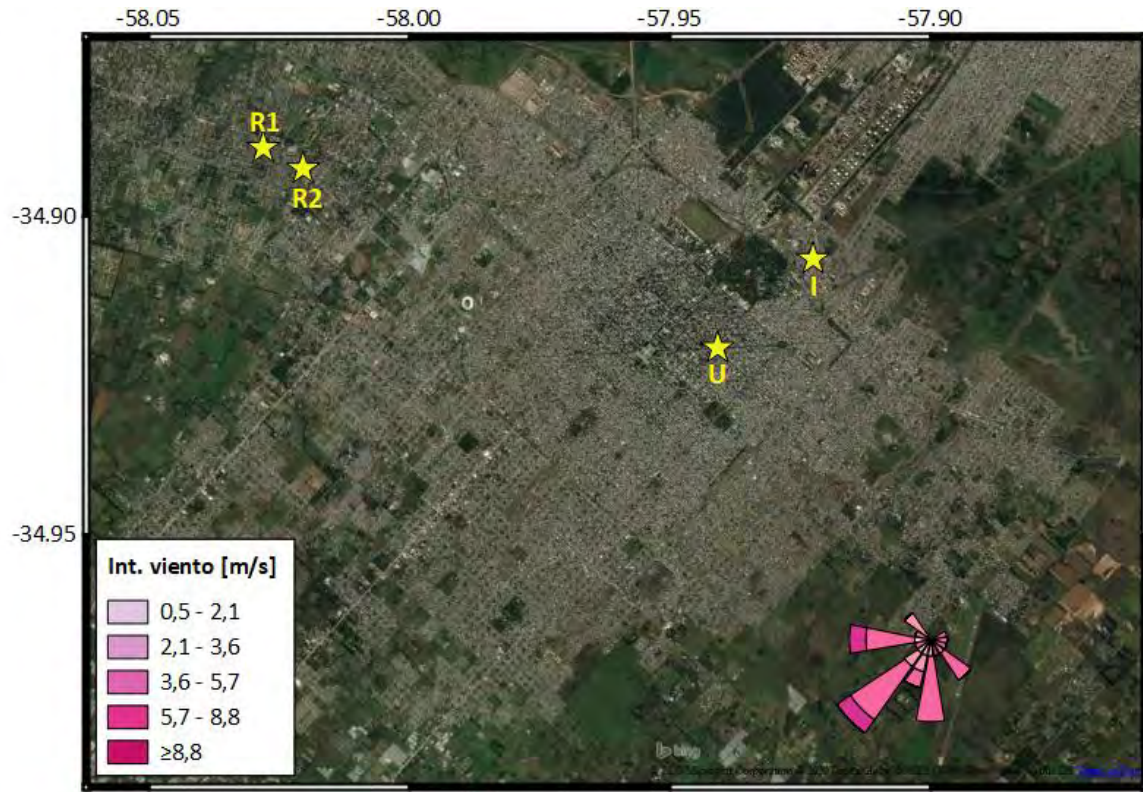


Figura 54 Rosa de los vientos del muestreo 47

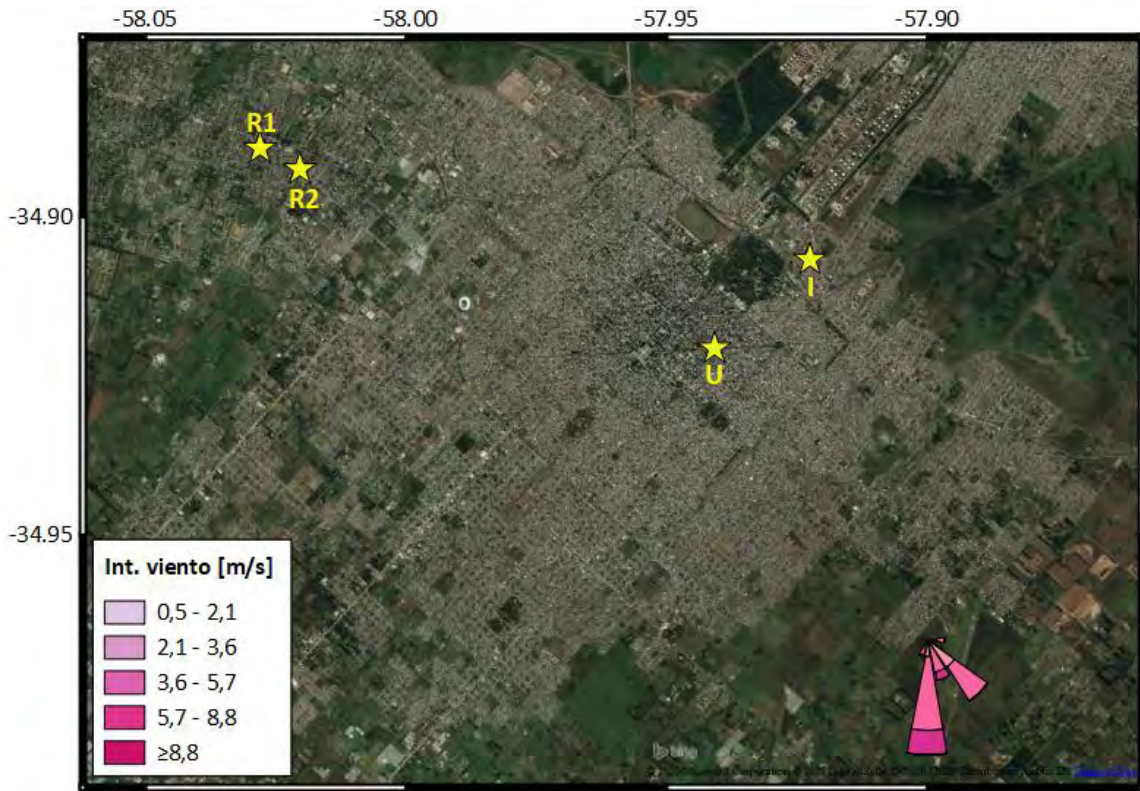


Figura 55 Rosa de los vientos del muestreo 48

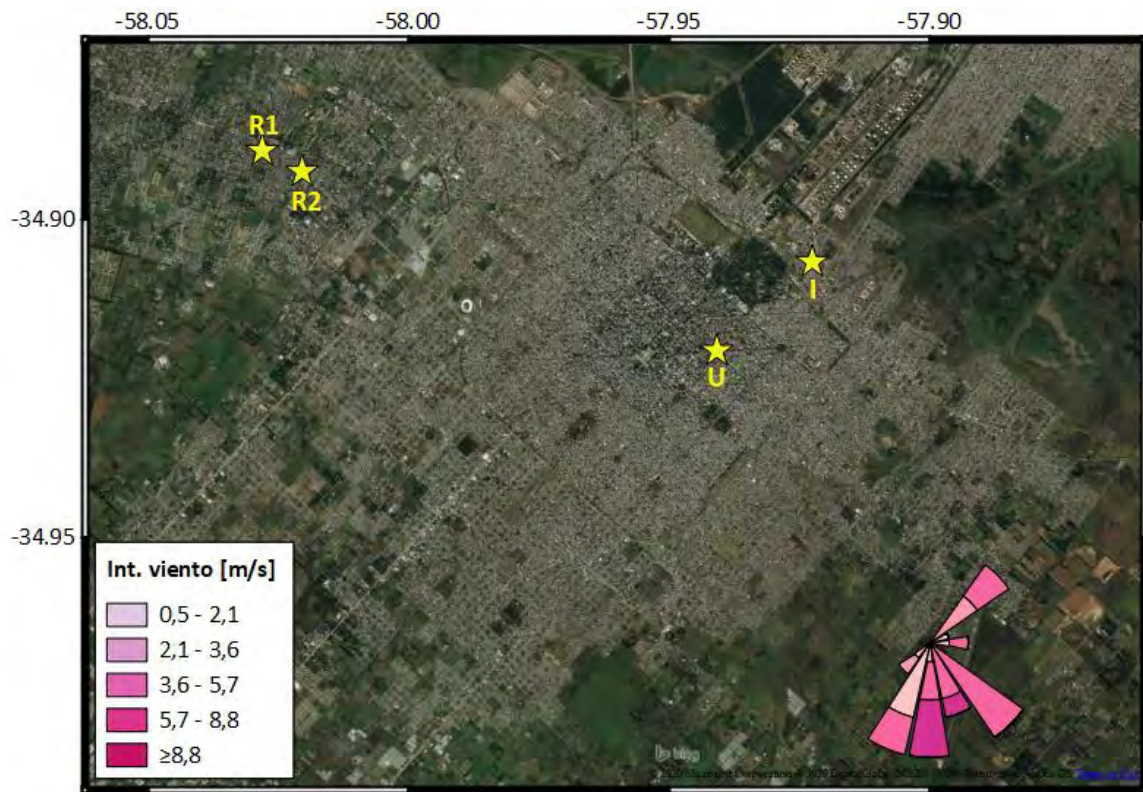


Figura 56 Rosa de los vientos del muestreo 49

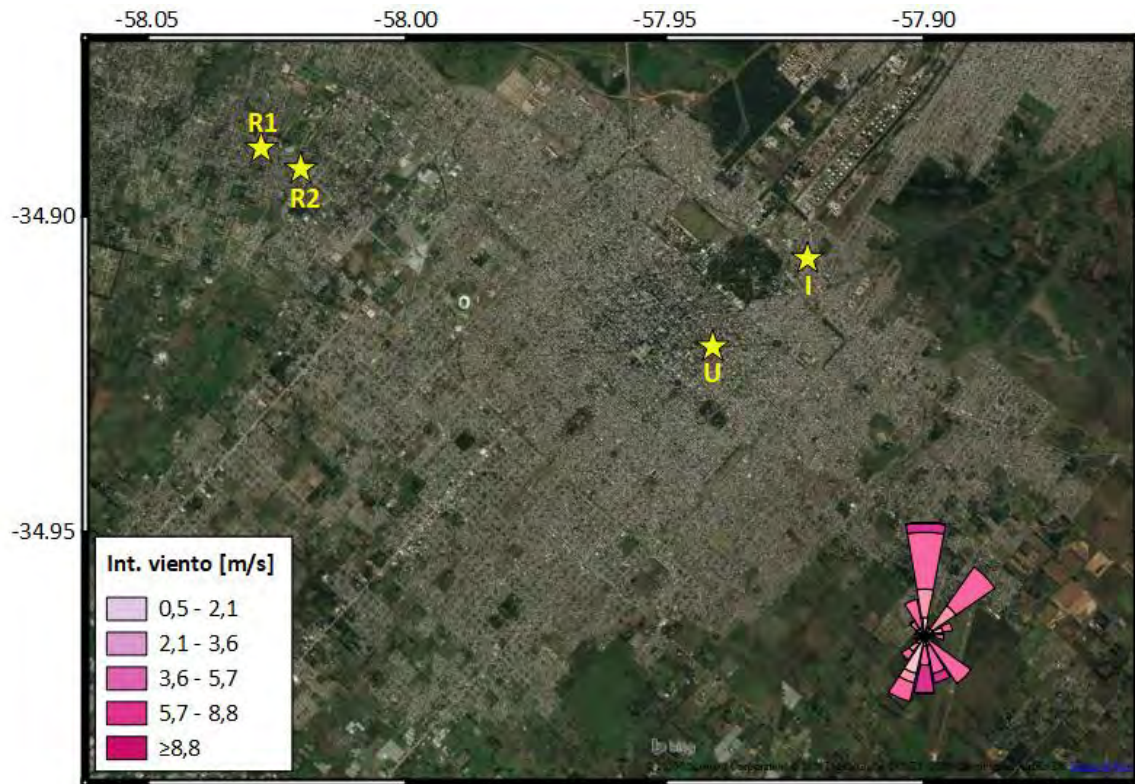


Figura 57 Rosa de los vientos del muestreo 50



Figura 58 Rosa de los vientos del muestreo 51

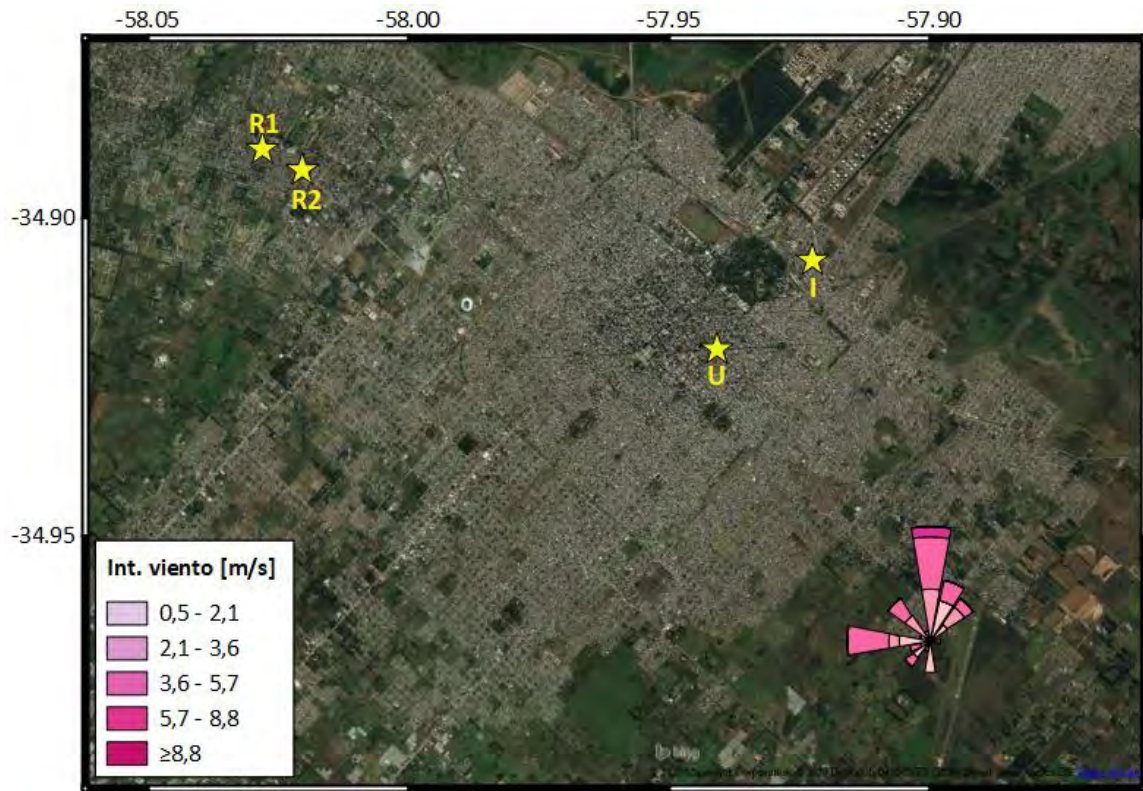


Figura 59 Rosa de los vientos del muestreo 52

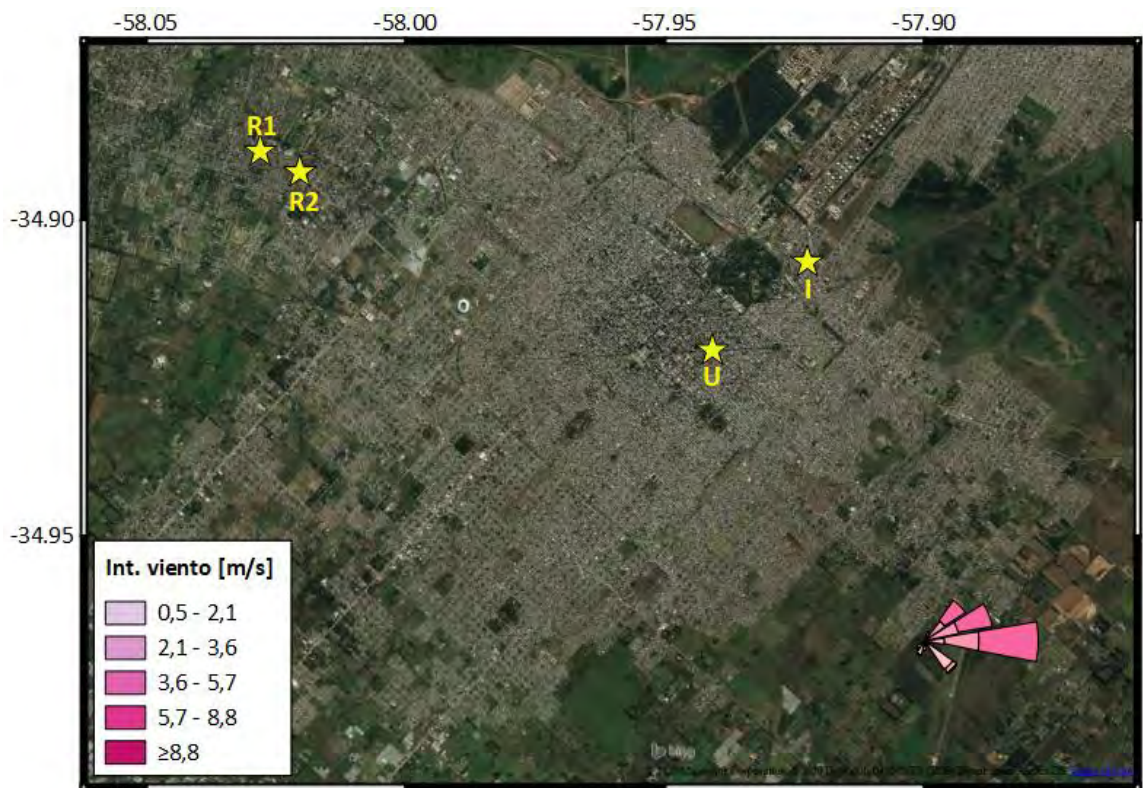


Figura 60 Rosa de los vientos del muestreo 53

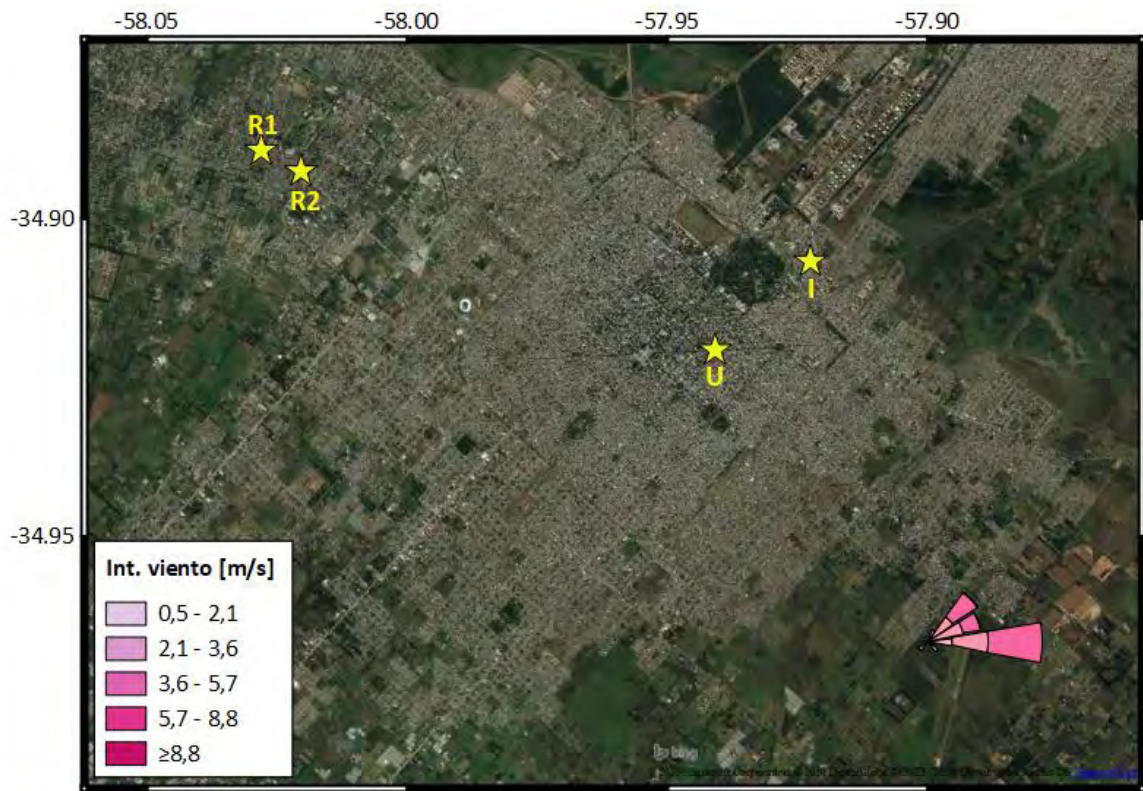


Figura 61 Rosa de los vientos del muestreo 54

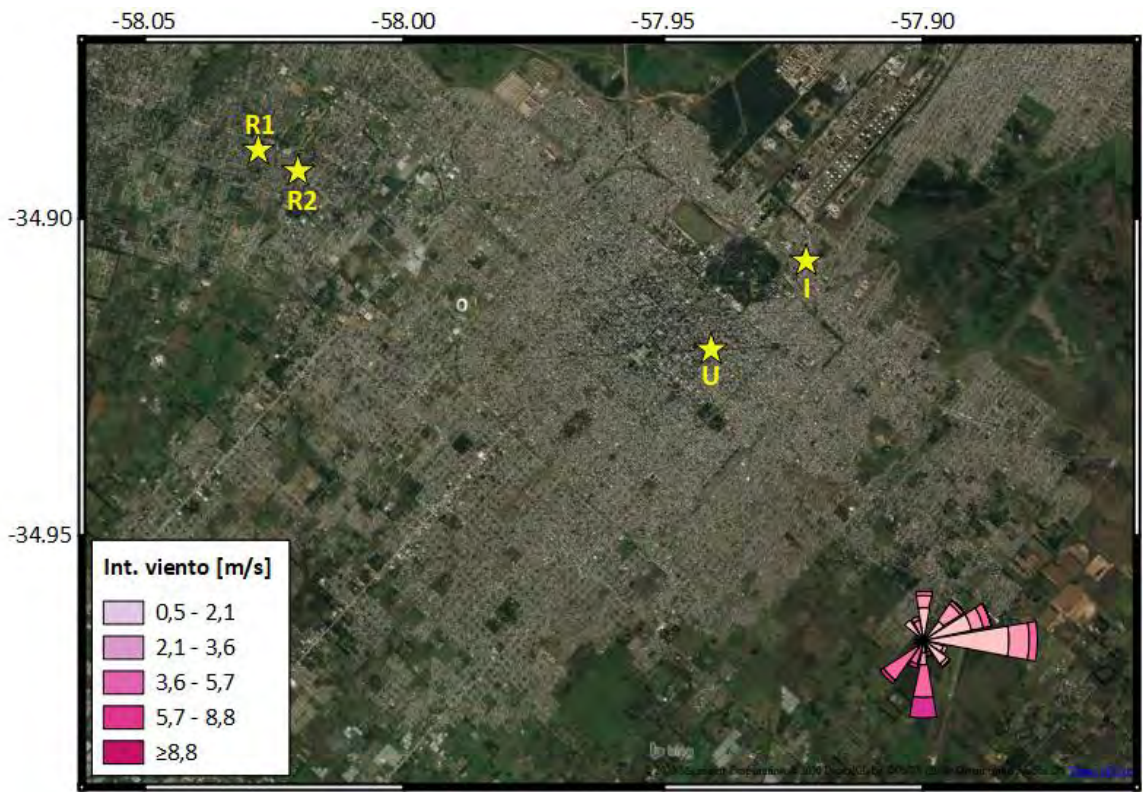


Figura 62 Rosa de los vientos del muestreo 55

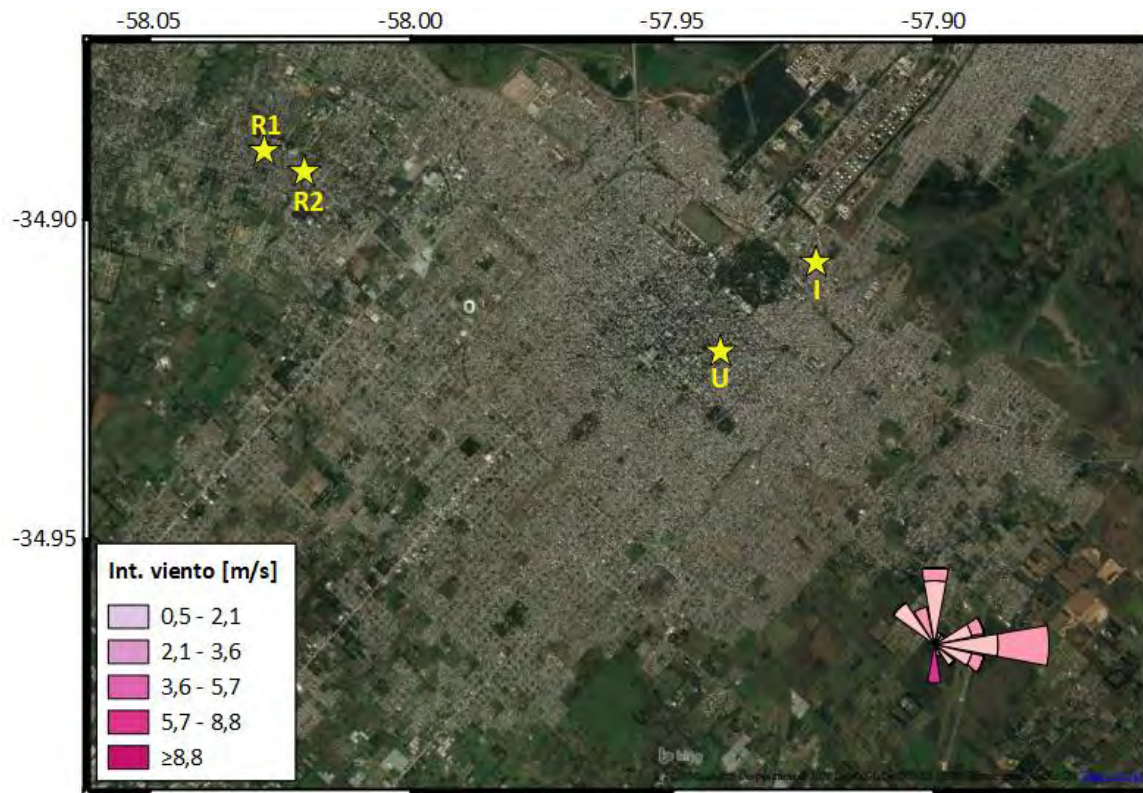


Figura 63 Rosa de los vientos del muestreo 56

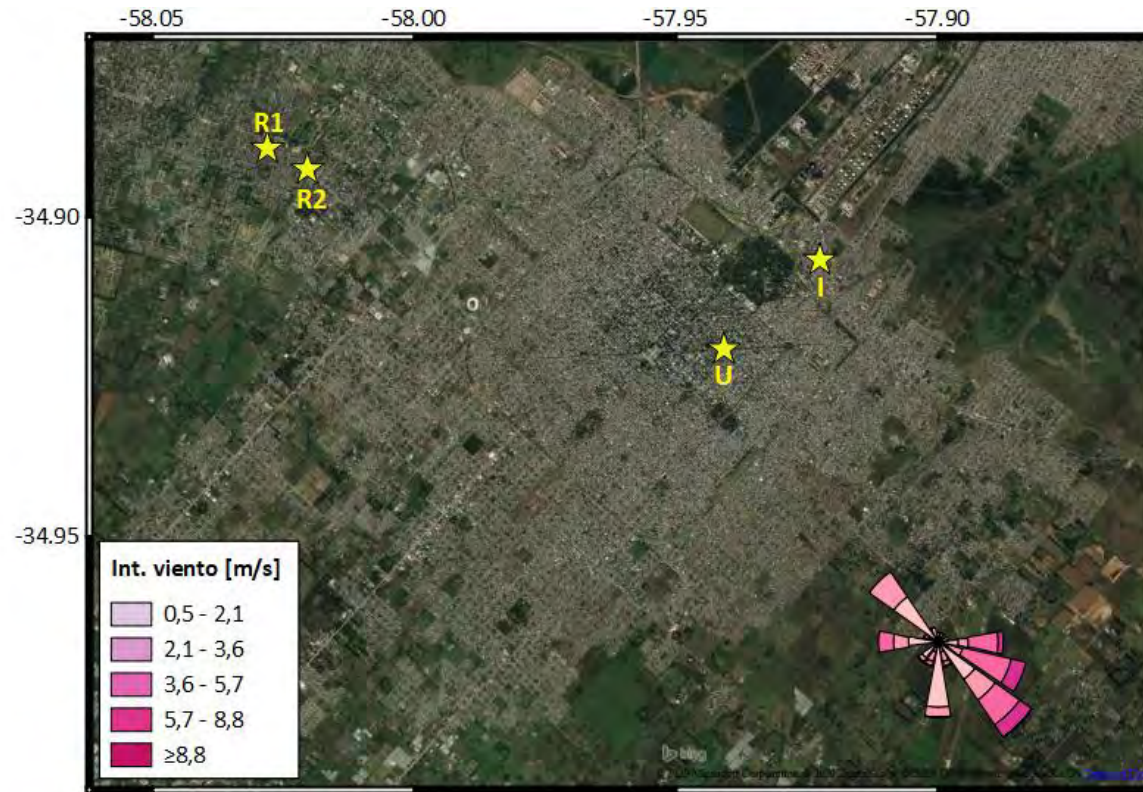


Figura 64 Rosa de los vientos del muestreo 57

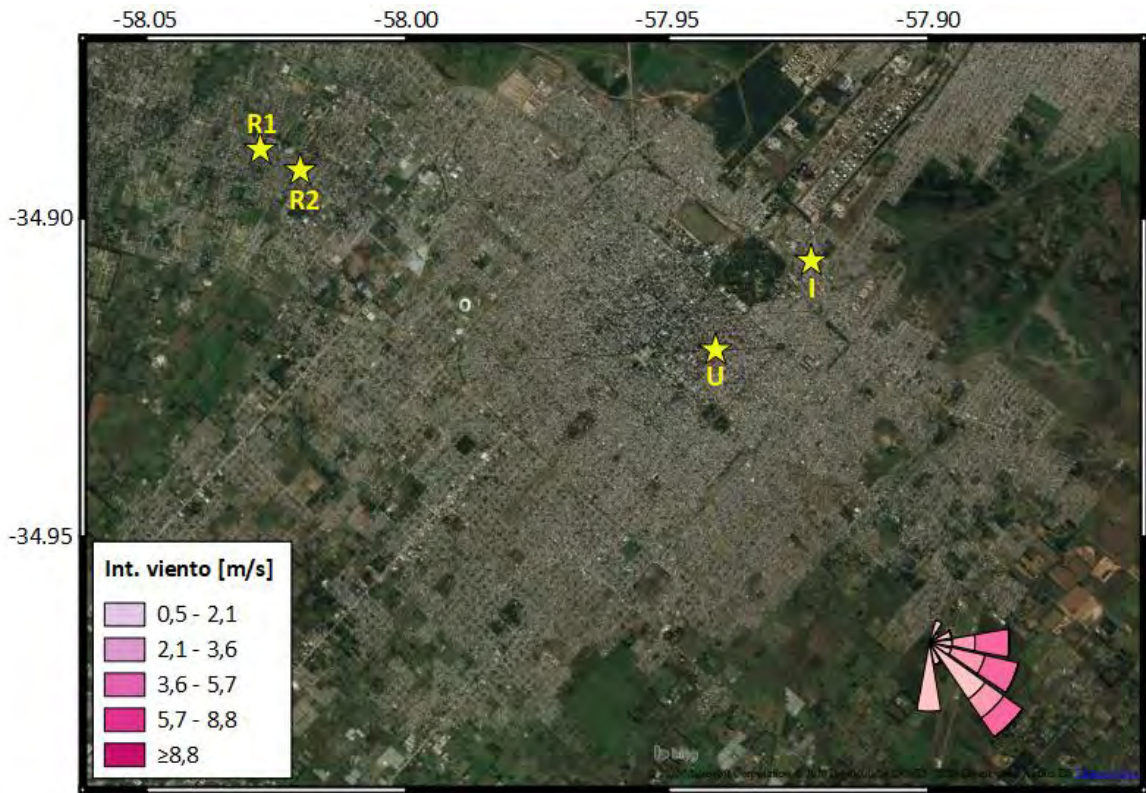


Figura 65 Rosa de los vientos del muestreo 58

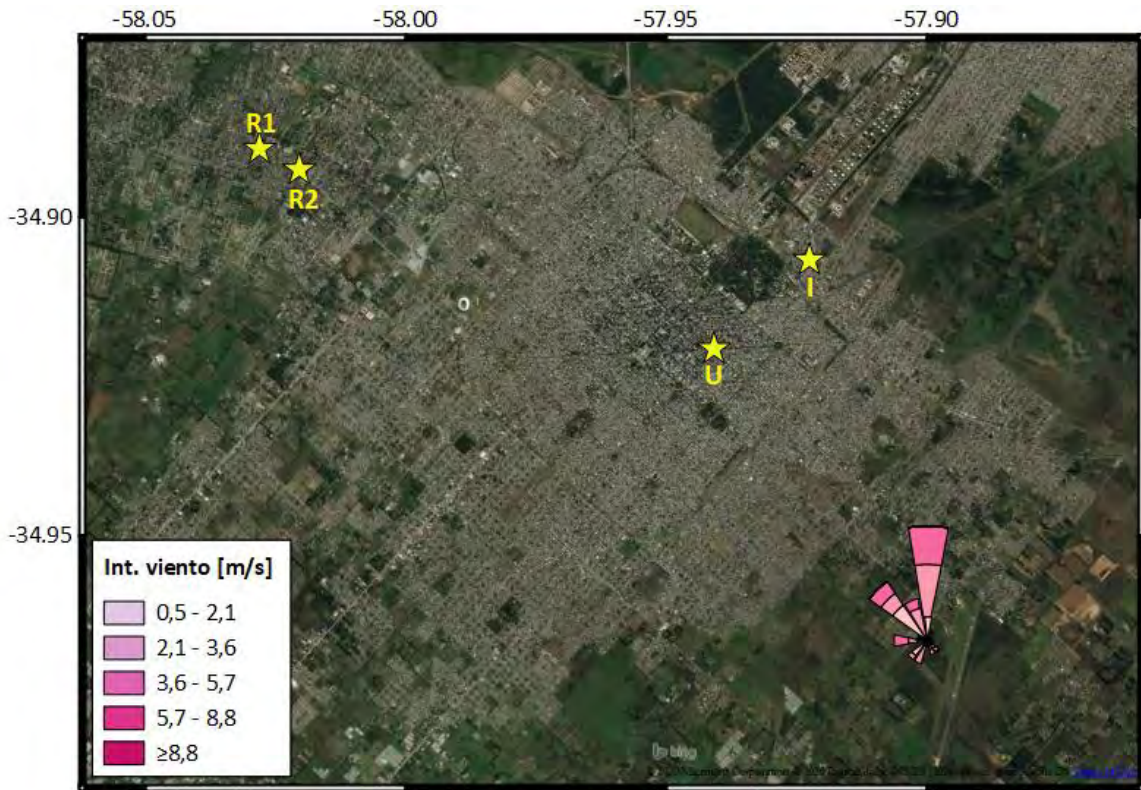


Figura 66 Rosa de los vientos del muestreo 59

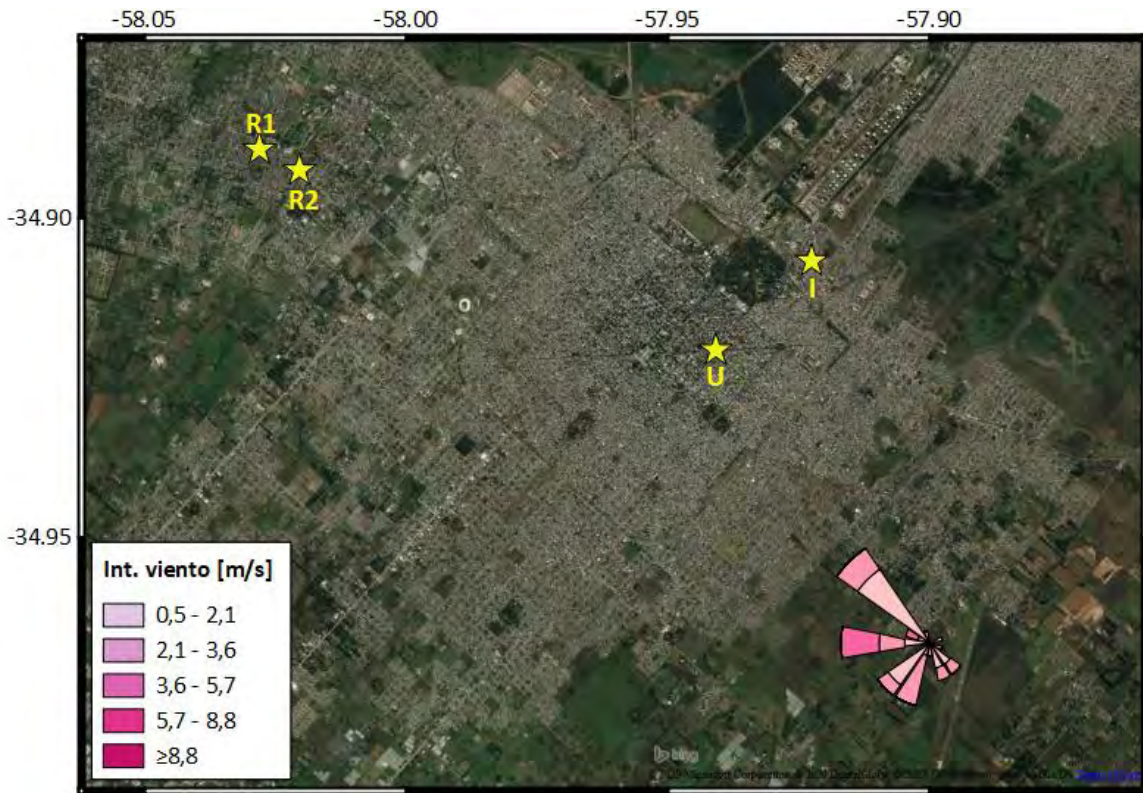


Figura 67 Rosa de los vientos del muestreo 60

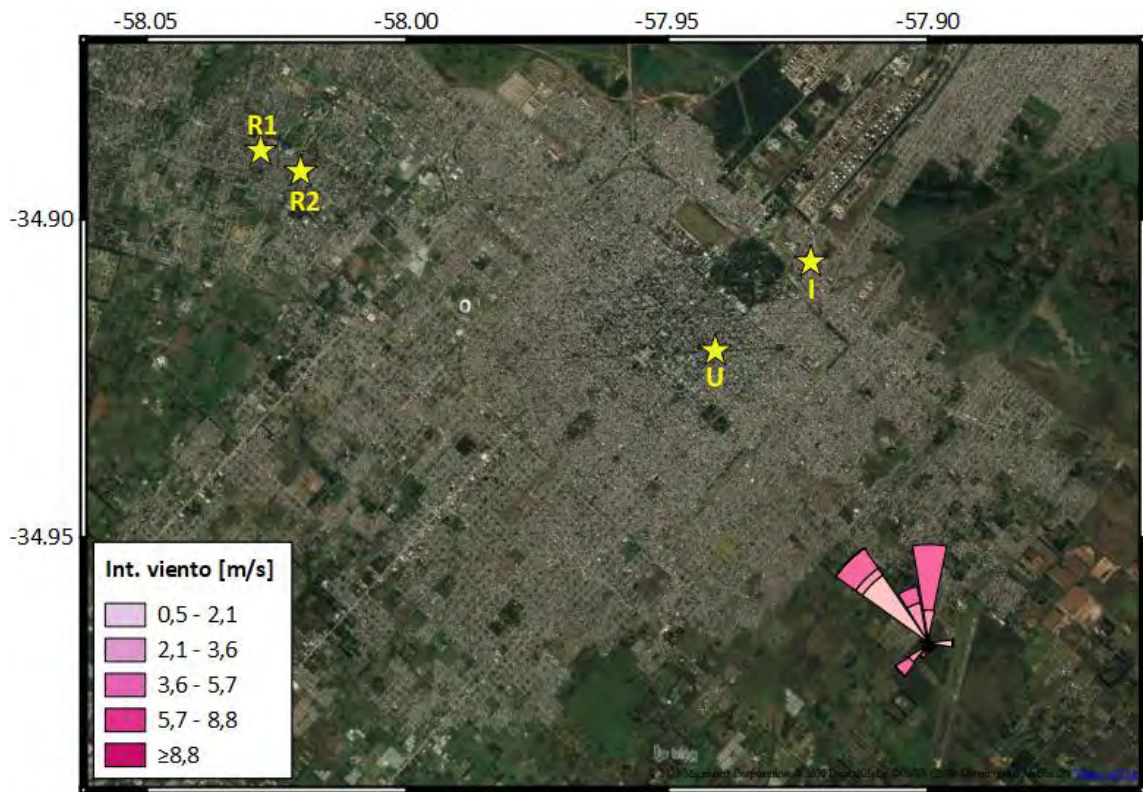


Figura 68 Rosa de los vientos del muestreo 61

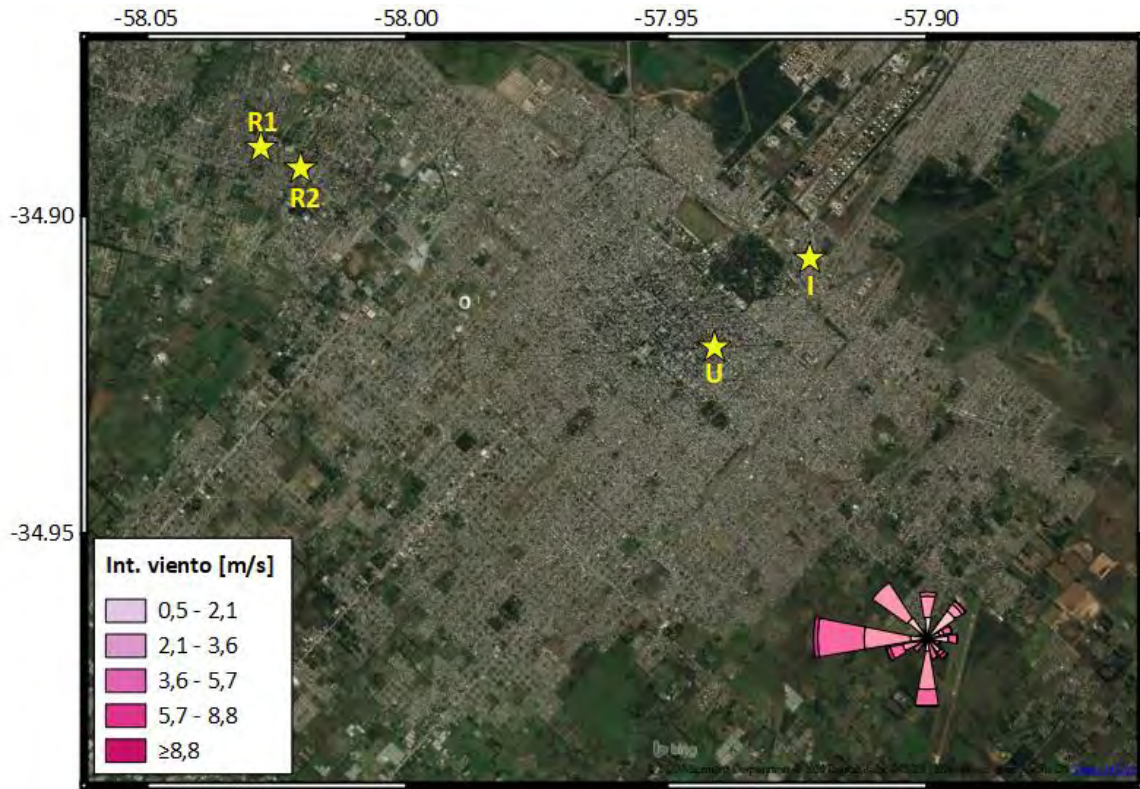


Figura 69 Rosa de los vientos del muestreo 62

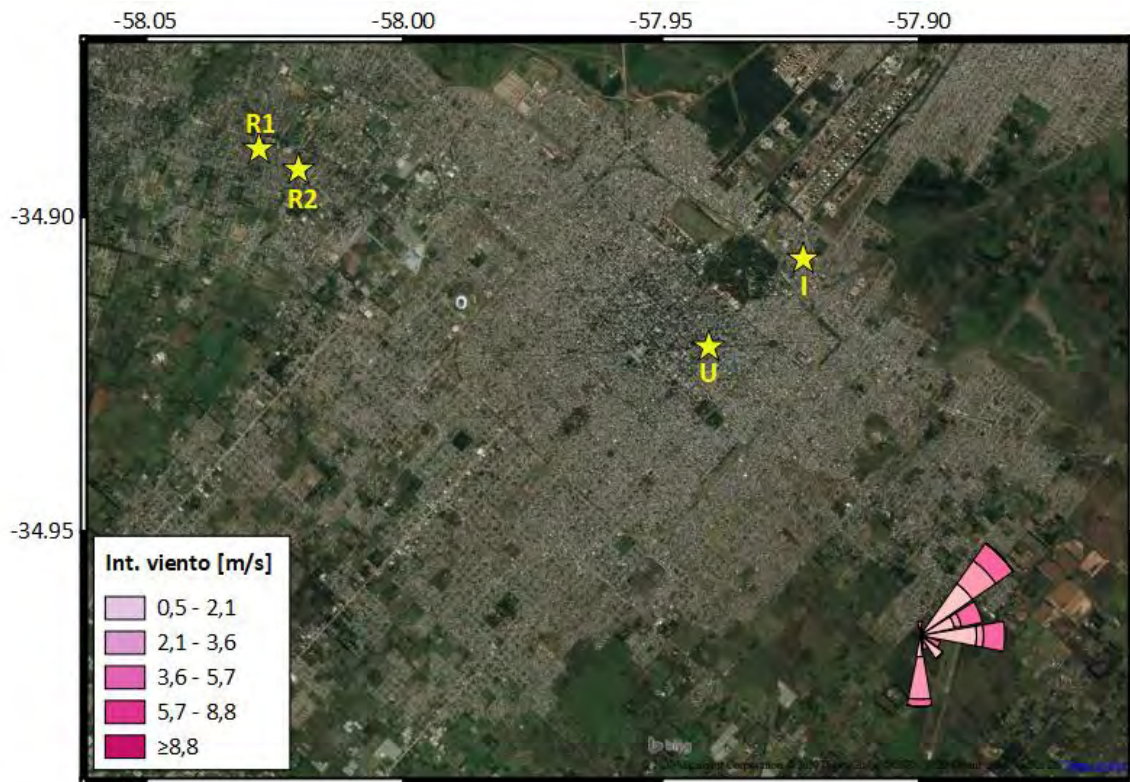


Figura 70 Rosa de los vientos del muestreo 63

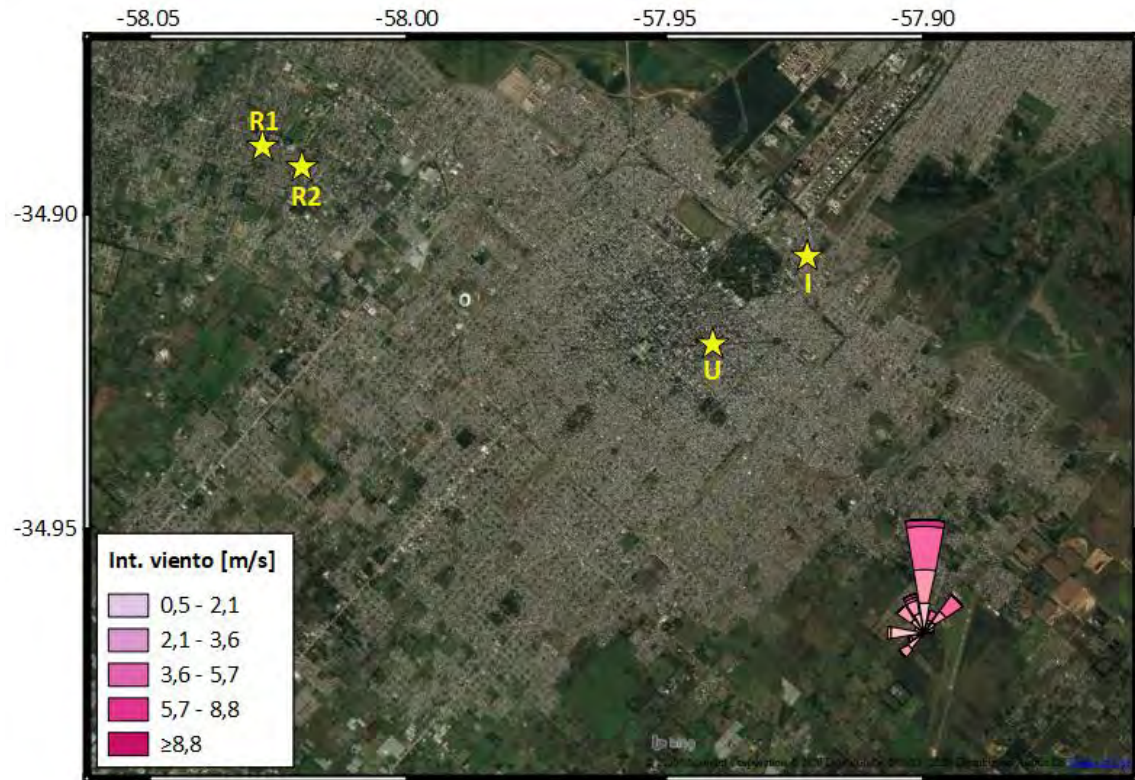


Figura 71 Rosa de los vientos del muestreo 64

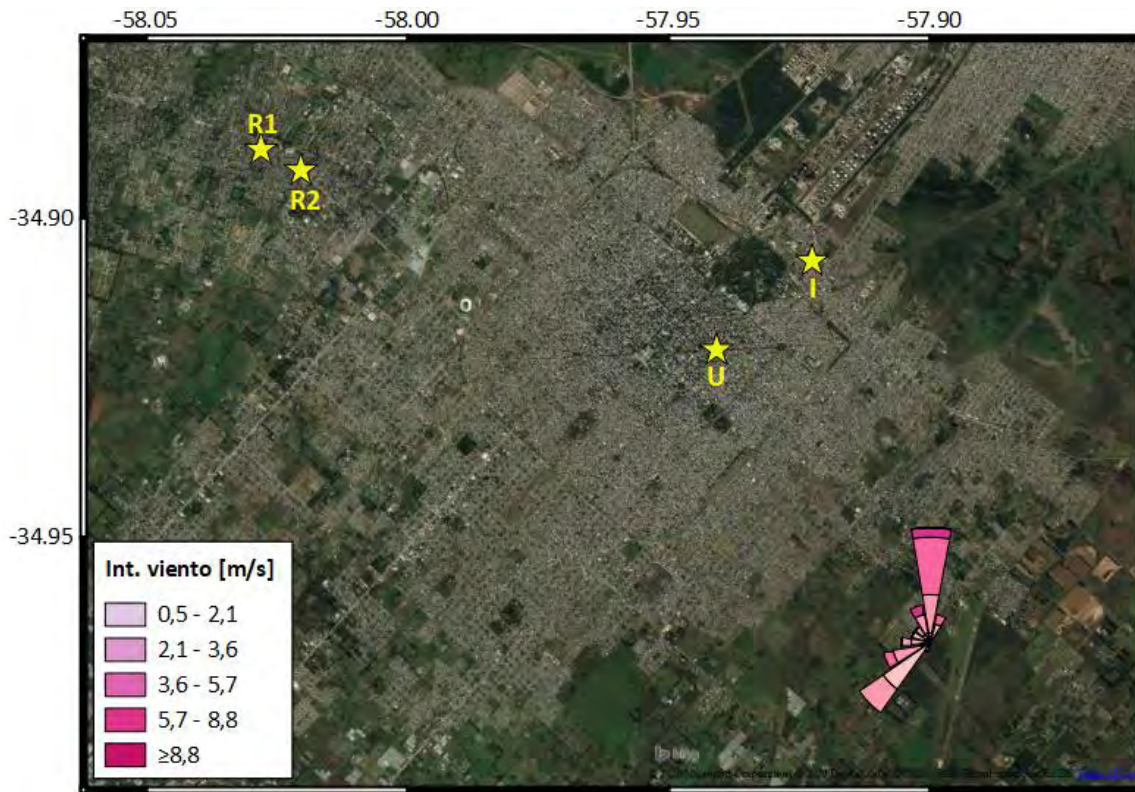


Figura 72 Rosa de los vientos del muestreo 65