

2-INTRODUCCIÓN.

2.1-Aerosoles. Características. Transporte de partículas.

El término aerosol se aplica a la mezcla heterogénea de partículas sólidas o líquidas en un medio gaseoso, cuyo tamaño va desde 0,002 μm (algunas moléculas) hasta 100 μm , esto significa que pueden permanecer en suspensión por un tiempo de al menos 1 hora (glosario EPA <http://yosemite.epa.gov/oar/globalwarming.nsf/content/glossary.html>), algunos autores incluyen la condición de que deben ser capaces de observarse o medirse (Hinds, 1982). En la práctica el término aerosol usualmente se refiere a los componentes semivolátiles y no volátiles que forman parte de las partículas pero no a los compuestos volátiles que residen exclusivamente en la fase gaseosa (Pöschl et al., 2005).

2.1.1-Fuentes.

Las partículas del aerosol ambiental pueden ser de origen primario o secundario. Los aerosoles primarios son formados por la emisión directa de las partículas desde su fuente y los secundarios se forman a partir de reacciones atmosféricas a partir de precursores gaseosos (Pandis et al., 1992; Jacobson et al., 2000). Tanto los primarios como los secundarios pueden formarse como consecuencia de las actividades naturales o antrópicas. Las partículas naturales incluyen los siguientes orígenes

- marino: partículas de sal formadas por la acción combinada del viento y de las olas en el océano
- mineral: materiales derivados de la acción de los vientos sobre distintas superficies geológicas
- volcánico: inyección de gases y partículas durante una erupción y lava caliente
- biogénico: fuegos forestales, polen, hongos, bacterias, virus, acción de organismos vivientes, desintegración y dispersión de materiales descompuestos de las plantas
- cósmico: algunos materiales ingresados a la atmósfera desde el espacio exterior (Gourdeau, 2003; Oberdörster et al., 2005).

A escala global, las fuentes naturales son muy importantes, especialmente las que exponen una superficie grande como pueden ser los océanos o desiertos y generalmente superan a las fuentes antrópicas a excepción de ciudades muy urbanizadas con diversos procesos de combustión dominantes, de fuentes fijas (industriales y calefacción doméstica) y móviles (tránsito vehicular) (Morawska and Zhang, 2002; Vouitsis et al., 2003; Fang et al., 2006).

Algunos ejemplos de aerosoles antropogénicos, de acuerdo con las fuentes relevantes citadas por la UFP, se listan a continuación incluyendo también partículas del campo de la nanotecnología (Oberdörster, 2005; Fang et al., 2006)

NO intencionales:

- polvo levantado de la superficie por el movimiento vehicular y por la industria de la construcción,
- pulverización y aplastamiento de carbón o roca
- transporte y disposición de residuos
- combustión vehicular, generación de energía, calefacción doméstica
- pinturas
- imprentas
- incineradores
- metales (forjado, fundición, etc.),
- superficies calientes
- frituras, asados, cocciones de alimentos.
- motores eléctricos.

Intencional:

- controlada por el tamaño y la forma, diseñada para la funcionalidad
- metales, semiconductores, óxidos de metales, carbones, polímeros
- nanoesferas de: hilos, agujas, tubos, anillos, sin tratar, con recubrimiento

(Rogge et al., 1991, 1993, 1998; Jacobson et al., 2000; Gourdeau, 2003; Oberdörster et al., 2005).

Los aerosoles orgánicos secundarios (AOS) son un producto de la oxidación atmosférica de algunos de los gases orgánicos reactivos (GOR) presentes en ella por uno de los tres gases electrofílicos presentes en trazas en la atmósfera: el radical hidroxilo (OH°), el ozono (O_3), y el radical nitrato (NO_3°) (Bjorseth y Ramdahl, 1985; Jacobson et al., 2000). Los GORs son emitidos durante el quemado de madera y combustibles fósiles, uso de solventes, emisiones de los vegetales y por los océanos (Duce et al., 1983), estos gases incluyen a compuestos como alquenos, hidrocarburos aromáticos y fenoles (Jacobson et al., 2000).

2.1.2-Partículas y aerosol atmosférico.

Por su origen, los aerosoles atmosféricos se clasifican en naturales, compuestos principalmente por cenizas volcánicas, esporas, polen, sal marina, polvo terrestre, polvo desértico etc., y antropogénicos, derivados de la actividad humana, tales como humo de chimeneas, tránsito vehicular, partículas minerales surgidas de procesos industriales, las partículas producidas fotoquímicamente a partir de contaminantes gaseosos también entran en

este apartado. Su concentración puede oscilar desde unos pocos $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de un aire limpio a varias centenas de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en una atmósfera contaminada (Manahan, 2007).

Las partículas no son esféricas ni todas de igual densidad, sino que responden a un alto grado de variabilidad de tamaño y de anisotropía en todas sus demás propiedades físicas; a fines práctico-comparativos se les asigna un diámetro equivalente (De) que corresponde al diámetro que tendría la partícula esférica con el mismo volumen que la partícula en estudio, además y más importante aún es el diámetro aerodinámico equivalente (Da) (Bird et al., 1982). El Da depende de la densidad de la partícula y se define como el diámetro de una partícula esférica de densidad igual a $1 \text{ g}/\text{cm}^3$ que tendría los mismos efectos gravitatorios y velocidad en la atmósfera que la partícula en cuestión. Esta última definición es fundamental para la interpretación de resultados ambientales y ecotoxicológicos (Baron y Willeke, 1993; Wilson et al., 2002). Cuando el diámetro aerodinámico de la partícula es menor a $0,5 \mu\text{m}$, se utiliza el diámetro de difusión de la partícula en lugar del diámetro aerodinámico, el cual corresponde al diámetro de una esfera con el mismo coeficiente de difusión que el de la partícula, bajo las mismas condiciones de presión, temperatura y humedad relativa (Allen, 1997).

Se pueden distinguir, distintos modos de distribuciones de tamaño (USEPA, 1996; Seinfeld y Pandis, 1998; Querol et al., 2001, Puigcerver y Dolors, 2008) (Figura 2.1.2.1):

❖ *Partículas ultrafinas, moda de nucleación ($<0,02 \mu\text{m}$):* la mayor concentración en número de partícula se encuentra entre 5-15 nm. Son atribuidas a precursores como H_2SO_4 , NH_3 y vapor de agua. La vida media de estas partículas en la atmósfera es del orden de horas ya que coagulan rápidamente con otras partículas o incrementan de tamaño por condensación. La nucleación se ve favorecida por descensos en la temperatura y/o incrementos en la humedad relativa (Eastern y Peter 1994, Kulmala et al., 2001).

❖ *Moda Aitken ($0,02-0,1 \mu\text{m}$):* estas partículas pueden tener un origen primario (natural o antropogénico) o secundario (a partir de partículas del moda nucleación). Mucho se desconoce aún acerca de la composición química de estas partículas, aunque es muy probable que las de origen secundario se formen por procesos de coagulación a partir del modo de nucleación, por condensación y/o por reacciones en fase líquida (con compuestos inorgánicos). La influencia de las emisiones antropogénicas en las partículas de la moda Aitken no está bien definida en la actualidad.

❖ *Moda de acumulación ($0,1-1 \mu\text{m}$):* la mayor densidad de partículas se registra entre 150-250 nm. En la atmósfera, las partículas de la moda Aitken crecen hasta formar parte de la moda de acumulación por medio de reacciones en fase líquida que tienen lugar en gotas de agua en las nubes. La transferencia de masa es máxima en la nube a pesar del escaso tiempo de reacción, debido al elevado volumen de agua y la velocidad de reacción en las nubes. Aproximadamente el 90% del sulfato que se forma en la atmósfera es originado por la oxidación en fase líquida del dióxido de azufre en las nubes (Langner y Rodhe, 1992). El tiempo de residencia en la atmósfera es máximo para las partículas de esta moda.

❖ *Moda gruesa ($>1 \mu\text{m}$ en términos de aerosoles atmosféricos)*: en términos de calidad del aire y epidemiología esta moda comprende las partículas de diámetro $>2,5 \mu\text{m}$. La mayor parte de las partículas en esta moda se forman por procesos mecánicos tales como la erosión de la superficie terrestre. El crecimiento de las partículas de diámetro $<1 \mu\text{m}$ no puede dar lugar a partículas de diámetro $>1 \mu\text{m}$. Por otra parte, los procesos mecánicos que generan las partículas primarias no pueden normalmente producir partículas de diámetro $<1 \mu\text{m}$ debido a limitaciones energéticas. Consecuentemente, la transferencia de partículas entre diferentes modas se encuentra con un límite en torno a $1 \mu\text{m}$. Las partículas $<1 \mu\text{m}$ son denominadas partículas finas, mientras que aquellas de diámetro $>1 \mu\text{m}$ son gruesas (USEPA, 2004).

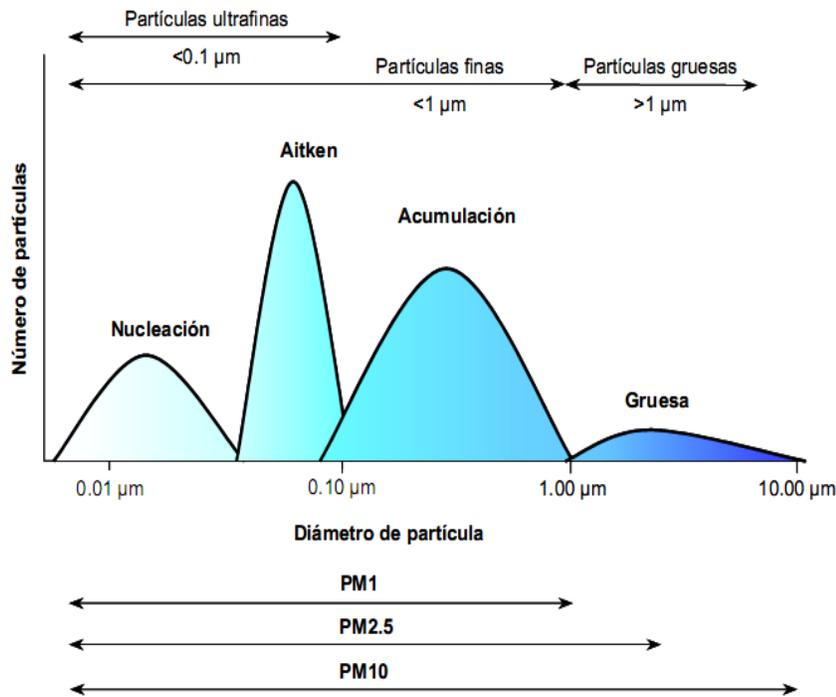


Figura 2.1.2.1: Distribuciones modales de tamaños de partículas según USEPA 1996, 2004, y Querol et al. (2001).

Todo ello se reduce a dos modas, finas y gruesas, si se contabilizan los dos primeros conjuntamente, o bien si se hace una clasificación atendiendo a la masa de las partículas. Referente a su eliminación de la atmósfera, los núcleos de Aitken se condensan en partículas de mayor tamaño para posteriormente sufrir una coalescencia en cadenas de agregados, siendo finalmente eliminados por precipitación en el agua de lluvia (WHO, 2003). Las partículas entre del moda de acumulación forman gotas que se eliminan de modo parecido aunque menos eficazmente y las partículas gruesas se eliminan por acción gravitatoria, esto es, por sedimentación (Pósfai y Molnár, 2000).

En primer lugar, el tiempo de residencia atmosférica posee una relación inversa con el tamaño de partícula (para partículas de diámetro aproximadamente $>50 \text{ nm}$). La vida media de las partículas de la moda de nucleación ($<0,02 \mu\text{m}$) es muy reducida (horas), debido a su

rápida transformación a la moda Aitken. El tiempo de residencia en suspensión de las partículas de la moda gruesa incrementa al disminuir el diámetro: varias horas para las partículas de diámetro $>20 \mu\text{m}$, y de 2-4 días para partículas de 2-3 μm . Finalmente, las partículas en las modas de acumulación y en el límite superior de la moda Aitken (0,1-1 μm) presentan el mayor tiempo de residencia en la atmósfera (Mészáros, 1999).

Las partículas de diámetro $>0,1 \mu\text{m}$ (modas de acumulación y gruesa) actúan como eficientes núcleos de condensación debido a que suelen contener una importante fracción soluble en agua, y es por ello que uno de sus principales mecanismos de retirada de la atmósfera es la deposición húmeda. De esta manera, la vida media de las partículas entre 0,1-1 μm se considera similar a la del agua (alrededor de 10 días) (Pósfai y Molnár, 2000). Por el contrario, las partículas carbonosas son de naturaleza más hidrofóbica, por tanto es necesario el transcurso de cierto tiempo hasta que la oxidación de la superficie de estas partículas permita su retirada por deposición húmeda. Como resultado, la vida media de las partículas carbonosas es superior a la de la fracción soluble (Gaffney et al., 2002)

2.1.3-Partículas. Calidad de aire y Salud.

El número de partículas domina las modas de Nucleación y Aitken, mientras que la distribución en función de la superficie muestra un máximo en torno a 0,1 μm , lo cual indica que en este diámetro se produce la acumulación de masa de forma más efectiva por procesos de coagulación y condensación, con un máximo de masa concentrado en la moda gruesa (Querol et al, 2001). Este comportamiento también fue observado en un estudio realizado en 33 puntos de muestreo repartidos por toda Europa, en el que se concluye que el número de partículas se incrementa en mayor medida que la masa en zonas contaminadas (Putaud et al., 2002).

En términos de calidad del aire se definen también cuatro parámetros fundamentales, atendiendo al tamaño de corte de los sistemas de captación: TSP, PM10, PM2,5 y PM1 (Figura 2.1.2.1). Mientras que el término TSP (del inglés Total Suspended Particles), se refiere a partículas totales en suspensión, PM10 (del inglés Particulated Matter) se define como la masa del material particulado que atraviesa un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 10 μm , con una eficiencia de corte del 50 %. La misma definición para cabezales de corte de 2,5 μm y 1 μm se aplica para PM2,5 y PM1, respectivamente.

Desde el punto de vista ambiental y especialmente por su impacto sobre la salud, pueden clasificarse según su tamaño como (Harrison et al., 1998):

- TSP: corresponde a las partículas menores a 100 μm
- PM10 (fracción inhalable): partículas menores de 10 μm
- PM2,5 (fracción respirable): partículas menores de 2,5 μm , esta fracción también contiene al PM1, que corresponde a partículas menores a 1 μm .

Revisten interés las fracciones inhalable y especialmente la respirable, ya que las partículas más grandes que 10 μm son retenidas en las vías respiratorias superiores, mientras que las de tamaño mayor a 5 μm son retenidas en la zona nasofaríngea, las de 1 a 5 μm son depositadas en la región traqueobronquiolar del pulmón, que es la región media, de aquí pueden ser eliminadas del sistema respiratorio por vehiculización en el moco y con la ayuda

de los movimientos de las fibras ciliares, pueden pasar de esta manera al sistema digestivo para su eliminación (Klaassen et al., 1990) (Figura 2.1.3.1).

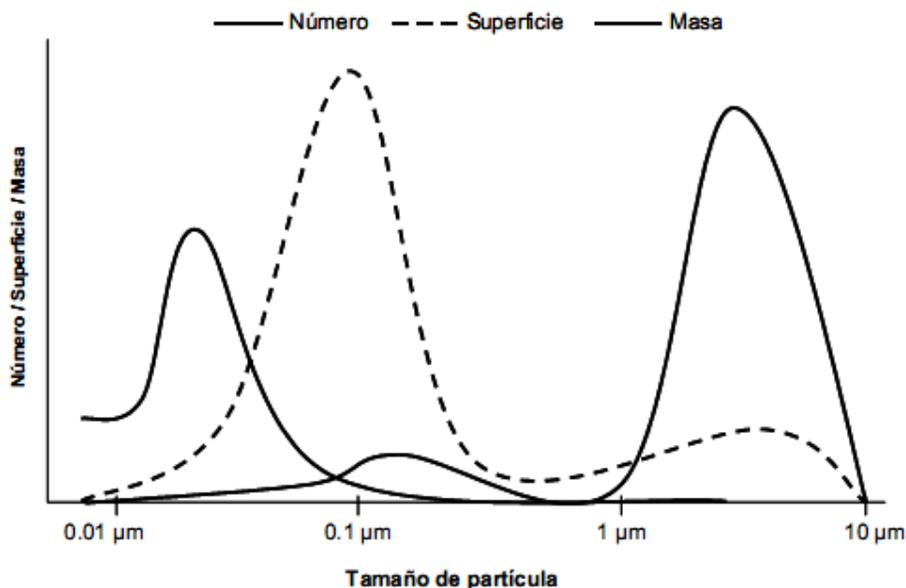


Figura 2.1.3.1: Distribución granulométrica del material particulado atmosférico en función del número de partículas, la superficie y la masa (según Hasson, comunicación personal).

Las de 1 µm y menores penetran en los sacos alveolares de los pulmones, pudiendo seguir distintas vías de eliminación entre ellas por la acción de macrófagos (Soukup et al., 2000; Peña et al., 2001).

A partir de numerosos estudios epidemiológicos llevados a cabo en las décadas de 1980 y 1990 se han obtenido suficientes datos para afirmar que existe una correlación significativa entre la exposición al material particulado atmosférico y diversos efectos adversos sobre la salud (Dockery et al., 1993; Schwartz, 1994 y 1996; Bascom et al., 1996; Dockery y Pope, 1996; Brunekreef et al., 1997; Künzli et al., 2000). Los efectos de la exposición al material particulado atmosférico se observan tanto en episodios de contaminación crónicos como agudos (WHO, 2002). Ambos tipos de situaciones conllevan aumentos en los ingresos hospitalarios por enfermedades respiratorias y cardiovasculares, siendo estas las principales causas de los incrementos en la mortalidad (Schwartz, 1994; Dockery y Pope, 1996).

El mayor riesgo para la salud de la fracción PM_{2,5} (fracción alveolar de PM₁₀) se relaciona con su mayor capacidad de penetración en el organismo (Figura 2.1.3.2 y 2.1.3.3) y mayor reactividad química por las elevadas áreas superficiales (Figura 2.1.3.1) (USEPA, 1996; Monarca, 1997; Kittelson, 1998). Sin embargo, Abbey et al. (1999) discuten la relación entre PM_{2,5} y cáncer de pulmón, al observar un mayor grado de correlación con PM₁₀ y las emisiones de O₂. Asimismo, debido a la evidencia existente en la literatura que demuestra los efectos adversos de la fracción gruesa PM_{2,5-10} (Dockery y Pope 1993; Pekkanen et al. 1997; Künzli et al., 2000) sugiere garantizar la vigencia de la normativa respecto a PM₁₀ (WHO, 2003).

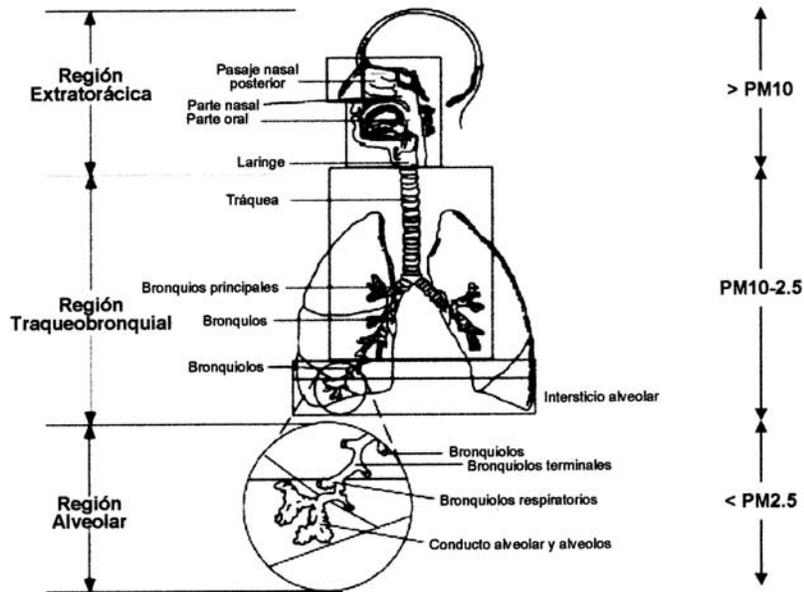


Figura 2.1.3.2: Representación de las diversas regiones del aparato respiratorio humano (según USEPA, 2002).

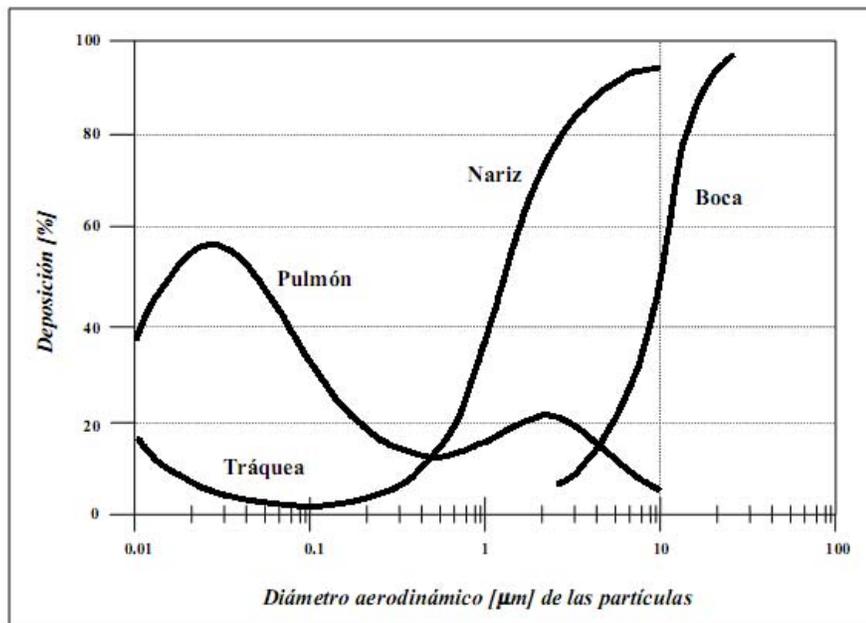


Figura 2.1.3.3: Relación entre tamaños de partículas y las posibilidades de retención por las distintas zonas de las vías respiratorias.

Hasta el año 2005, fue en promedio, el PM10 el objetivo preferido de estudio, el 46% de las publicaciones, seguido por el PM2,5, con el 33% del total, y en menor frecuencia otras distribuciones de tamaño como el PM2,5-10(9%), el TSP (4%), el PM1 (3%), el PM2 (1%) y el PM0,1 (1%) (Figura 2.1.3.4). Considerando los distintos años, los resultados indican un

lento pero progresivo aumento en el uso de PM10 de 1997 a 2003, mientras que los estudios dedicados sólo a PM2,5 adquieren relevancia después del año 2000 y aumentaron considerablemente en 2003 (primer año con más estudios sobre PM 2,5 de PM10). En 2006 y 2007 (no incluido en la figura 2.1.3.4) 38% de los nuevos estudios encontrados en la literatura específica se ocupan del PM2,5, mientras que sólo el 29% se centró en las partículas PM10 (Viana et al., 2008). Algunos autores relacionan esta tendencia con la publicación de nuevas investigaciones relacionadas a los efectos efecto sobre la salud que presentan las partículas más finas en relación a las gruesas (Lanki et al., 2006; Pope y Dockery, 2006). También se espera que los estudios avancen sobre partículas menores a PM2,5 como por ejemplo PM1 (Winiwarter et al., 2008).

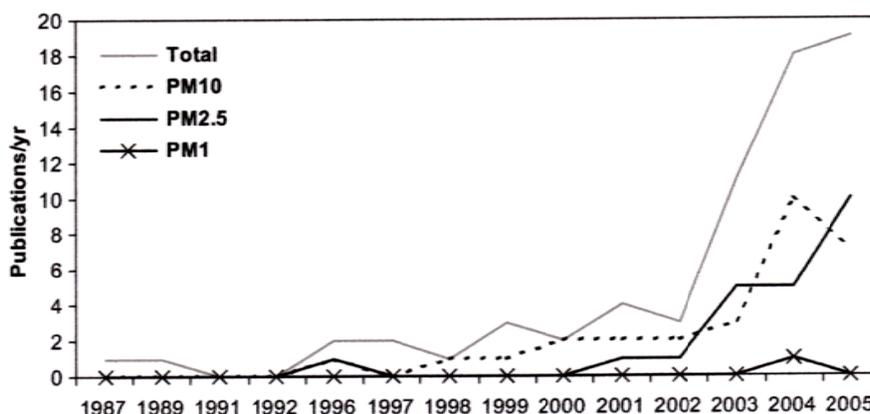


Figura 2.1.3.4: Número de publicaciones vinculadas al material particulado, de distinto tipo, entre los años 1987-2005. (Viana et al, 2008)

2.1.4-Composición.

Las partículas que forman parte de los aerosoles atmosféricos están compuestas por componentes inorgánicos (de origen mineral) y orgánicos, relacionados con la materia orgánica asociada (Viana et al., 2006). La componente mineral, de origen natural, aporta alrededor del 44% de la masa total del MP en el aerosol atmosférico (Duce, 1995; IPCC, 1996). La distribución granulométrica de este tipo de partículas una vez emitidas, es relativamente constante y se concentra principalmente en tres modas de diámetros 1,5; 6,7 y 14,2 μm , respectivamente (Alfaro et al., 1998).

La composición química y mineralógica de estas partículas varía de una región a otra dependiendo de las características y composición de los suelos, pero generalmente está constituida por calcita (CaCO_3), cuarzo (SiO_2), dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], arcillas, feldspatos (KAlSi_3O_8 y $(\text{Na,Ca})(\text{AlSi})_4\text{O}_8$) y cantidades inferiores de sulfato cálcico y óxidos de hierro, entre otros (Glaccum y Prospero, 1980; Schütz y Seibert, 1987; Adedokun et al., 1989; Avila et al., 1997; Caquineau et al., 1998). El origen de las mismas es primario, ya que son emitidas directamente a la atmósfera. Es también importante tener en cuenta los aportes antrópicos,

que si bien son muy inferiores a los naturales, tienen influencia sobre la composición de las partículas en algunas regiones donde el tránsito vehicular puede constituir también una fuente, a través de la erosión derivada del rodado (Querol et al., 2001).

La materia orgánica (MO) asociada al material particulado, de origen antrópico, está compuesta por una compleja mezcla de compuestos orgánicos. Generalmente, la concentración de MO se suele expresar como el contenido en carbono orgánico (CO), aunque de esta forma se desprecia la contribución de otros elementos como O, N y H. Con objeto de evitar esta pérdida de masa, la concentración de CO se suele multiplicar por un factor de 1,5 (Wolff et al., 1991) ó 1,4 (White y Macias, 1989) para estimar la concentración de materia orgánica (MO). La masa de MO puede llegar a representar entre 10-25% de PM10 y entre 11-25% de PM2,5 (Wolff et al., 1991). En términos de masa, la mayor parte de estas partículas se encuentra generalmente en torno a 1 μm , aunque en lo referente al número de partículas el 85% se acumula en la fracción $<0,1 \mu\text{m}$ (Venkataraman et al. 1994)

Lo interesante de la materia orgánica resulta ser que sólo se ha podido caracterizar un porcentaje muy pequeño de la misma, a pesar de existir numerosas publicaciones dedicadas su estudio y caracterización (Rogge et al., 1997; Rogge et al., 1998, Landsberger, 1999; Alvez et al., 2001; Mazurek, 2002). A continuación se presenta a modo ilustrativo un esquema de relaciones porcentuales desarrollado por Rogge et al (1993), donde puede verse la pequeña fracción de MO caracterizada, respecto al contenido de carbono total:

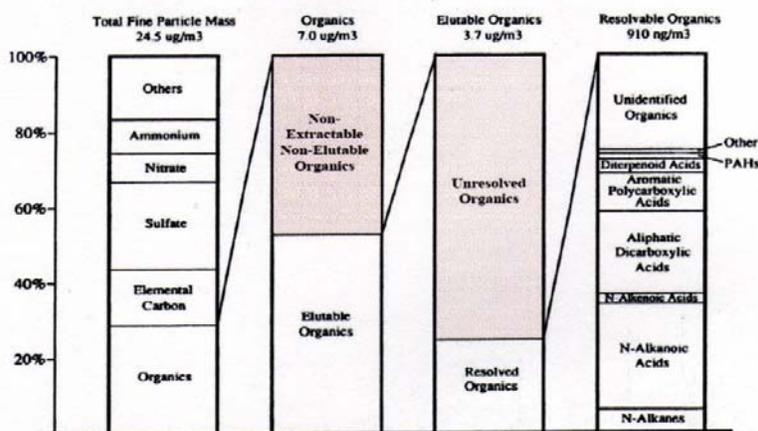


Figura 2.1.4.1: Balance de masa aplicado a la fracción de materia orgánica contenida en partículas finas y su relación respecto a otros componentes (Rogge et al., 1993)

En los puntos siguientes se hará un análisis de las características fisicoquímicas de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos presentes en la MO del MP, tanto sus propiedades, características, formación, distribución en la atmósfera, reacciones que presentan en la atmósfera y fuentes de emisión.

2.2-Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos. Características y Propiedades.

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) son un grupo de compuestos químicos formados por C e H, cuya estructura base es un ciclo aromático tipo bencénico. La condensación de estos anillos ya sea por las aristas (ej. Antraceno, Fenantreno, Criseno), o por puentes de átomos de C (el Fluoreno, B(b)fluoranteno), les confieren el carácter de policíclicos (Morrison y Boyd, 1998). También existen compuestos que bajo un esqueleto carbonado del tipo aromático policíclico pueden contener heteroátomos como oxígeno, azufre o nitrógeno, en su estructura base o como sustituyentes de una estructura carbonosa pura. A modo de ejemplo se muestran algunos de ellos en la Figura 2.2.1

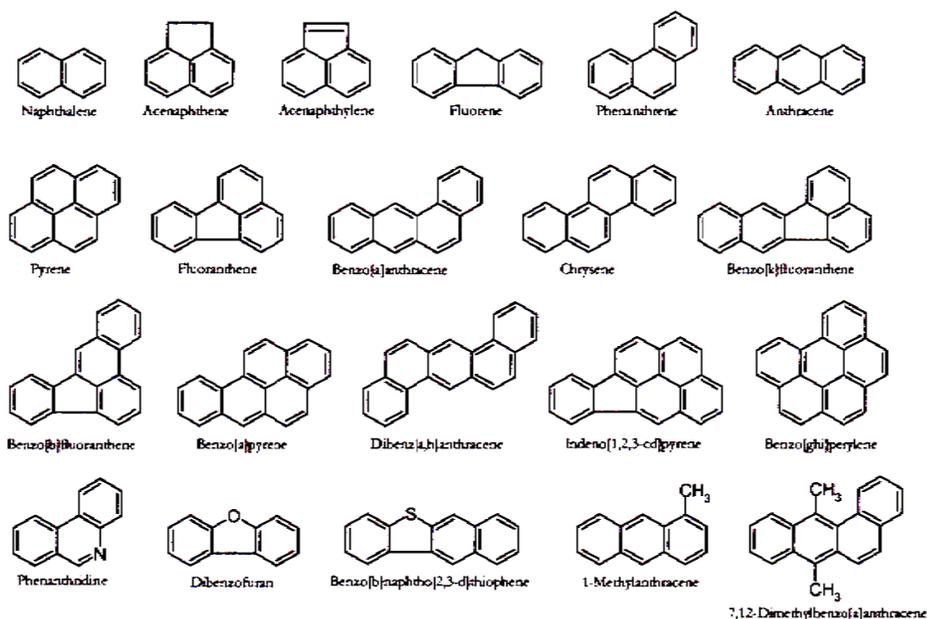


Figura 2.2.1: Estructuras de los 16 HAPs considerados como prioritarios por la USEPA, así como de algunos HAPs alquilados y heterocíclicos según Lundstedt (2003).

Los HAPs desde el punto de vista físico, en las condiciones normales de presión y temperatura, se encuentran en estado sólido con coloraciones que van del blanco al amarillo, tienen bajo punto de fusión y presentan la propiedad de sublimar, lo que les otorga la clasificación de Compuestos Orgánicos Semivolátiles (en inglés Semi Volatile Organic Compounds, SVOCs). A lo largo de la familia, a medida que aumenta su peso molecular, es decir, el número de átomos de carbono, se produce un cambio regular en sus propiedades fisicoquímicas. Son muy solubles en solventes orgánicos no proticos (Leach, 1989; Gert-Jan de Maagd et al., 1998) lo que favorece su disolución en grasas y aceites, que se refleja en sus coeficientes de partición octanol-agua (K_{ow}), convirtiéndolos en compuestos que tienen

afinidad por membranas y tejidos grasos, en las interacciones con los sistemas biológicos (Tabla 2.2.1).

Tabla 2.2.1: variación de las propiedades fisicoquímicas de los HAPs con el aumento de su peso molecular

Compuesto(acrónimo)	Nº de anillos	PM	Log Kow ¹	Cte Henry ³	Sol. agua (mg/L) ¹	Pv (kPa) ²	T ^{1/2} (h) ³
Naftaleno (Naf)	2	128	3,37	N.R.	31	0,012	N.R.
Acenaftileno (AcPi)	3	152	N.R.	N.R.	3,5	0,004	N.R.
Acenafteno (Ace)	3	154	4,00	N.R.	3,9	5,8 E-4	N.R.
Fluoreno (Fl)	3	166	4,28	2,6 E-3	1,98	4,16 E-5	37,2
Fenantreno (Fen)	3	178	4,57	9,58 E-4	1,3	9,04 E-5	11,0
Antraceno (Ant)	3	178	4,54	7,92 E-4	0,073	2,26 E-6	1,15
Fluoranteno (Flu)	3	202	5,22	3,51 E-4	0,26	1,2	11,2
Pireno (Pir)	4	202	5,18	3,74 E-4	0,14	3,33 E-7	1,35
Benzo(a)antraceno (BaA)	4	228	5,75	4,83 E-5	0,04	2,93 E-9	2,0
Criseno (Cri)	4	228	5,75	4,38 E-5	0,002	8,38 E-8	4,4
Benzo(b)fluoranteno (BbF)	5	252	6,09	4,96 E-4	0,0012	6,66 E-8	7,9
Benzo(k)fluoranteno (BkF)	5	252	6,09	4,96 E-4	6,0 E-4	7,86 E-12	N.R.
Benzo(a)pireno (BaP)	5	252	6,04	6,46 E-5	0,0038	7,45 E-10	0,74
Dibenzo(a,h)antraceno (DahA)	5	278	6,75	N.R.	5,0 E-4	1,33 E-11	N.R.
Benzo(ghi)perileno (BghiP)	6	276	6,86	2,23 E -6	3,0 E-4	1,39 E-11	1,78
Indeno(1,2,3-cd)pireno (Ind)	6	276	N.R.	N.R.	0,053	1,33 E-12	N.R.

(¹Mackay y Callcot, 1998; ²Meharg et al., 1998; ³Fick, et al., 1999). N.R.: No hay registro.

Dado que los HAPs poseen propiedades lipofílicas, tienden a asociarse con materia orgánica que contiene ácidos grasos y ceras tales como las membranas de las plantas y las cutículas. Los de bajo peso molecular (menos de cuatro anillos) son solubles en agua con una baja afinidad para ser adsorbidos en partículas ($\log Kow < 5$), mientras que los más pesados son, generalmente, insolubles en agua y tienen una afinidad muy fuerte para adsorberse en las superficies de las partículas suspendidas en el aire y en el agua ($\log Kow > 5$). Por ejemplo, la solubilidad en agua destilada a 25 °C varía de 32 mg/L para el naftaleno, de dos anillos, ($\log Kow = 3,37$) a 0,002 mg/L para el criseno de cuatro anillos ($\log Kow = 5,75$).

Estas características de liposolubilidad los clasifican como compuestos de interés biológico. Adicionalmente se presenta, para un grupo de ellos, su carácter tóxico ya que distintos organismos internacionales han publicado distintas documentaciones que revelan la peligrosidad para la vida tanto por su actividad mutagénica como carcinogénica (Menzie et al., 1992; Mumtaz y George, 1995; WHO, 2000).

Basándose en un número variado de factores como son: toxicidad, facilidad de obtener información acerca de ellos, exposición humana a estos compuestos a lo largo de la historia y su frecuente aparición en sitios contaminados, en 1976 la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (U.S. EPA) incluye un grupo de 16 PAHs en la lista de compuestos orgánicos que deben ser monitoreados y controlados, incorporándolos en la categoría de contaminantes prioritarios (USEPA, 1998). Algunas de sus propiedades fisicoquímicas se muestran en la Tabla 2.2.1.

2.3-Presencia en el ambiente. Origen y destino.

Diversos estudios ambientales realizados en la atmósfera, en los distintos cuerpos de agua y en los suelos, han detectado la presencia de HAPs (Catoggio et al., 1989; Naspinski et al., 2008; Lu et al., 2008). Desde muestras provenientes de sitios urbanizados e industrializados donde una asociación con su presencia es lineal, hasta regiones inhóspitas como las altas montañas donde se produce indudablemente un transporte desde su formación hasta su deposición final (Schiedek et al., 2006; Wang et al., 2007; Yang et al., 2007), es relevante entonces analizar mas profundamente sus posibles orígenes y los mecanismos involucrados en su transporte.

2.3.1-Fuentes características

Pueden agruparse según sus fuentes como provenientes de fuentes móviles y estacionarias y según su origen como naturales o antrópicas:

- Biosíntesis: los organismos pueden sintetizar muchas moléculas orgánicas que contienen anillos bencénicos unidos, pero muchos de estos compuestos no son verdaderos HAPs dado que tienen otros sustituyentes. El problema es que muchos de estos compuestos pueden reducirse fácilmente para dar lugar a sus HAPs correspondientes.
- Combustibles: los hidrocarburos suelen representar más del 75% en peso de un crudo de petróleo. En el carbón puede haber hasta un 75 % del carbono en forma aromática y dominan los compuestos con anillos de seis carbonos.
- Procesos de combustión: La mayor parte de los HAPs presentes en el medio se forman durante la combustión incompleta de la materia orgánica a altas temperaturas. Muchas actividades domésticas e industriales implican la pirosíntesis de éstos compuestos. Los HAPs resultantes pueden liberarse al medio asociados a partículas en el aire o en subproductos líquidos o sólidos resultantes del proceso pirolítico.

Se ha estimado que las fuentes fijas contribuyen aproximadamente en un 90% del total de las emisiones de HAP, pero esto no es cierto en las zonas urbanas y suburbanas, donde los automotores son las fuentes existentes que prevalecen (Caricchia et al., 1999; Fang et al., 2006). Las mayores concentraciones atmosféricas de HAPs se pueden encontrar en el medio urbano, debido la creciente circulación de vehículos y la escasa dispersión de los

contaminantes atmosféricos en ese tipo de ambientes, varios estudios muestran que los HAPs están ligados principalmente a partículas de menos de 3 μm de *Da* (Baek 1991a, 1991b; Venkataraman et al., 1994; Venkataraman y Friedlander, 1994).

La mayor parte de los HAP en el ambiente natural derivan de la combustión, tales como los incendios forestales y erupciones volcánicas, pero las emisiones de las actividades humanas son la fuente predominante, contrariamente a lo que sucede con las partículas.

Dentro de la categoría de móviles, los principales contribuyentes son vehículos de nafta y motores diesel (Fang et al., 2006). La categoría estacionaria abarca una amplia variedad de procesos de combustión incluida la calefacción residencial, casi la totalidad de las actividades industriales (por ejemplo, producción de aluminio y la fabricación de coque, industria del acero), la incineración de residuos y la generación de energía, que se traducen en una alta concentración de HAP en la atmósfera cercana a las principales fuentes (Li et al., 1999; Yang et al., 2002; Fang et al., 2006; Lee y Kim, 2007;). La cantidad y variedad de HAP producidos a partir de cualquier proceso pirolítico es muy variable, depende del tipo de combustible y las condiciones de combustión. La contribución de cualquier fuente de HAP a la atmósfera dependerá de una serie de factores, entre ellos la tasa de emisión de la fuente, su ubicación geográfica y las condiciones climáticas locales (Baek et al., 1991a).

2.3.2-Mecanismos de generación por síntesis química.

En este sentido pueden situarse los de origen natural, biosintético, por parte de plantas, algas o bacterias (Simoneit, 1977; Laflamme y Hites, 1979; Wakeham et al., 1980; Lipiatou y Saliot, 1991), que a partir de ciertos terpenoides de origen natural como la β -amerina, el β -caroteno (Budzinski et al., 1997) o el ácido abiético (Lee et al., 1981), por sucesivas reacciones biosintéticas, producen como producto final hidrocarburos aromáticos policíclicos simples y sustituidos (Figura 2.3.2.1) y el origen pirolítico, procedente de la combustión incompleta de la materia orgánica, reciente o fósil, bien por causas naturales (incendios de bosques, erupciones volcánicas, etc.) o antrópicas (utilización de combustibles fósiles, incineración de residuos, emisiones de vehículos y distintos procesos industriales de gasificación).

Los HAPs de tipo pirolítico, pueden generarse a partir de precursores tan simples como el metano (Siegmann y Sattler, 1999), el etano (Marinov et al., 1996), propano (Ziegler et al., 2005), o combustibles más complejos como son los derivados del petróleo en diversos usos (Fang et al., 2004, 2006; Valavanidis, 2006; Mao et al., 2007; Sharma et al., 2007; Ravindra et al., 2008), o materia orgánica (Rogge et al., 1998; Hays et al., 2005). Dicho proceso tiene una vía sintética del tipo radicalaria y tiene curso por encima de los 500 °C, donde tienen lugar las rupturas de los enlaces C-C y C-H (Manahan, 2007). Se han planteado distintos mecanismos de estas reacciones, entre ellos deshidrogenación y reacción benzogénica de Diels-Alder por adición de derivados oxidados de algunos hidrocarburos. Finalmente los resultados muestran que el mecanismo más probable es el de abstracción de hidrógeno seguido de la adición de acetileno (Figura 2.3.2.2) (donde el acetileno actuaría como dienófilo) conocido como HACA (Hydrogen abstraction acetylene addition) (Marinov

et al., 1996; Siegmann y Sattler, 2000). Así mismo las reacciones involucradas en los procesos pirosintéticos resultan muy complejos al punto que Ziegler et al. (2001) por estudio de procesos de combustión con propano han identificado 608 reacciones y 172 especies químicas. Una serie probable de formación podría ser

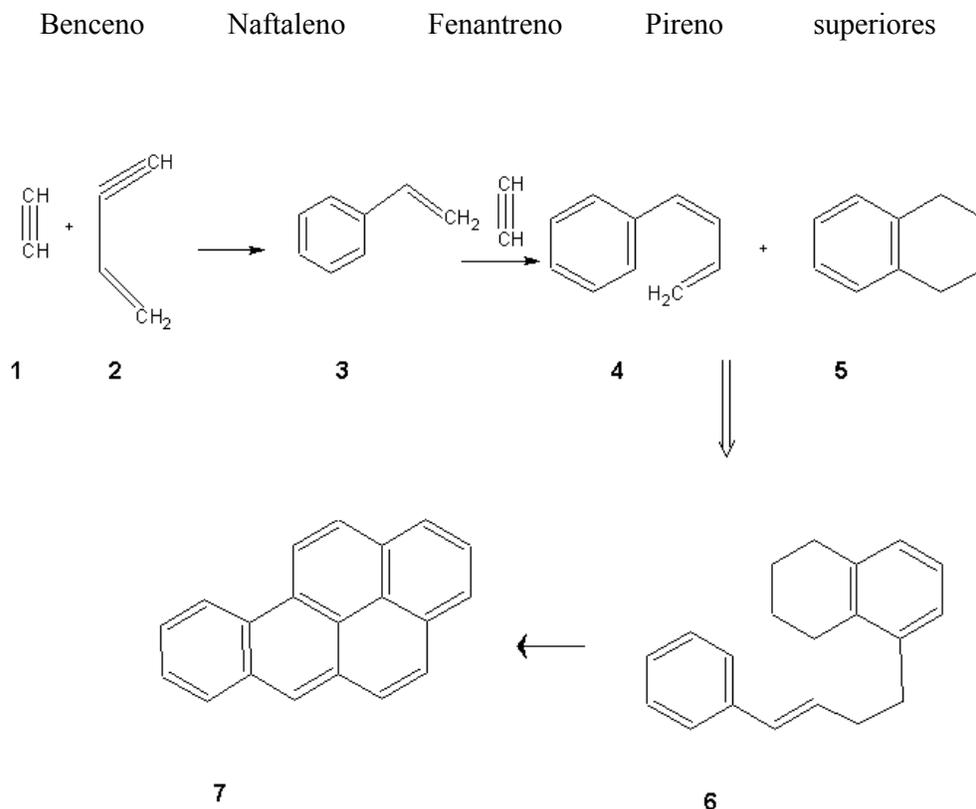


Figura 2.3.2.1: Esquema pirosintético de HAPs, extraído de Lee et al. (1981). 1: especies acetilénicas, 2: unidad de cuatro carbonos, por ejemplo vinilacetileno, 3: estireno o etilbenceno, 4, 5 y 6: productos intermedarios, 7: Benzo(a)pireno.

Posteriormente, estos HAPs se aglomeran para formar moléculas más grandes, a bajas temperaturas, dando origen a lo que se conoce como material particulado u hollín (Kozinski, 1998). Richter (2000) y Nussbaumar (1995), explican la formación de MP a través de la combinación de radicales libres (de un sólo anillo), otros aromáticos policíclicos y acetaldehído en la zona de la llama, seguido de la nucleación de pequeñas partículas de hollín (Roesler et al., 2003; Westbrook et al., 2003) (Figura 2.3.2.3).

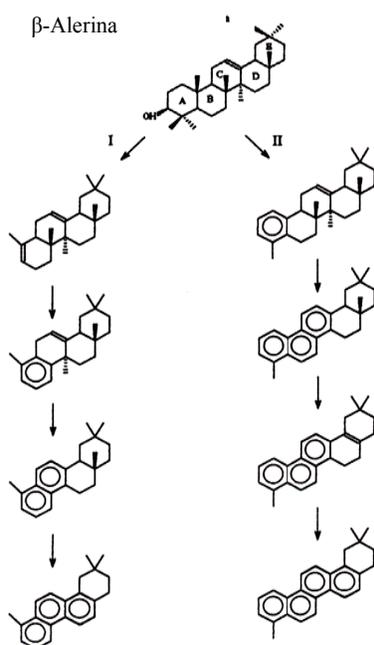


Figura 2.3.2.2: esquema de biosíntesis de HAPs a partir de un compuesto natural por una ruta biosintética (Budzinski et al., 1997)

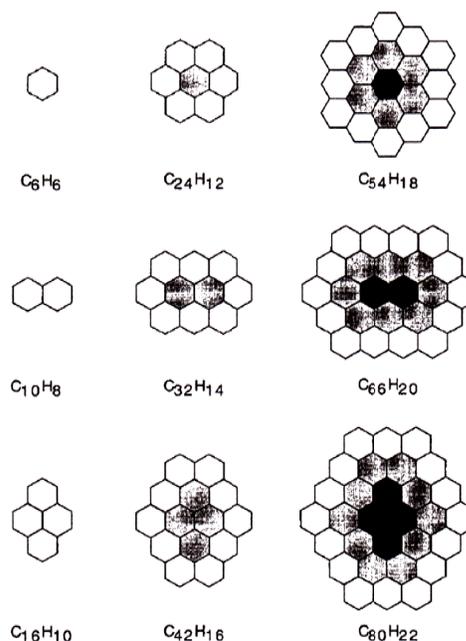


Figura 2.3.2.3: Posibles condensaciones de HAPs para dar origen al hollín (Siegmann y Satler, 2000).

2.3.3-Equilibrios gas/partícula.

La distribución de HAPs, entre las partículas y la atmósfera, se limita a la existencia de un equilibrio gas-sólido condicionado por las propiedades fisicoquímicas de los distintos compuestos y los factores atmosféricos de cada región. Incluyen la presión de vapor (en función de la temperatura), la cantidad de partículas finas (en términos de superficie disponible para la adsorción de los HAP), la temperatura ambiente, la concentración de HAP, y la afinidad de cada uno de los compuestos por la partícula (Baek et al., 1991a).

Se pueden dividir en dos grupos, en relación a sus propiedades vinculadas al equilibrio gas-sólido, determinados por su presión de vapor y la temperatura ambiente. Los compuestos con presión de vapor superior a $1 \cdot 10^{-5}$ kPa suelen encontrarse en fase gaseosa, mientras que aquellos con presiones de vapor por debajo de $1 \cdot 10^{-9}$ kPa se hallan exclusivamente en partículas. Se ha demostrado experimentalmente que a 25 °C, los compuestos de tres anillos se encuentran principalmente en fase vapor (antraceno, fenantreno), los de cuatro y cinco anillos se distribuyen entre la fase sólida y vapor (antraceno, fenantreno), mientras que los que cuentan con seis y más anillos se encuentran casi exclusivamente en fase sólida (benzo(a)pireno, antraceno) (Venkataraman y Friedlander, 1994; Odabaşı, 1999; Kaupp y MacLachlan, 1999; Tsapakis y Stephanou, 2005). Las

presiones de vapor cambian alrededor de un orden de magnitud cada, aproximadamente, 15 °C de variación en la temperatura ambiente. Durante los días más calientes del año cuando las temperaturas se aproximan a +40 °C incluso el benzo(a)pireno se ha detectado en fase vapor. Las caídas de la temperatura ambiente a -20° C desde +25 °C, resultan en una caída en la presión de vapor de tres órdenes de magnitud y muchos de los HAPs más ligeros se detectaron en la fase sólida (Venkataraman et al, 1999), los porcentajes en la fase gaseosa generalmente son más altos en verano que en invierno debido al aumento de temperatura lo que incrementa la presión de vapor de los compuestos (Odabaşı, 1999, Kaupp y MacLachlan, 1999; Vouitsis et al., 2008).

El modelo de Junge-Pankow (Pankow, 1987, 1994) es un método cuantitativo simple para obtener distribuciones entre las fases gas/partículas de los HAPs. El modelo está basado en una isoterma de absorción de Langmuir, donde se vincula la relación de la superficie disponible del aerosol (θ , cm²/cm³ aire) y presión de vapor del líquido puro (P_1^0 , Pa). La fracción total semivolátil de un compuesto orgánico adsorbido por las partículas (φ) se expresa como (Ecuación 2.3.3.1):

$$\varphi = c \frac{c\theta}{(P_1^0 + c\theta)} \quad \text{Ecuación 2.3.3.1}$$

donde c (Pa.cm) depende de la termodinámica del proceso de absorción y de la superficie del aerosol. El valor sugerido para superficies de partículas es $1,1 \times 10^{-5}$ (cm²/cm³) para aire urbano y 17,2 (Pa.cm) para la constante c (Odabaşı, 1999).

Se han desarrollado modelos más complejos, que describen mejor al fenómeno adsorción/absorción/desorción, éstos incluyen en su construcción variables como el contenido de materia orgánica de las partículas, el coeficiente de actividad de los distintos compuestos en ese sistema, el coeficiente de partición octanol-aire, la densidad de la materia orgánica contenida y los valores de θ para distintos tipos de atmósferas (urbana, suburbana, rurales). Contrariamente se presenta el inconveniente de disponer de toda esta información paramétrica referida a condiciones particulares de cada tipo de muestra y partícula, tal como lo explican extensivamente Lohmann y Lammel (2004) en sus investigaciones sobre la adsorción y absorción y el reparto gas-partícula de los HAPs.

2.3.4-*Caracterización de fuentes. Perfiles característicos.*

Existen en la literatura numerosos trabajos dedicados a la caracterización de las distintas fuentes antrópicas de HAPs. Éstas incluyen mediciones sobre material particulado (TSP, PM10, PM2,5) y las sumas totales aire/partícula (Yang et al., 1998; Lee y Jones., 1999; Liu et al., 2001, 2007). Estos perfiles se refieren a distintos sistemas de combustión vinculados a la industria y al transporte con distintos tipos de combustibles utilizados en cada caso (Fang et al., 2004, 2006; Valavanidis, 2006; Mao et al., 2007; Sharma et al., 2007; Ravindra et al., 2008), combustiones de distintos tipos de madera (Rogge et al., 1998; Hays et

al., 2003) y distintas estrategias de captación que incluyen, la aspiración directa sobre la fuente (Yang et al, 1998) o el muestreo en cámaras cerradas que contienen a la fuente en su interior, para simular los efectos de dilución por parte de la atmósfera (Rogge et al., 1993).

Lo que se registran son las concentraciones de los HAPs observados durante estos eventos y las más significativas hacen que los compuestos correspondientes sean categorizados como “trazadores” de ese tipo de combustión. En la Tabla 2.3.4.1, se presenta un resumen de distintos perfiles de HAPs, indicando la importancia de algunos de ellos en la distribución de concentración (primeros cuatro). Algunos autores agrupan éstos perfiles por fuentes estacionarias y móviles (Chang et al., 2006) (Tabla 2.3.4.2)

Aplicando distintos análisis matemático-estadísticos derivados del análisis multivariado (Análisis de Componentes Principales, Análisis de Discriminantes, Análisis Factorial) se pueden comparar los compuesto prevalentes de las muestras ambientales con los compuestos trazadores de los perfiles característicos de emisiones y establecer posibles asociaciones entre las distribuciones de los HAPs en el ambiente y las fuentes asociadas (Kulkarni y Venkataraman, 2000; Kavouras et al., 2001; Motelay-Massei, 2007).

2.3.5-Reacciones de los HAPs en la atmósfera.

La literatura hace amplia referencia a la composición de la atmósfera, tanto en sus componentes mayoritarios como minoritarios; se destaca que los contaminantes principales presentes son los óxidos de azufre, los óxidos de nitrógeno, los oxidantes fotoquímicos, especialmente el ozono (Jacob, 2000), los hidrocarburos y el material particulado (Baird, 2001; Tyller Miller, 2002; Spiro y Stigliani, 2004). Estas condiciones hacen que los hidrocarburos aromáticos policíclicos estén inmersos en una masa fluida reactiva que incluye la acción de la radiación solar y con ella también una serie de reacciones fotoquímicas derivadas (Figueruelo et al., 2004; Manaham, 2007). Es un sistema heterogéneo formado por partículas en suspensión, sustancias sorbidas en ellas, microgotas de agua y mezcla de gases activados por la acción fotoquímica.

Existen diversos trabajos que hacen un extensivo análisis de la reactividad de los HAPs, libres y asociados al material particulado, tanto frente a la acción fotoquímica, por parte de la radiación solar, como a las reacciones asociadas a los demás gases atmosféricos (Chen et al., 2001; Dimshki et al., 2001, Matsuzawa et al., 2001; Niu et al., 2004; Reisen y Arey, 2005).

Tabla 2.3.4.1: HAPs más importantes en las emisiones de distintos tipos de fuentes. Tipos de muestreos realizados.

Referencia Tipo de Combustion/Combustible	Khalili et al. 1994					Yang et al. 1998							Rogge et al. 1993	
	Auto diesel	Horno Coke	Hornos diesel	Auto Nafta	Comb. de Madera	alto horno de Fe	Horno común	Horno Coke	Horno eléctrico	Indus Petroquim	Planta energía	Cement o	Autos Nafta	Camiones Diesel
Naftaleno	1	1	4	1	2	1	1	1	1	1	1	1		
Acenaftileno	3	2	2		1	4		4	2		2	3		
Acenafteno	2		3			3	2		3	4	4	2		
Fluoreno	4	3	1	2					3			4		
Fenantreno		3	2	3	4		3	3					3	
Antraceno		4		4	3								1	
Fluoranteno				4										
Pireno				2		4	3	4		3	2		2	
Benzo(a)antraceno														
Criseno													2	4
Benzoo(b)fluoranteno													4	
Benzoo(k)fluoranteno													4	
Benzo(a)pireno					4	2	4	2		2			3	
Dibenzo(a,h)antraceno									4		3			
Benzo(ghi)perileno													1	
Indeno(1,2,3-cd)pireno														
PM10	X	X	X	X	X									
TSP													X	X
TSP+Aire	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		

- 1 a 4=orden decreciente de importancia en el perfil de concentraciones; 1: de mayor concentración; 2: segundo de mayor concentración; 3: tercero de mayor concentración; 4: cuarto de mayor concentración.
- X: corresponde al tipo de muestreo utilizado para el análisis químico del perfil, reportado en la referencia de origen

Tabla 2.3.4.2: HAPs Predominantes, en distintas fuentes emisoras, resumidos por Chang et al. (2006).

Categoría		PAHs Predominantes	Referencias
Fuentes estacionarias	Industria del acero	BaP, BaA, Perileno, BeP, Coroneno	Yang et al., 1998
	Cemento	AcPy, Acp, Ant	Yang et al., 1998
	Planta de energía	DahA	Yang et al., 1998
	Incineración	Pir, Fen, Flu, Ind, Cri	Yang et al., 1998 Kulkarni y Venkataraman, 2000
Fuentes Móviles	Autos Diesel	AcPy, FL, Flu, Fen, Pir, Cri, Flu, Cri, Ind, BghiP,	Yang et al., 1998; Kulkarni y Venkataraman, 2000
	Autos Nafta	Coroneno	Ho et al., 2002
	Suelos de ruta	Fen, FL, Pir	Caricchia et al., 1999; Omar et al., 2002
Fuentes de combustión	Combustión Incompleta y pirólisis de Fuels	Flt, Pir, Fen, BghiP, Ind	Ho et al., 2002
	Combustión en general	Naf, AcFi, AcP, Flu, Fen, Ant	Park et al., 2002 Yang et al., 1998; Kulkarni y Venkataraman, 2000
	Hornos industriales	Pir, Cri, Flu, BaP,	
Fuentes Indoor	Quema de maderas	BaP, Flu	Kulkarni y Venkataraman, 2000
	Quema de carbón	Fen, Flu, Pir	Kulkarni y Venkataraman, 2000
	Incensos	Fl, Pir, BaP, BghiP,	Li y Ro, 2000
	Calefacción kerosene	Pir, BaP	Kulkarni y Venkataraman, 2000

Independientemente de los tipos de reacciones involucradas, todas ellas tienen una incidencia directa sobre las concentraciones de los distintos HAPs medidos en el ambiente. Desde el punto de vista fotoquímico Niu et al. (2004) han demostrado que existe una relación inversa entre el peso molecular y la tendencia a la fotólisis (a mayor peso menor es la incidencia fotónica) y que ésta a su vez, depende fuertemente del tipo de radiación recibida (Lee et al., 1981) y de la energía del último orbital electrónico ocupado (Niu et al., 2004). En el *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (Bjorseth y Ramdahl 1985) se realiza un análisis detallado del tipo de reacciones que pueden sufrir los HAPs, libres y asociados a partículas, ya sea con los óxidos de nitrógeno, los compuestos derivados del azufre y el ozono (Figura 2.3.5.1). La estabilidad química de los distintos HAPs asociados a partículas probablemente está fuertemente asociada a la fotólisis (Kamens et al., 1988), que a su vez depende de la temperatura, la intensidad de luz, la humedad relativa y el tipo de partícula (McDow et al., 1994; Dimshki et al., 2001).

En función de estos antecedentes, Bjorseth y Ramdahl (1985) proponen la siguiente escala de reactividades químicas (en orden decreciente):

BaP ~Perileno > B(a)A~B(g,h,i)P ~ Py > Cri ~dibenzoantracenos > Flu ~Ind~benzofluoarentenos

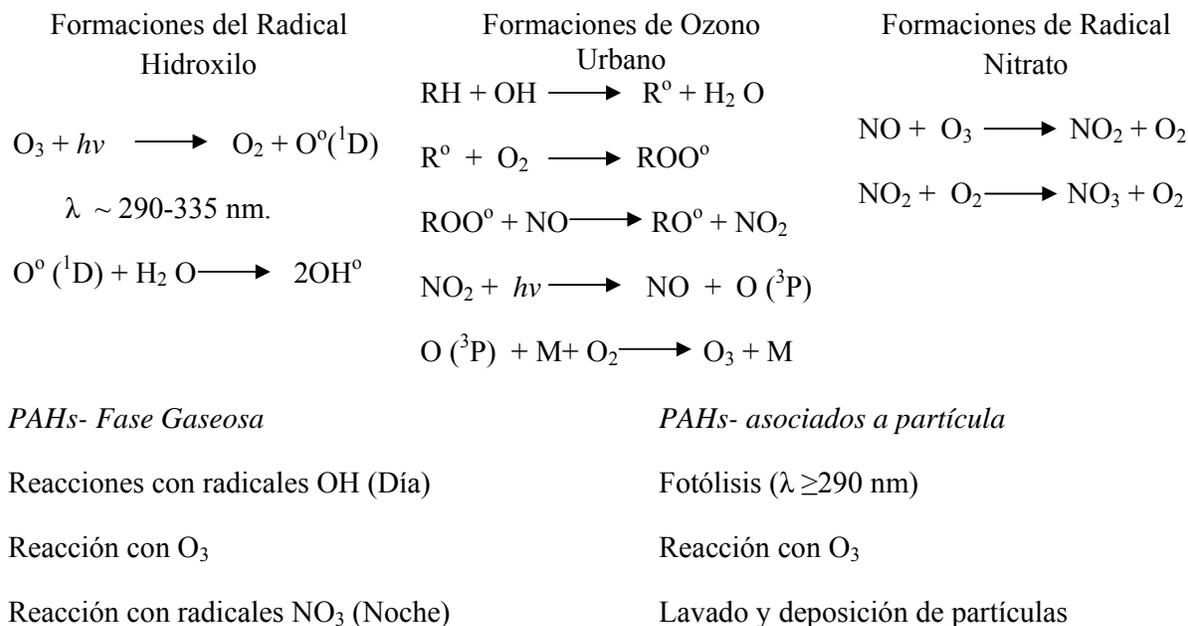


Figura 2.3.5.1: esquema de reacciones propuesto por Graedel y Crutzen (1993). Una revisión exhaustiva de los mecanismos involucrados en estas reacciones puede verse en Calvert y Atkinson (2002).

2.3.6-Efectos sobre la Salud.

Se ha sabido desde el año 1775 que el alquitrán de hulla es un material peligroso, cuando se lo relacionó con la aparición de cáncer de escroto en deshollinadores (Pott, 1775). Posteriormente se encontraron compuestos similares a los del alquitrán en extractos de partículas respirables en distintos centros urbanizados del mundo, con el transcurso de la investigación estos problemas de salud observados fueron asociados a los HAPs. Así, en 1949, fue identificado el BaP en el particulado doméstico, mientras que en 1952 se encontró en el ambiente de partículas recogidas en diez estaciones en toda Gran Bretaña y en 1970, el BaP y otros HAPs fueron reconocidos como compuestos relevantes en las partículas respirables del tipo urbanas provenientes de distintos tipos de combustiones (Lodge Jr., 1976; Lee et al., 1981).

Existen cientos de compuestos relacionados con los PAH y hasta ahora sólo sobre unos veinte de ellos se ha podido demostrar su actividad carcinogénica, mutagénica o

inmunosupresora (Koss y Tesseraux, 1999). Estas actividades observadas dependen fuertemente de su estructura y los mayores potenciales carcinogénicos se dan en moléculas que presentan una región de bahía (Bay Region), la que provee propiedades electrofílicas que favorecen la formación de enlaces covalentes frente a otros sustratos (Hansch y Leo, 1995; WHO, 1998; Baird y Seymour, 2001).

El Departamento de Riesgo y Servicios Humanos (Department of Health and Human Services, DHHS) ha determinado que el BaA, BbF, BkF, BaP, DahA, e Ind son reconocidos como cancerígenos en animales. Mientras que La Agencia de Investigación sobre el Cáncer (The International Agency for Research on Cancer, IARC, 1983, 1987, 2000) ha clasificado a los compuestos según distintos tipos de observaciones experimentales según los distintos grupos

Grupo 1: carcinógeno para el ser humano. Hay pruebas suficientes que confirman que puede causar cáncer a los humanos.

Grupo 2A: Probable carcinógeno para el ser humano. Hay pruebas suficientes de que puede causar cáncer a los humanos, pero actualmente no son concluyentes.

Grupo 2B: Posible carcinógeno para el ser humano. Hay algunas pruebas de que puede causar cáncer a los humanos pero de momento están lejos de ser concluyentes.

Grupo 3: No puede ser clasificado respecto a su carcinogenicidad para el ser humano. Actualmente no hay ninguna prueba de que cause cáncer a los humanos.

Grupo 4: Probablemente no carcinógeno para el ser humano. Hay pruebas suficientes de que no causa cáncer a los humanos.

Los compuestos detallados se muestran en la Tabla 2.3.6.1. La USEPA, clasifica a los compuestos en 5 grupos:

Grupo A: Carcinógenos humanos comprobados

Grupo B: Carcinógenos humanos probables; B1(evidencia limitada en humanos, suficiente en animales) y B2(suficiente en animales e inadecuada o insuficiente para humanos).

Grupo C: Cancerígenos posibles en humanos

Grupo D: no clasificados.

Grupo E: no existe evidencia de carcinogenicidad en humanos.

Con este criterio se realiza la clasificación para los distintos HAPs tal como puede verse en la Tabla 2.3.6.2

Tabla 2.3.6.1: clasificación de la IARC para grupos de HAPs, Mezclas con HAPs y derivados

Group 1	Group 2A	Group 2B
Alquitrán de hulla	Benzo(a)antraceno	Benzo(b)fluoranteno
Alquitranes de carbón	Benzo(a)pireno	Benzo(j)fluoranteno
Producción de coque	Creosotas	Benzo(k)fluoranteno
Aceites minerales	Dibenzo(a,h)antraceno	Extractos de negro de humo
Aceites		Dibenzo(a,h)acridina
Hollín		Dibenzo(a,j)acridina
El humo del tabaco		7H-Dibenzo(c,g)carbazol
		Dibenzo(a,e)pireno
		Dibenzo(a,h)pireno
		Dibenzo(a,i)pireno
		Dibenzo(a,l)pireno
		Indeno(1,2,3-c,d)pireno
		5-Metilcriseno
		5-Nitroacenafteno
		1-Nitropireno
		4-Nitropireno
		1,6-Dinitropireno
		1,8-Dinitropireno
		6-Nitrocriseno
		2-Nitrofluoreno

Extrado de IARC Supplement 7 (1987) y IARC Volumen 46 (1989)

Tabla 2.3.6.2: clasificación de la USEPA de los HAPs según sus características de mutagenicidad

Group B2	Group D
Benzo(a)antraceno	Acenaftileno
Benzo(a)pireno	Antraceno
Benzo(b)fluoranteno	Benzo(g,h,i)perileno
Benzo(k)fluorantheno	Fluoreno
Crisene	Fluoranteno
Dibenzo(a,h)antraceno	Naftaleno
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	Fenantreno

Extraído de Collins et al. (1998).

En forma práctica Nisbet y Lagoy (1992), proponen una escala relativa donde asignan al BaP, por su carácter carcinogénico comprobado, el valor unitario, y los demás compuestos son referidos en relación a éste (Tabla 2.3.5.3). Su publicación fue una continuación de trabajos anteriores (Clemente Associates, 1987, 1988; Krewski et al., 1989), donde se trató de resumir la información y ordenarlos en relación a los datos sobre carcinogenicidad. En 1993

la USEPA, publicó una escala similar de equivalencia tóxica para los compuestos del Grupo 2B. (Tabla 2.3.5.4)

Tabla 2.3.6.3: Factores de equivalencia tóxica respecto a Benzo(a)pireno propuestos por Nisbet y Lagoy (1992).

Compuesto	Factor de equivalencia tóxica
Dibenzo(a,h)antraceno	5
Benzo(a)pireno	1
Benzo(a)antraceno	0,1
Benzo(b)fluoranteno	0,1
Benzo(k)fluoranthene	0,1
Indeno(1,2,3-c,)pireno	0,1
Antraceno	0,01
Benzo(g,h,i)perileno	0,01
Criseno	0,01
Acenafteno	0,001
Acenaftileneo	0,001
Fluoranteno	0,001
Fluoreno	0,001
2-Metillnaftaleneo	0,001
Naftaleno	0,001
Fenantreno	0,001
Pireno	0,001

Tabla 2.3.6.4: Factores de equivalencia tóxica respecto a Benzo(a)pireno propuestos por USEPA 1993 para los compuestos del Grupo B2.

Compuesto	Factor de equivalencia tóxica
Dibenzo(a,h)antraceno	1
Benzo(a)pireno	1
Benzo(a)antraceno	0,1
Indeno(1,2,3-c,)pireno	0,1
Benzo(b)fluoranteno	0,1
Benzo(k)fluoranteno	0,01
Criseno	0,001

2.3.7-Estrategias de Cuantificación de HAPs. Formas de expresión.

En 1969 la OMS (Katz, 1969) publica distintos métodos de referencia para el monitoreo de los seis principales contaminantes atmosféricos: partículas suspendidas totales (TSP), dióxido de azufre (SO₂), monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos, entre estos se encuentra el ozono (O₃), hidrocarburos no-metánicos (HC) y dióxido de nitrógeno (NO₂). Seguidamente en 1976 publica la lista de compuestos prioritarios para la salud, entre ellos los HAPs, especialmente los 16 citados anteriormente.

Para el caso de los HAPs es fundamental contar con metodologías que permitan recolectar partículas, es por ello que el análisis completo del material particulado contenido en la atmosfera es más complicado que la descripción cuantitativa de una muestra gaseosa, ya que comprende además de la colección de la muestra y su análisis químico, la clasificación por tamaños o la identificación morfológica de las partículas (Putaud et al., 2004).

El tamaño de partícula que se requiere muestrear estará definido por los requerimientos de calidad de los datos que se fijan para cumplir con los objetivos de monitoreo. En general las partículas totales en suspensión se muestrean cuando el objetivo es investigar los efectos ambientales de ciertas actividades antropogénicas, muestreos de rutina, identificación de fuentes y estimación de componentes del total de partículas relacionadas con la salud, como por ejemplo el plomo. Mientras que el muestreo fraccionado o por tamaños de partículas es más apropiado para evaluar posibles efectos sobre la salud del MP (UNE/WHO, 1994).

Entre los equipos más utilizados para el muestreo de partículas tenemos a los muestreadores de: Altos Volúmenes (HVS), Volúmenes Medios (MVS) y Bajos Volúmenes (LVS) y el Clasificador de aerosoles de intervalo amplio (WRAC). Uno de los más conocidos y ampliamente usado es el Muestreador de Alto Volumen (Viana et al., 2008), que consta básicamente de una bomba de vacío, un marco de sujeción del filtro, empaques, un adaptador del marco, un registrador de flujo y un controlador de tiempo. Todo esto se halla cubierto con una coraza de protección como se muestra en la figura 2.3.6.1. En este método de muestreo el aire es obligado a pasar por un filtro de baja resistencia (generalmente de fibra de vidrio o celulosa), con un flujo cerca de 1 m³/min. (aprox. 2 000 m³/día). La entrada al ducto y el medio de colección miden alrededor de 25 - 30 cm (Rivera, 1996).

Este tipo de condiciones de muestreos ha sido estudiado, en función de la influencia que tiene el pasaje de altos volúmenes de aire sobre las partículas retenidas en el filtro y la reactividad de los distintos HAPs (tal como se explicara en el ítem 2.3.4), para evaluar los decaimientos de las concentraciones de cada compuesto en función de sus propiedades de reparto gas-partícula y de su reactividad (Bidleman, 1988; Sanderson et al., 2005). Teniendo en cuenta los distintos antecedentes se puede proponer, en orden decreciente de reactividad, una escala de aquellos compuestos que presentan una pérdida de masa en las condiciones del muestreo (Sanderson et al., 2005)

B(a)P > Indeno > D(a,h)A ~ Cry ~ B(g,h,i)P > B(e)P ~ B(b)F > B(k) F

Por lo tanto, una buena estrategia en el diseño del muestreo del material particulado es fundamental para que las concentraciones medidas de HAPs representen con la mayor exactitud posible a los valores reales presentes en la atmósfera.

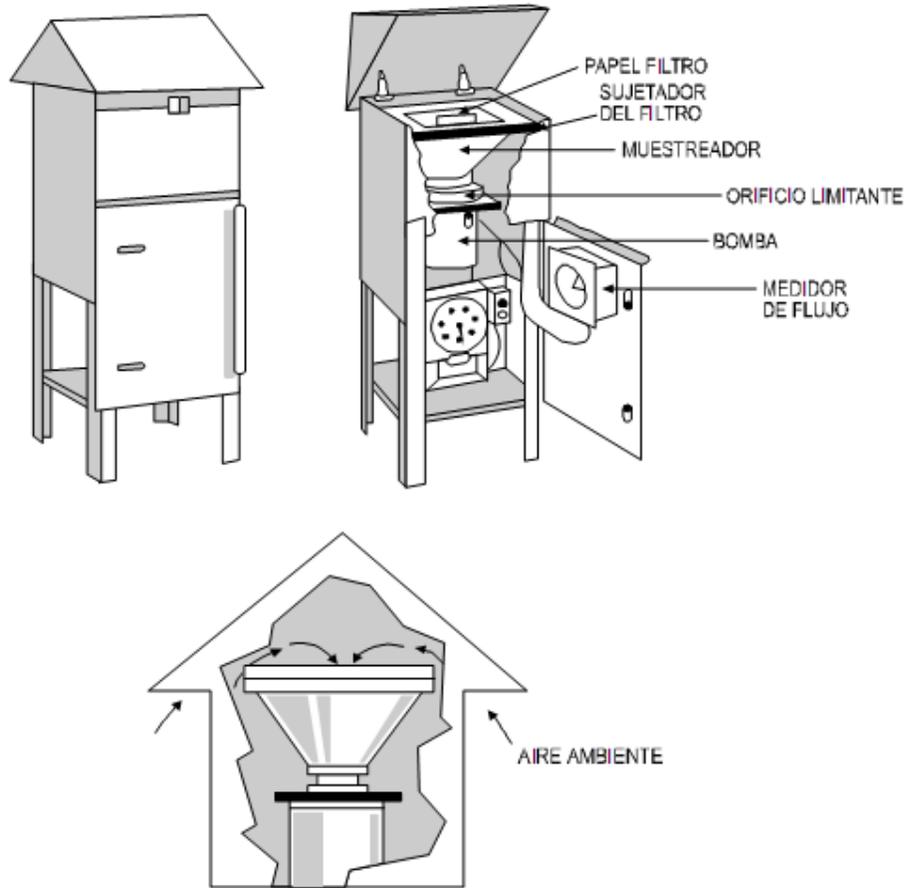


Figura 2.3.7.1: sistema de muestreo de alto volumen según Rivera (1996).

Todos los antecedentes citados en este capítulo muestran la estrecha relación que existe entre las partículas y los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, a su vez la dependencia de ambos con las actividades antrópicas, urbana e industrial y las condiciones atmosféricas en las que se movilizan. También se muestra la importancia que revisten para la salud, por los efectos biológicos asociados a las partículas y a un grupo de compuestos asociados a ellas. Resulta de especial interés, a partir de la cuantificación de HAPs sorbidos en el material particulado, poder caracterizar, en la ciudad de La Plata, las fuentes emisoras prevalentes y su relación con efectos mutagénicos e identificar patrones característicos que ayuden a discriminar entre distintos tipos de material particulado.

2.3.8-Objetivos e Hipótesis de trabajo.

Para lograr este trabajo se plantean los siguientes objetivos (que serán abordados conforme a la metodología que se detalla en la sección siguiente).

- a) Utilizar un banco de datos existente en el CIMA formado por las concentraciones de los 16 Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (HAPs) prioritarios de la EPA, asociados al Material Particulado y sus respectivas respuestas biológicas, de diferentes zonas de las ciudades de La Plata y Leipzig (Alemania), para la caracterización de posibles fuentes emisoras, la identificación de compuestos “trazadores” característicos a cada región y su relación con los efectos biológicos observados mediante la aplicación de herramientas de significancia estadística.
- b) Estudiar las dependencias del punto de ebullición, la polarizabilidad y el coeficiente de partición octanol-agua de los HAPs medidos, con descriptores moleculares, topológicos y electrónicos, y su relación con las concentraciones medidas en las partículas para cada uno de ellos.
- c) Con la información generada en a y b, elaborar un modelo que relacione las respuestas biológicas observadas con las propiedades moleculares y la concentración (tipo QSAR).

Basado en las siguientes Hipótesis:

-Las concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos en el material particulado, en suspensión en aire, de una determinada región, guardan una relación directa con las fuentes emisoras existentes y factores climáticos que rigen en la misma.

-Los efectos mutagénicos de extractos orgánicos de muestras de material particulado en suspensión en aire pueden asociarse con la presencia o ausencia de algunos compuestos en particular; esta actividad biológica puede predecirse bajo un modelo dependiente de la concentración y de las estructuras moleculares.

2.4-METODOLOGÍA

2.4.1-Características de las muestras que integran el banco de datos.

Para el presente trabajo se utiliza un banco de datos experimentales que contiene la concentración de 15, de los 16 HAPs considerados prioritarios por la EPA, detectados por fluorescencia (sin Acenaftileno, que se detecta por UV), asociados a material particulado, conjuntamente con valoraciones de respuestas biológicas realizadas sobre los extractos orgánicos de cada muestra. Estas habían sido tomadas en un sistema de aspiración de alto volumen, en cascada, siguiendo los lineamientos de la EPA y la ASTM (Método D4096, 1991). El material particulado menor o igual a 10 μm fue separado en distintos intervalos de tamaños: 10-7,2 μm (filtro 1), 7,2 – 3,0 μm (filtro 2), 3,0 - 1,5 μm (filtro 3), 1,5- 0,95 μm (filtro 4), 0,95-0,49 μm (filtro 5) y menor a 0,49 μm (filtro 6).

Lo constituyen datos del año 2000, 2001 y 2002, procedentes de campañas de muestreos en las estaciones de verano e invierno en dos ciudades: La Plata, Argentina y Leipzig, Alemania. Los sitios de muestreos, habían sido seleccionados según regiones con distinto tipo de influencia antrópica, en diferentes condiciones climáticas (Massolo, 2004, Rehwagen et al., 2005), para la ciudad de La Plata (temperaturas promedio verano/invierno de 21,9/11,6 °C):

Zona Control: ubicada aproximadamente a 8 km hacia el sudeste de la ciudad de La Plata, con bajo tránsito vehicular, calle 7 entre 656 y 657.

Zona Urbana: Sector céntrico de la ciudad de La Plata, con alto tránsito vehicular, liviano y pesado, calle 6 y 53.

Zona Industrial: zona de influencia del Polo Petroquímico, aproximadamente a 1000 metros de las principales fuentes emisoras.

y para la ciudad de Leipzig (temperaturas promedio verano/invierno de 16,5/0,9 °C) :

Zona Control: ubicada aproximadamente a 15 km hacia el noreste del casco urbano de la ciudad de Leipzig.

Zona Urbana: Sector céntrico de la ciudad de Leipzig, con alto tránsito vehicular y combustión doméstica.

Los datos han sido organizados por tamaño de partículas, estaciones del año, ciudades de origen y sitios de muestreo en cada una de ellas (Figura 2.3.6.1), las mediciones ambientales realizadas es este monitoreo fueron oportunamente publicadas en distintas revistas científicas por parte de los investigadores del grupo de trabajo (Mueller et al., 2001; Massolo et al., 2002).

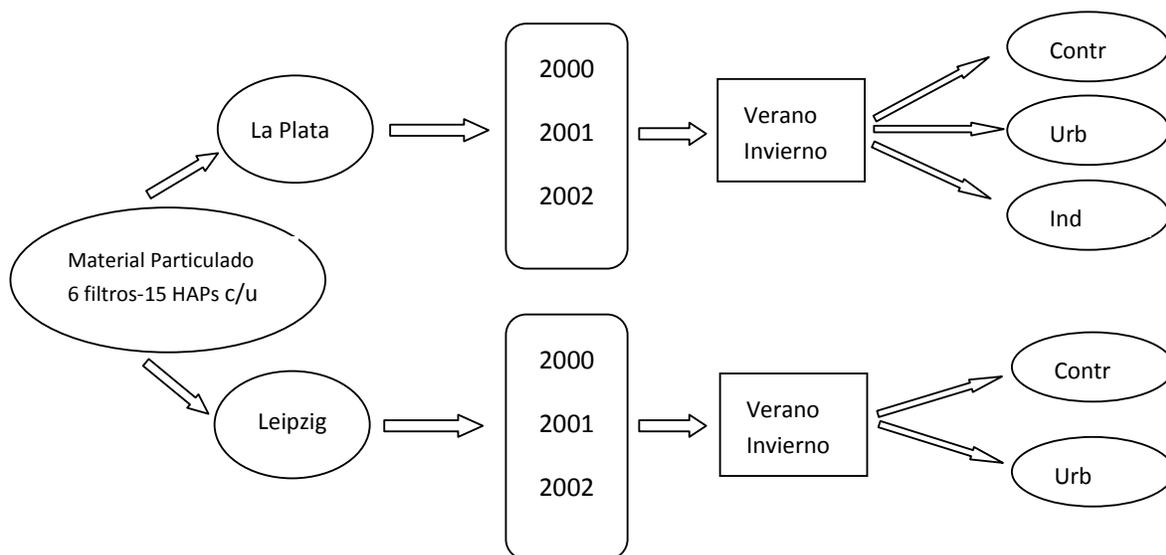


Figura 2.4.1.1: Diagrama de procedencia de datos que integran el conjunto de concentraciones de los 15 HAPs cuantificados, para cada una de las fracciones de material particulado, en las regiones muestreadas. Contr=sitio Control, Urb=sitio Urbano, Ind=sitio Industrial.

Oportunamente, se habían realizado ensayos de mutagenicidad por medio de Test de Ames (Ames et al., 1985) sobre los extractos de los distintos filtros agrupados según:

-fracción gruesa: partículas de $10-3 \mu\text{m}$ (filtro 1+filtro 2)

-fracción media: partículas de $3-0,49 \mu\text{m}$ (filtro 3+filtro 4+ filtro 5)

-fracción fina: partículas menores a $0,49 \mu\text{m}$ (filtro 6)

En resumen, el conjunto de datos está conformado por 114 distribuciones de concentraciones de HAPs (1710 valores individuales), referidas a volumen de aire y masa de partículas, para la ciudad de La Plata y 78 distribuciones para la ciudad de Leipzig (1170 valores individuales). Para el caso de los ensayos de mutagenicidad, donde se agruparon por fracciones de MP, se tienen 36 datos provenientes de respuestas biológicas, para la ciudad de La Plata con 540 concentraciones de HAPs individuales.

2.4.2-Reglas metodológicas.

Se presentan a continuación una serie de consideraciones sobre las cuales se han basado las distintas pautas metodológicas para el desarrollo del trabajo, a saber:

- ✓ Toda vez que se haga referencia al tamaño de las partículas éste estará relacionado con el diámetro aerodinámico equivalente Da , tal como se definiera en la introducción.

- ✓ Cuando se cite al PM10, masa y concentración de HAP asociado, los valores utilizados corresponden a la suma de las mediciones experimentales desde el filtro uno al seis y no a un valor medido en forma independiente de la cascada de filtros.
- ✓ Las concentraciones “en detalle” corresponden a las asociadas a cada uno de los filtros del 1 al 6.
- ✓ Las distintas “fracciones” del material particulado utilizadas en el banco de datos corresponden a las descritas en el ítem anterior como: *gruesa*, *media* y *fin*, surgidas de la unificación de grupos de extractos para los análisis de interés biológico.
- ✓ Las concentraciones de los distintos compuestos individuales han sido referidas a aire, y las unidades que se corresponden son pg/m^3 ; y a partículas, expresándose como $\mu\text{g}/\text{g}$.
- ✓ El número de datos en cada caso viene dado por el número de fracciones, de dos muestras de verano/invierno, por los tres años, por los tres sitios, en la Plata y por los dos sitios en Leipzig.

2.4.3-Estudio de las distribuciones de concentraciones.

Los dos conjuntos numéricos constituidos por las concentraciones de los HAPs y las características descriptivas de cada una de ellas, son cargados en planillas de Excel para ser explorados bajo distintos comandos del programa *XLStat-Pro* (Version 7.5, Addinsoft Inc., Brooklyn, United States, Dr. Thierry Fahmy, 2005), que permite realizar análisis de componentes principales (Principal Components Analysis, PCA), análisis factorial (Factorial Analysis, FA), matrices de correlación (Correlation Matrix, CM) y análisis de discriminantes descriptivos (Descriptive Discriminants Analysis, DDA) y cuantitativos (Quantitative Discriminants Analysis, CDA), regresiones lineales, etc.

Se tomó como **variable métrica independiente** (C_i) a las concentraciones de los HAPs y como variable **no métrica dependiente** a las distintas características asociadas a cada muestra (F_j): región, año, estación, sitio. Los análisis se hicieron agrupando los datos según los distintos tamaños de partículas: PM10 (P), Gruesa (X), media (Y), fina (Z) y un quinto grupo constituido por las distintas granulometrías en detalle (W).

2.4.3.1-Análisis de Componentes Principales.

Las técnicas de PCA fueron aplicadas sobre cada subgrupo de valores, sin tener en cuenta los distintos años y estaciones, con el fin de obtener resultados representativos de todo el período de estudio, por ejemplo un subconjunto fue la “fracción fina del sitio industria de la ciudad de La Plata”. Formalmente esta estructura de datos puede representarse por la ecuación 2.4.3.1.1 2.4.3.1.2)

$$F_j = f(C_i)$$

Ecuación 2.4.3.1.1

j : región, sitio; i : concentraciones de los 15 HAPs.

A su vez las distintas concentraciones están relacionadas con el tamaño de las partículas por lo que puede plantearse la ecuación 2.4.3.1.2

$$C_i = f(X, Y, Z) \quad \text{Ecuación 2.4.3.1.2}$$

Ya que tanto P como W se consideran variables dependientes de X, Y y Z.

Este multiespacio, es analizado por PCA, con matriz de correlación tipo Pearson, con igual peso de variables y con rotación de ejes tipo *Varimax* (Kaiser, 1958; Roscoe et al., 1982; Fang et al., 2006; Yang et al., 2007). Para cada j -ésimo atributo, prefijado como condición de contorno, se extraen las coordenadas de los i -ésimos elementos con valores absolutos superiores a 0,8, según se discute en el ítem de resultados y discusión, el origen de dicho valor numérico (Dallarosa et al., 2006), que forman parte de las nuevas variables factoriales.

A partir de esta secuencia en el organizado y análisis de datos, se obtienen aquellos compuestos que tienen mayor relevancia en las distribuciones de concentraciones y estos HAPs se identifican y comparan con distribuciones características de distintas combustiones y tipos de combustibles publicados (Rogge et al., 1993, Khalili, 1995; Yang et al., 1998; Li et al., 1999; Marr et al., 1999; Chiang et al., 2007). En esta comparación se pueden identificar, en cada subgrupo de trabajo, la prevalencia de distintas fuentes emisoras de HAPs y los trazadores de cada uno de los sitios muestreados según el criterio expuesto en el ítem 2.3.3.

2.4.3.2-Análisis de Discriminantes Descriptivo.

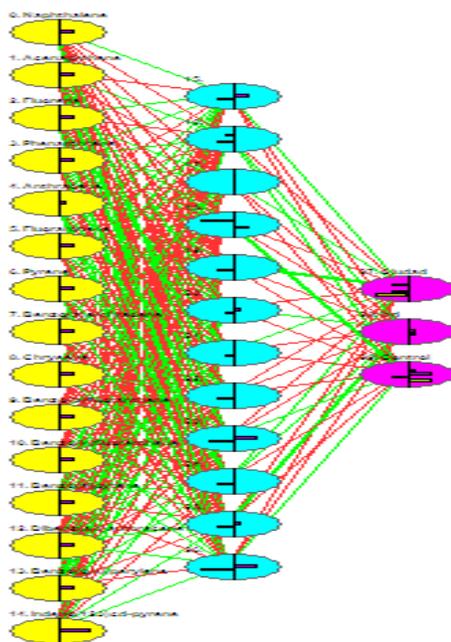
En los mismos grupos de datos se analiza la capacidad de discriminar/predecir la pertenencia, entre distintos conjuntos de atributos F_j *a priori* y *a posteriori*, que tienen como variable explicativa la concentración de los HAPs en cada una de las fracciones (Huberty, 1994; Huberty y Olejnik, 2006), tal como lo indican las ecuaciones (2.4.3.1.1) y (2.4.3.1.2). Esta secuencia de trabajo permitió establecer, con una significancia estadística del 95%, si las muestras de la región de La Plata son iguales, similares o distintas a las de Leipzig y posteriormente extender la predicción a los sitios intra-regionales, si existe uniformidad entre los años de muestreo y si las muestras de verano e invierno presentan distribuciones propias de cada estación. Los resultados de este tratamiento de datos se expresan como porcentaje de atributos correctamente asignados *a posteriori* tanto en las concentraciones volumétricas como máscas.

2.4.3.4-Análisis por Redes Neuronales Artificiales (RNA).

Se utiliza el mismo conjunto de datos que en las aplicaciones de análisis multivariado. Estos conjuntos de valores son cargados en el programa *EasyNN-Plus* (Versión 6.0, Neural Planner Software, 2005), y los atributos F_j de las muestras son asignados en una tabla de verdadero-falso, en código binario 1-0. Seguidamente, el 30% del total de datos es seleccionado como subconjunto de validación de la red y el 70% restante se destina al aprendizaje de la red.

Los parámetros que se toman como criterio de convergencia/final de la RNA son el porcentaje de las muestras validadas y un error normalizado promedio de $<0,05$ para todas las variables métricas involucradas, con los parámetros de las redes optimizados por el mismo programa.

Luego de la ejecución y convergencia de las redes, la información que se extrae de la misma esta relacionada con los HAPs que tienen mayor peso en el aprendizaje y toma de decisiones por parte de la red para la clasificación de los atributos no métricos, en función de las concentraciones de los distintos compuestos aromáticos cargados, según muestra la Figura 2.4.3.4.1



Capa de INGRESO:
concentración 15 HAPs

Capa de entrenamiento

Capa de SALIDA:
Atributos NO métricos

Figura: 2.4.3.4.1: esquema de las redes neuronales empleadas para la predicción de variables no métricas del banco de datos.

Los resultados de la RNA son comparados con los obtenidos por métodos de análisis multivariados, sobre los mismos subconjuntos muestrales y con las interpretaciones ambientales derivadas en cada caso.

2.4.4-Estudio de las respuestas biológicas.

Independientemente de los valores métricos (revertantes por placa o m^3) derivados de los ensayos toxicológicos, se utilizan las clasificaciones de las muestras en mutagénicas (M), no mutagénicas (NM) y no determinada (ND), según sus comportamientos al Test de Ames como variable *No métrica* y las concentraciones de los 15 HAPs como variables métricas. El análisis sólo se aplica sobre las muestras de la ciudad de La Plata (figura 2.4.4.1), ya que los resultados experimentales de Leipzig, en su gran mayoría, no mostraron variaciones significativas en sus respuestas biológicas (Mueller et al., 2002; Massolo, 2004)

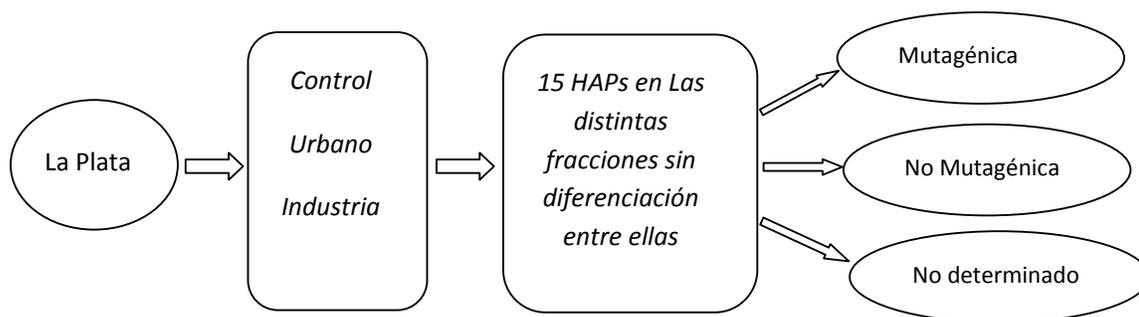


Figura 2.4.4.1: estructura de los datos relacionados con las respuestas biológicas del Test de Ames.

La exploración del banco de datos se realiza por PCA, sobre cada sub-bloque de datos (M, NM), para identificar los compuestos de mayor peso en el espacio vectorial de cada grupo. El ADD se aplica a todo el conjunto de datos de la región de La Plata y sobre cada sitio en particular, para evaluar la capacidad de discriminar entre distintas respuestas biológicas por parte de los compuestos involucrados en este cálculo.

Además del análisis multivariado se utilizarán las RNA, con la misma estructura organizativa, que la aplicada al estudio de las distribuciones de concentraciones, para detectar cuales son las variables métricas (Compuestos) más relevantes en el aprendizaje de la red para la identificación de muestras con distintas respuestas biológicas.

2.4.5-*Caracterización topológica y molecular de los HAPs estudiados. Relaciones con sus propiedades fisicoquímicas.*

Los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos de la EPA son modelados con el programa ACD Labs (Versión 4.55 de Advanced Chemistry Development Inc., Toronto, Canada, 2000) y luego exportados al programa DRAGON (Versión 3.0 de Talete srl, Milano Chemometrics, Italia, 2003) para el cálculo de los descriptores moleculares, topológicos y electrónicos de amplia divulgación: el índice de Wiener, Wiener 3D; Randic (χ_1) y Hosoya (H). El índice Electrotopológico es calculado por el programa E-calc (Versión 1.1, Kier y Hall, 1999)

El mismo conjunto de moléculas es cargado en el programa ACD/chemstech para estimar propiedades fisicoquímicas generales que vinculen a las estructuras químicas con expresiones biológicas (Corwin y Leo, 1995). Se calculan entonces la hidrofobicidad, valorada por intermedio del LogP y la polarizabilidad, cuantificada con el parámetro α (cm³).

Es de especial interés para este trabajo las relaciones estructurales y electrónicas con los valores del punto de ebullición (P_{eb}) de los HAPs, por la estrecha vinculación entre esta propiedad macroscópica y la capacidad de reparto de estos compuestos entre la fase particulada y la gaseosa, aportada por la atmósfera, tal como se citara en la introducción de este capítulo (Lide, 2000)., estos valores son extraídos de la literatura para los 16 compuestos de la EPA, aunque solo se utilicen 15 de ellos en los ítems precedentes

Tomando como referencia los principios de la teoría QSAR/ASPR, el LogP, la Polarizabilidad y el P_{eb} , son correlacionados con los descriptores usando potencias de distinto orden y potencias de orden uno con todos los descriptores en forma multilineal, utilizando el programa Sigma Plot (Versión 4.01, San José, California, USA, Systat Software Inc., 1997). Los valores de los coeficientes de regresión r se toman como parámetros de decisión en la dependencia de las propiedades con distintos caracteres puramente electrónicos, estructurales o mixtos.

2.4.5.1-*Elaboración de modelos predictivos.*

En función de los resultados obtenidos, aplicando las metodologías detalladas en los párrafos anteriores, donde

- se obtienen los compuestos de mayor peso en la distribución de concentraciones de HAPs
- se caracterizan las fuentes emisoras prevalentes en cada región
- se valora el grado de identidad/similitud entre las distintas muestras
- se establecen las relaciones entre las respuestas biológicas y los HAPs que tienen mayor relevancia para la discriminación de dicha actividad

- se modelan las relaciones entre diversas propiedades fisicoquímicas y parámetros electrónico-estructurales;

se elaboran modelos tipo QSAR, por exploración y optimización de ecuaciones matemáticas que incluyan como variable descriptiva a los HAPs de mayor peso estadístico, con su respectiva información electrónico-estructural y su concentración; y como variable dependiente a la actividad biológica observada, para la predicción de mutagenicidad de futuras muestras ambientales con la sola medida de la concentración de algún/os compuestos en particular.

Las respuestas biológicas mutagénicas (M) y no mutagénicas (NM) son codificadas como 1 y 0 respectivamente, ya que esta metodología de parametrización numérica ya ha sido utilizada por Marino et al. (2002), para modelar la actividad carcinogénica de HAPs metilados, con buenos resultados. Del conjunto de datos originales de 36 resultados mutagénicos, cinco de ellos se reportan como ND (no determinado en las condiciones de análisis), tales valores son excluidos del conjunto de datos a modelar. Las variables métricas se utilizan bajo la forma logarítmica, siguiendo los lineamientos de Corwin y Leo (1995), donde evalúan diversas actividades biológicas bajo el parámetro $\log(1/C)$, donde C es la concentración (toxicidad no específica). Estas variables son optimizadas por el descriptor de mayor correlación con las propiedades fisicoquímicas estudiadas según $X = \log(\text{desript}/C)$. Los sitios de muestreo son ponderados en función de la carga total de HAPs.

2.5-RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

2.5.1-Análisis de discriminantes descriptivos.

Los análisis de discriminantes descriptivos (ADD), se realizan sobre los valores de concentraciones de HAPs referidos tanto a partículas como a volumen de aire. En las evaluaciones realizadas sobre las concentraciones volumétricas, indirectamente se incluye como variable métrica a la concentración de partículas, ya que a partir de los datos referidos a la masa de las mismas (masa de HAP/masa de partículas), se llega a la relación volumétrica según Ecuación 2.5.1.1

$$\frac{\text{Masa de HAP}}{\text{Volumen de Aire}} = \frac{\text{Masa de HAP}}{\text{Masa de partic}} \times \frac{\text{Masa de partic}}{\text{Volumen de Aire}}$$

$$\frac{\text{Masa de HAP}}{\text{Volumen de Aire}} = \frac{\text{Masa de HAP}}{\text{Masa de partic}} \times [\text{partículas}] \quad \text{Ecuación 2.5.1.1}$$

Los resultados obtenidos, en porcentaje de discriminación, entre las ciudades de la Plata y de Leipzig, muestran su mayor poder discriminante para las fracciones fina y el PM10 (Tablas 2.5.1.1 y 2.5.1.2). Probablemente, el comportamiento del PM10 está principalmente determinado por el material fino que contiene. Distintas publicaciones muestran que las partículas con un diámetro <2,5 micras son las más abundantes de la fracción PM10, contribuyendo con más del 60% de la masa total (Pistikopoulos et al., 1990; Massolo et al., 2002; Lu et al., 2008) y a su vez, tanto Friendlander y Venkataraman (2000) como Massolo et al. (2002) en sus trabajos publican que entre el 60-75% del PM 2,5 se compone de partículas de tamaño <0,49 micras, que se corresponden con la fracción fina investigada en este ADD. Por otra parte, los procesos mecánicos-erosivos que generan las partículas primarias no pueden producir partículas de diámetro <1 µm debido a limitaciones energéticas. Consecuentemente, la transferencia de partículas entre diferentes modas se encuentra con un límite en torno a 1 µm., según lo describe la USEPA (2004). Mas adelante se evaluará la influencia del tamaño <0,49 en la capacidad discriminadora del PM10.

A primera aproximación puede decirse que las muestras, de la ciudad de La Plata y de Leipzig son distintas, que las distribuciones de los 15 HAPs contenido en las partículas más pequeñas o en el PM10 son características de cada región, mientras que las fracciones intermedias devuelven la mayor confusión entre las muestras *a priori* y *a posteriori*.

2.5.1.1-Ciudad de La Plata.

Al analizar los resultados del ADD de la ciudad de La Plata, para evaluar las similitudes entre los distintos atributos de los datos intra-regionales (Tabla 2.5.1.1), se puede observar que el mejor porcentaje de discriminación entre los sitios también está dada por los

HAPs asociados al PM10 y fracción fina. El valor más bajo de clasificación se observó para el sitio urbano, y dichas muestras fueron clasificadas *a posteriori* como control (Figura 2.5.1.1). La clasificación mejora si se toman como variables la concentración volumétrica de HAPs en el PM10, lo que podría mostrar la importancia de la carga másica en cada sitio que, según las evaluaciones de Massollo (2004), sobre los niveles de material particulado de la región de La Plata, existen diferencias significativas entre las emisiones particuladas de los sitios control, urbano e industria.

Los conjuntos muestrales interanuales son distintos, ya que todas las discriminaciones realizadas sobre ellos producen una clasificación superior al 90% para la mayoría de las fracciones (Tabla 2.5.1.1). El año 2001 es el que presenta la mayor identidad al diferenciarse, en todas sus fracciones de los demás años, sin una asociación directa de causa-efecto y el PM10 es la variable que produce la mejor discriminación interanual, ya que permite la diferenciación de la totalidad de los datos analizados tanto en las concentraciones referidas a masa como a partículas.

Las muestras de la estación fría y caliente son discriminadas, totalmente, en la fracción fina, esto probablemente se deba a la mayor superficie expuesta de las partículas de este rango de tamaños (Figura 2.1.3.1) conjuntamente con las propiedades fisicoquímicas de sorción-desorción de los HAPs en función de la temperatura (Tabla 2.2.1), ya que estos equilibrios serán fuertemente influenciados, sobre todo para los miembros más livianos de la familia, por las temperaturas promedio de cada estación (Baek et al., 1991). También entre el verano y el invierno hay factores climáticos que influyen directamente sobre la reactividad de los HAPs, principalmente la radiación solar y los gases oxidantes presentes en la atmósfera como son el O₃ y los NO_x (Chen et al., 2001; Dimshki et al., 2001; Matsuzawa et al., 2001; Niu et al., 2004; Reisen y Arey, 2005)

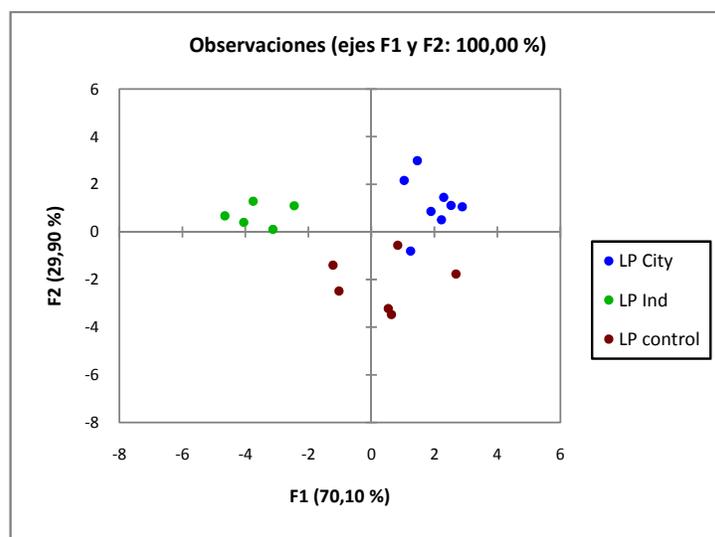


Figura 2.5.1.1: Gráfica del análisis de discriminantes de las ciudades de La Plata inter-sitios. Usando el PM10 (concentración másica). Una muestra ciudad es clasificada como control

2.5.1.2-Ciudad de Leipzig.

Para la ciudad de Leipzig, se puede observar que los más altos valores de clasificación *a posteriori*, vienen reflejados por el PM10 (Tabla 2.5.1.2), a diferencia de lo que ocurría para la ciudad de La Plata donde la identidad de los datos se correspondía en un 100% para la fracción mas fina (Tabla 2.5.1.2). En la discriminación de ambas ciudades, por parte de las fracciones intermedias, alrededor de un 20% de las muestras son confundidas en la expresión másica. Dichos valores descienden, en promedio al 10%, para las concentraciones volumétricas, por lo que las cargas másicas de ambas regiones tienen influencia en la identidad de las mismas.

Los análisis interanuales son homogéneos, es decir que no es posible hacer una discriminación, con valores absolutos superiores al 90%, para los tres años (Tabla 2.5.1.2), lo que muestra una baja variabilidad en las distribuciones de concentración entre los distintos años. No se mantiene esta tendencia en las muestras verano/invierno, donde la distribución de concentración másica discrimina, con mayor porcentaje, entre estaciones climáticas (Tabla 2.5.1.2). La inclusión indirecta de la carga másica no mejora este procedimiento, lo que hace inferir que es más relevante para la discriminación, las características fisicoquímicas de los distintos HAPs, que las posibles variaciones de masa interestacionales. Si se comparan los % de clasificación estival/invernal, devueltos por el ADD para los datos intra-La plata e intra-Leipzig, éstos son mayores para Leipzig, que tiene una amplitud térmica entre estaciones de 5,2 °C mayor que La Plata, esto esta de acuerdo con que las presiones de vapor cambian alrededor de un orden de magnitud cada, aproximadamente, 15°C de variación en la temperatura ambiente según lo propuesto por Venkataraman et al. (1999), influyendo en el reparto gas/partícula de los HAPs (Odabaşı, 1998, Kaupp y MacLachlan, 1999; Vouitsis et al., 2008).

Tabla 2.5.1.1: Análisis de Discriminantes aplicado a las distribuciones de concentración de HAPs tanto referida a masa de partículas como a concentraciones volumétricas (valores entre paréntesis), correspondiente a la ciudad de La Plata. Clasificación en función del tamaño de partículas sobre datos estacionales, interanuales e intra-sitios.

LA PLATA

FRACCION	LaPlata/Leipzig	Comparaciones entre estaciones			Comparaciones entre años.			Comparaciones entre sitios		
	Datos de La Plata	Datos de Invierno	Datos de Verano	Año 2000	Año 2001	Año 2002	Datos Sitio Control	Datos Sitio Ciudad	Datos Sitio Industria	
PM10	(86,4) 86,4	(92,3) 92,3	(100) 100	(100) 100	(100) 100	(100) 100	(100) 88,8	(100) 88,9	(100) 100	
PM grueso	(75,6) 81,1	(77,3) 86,4	(73,3) 80,0	(91,0) 91,0	(100) 100	(90,0) 100	(66,7) 100	(73,3) 80,0	(50,0) 60,0	
PM medio	(83,0) 76,2	(91,5) 85,7	(67,0) 67,0	(90,0) 95,0	(100) 100	(93,3) 93,3	(73,7) 78,9	(80,0) 80,0	(53,0) 66,7	
PM fino	(88,9) 100	(100) 100	(92,0) 86,0	(100) 80,0	(100) 100	(100) 100	(100) 100	(85,0) 85,0	(100) 100	
PM total detalles	(97,8) 94,1	(53,3) 88,3	(83,3) 70,9	(69,4) 69,4	(100) 100	(93,3) 96,7	(53,3) 85,7	(80,9) 89,4	(43,3) 50,0	

Tabla 2.5.1.2: Análisis de Discriminantes aplicado a las distribuciones de concentración de HAPs tanto referida a masa de partículas como a concentraciones volumétricas (valores entre paréntesis), correspondiente a la ciudad de Leipzig. Clasificación en función del tamaño de partículas sobre datos estacionales, interanuales e intra-sitios

LEIPZIG

FRACCION	LaPlata/Leipzig	Comparaciones entre estaciones			Comparaciones entre años			Comparaciones entre sitios	
	Datos de Leipzig	Datos de Invierno	Datos de Verano	Año 2000	Año 2001	Año 2002	Datos Sitio Control	Datos Sitio Ciudad	
PM10	(92,3) 100	(100) 100	(100) 100	(67,0) 67,0	(100) 100	(50,0) 50	(100) 100	(100) 100	
PM grueso	(100) 84,5	(46,0) 100	(100) 100	(57,2) 100	(100) 87,5	(50,0) 100	(91,5) 91,7	(61,5) 100	
PM medio	(94,9) 87,2	(71,0) 88,2	(100) 100	(72,3) 90,1	(66,7) 100	(33,3) 50,0	(66,7) 77,8	(85,0) 100	
PM fino	(92,3) 92,3	(100) 100	(100) 100	(67,0) 67,0	(80,0) 80,0	(50,0) 50,0	(83,3) 83,3	(100) 100	
PM total detalle	(30,0) 69,3	(36,1) 63,9	(95,2) 97,6	(78,3) 95,8	(95,8) 100	(83,3) 33,3	(66,7) 58,3	(86,3) 87,8	

2.5.1.3-Importancia de las distintas fracciones de tamaño de partículas sobre el PM10.

Al momento de evaluar los datos es importante aceptar o rechazar la hipótesis: **las fracciones son distintas**. De ser así a la hora de realizar un ADD debería poder diferenciarse entre ellas con un alto porcentaje *a priori- a posteriori*. Un resultado de ADD sobre todas las fracciones de la ciudad de La Plata se muestra en la Tabla 2.5.1.3.1.

Tabla 2.5.1.3.1: salidas del ADD aplicado a las fracciones de material particulado de la ciudad de La Plata, en función de las distribuciones de HAPs asociados a cada una de ellas.

	a Fracción gruesa	a Fracción media	a Fracción fina	Suma	% Correcto
de Fracción gruesa	18	0	0	18	100
de Fracción media	1	16	1	18	88,8
de Fracción fina	3	0	15	18	83,3

Los resultados muestran que todos los datos de la Fracción gruesa son diferenciados en su totalidad respecto a las demás tamaños, esto puede deberse a que en las mismas se encuentra un mayor aporte inorgánico (derivado de los procesos eólico-erosivos), respecto a las fracciones finas (Baeck, 1991a; John, 1993). Los valores confusos, para las fracciones media y fina, se dan para los datos del sitio control, mientras que para las muestras ciudad e industria, las fracciones son discriminadas en su totalidad. Se deriva de estos resultados la primera hipótesis aceptada por lo tanto **las fracciones son distintas**. En los párrafos siguientes se realizan distintos tipos de aproximaciones metodológicas para poder decidir cuál de todas estas fracciones es más importante a la hora de discriminar atributos entre las muestras, además de las posibles razones por las que las fracciones media y fina de los sitios con mayor actividad antrópica, son significativamente diferentes.

Se aplica la técnica de ADD sobre conjuntos de datos construidos por exclusión selectiva de distintas fracciones de tamaños de partículas del PM10 (ecuaciones 2.5.3.1 a 2.5.3.3), y la comparación entre ellos y los obtenidos sobre las fracciones en particular (Tabla 2.5.1.1) (Figuras 2.5.1.2.1 a 2.5.1.2.5). Los ADD son basados en ambas distribuciones de concentración, másica y volumétrica, interpretando los resultados referidos a aire según las consideraciones del ítem 2.5.1.1. La discriminación por exclusión de fracciones no se aplica a la ciudad de Leipzig porque la discriminación es realizada entre dos atributos, en cambio para la ciudad de La Plata la misma es realizada entre tres lo cual es mas significativo desde el punto de vista de probabilidades.

$$PM10 = (filt. 1 + filt. 2) + (filt. 3 + filt. 4 + filt. 5) + (filt. 6) \quad \text{Ecuación 2.5.3.1}$$

$$PM10 = (fracción gruesa) + (fracción media) + (fracción fina) \quad \text{Ecuación 2.5.3.2}$$

$$conjunto de trabajo = PM10 - fracción_{g,m,f} \quad \text{Ecuación 2.5.3.3}$$

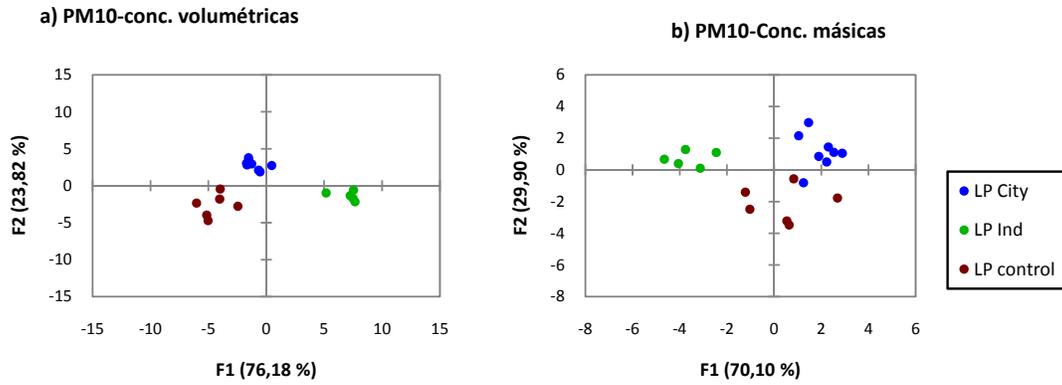


Figura 2.5.1.2.1: ADD realizado sobre el PM10 de la ciudad de La Plata para la discriminación de sitio.

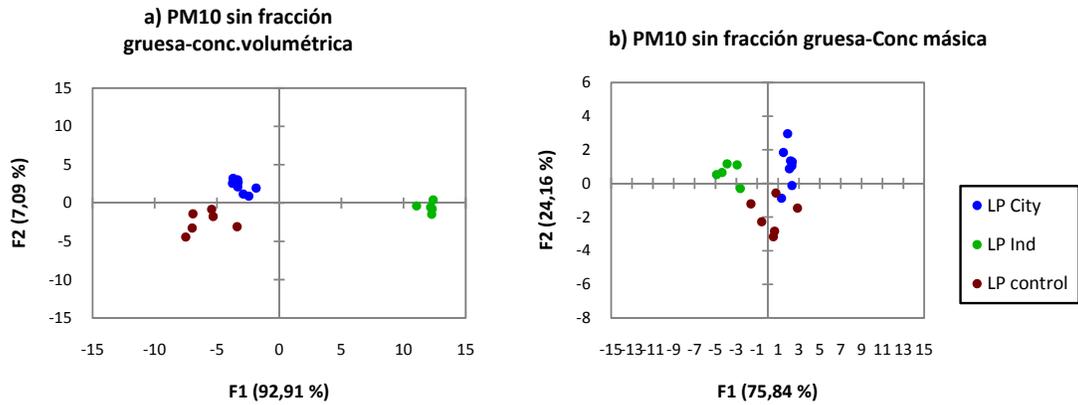


Figura 2.5.1.2.2: ADD realizado sobre el PM10 de la ciudad de La Plata para la discriminación de sitio, excluyendo la fracción gruesa.

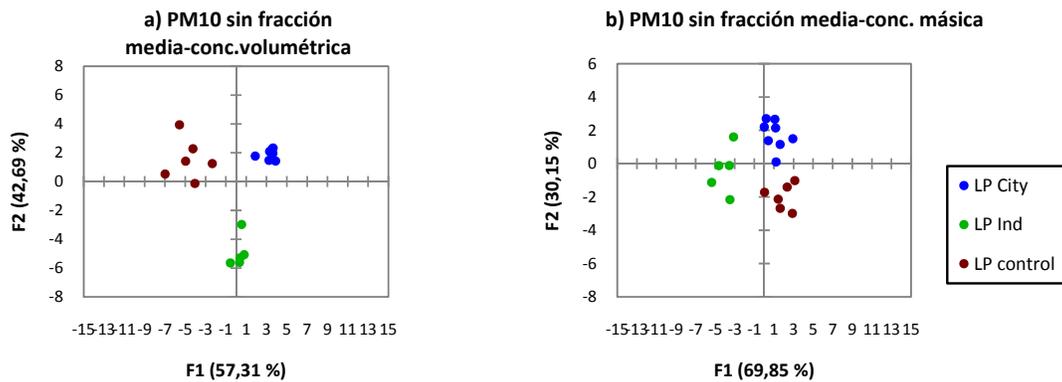


Figura 2.5.1.2.3: ADD realizado sobre el PM10 de la ciudad de La Plata para la discriminación de sitio, excluyendo la fracción media.

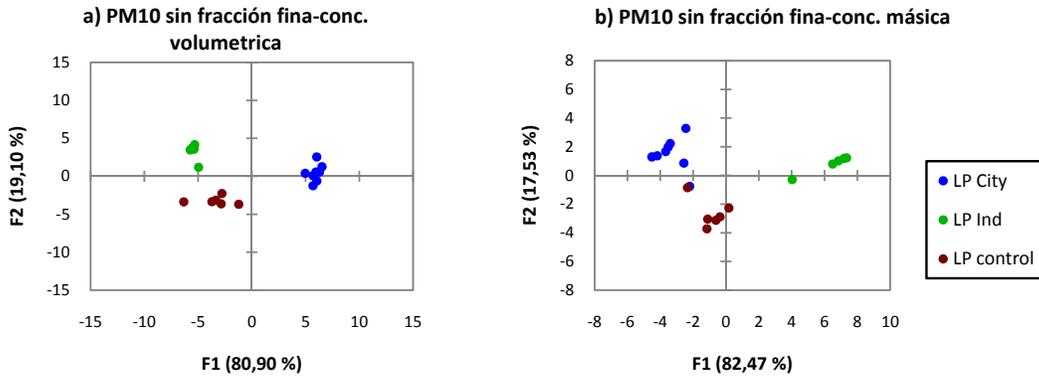


Figura 2.5.1.2.4: ADD realizado sobre el PM10 de la ciudad de La Plata para la discriminación de sitio, excluyendo la fracción fina

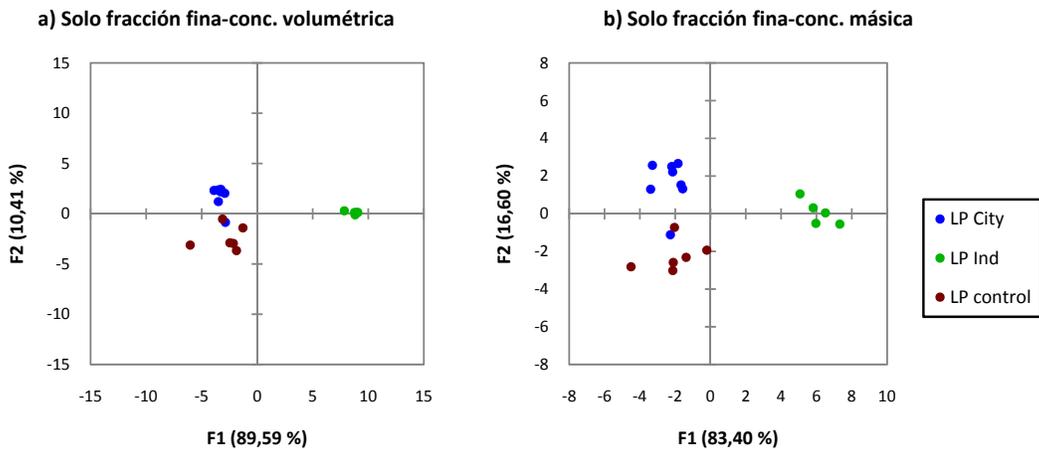


Figura 2.5.1.2.5: ADD realizado sobre el PM10 de la ciudad de La Plata para la discriminación de sitios, solo con fracción fina.

Al excluir la fracción gruesa del PM10, según muestran las figuras 2.5.1.2.1 y 2.5.1.2.2, la discriminación y consecuentemente la ubicación de los distintos sitios, respecto a las componentes F1 y F2 que forman el cuadrante, no se ven afectadas por la acción de suprimir, del conjunto de datos, el aporte de la fracción gruesa, esto esta en acuerdo a los distintos mecanismos de formación, donde el rango de tamaños 3-10 μm (*moda gruesa*), mayormente se relacionan con procesos mecánico-erosivos y solo producen un soporte sorbente de los compuestos presentes en la fase vapor, mientras que los tamaños inferiores a 3 μm (*modas Aitken y acumulación*) están mayormente formados por mecanismos propios y característicos de la combustión, que incluyen la condensación de los gases formados, los crecimientos de partículas y los equilibrios de sorción/desorción gas-partícula tal como se presentara en los ítems 2.1.2 y 2.3.1 (Introducción del Capítulo II)

La exclusión de las fracciones media y fina, mantienen a las muestras del sitio control de un mismo lado del primer factor discriminante, la eliminación de cualquiera de ellas no cambia la ubicación relativa de los sitios control-ciudad, mientras que industria modifica su posición en respecto a los dos ejes discriminantes. Esto puede deberse al tipo de fuentes emisoras presentes en cada lugar, las industrias en la región son diversas: del tipo petroquímicas, en todos sus procesos, las chimeneas de las calderas de todas ellas, usos de distintos combustibles para la generación de calor, industrias siderúrgicas y hornos de coquización. Esta variedad de fuentes estacionarias realizan emisiones de distintas modas características de tamaños de partículas, en función de las temperaturas de funcionamiento y del tipo de combustible utilizado (Yang et al, 1998; Baek et al., 1991a; Sharma et al, 2007; Ravindra et al, 2008), esto lleva a la coexistencia de distintas distribuciones de concentraciones de HAPs y depende de que tamaño de partículas se considere serán los compuestos que tengan mayor peso en la discriminación e indirectamente, tal como lo propone Vergaz (2001), qué industria tiene mayor emisión en ese rango de tamaño y su consiguiente posicionamiento respecto a los ejes cartesianos del ADD.

Los mejores discriminadores de atributos, según los resultados del ADD, resultan ser la *fracción fina* y el PM10, en todos los casos. Esta capacidad del PM10 puede relacionarse con la composición del mismo, ya que los HAPs contenidos en él provienen de las fracciones más finas que lo integran, tal como se describiera anteriormente. En los ítems siguientes se caracterizan, sobre estas fracciones de material particulado, las posibles fuentes asociadas por análisis de Componentes Principales.

2.5.1.4- Aplicación de redes neuronales a la discriminación de sitios.

Sobre los mismos conjuntos clasificadores, utilizados en el ítem 2.5.1, se aplican redes neuronales, para que a partir de su entrenamiento y validación (30% de los datos), permitan identificar los cuatro HAPs de mayor peso en el aprendizaje de las mismas. Las redes validaron un 100% de las muestras del conjunto de validación, luego del aprendizaje para todos los datos.

Las redes más simples, de una sola capa oculta, pudieron aprender a diferenciar muestras de La Plata y Leipzig, tanto en el PM10 como en la fracción fina (PM fino), en sus dos modos de concentración (máscico y volumétrico). Para los sitios de muestreo de la ciudad de La Plata, al igual que en el caso del ADD, éste aprendizaje se logró solo para las concentraciones volumétricas, si bien las validaciones fueron satisfactorias para las distribuciones referidas a partículas, las redes usaron mas de una capa oculta para lograrlo. Esta “simplicidad” de monocapa, en las redes, estaría relacionada con la estructura del banco de datos, que viene representado por vectores de concentración que describen una misma variable dependiente (Gardner y Dorling, 1998) y que al haberse podido trabajar satisfactoriamente por sistemas estadísticos derivados del álgebra lineal, los datos deberían poder modelarse con RNA en forma simple tal como lo sugieren Maier y Dandy (2000).

La comparación entre los resultados obtenidos por ADD (Figuras 2.5.1.2.1 a 2.5.1.2.5) y los devueltos por las redes (Tabla 2.5.1.4.1), en la discriminación de sitios de muestreo para la ciudad de La Plata, por parte de las distribuciones de concentración de HAPs referidas a aire, se observa un mismo comportamiento en lo que refiere a la clasificación de los atributos por eliminación selectiva de fracciones. Las redes ofrecen una posible explicación respecto al peso de distintos compuestos que fijan las ubicaciones relativas de los grupos de datos de los distintos sitios: control, ciudad e industria. Si se utilizan como indicadores los cuatro compuestos de mayor peso en las redes para el aprendizaje, el conjunto de datos construido a partir del PM10 sin la fracción gruesa (DahA, Ant, Flu y BghiP, en orden decreciente) y el PM10 completo (DahA, Ant, BghiP y BbF, en orden decreciente), coinciden en 3 de los HAPs y más aún en el orden de los dos más importantes, por lo tanto las partículas mayores a $3\mu\text{m}$ no aportan información respecto al contenido de los HAPs característicos de un sitio, en coincidencia a lo obtenido por ADD. El ADD mostró la influencia del tamaño y las distribuciones y las RNA han mostrado sobre qué compuestos se basan las decisiones.

Los compuestos relevantes en la clasificación de los sitios, al extraer tanto la fracción media (BghiP, DahA, Ant y Pir, en orden decreciente) como la fina (Ind, DahA, BaP y BkF, en orden decreciente), solo permanecen dos de los HAPs presentes en el PM10 completo.

El hecho que los compuestos que más veces están entre los cuatro principales sean el BghiP y el DahA (y más afines por las partículas $< 0,49\mu\text{m}$), indican que el grado de alcance o impacto de las emisiones vehiculares, de las cuales el BghiP, es un trazador por excelencia (Rogge et al., 1993; Kulkarni y Venkataraman, 2000) y las industriales, donde el DahA es el característico (Chang et al., 2006), determina las características de una región geográfica determinada.

Tabla 2.5.1.4.1: Compuestos de mayor peso en orden decreciente, 1^o mas importante al 4^o más importante, utilizados por las redes neuronales artificiales para el aprendizaje en la diferenciación de muestras de la ciudad de La Plata y Leipzig y entre la diferenciación de muestras de los distintos sitios de la ciudad de La Plata, en las distintas fracciones del material particulado.

Características de las redes			Compuestos														
Rotulo	Nº capas	% validadas	Naf	Ace	Fl	Fen	Ant	Flu	Pir	BaA	Cri	Bbf	Bkf	BaP	DahA	BghiP	Ind
Discriminación entre datos La Plata-Leipzig																	
LP/LZ PM10 <i>aire</i>	1	100				1		3								2	4
LP/LZ PM fino <i>aire</i>	1	100	4				2	1	3								
LP/ LZ PM10 <i>part</i>	1	100							2			4				1	3
LP/LZ PM fino <i>part</i>	1	100				4		2	1							3	
Discriminación entre Sitios de la ciudad de La Plata-referidos a Aire																	
PM 10	1	100					2					4			1	3	
PM10 sin grueso	1	100					2	3							1	4	
PM10 sin medio	1	100					3			4					2	1	
PM10 sin fino	1	100										4	3	2			1
Discriminación entre Sitios de la ciudad de La Plata-referidos a Partículas.																	
			Naf	Ace	Fl	Fen	Ant	Flu	Pir	BaA	Cri	Bbf	Bkf	BaP	DahA	BghiP	Ind
PM 10	2	100		4		1	2									3	
PM10 sin grueso	3	100				2		3						4		1	
PM10 sin medio	1	100		3								2	4			1	
PM10 sin fino	2	100										4	3	2			1

2.5.2-Análisis de Componentes Principales

2.5.2.1-Número de factores a extraer.

En este apartado y el siguiente, se discuten los alcances metodológicos en función de los resultados obtenidos y los distintos criterios publicados en la literatura.

Al considerar tan sólo un número reducido de factores entre todas las variables observadas, la varianza total no queda totalmente explicada. Por tanto, sus valores oscilarán entre cero y uno, es decir, entre la posibilidad de que los factores comunes no expliquen nada de la variabilidad de una variable o que por el contrario ésta quede totalmente explicada por los factores comunes. El proceso matemático por el que se desarrolla la elección de las componentes principales de una muestra, se realiza a partir de una matriz de correlaciones, de donde, y a través de la aplicación del análisis factorial correspondiente, se extrae otra que se denomina factorial (Mainly, 1994; Dillon y Goldstein, 1984).

Existen diversos criterios que permiten tomar una decisión sobre el número de componentes a incluir (los ejemplos presentados corresponden al análisis de ACP sobre muestras de PM10 de la ciudad de La Plata) (Mardia et al., 1979):

- 1) Inspección de la correlación de los componentes principales con las variables originales;
- 2) inspección de la matriz de varianza-covarianza o de correlación;
- 3) graficar el porcentaje de la variación explicada por cada componente en las coordenadas y los componentes en orden decreciente en las abscisas, método de las ondas, observadas en el gráfico de Sedimentación, (Figura 2.5.2.1.1) y evaluar donde se producen las ondulaciones (queiebres) en el gráfico.
- 4) incluir sólo aquellos cuyos valores propios sean superiores al promedio. Si se utiliza la matriz de correlación, se incluirán los componentes cuyos valores propios sean mayores que 1, sin embargo, este criterio de acuerdo con Kaiser tiende a incluir muy pocos componentes cuando el número original de variables es inferior a 40 (Tabla 2.5.2.1.1).
- 5) probar la hipótesis de que los últimos valores propios son iguales. Esta prueba se conoce también como la prueba de isotropía ya que implica que en las últimas dimensiones los datos están dispersos en una hiperesfera y, por lo tanto, el incluir uno de los componentes en el análisis debería implicar la inclusión de todos los restantes.
- 6) asignar un número fijo de retención de variables.

Tabla 2.5.2.1.1: distintos factores de un análisis de componentes principales, sus valores propios y los porcentajes de la varianza explicada, individual y acumulada.

	F1	F2	F3	F4
Valor propio	9,035	2,385	1,348	0,637
% varianza	60,231	15,902	8,984	4,245
% acumulado	60,231	76,134	85,118	89,363

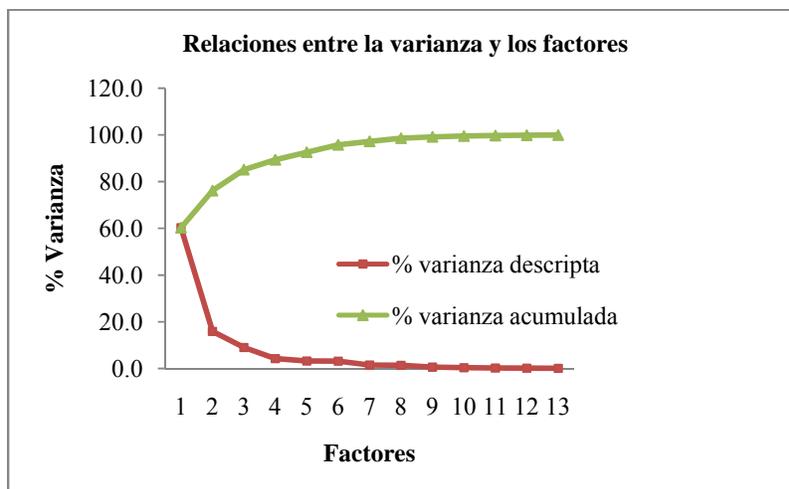


Figura 2.5.2.1.1: relaciones entre porcentajes (%) de la varianza descripta en función del número de factores utilizados. Porcentaje de la varianza acumulada en función del número de factores.

En los dos primeros componentes principales se sintetiza el mayor porcentaje de la variación total, es decir, es en estos dos vectores donde va a estar la mayor cantidad de criterios de clasificación debido a las variables originales (Kim y Mueller, 1978; Seber 1984). Dentro de los criterios más utilizados está el del porcentaje de la varianza total explicada aunque algunos autores discuten cual es el valor sobre el que se debe realizar el corte y el valor más aceptado es de 70-80 %, ya que los gráficos de sedimentación suelen proporcionar más variables según Johnson (1998). En la figura 2.5.2.1.1, la primera onda muestra que el número de componentes debería ser 4 y tanto el criterio de Kaiser de valores propios >1 , como de varianza acumulada (Tabla 2.5.2.1.1), reflejan que serían 3, aquellas que retienen la mayor información respecto al conjunto de datos originales.

El peso de las distintas variables que representan a cada factor será interpretado a través de las coordenadas de las variables, luego de la proyección sobre los distintos planos factoriales (rango -1 y 1). Aquellos valores absolutos más próximos a la unidad, son considerados como de mayor peso adoptando el criterio propuesto por Jolliffe (1972) y King y Jackson (1999). En la literatura relacionada al uso de este tipo de herramientas al estudio de partículas y HAPs frecuentemente se fija el límite de aceptación/rechazo de los HAPs más representativos en un factor $>0,5$, sin especificar un valor de corte definido (review, Ravindra et al, 2008), mientras que Dallarosa et al. (2005) fija el valor 0,7 y Yang et al en 0,8 (1998) sin embargo todas las publicaciones coinciden en el uso del criterio de los valores propios y de la varianza para los factores.

En la mayoría de los datos analizados en esta tesis, la utilización de 3 factores cumple tanto con el criterio de Kaiser como de la varianza acumulada, razón por la que se fija el número de retención de variables en 3, a menos que los resultados derivados del ACP indiquen la utilización de un número mayor.

2.5.2.2-Interpretación de las componentes.

Uno de estos procedimientos es la Rotación Factorial que transforma la matriz factorial inicial en otra denominada matriz factorial rotada, más fácil de interpretar, que consiste en una combinación lineal de la primera y que explica la misma cantidad de varianza inicial (Kaiser, 1958; Sharma, 1998). Los factores rotados tratan de que cada una de las variables originales tenga una correlación lo más próxima a uno que sea posible con uno de los factores, y correlaciones próximas a cero con los restantes, consiguiendo así correlaciones altas con un grupo de variables y baja con el resto. El método de rotación más utilizado para la interpretación de resultados, derivados de los HAPs asociados a partículas, es la Normalización Varimax (Dallarosa et al, 2005; Fang et al, 2006; Chiang et al, 2007).

Aplicando la rotación varimax al conjunto de datos utilizado en el ítem 2.5.2.1 puede verse que el número de HAPs con coeficiente mayor a 0,8, para el primer factor, es de 9 compuestos por encima y 1 próximo a alcanzarlo, en el caso del varimax, es de 5 y 1 respectivamente. Este tipo de rotación de ejes es aplicado cuando existe redundancia en la información, para el caso del PM10 de la ciudad de La Plata se reduce casi en un 50% el número de variables con mayor peso (Tabla 2.5.2.2.1)

Tabla 2.5.2.2.1: a) primer componente de análisis de ACP realizado sobre el PM10 de la ciudad de La Plata. b) primer componente de análisis de ACP realizado sobre el PM10 de la ciudad de La Plata, con rotación Varimax.

a)	Compuesto	F1	b)	Compuesto	F1
	Naf	0,472		Naf	0,117
	Ace	0,373		Ace	0,128
	Fl	0,700		Fl	0,129
	Fen	0,737		Fen	0,155
	Ant	0,810		Ant	0,388
	Flu	0,788		Flu	0,604
	Pir	0,833		Pir	0,321
	BaA	0,892		BaA	0,702
	Cri	0,940		Cri	0,667
	BbF	0,891		BbF	0,867
	BkF	0,946		BkF	0,783
	BaP	0,878		BaP	0,807
	DahA	0,372		DahA	0,816
	BghiP	0,807		BghiP	0,899
	Ind	0,861		Ind	0,881

Por lo descripto en los ítems anteriores el ACP será realizado sobre los distintos conjuntos de datos con rotación de ejes tipo varimax, tomando 3 factores para la retención de la varianza y el valor de 0,8 (en los casos que se necesite información adicional se incluyen los compuestos con coeficiente próximo a 0,8) para considerar el peso de los distintos HAPs a cada factor.

2.5.2.3-*Caracterización de las fuentes emisoras.*

Según Yang et al (1998), a la hora de analizar perfiles de HAPs respecto a distintas fuentes debe excluirse el Naf, ya que este compuesto esta presente en concentraciones mucho mayores al resto de los HAPs, hecho que puede interpretarse a través de la secuencia de formación de los mismos (Ziegler et al, 2001). Algunos trabajos directamente no lo incluyen en sus muestreos (Chiang et al, 2003; Tspakis y Stephanou, 2005), además Yang et al. (1998) sube su apuesta diciendo que el naftaleno no es un “policíclico” porque solo contiene dos anillos por lo que es un “biciclo” y que algunos autores lo encuadran bajo la categoría de compuesto volátil y no como semivolátil, Chang et al. (2006) y Li et al. (2006) en sus publicaciones del contenido de HAPs en fase gaseosa y particulada, mayormente encuentran al Naf en la fase vapor en coincidencia con lo propuesto por Yang et al. (1998). En base a estos antecedentes el peso de este compuesto no es considerado a la hora de evaluar los perfiles de la distribución de HAPs.

Los compuestos con mayor peso, en los distintos factores del ACP, son comparados con los perfiles de concentraciones de fuentes emisoras reportados en la literatura, agrupados en la Tablas 2.3.4.1 y 2.3.4.2 (Condensadas bajo código de colores, para una comparación visual más dinámica, en el Anexo I). Estas asignaciones de fuentes son realizadas mayormente sobre las distribuciones de concentraciones de HAPs medidos sobre las partículas (concentración másica) (Tspakis y Stephanou, 2005; Valavanidis et al., 2006.), aunque también se ha publicado trabajos por evaluación de concentraciones referidas a aire (concentración volumétrica) (Chiang et al, 2007; Lee y Kim, 2007). Ravindra et al. (2008) sostiene que pueden usarse indistintamente cualquiera de ellas y que lo incorrecto es utilizar la suma de los compuestos fase gaseosa y particulada, como una única variable, ya que en caso de disponerse de esos datos, deben usarse por separado. En el análisis de datos de la ciudad de La Plata y de Leipzig se utilizarán las concentraciones másicas, ya que el objetivo es identificar las fuentes asociadas a las partículas, independientemente de la concentración de ellas en el ambiente, a diferencia del ADD donde la carga másica constituye en si misma una variable que mide la actividad antropogénica en las distintas regiones analizadas.

2.5.2.3.1-*Ciudad de La Plata.*

A continuación se muestran los resultados obtenidos del ACP, sobre el conjunto de datos del PM10 y la *fracción fina* de la ciudad de La Plata. Los mismos se realizan utilizando las concentraciones de HAPs referidas a partículas (Tabla 2.5.2.3.1).

Fuentes asociadas:

PM10: En el primer factor se destacan, de mayor a menor, el BghiP, Ind, BbF, DahA y BaP. Como fuentes emisoras asociadas pueden establecerse para el Bghi, el Ind, fuentes de combustión móviles, específicamente a automóviles impulsados a nafta, o también lo que llaman combustiones incompletas de combustibles líquidos (Tabla 2.3.4.2), mientras que la dupla DahA y BaP, representa fuentes estacionarias, de tipos de industrias que procesan combustibles fósiles según Yang et al. (1998), tal como se muestra en la Tabla 2.3.4.1.,

mientras que el BbF, puede relacionarse tanto a automotores de tipo nafta o diesel, aunque ningún otro compuesto característico del perfil diesel (Fl y Fen) se encuentran como representativos del primer factor.

El segundo Factor Naf, Fl, Fen, Ant. El Naf se excluye del análisis, tanto el Fl como el Fen, representan un dominio de tránsito de móviles a gasoil (Khalili et al., 1994), asimismo, en menor medida el Ant también pertenece a este grupo (Rogge et al., 1993). En el tercer factor el compuesto relevante es el Ace que puede relacionarse en términos generales con fuentes pirolíticas.

Tabla 2.5.2.3.1: Análisis de componentes principales de las fracciones fina y PM10 de la ciudad de La Plata, para los primeros 3 factores

	<i>fracción fina</i>			PM10			
	F1	F2	F3	F1	F2	F3	
Naf	0,879	-0,335	0,173	Naf	0,117	0,813	-0,265
Ace	-0,022	-0,792	0,278	Ace	0,128	-0,005	0,825
Fl	0,698	-0,620	-0,004	Fl	0,129	0,966	0,111
Fen	0,860	-0,230	-0,033	Fen	0,155	0,892	0,291
Ant	0,108	-0,242	0,926	Ant	0,388	0,797	0,167
Flu	0,966	-0,035	0,180	Flu	0,604	0,549	0,064
Pir	0,585	-0,729	0,266	Pir	0,321	0,721	0,509
BaA	0,125	-0,621	0,756	BaA	0,702	0,332	0,531
Cri	0,246	-0,804	0,518	Cri	0,667	0,452	0,541
BbF	0,658	-0,491	0,514	BbF	0,867	0,336	0,169
BkF	0,502	-0,577	0,606	BkF	0,783	0,416	0,373
BaP	0,552	-0,645	0,519	BaP	0,807	0,241	0,421
DahA	0,966	0,065	0,134	DahA	0,816	-0,180	-0,352
BghiP	0,825	-0,442	0,294	BghiP	0,899	0,191	0,104
Ind	0,867	-0,280	0,400	Ind	0,881	0,232	0,229
%variable	44,8	27,2	20,5	%variable	39,2	30,8	14,9
%Acumul.	44,8	71,9	92,4	%Acumul.	39,2	70,1	85,1

fracción fina: en el primer factor los compuestos que superan el peso de 0,8 son, en orden decreciente, DahA~Flu, Ind, Fen y BghiP. El DahA se asocia con industrias, tal como se describiera en el párrafo anterior, el BghiP, Ind y Flu se asocian a fuentes móviles, sin poder diferenciar específicamente en este caso entre combustiones de nafta o gasoil, ya que el BghiP y el Ind son indicadores de nafta, el Flu deriva de nafta y gasoil y el Fen es indicador de gasoil (Tabla 2.3.4.2). El segundo factor está representado por Ace y Cri, estos compuestos representan a fuentes de emisión estacionarias (Yang et al., 1998; Kulkarni y Venkataraman, 2000; Ravindra et al., 2006) con combustiones incompletas. El Ant y BaA del tercer factor se relacionan también con fuentes estacionarias, mas específicamente con industrias de “baja temperatura” (Yang et al., 1998; Tabla 2.3.4.2).

Los datos de la ciudad de La Plata son estudiados según los distintos sitios de muestreo: control, ciudad e industria, tanto en su PM10 como en la fracción fina, para evaluar las influencias características de las distintas fuentes en cada caso. (Tabla 2.5.2.3.1.1, a y b) y

en los distintos tamaños de partículas. Los resultados se reportan en las tablas 2.5.2.3.1.2 y 2.5.2.3.1.3, para las fracciones de PM10 y fina, respectivamente.

Tabla 2.5.2.3.1.1: ACP de los distintos sitios de la ciudad de La Plata, a) aplicado al PM10. b) aplicado a la fracción fina.

a) LA LATA – intra-sitios PM10

HAPs	F1			F2			F3		
	control	ciudad	industria	control	ciudad	industria	control	ciudad	industria
Naf	0,454	-0,058	0,105	0,740	0,926	0,085	0,259	-0,223	0,965
Ace	0,056	0,117	0,143	-0,013	0,016	-0,110	0,991	0,910	0,262
Fl	0,913	0,196	0,919	0,198	0,945	0,020	0,097	0,213	0,276
Fen	0,964	0,299	0,833	0,059	0,846	0,102	-0,007	0,394	0,137
Ant	0,652	0,154	0,855	0,398	0,947	0,412	0,168	0,175	-0,243
Flu	0,485	0,658	0,971	0,667	0,419	0,046	0,188	0,130	0,114
Pir	0,917	0,320	0,788	0,216	0,611	0,141	0,023	0,699	-0,351
BaA	0,652	0,605	0,702	0,264	0,240	0,603	0,145	0,738	0,340
Cri	0,621	0,660	0,742	0,232	0,376	0,480	0,097	0,630	0,265
BbF	0,397	0,821	0,359	0,597	0,454	0,860	0,014	0,208	0,272
BkF	0,512	0,800	0,728	0,478	0,407	0,488	-0,017	0,363	0,244
BaP	0,362	0,798	0,776	0,577	0,096	0,337	0,110	0,434	0,390
DahA	-0,037	0,905	-0,206	0,991	-0,094	0,903	-0,115	-0,147	-0,112
BghiP	0,093	0,814	0,614	0,855	0,056	0,769	0,036	0,530	-0,018
Ind	0,350	0,812	0,734	0,888	0,054	0,601	0,002	0,482	0,020
% variable	33,1	37,3	47,5	31,9	30,1	24,5	7,9	23,0	11,8
%Acum	33,1	37,3	47,5	65,0	67,1	72,0	72,9	90,1	83,8

b) LA LATA – intra-sitios fracción fina

HAPs	F1			F2			F3		
	control	ciudad	industria	control	ciudad	industria	control	ciudad	industria
Naf	0,542	-0,532	0,936	0,839	0,612	0,347	-0,017	-0,096	0,045
Ace	0,990	-0,135	0,104	0,101	-0,050	-0,065	-0,096	0,941	0,930
Fl	0,791	-0,174	0,698	0,579	-0,803	-0,339	0,176	0,160	0,568
Fen	0,255	0,161	0,018	0,957	-0,902	-0,911	0,126	0,290	0,204
Ant	0,856	0,036	0,980	0,514	-0,866	0,090	0,043	0,437	0,142
Flu	0,201	0,787	0,649	0,978	0,358	0,687	-0,055	0,024	-0,315
Pir	0,882	-0,012	0,719	0,470	-0,404	-0,682	-0,034	0,903	-0,033
BaA	0,987	0,457	0,980	0,152	-0,329	0,071	0,057	0,795	0,187
Cri	0,987	0,507	0,978	0,161	-0,351	-0,076	0,010	0,717	0,179
BbF	0,750	0,986	0,975	0,641	0,093	-0,091	0,159	0,029	-0,149
BkF	0,842	0,929	0,993	0,494	-0,299	-0,114	0,203	0,061	0,003
BaP	0,852	0,744	0,972	0,523	-0,178	0,004	0,013	0,617	0,229
DahA	0,095	0,811	0,152	0,995	0,516	0,559	-0,020	-0,015	-0,770
BghiP	0,652	0,912	0,931	0,757	-0,151	0,022	0,021	0,173	-0,364
Ind	0,474	0,909	0,995	0,874	-0,255	0,014	0,100	0,118	-0,100
% variable	54,1	41,0	66,3	44,7	24,0	15,7	0,9	23,9	14,9
% Acum	54,1	41,0	66,3	98,8	65,0	82,1	99,8	88,9	96,9

Tabla 2.5.2.3.1.2: fuentes emisoras asociadas a los primeros tres factores que representan los distintos sitios de la ciudad de La Plata, por análisis del PM10.

<i>Sitio</i>	<i>Factor</i>	<i>Compuestos relevantes</i>	<i>Fuentes asociadas</i>
Control	<i>primero</i>	Fl, Fen, Pir	Los tres compuestos son característicos de incineradores, emisiones de vehículos diesel y de quemas domésticas. Aunque no están representados otros compuestos de las dos primeras fuentes propuestas, en cambio los tres compuestos están reportados en la literatura (Chang et al., 2006) como exclusivos de la quema de carbones y madera, en combustiones domésticas.
	<i>segundo</i>	DahA, BghiP Ind	El BghiP y el Ind, son por excelencia trazadores de autos motorizados con nafta, el DahA, aunque menos importante que los otros, algunos autores lo relacionan al mismo tipo de fuentes móviles, cuando no existen en el perfil otros compuestos de origen industrial, fuente más común de DahA.
	<i>tercero</i>	Ace	Es un indicador de fuentes industriales con combustiones de baja temperatura, aunque como único compuesto, no puede relacionarse con una fuente en particular.
Ciudad	<i>primero</i>	BbF, BkF BaP, DahA BghiP, Ind	A excepción del BkF y el DahA, los demás compuestos son todos característicos de autos motorizados con motores a nafta, sobre todo la dupla Ind-BghiP, que en conjunto, forman un importante indicador de este tipo de fuentes (Ravindra et al., 2008). El BkF y DahA, tienen origen en fuentes estacionarias, sin una asignación a una industria en particular.
	<i>segundo</i>	Fl, Fen, Ant	Los tres HAPs responden a emisiones de motores a gasoil.
	<i>tercero</i>	Ace, BaA	Representan emisiones industriales, si se considera el BaA (<i>peso 0,738</i>).
Industria	<i>primero</i>	Fl, Fen, Ant Flu Pir (<i>peso de 0,788</i>)	Todos los compuestos pertenecen a emisiones de Fuentes móviles que utilizan gasoil como combustible. Algunos de ellos, Fl y Pir, se relacionan también con perfiles de industrias petroquímicas, pero tal asignación no resulta adecuada ya que no están presentes los demás compuestos de esta categoría (Chang et al., 2006)
	<i>segundo</i>	BbF, DahA, BghiP (<i>peso 0,769</i>)	El DahA y el BbF son compuestos representativos de fuentes estacionarias, también el BghiP, en términos generales está asociado con combustiones incompletas y pirolisis de combustibles (en ausencia de los demás compuestos del perfil nafta).
	<i>tercero</i>	Naf	No se incluye en el análisis ya que esta presente en la mayoría de las combustiones (Yang et al., 1998).

Tabla 2.5.2.3.1.3: fuentes emisoras asociadas a los primeros tres factores que representan los distintos sitios de la ciudad de La Plata, por análisis de la fracción fina.

<i>Sitio</i>	<i>Factor</i>	<i>Compuestos relevantes</i>	<i>Fuentes asociadas</i>
Control	<i>primero</i>	Ace, Ant Pir, BaA Cri, BkF BaP	El Ace, BaA, Cri y BaP, son en conjunto los trazadores de fuentes industriales que utilizan distintos tipos de hornos (Yang et al., 1998), mientras que el Ant, Pir, BkF y también el Cri, son mayoritarios en las emisiones de motores a gasoil.
	<i>segundo</i>	Fen, Flu DahA, Ind	El Fen, el Flu y el Ind, son considerados en conjunto, como indicadores de fuentes estacionarias que utilizan combustibles líquidos, en combustiones distintas a las de los automóviles y camiones. El DahA también se considera en algunos perfiles de este tipo de fuentes
	<i>tercero</i>	El tercer factor no es representativo.	
Ciudad	<i>primero</i>	BbF, BkF DahA, BghiP Ind Flu (<i>peso</i> 0,787)	El Flu, BbF, BghiP e Ind, son en conjunto, indicadores de autos que usan nafta como combustible, particularmente el Ind y el BghiP son los compuestos específicos de estas emisiones, ya que el Flu, BbF y BkF, representan las motorizaciones a gasoil. Entre los compuestos de este factor no se encuentran los demás integrantes de ésta familia como Fl, Fen, Cri y Ant. El DahA a combustiones incompletas de combustibles líquidos, que en virtud de los otros HAPs dominantes en este perfil puede estar relacionado con ellos.
	<i>segundo</i>	Fl, Fen, Ant	Estos tres compuestos son característicos de emisiones de fuentes móviles con motores diesel.
	<i>tercero</i>	Pir, Ace BaA (<i>peso</i> 0,795)	Estos tres HAPs, incluido el BaA, con un valor muy próximo a 0,8, son trazadores de fuentes industriales.
Industria	<i>primero</i>	Ant, BaA Cri, BbF BkF, BaP BghiP, Ind	El Cri, BbF, BghiP e Ind son, todos, característicos de motorizaciones a nafta, mientras que el Ant, el BaA, el BaP son representativos de fuentes industriales. La dupla Cri, BkF, es reportada por algunos autores (Khalili et al., 1995; Ravindra et al., 2006, 2008) como compuestos mayoritarios generados en la quema de carbones. Por lo tanto en este sitio se tiene una presencia de HAPs derivados de fuentes mixtas tanto relacionadas con el tránsito vehicular como de fuentes estacionarias
	<i>segundo</i>	Fen	Por si solo no puede relacionarse a una fuente en particular.
	<i>tercero</i>	Ace DahA	El Ace, se sabe que no pertenece a fuentes móviles. Si se incluye en el análisis al DahA (<i>peso</i> 0,77), en conjunto son relacionados con emisiones industriales.

2.5.2.3.2-Ciudad de Leipzig.

A continuación se muestran los resultados obtenidos del ACP, sobre el conjunto de datos del PM10 y la *fracción fina* de la ciudad de Leipzig. Los mismos se realizan utilizando las concentraciones de HAPs referidas a partículas (Tabla 2.5.2.3.2).

Fuentes asociadas

PM10: para la ciudad de Leipzig los compuestos que representan el primer factor son (en orden decreciente de peso) Flu, Pir~BghiP, BaA, BbF. El Flu, Pir y BghiP, están altamente relacionados con fuentes móviles, el Flu y Pir con automóviles que están equipados con motores nafta y diesel (Khalili et al, 1995), mientras que el Bghi pertenece al perfil característico de automóviles a nafta. El BaA y el BbF, se reportan juntos, menos relevantes, pero (Rogge et al., 1993; Guo et al., 2003) derivados de este mismo tipo de combustión. La segunda componente presenta valores mayores a 0,8 para Ace y DahA, que según la Tabla 2.3.4.2, se asignan a fuentes estacionarias, del tipo industriales, sin poder asignarle una en particular. El F1 del tercer factor se asigna a combustiones diesel según la tabla citada anteriormente.

fracción fina: el primer factor queda representado por Fl, Fen, BkF~ BaP, Ind, BbF, BghiP, en orden decreciente. El Fl, Fen y BkF se asocian a emisiones de móviles diesel, mientras que Ind, BghiP, BaP y BbF a nafta. Se puede interpretar como una fuente móvil mixta sin identificar la prevalencia de un tipo de combustible sobre el otro (Tabla 2.3.4.2). El DahA y el Ace, del segundo factor, se relaciona con industrias generadoras de energía (Yang et al., 1998). El Flu que forma parte del tercer componente, por si solo, forma parte de diversas fuentes, tanto móviles como estacionaras.

Tabla 2.5.2.3.2: Análisis de componentes principales de las fracciones fina y PM10 de la ciudad de Leipzig, para los primeros 3 factores.

	<i>fracción fina</i>			PM10		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3
Naf	0,938	0,088	-0,140	0,272	-0,509	0,673
Ace	0,123	0,971	0,134	0,153	-0,917	0,324
Fl	0,963	0,021	0,032	0,172	-0,155	0,820
Fen	0,929	0,189	0,181	0,776	-0,314	0,418
Ant	0,789	0,189	0,352	0,725	-0,439	0,490
Flu	0,166	0,244	0,921	0,954	0,128	-0,058
Pir	0,775	0,315	0,496	0,873	-0,352	0,249
BaA	0,557	0,512	0,602	0,801	-0,539	0,194
Cri	0,766	0,439	0,443	0,767	-0,531	0,343
BbF	0,853	0,185	0,448	0,822	-0,361	0,384
BkF	0,919	0,088	0,368	0,764	-0,411	0,459
BaP	0,912	0,207	0,342	0,740	-0,477	0,448
DahA	0,146	0,945	0,231	0,393	-0,869	0,188
BghiP	0,811	0,257	0,457	0,872	-0,347	0,227
Ind	0,878	0,258	0,385	0,774	-0,406	0,442
%variable	57,9	18,3	18,1	%variable	49,8	18,0
%Acumul.	57,9	76,2	94,3	%Acumul,	49,8	92,5

Los datos de la ciudad de Leipzig son estudiados según los distintos sitios de muestreo: control y ciudad, tanto en su PM10 como en la fracción fina, para evaluar las influencias características de las distintas fuentes en cada caso. (Tabla 2.5.2.3.2.1, a y b) en las distintos tamaños de partículas. Los resultados se reportan en las tablas 2.5.2.3.3 y 2.5.2.3.4, para las fracciones de PM10 y fina, respectivamente

Tabla 2.5.2.3.2.1: ACP de los distintos sitios de la ciudad de Leipzig, a) aplicado al PM10. b) aplicado a la fracción fina.

a) LEIPZIG intra-sitio PM10

HAPs	F1		F2		F3	
	Control	Ciudad	Control	Ciudad	Control	Ciudad
Naf	-0,073	0,898	0,994	-0,064	-0,054	0,389
Ace	0,487	0,957	0,327	0,095	-0,634	0,273
Fl	-0,041	0,744	0,023	0,564	0,880	0,345
Fen	0,549	0,657	<i>0,741</i>	0,696	-0,240	0,286
Ant	0,595	0,758	0,780	0,504	-0,065	0,410
Flu	0,928	-0,112	0,179	0,972	-0,247	0,183
Pir	0,885	0,594	0,443	0,728	-0,135	0,339
BaA	0,880	0,752	0,274	0,396	-0,366	0,527
Cri	0,850	0,755	0,491	0,348	-0,136	0,555
BbF	0,803	0,625	0,552	0,438	0,056	0,645
BkF	0,714	0,719	0,682	0,339	-0,021	0,605
BaP	0,746	0,808	0,653	0,318	-0,088	0,495
DahA	0,963	0,879	-0,073	0,218	-0,220	0,422
BghiP	0,925	0,520	0,346	0,435	-0,019	0,729
Ind	0,704	0,682	0,683	0,371	-0,070	0,628
% variable	53,5	52,4	30,6	24,0	10,2	23,1
% Acum	53,5	52,4	84,1	76,4	94,4	99,4

b)LEIPZIG intra-sitio fracción fina

HAPs	F1		F2		F3	
	Control	Ciudad	Control	Ciudad	Control	Ciudad
Naf	0,927	0,252	-0,261	0,945	0,191	0,139
Ace	-0,164	0,381	0,024	0,717	0,969	0,567
Fl	0,976	0,596	-0,063	0,442	-0,199	0,585
Fen	0,958	0,548	-0,009	0,413	0,148	0,727
Ant	0,784	0,740	0,095	0,441	0,583	0,504
Flu	0,120	0,509	0,919	0,261	0,271	0,811
Pir	0,929	0,641	0,366	0,199	0,037	0,732
BaA	0,607	0,738	0,647	0,424	0,362	0,524
Cri	0,916	0,744	0,387	0,482	-0,047	0,459
BbF	0,929	0,836	0,312	0,303	-0,100	0,455
BkF	0,976	0,878	0,213	0,300	-0,036	0,371
BaP	0,981	0,734	0,185	0,457	-0,017	0,500
DahA	0,069	0,500	0,884	0,645	-0,422	0,569
BghiP	0,922	0,887	0,332	0,267	-0,137	0,376
Ind	0,969	0,797	0,220	0,381	0,001	0,466
% variable	66,8	45,8	18,3	23,4	11,9	29,5
% Acum	66,8	45,8	85,1	69,1	97,1	98,6

Tabla 2.5.2.3.2.2: fuentes emisoras asociadas a los primeros tres factores que representan los distintos sitios de la ciudad de Leipzig, por análisis del PM10.

<i>Sitio</i>	<i>Factor</i>	<i>Compuestos relevantes</i>	<i>Fuentes asociadas</i>
Control	<i>primero</i>	Flu Pir BaA Cri BbF BkF DahA BghiP	A excepción del BkF y el DahA, los demás compuestos son todos característicos de autos motorizados con motores a nafta, sobre todo el BghiP es un importante indicador de este tipo de fuentes (Ravindra et al., 2008). El BkF y DahA, tienen origen en fuentes estacionarias, sin una asignación a una industria en particular. Algunos de ellos como el Flu, Pir, Cri, BkF también son compuestos asociados a las combustiones de gasoil, pero en este grupo, también deberían estar el Fl, Fen y Ant, que no están entre los compuestos relevantes de este factor, por lo que se asignan como perfil de naftas por estar todos, menos el Ind.
	<i>segundo</i> <i>tercero</i>	Ant (0,78) Fl	En ambos casos, si bien son representativos de distintas fuentes de combustión, ante la falta de otros compuestos, no es trivial relacionarlos con una fuente en particular.
Ciudad	<i>primero</i>	Ace, BaP DahA Cri(0,755) BaA(0,752)	Estos tres compuestos son característicos de emisiones de fuentes estacionarias (Industrias varias)
	<i>segundo</i>	Flu	Sin asignación en forma aislada, si se considera al Pir (0,728) junto al Flu, ambos son trazadores de combustiones incompletas de combustibles fósiles.
	<i>tercero</i>	Bghi (0,729)	Es característico de emisiones de autos a nafta, aunque faltan los demás componentes del perfil. Asimismo el factor de este compuesto es menor a 0,8

Tabla 2.5.2.3.3.3: fuentes emisoras asociadas a los primeros tres factores que representan los distintos sitios de la ciudad de Leipzig, por análisis de la fracción fina.

<i>Sitio</i>	<i>Factor</i>	<i>Compuestos relevantes</i>	<i>Fuentes asociadas</i>
Control	<i>primero</i>	Fl, Fen, Pir Cri, BbF BkF, BaP BghiP, Ind	En este conjunto de compuestos están presentes los compuestos propios de las emisiones de motores que funcionan a nafta (BghiP, Ind), los propios de combustiones diesel (Fl, Fen) y los que son comunes, por lo tanto este factor representa emisiones de fuentes móviles mixtas.
	<i>segundo</i>	Flu DahA	Ambos corresponden a fuentes estacionarias, especialmente el DahA (Chang et al, 2006)
	<i>tercero</i>	Ace	Es un indicador de fuentes industriales con combustiones de baja temperatura, aunque como único compuesto, no puede relacionarse con una fuente en particular.
Ciudad	<i>primero</i>	BbF, BkF BghiP, Ind BaA(0,738) Cri (0,744)	Este perfil de HAPs representa a automóviles motorizados a nafta, si se consideran algunos compuesto de factores próximos a 0,8 (BaA, 0,738; Cri, 0,744) están todos los indicadores de este tipo de fuentes.
	<i>segundo</i>	Naf	No se incluye en el análisis
	<i>tercero</i>	Flu	Sin asignación en forma aislada, si se considera al Pir (0,732) junto al Flu, ambos son trazadores de combustiones incompletas de combustibles fósiles.

2.5.2.3.3-Comparaciones de resultados devueltos por Redes Neuronales y por ACP.

Se ha visto la coherencia de los resultados devueltos, por redes y por ADD en la clasificación de sitios, en la ciudad de La Plata (Ítem 2.5.1.4). En ésta línea de correspondencia vale presumir que los HAPs citados en la Tabla 2.5.1.4.1, para la discriminación entre La Plata/Leipzig guarden alguna relación con los de mayor peso en los ACP de las distintas ciudades.

Dado que el análisis de ACP fue realizado sobre las distribuciones de concentración máxicas de HAPs, las comparaciones con las RNA serán hechas sobre ese conjunto de datos para la discriminación entre ciudades. En las Tablas 2.5.2.3.1 y 2.5.2.3.2 están representados los resultados de componentes principales, del PM10 y las fracciones finas, para la ciudad de La Plata y Leipzig, respectivamente. Si se toman los primeros factores de cada una de ellas, en los distintos tamaños, y se los compara con los compuestos de mayor importancia, en el aprendizaje de las redes, presentados en la Tabla 2.5.1.4.1, tienen en común que los cuatro compuestos “neuronales” guardan una relación con los del ACP, ya que en ambas fracciones del material particulado, independientemente de cuáles, dos son comunes y los otros dos, uno pertenece a La Plata y otro a Leipzig, es decir la red usa un compuesto característico de cada región y dos comunes, construye vectores, con mayor peso en estos compuestos, que

posteriormente utiliza como patrón de comparación de los distintos vectores de concentración, de cada muestra, para asignarle una cualidad (Maier y Dandy, 2000).

En función de los casos previamente presentados en los que se han aplicado ambas técnicas, los resultados muestran que son complementarias y compatibles, ya que para el par ADD-RNA, el primero discrimina atributos F_j *a priori-a posteriori* y si estas clasificaciones han sido satisfactorias, por utilización de redes neuronales puede verse cuáles compuestos son relevantes en esa clasificación; mientras que en la dupla ACP-RNA, a partir del conocimiento de cuáles compuestos tienen mayor peso en los componentes vectoriales, pueden construirse algoritmos encadenados, en redes, que predigan la pertenencia de muestras a uno u otro grupo de datos (Liu et al., 2001), casualmente un caso simple de esto es el procedimiento que utiliza el ADD, basado en el álgebra lineal de vectores para realizar la operación, tal como lo llaman Elizondo y Rodrigues-Rojas (1999): un ACP particular.

Tabla 2.5.2.3.3.1: comparación entre los compuestos de mayor peso, en el primer factor del análisis de ACP para las fracciones fina y el PM10 de las ciudades de La Plata y Leipzig, y los mas relevantes utilizados por las RNA para el aprendizaje interciudades.

	<i>fracción fina</i>				PM10		
	LZ	LP	RNA		LZ	LP	RNA
Naf	0,938			Naf			
Ace				Ace			
Fl	0,963			Fl			
Fen	0,929	0,860	4	Fen			
Ant				Ant			
Flu		0,966	2	Flu	0,954		
Pir	0,776		1	Pir	0,873		2
BaA				BaA	0,801		
Cri				Cri			
BbF	0,853			BbF	0,822	0,867	4
BkF	0,919			BkF			
BaP	0,912			BaP		0,807	
DahA		0,966		DahA		0,816	
BghiP	0,811	0,825	3	BghiP	0,872	0,899	1
Ind	0,878	0,867		Ind		0,881	3

2.5.2.3.4-Comparaciones respecto a otras ciudades del mundo evaluadas con la misma metodología de ACP.

La tabla 2.5.2.3.4.1 muestra una comparación entre los HAPs de mayor peso asociados al PM10, en los primeros dos factores, para diferentes ciudades halladas en la literatura, incluidas las de este estudio, independientemente de las fuentes en cada una de ellas, se evalúan los conjuntos de compuestos trazadores en relación a las actividades antrópicas de cada región.

Las ciudades son Taichung de Taiwan (Fang et al., 2004) con una influencia suburbana (THU) e industrial (TIP); Porto Alegre, Brazil (Dallarosa et al., 2005) con un sitio urbano (8° distrito), con influencias de tránsito pesado (CEASA y 8° distrito) e industrial (Charqueadas); Guangzhou, del sur de china (Li et al., 2006), que es reportada como un área urbana.

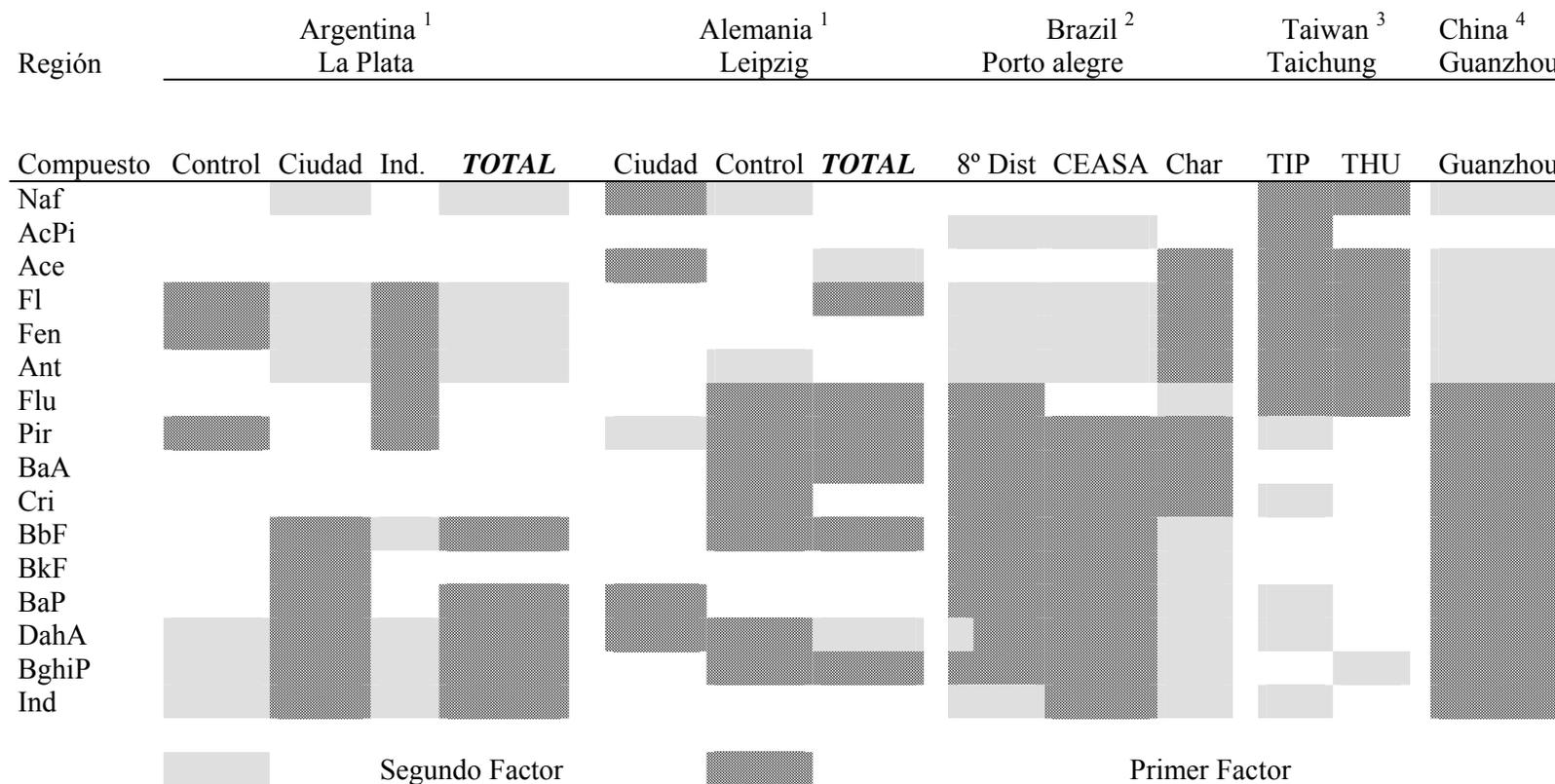
En términos generales se distinguen dos grupos o bloques de compuestos pertenecientes al primer componente, un grupo de HAPs de bajo peso molecular, entre el Naf y el Flu, en ciudades con influencia industrial y un grupo de compuestos más pesados, entre el BbF y el BghiP en los sitios con influencia de tránsito vehicular. El Pir, Cri y BaA aparecen en los distintos bloques sin una pertenencia única a alguno de ellos. Al comparar el segundo factor del PM10 de cada muestra se observa un comportamiento complementario al primero.

Según los resultados reportados por Yang et al. (1998), para HAPs asociados al material particulado de distintas industrias, los de 3 anillos prevalecen sobre los de 5 anillos en una relación que va desde 5:1 a 40:1, para distintas combustiones. En los perfiles de emisiones de autos a nafta publicados por Rogge et al. (1993), estas relaciones se invierten y las mayores concentraciones son retenidas por los compuestos de 5 y 6 anillos. Esta tendencia es la observada en la Tabla 2.5.2.3.4.1, ya que los compuestos que se han referenciado como de bajo peso molecular son justamente aquellos de 2 y 3 anillos, y los de alto peso molecular, relevantes en las influencias de fuentes móviles, corresponden a compuestos de 5 y anillos, el Pir, Cri y el BaA, contienen 4 anillos, en virtud de estas observaciones. Éstas correspondencias entre los números de anillos y los distintos escenarios ambientales, promueven la generación de una clasificación de las muestras según sus PM10, más allá de sus compuestos característicos y las fuentes asociadas, tal como se realizara en los ítems 2.5.2.3.1. y 2.5.2.3.2, en sitios de muestreo con influencia industrial y con influencia de tránsito vehicular:

Naf	
Ace	
Fl	<i>Influencia Industrial</i>
Fen	
Ant	
Flu	
<hr/>	
Pir	
BaA	<i>Mixto o no decisivo</i>
Cri	
<hr/>	
BbF	
BkF	
BaP	
DahA	<i>Influencia Urbana</i>
BghiP	
Ind	

Figura 2.5.2.3.4.1: influencias antrópica que surgen de la comparación de datos de HAPs asociados a PM10, en distintas ciudades del mundo.

Tabla 2.5.2.4.3: Comparación del primer y segundo factor, como resultado de aplicación de ACP, en distintas ciudades, sobre las distribuciones de HAPs asociados al PM10.



¹ Este estudio; ² Dallarosa et al., 2005, ³ Fang et al., 2004, ⁴ Li et al., 2006

2.5.3-Consideraciones generales del método

2.5.3.1-Influencia del dispositivo de muestreo.

Generalmente el muestreo de partículas es realizado por equipos de alto volumen, tal como el mostrado en la figura 2.3.7.1. En estos dispositivos un volumen de aire es pasado a través de un filtro, generalmente de fibra, o un arreglo de ellos (cascada) (UNE/WHO, 1994), donde las partículas son retenidas para su posterior cuantificación gravimétrica. Estas partículas están integradas por componentes inorgánicos y orgánicos, según se describió en la sección 2.1.4., y en la composición orgánica están incluidos los HAPs. Las propiedades fisicoquímicas, asociadas a estos compuestos, regulan su presencia en las partículas, como son la de reparto gas/partícula para los compuestos más livianos (Pankow, 1994), la influencia de la temperatura ambiente (Baek et al., 1991a), la humedad relativa ambiente (Dimashki et al., 2001), la intensidad de radiación solar (Niu et al., 2004) y los gases atmosféricos (Jacob, 2000). Todas estas variables contribuyen a modificar la concentración de los HAPs en la atmósfera aun en condiciones estancas, indudablemente que algunas de ellas serán potenciadas si las partículas se someten a fuertes corrientes gaseosas tal como ocurre en los dispositivos de Alto Volumen. Uno de los primeros trabajos que planteó esta problemática fue el de Lindskog (1983), donde estudio la influencia de NO_x y SO₂ sobre las concentraciones de HAPs medidos sobre partículas, observando una disminución en la concentración de los mismos por pasajes de cantidades variables de estos gases.

Particularmente la degradación fotoquímica es minimizada en las condiciones de muestreo, ya que el filtro esta dentro del receptáculo del equipo sin incidencia directa de luz, en cambio, el pasaje de grandes volúmenes de aire sobre las partículas estancas puede incrementar el “lavado” de las partículas (fuertemente dependiente de la temperatura ambiente) y la acción de gases oxidantes (Bidleman, 1988; Sanderson y Farant, 2005). Asimismo Mader y Pankow (2001), incluyen un factor adicional a tener en cuenta: la estructura y composición del filtro de fibra, comúnmente usado para el muestreo, que puede actuar también como superficie sorbente de compuestos presentes en la fase gaseosa, produciendo una sobreestimación en la medida en el análisis químico y asignar las concentraciones medidas exclusivamente a las partículas.

El contenido final de HAPs, medido sobre las partículas, indudablemente es influenciado por las condiciones de muestreo, aumentando o disminuyendo su contenido, aunque los fenómenos que aportan a su subestimación predominan sobre los de sobreestimación. Para el caso de los compuestos de 2, 3 o 4 anillos, el factor que tiene más peso en la disminución de concentración es la transferencia de masa, desde la partícula hacia la fase gaseosa (Pistikopoulos et al., 1990; Baek et al., 1991a). Pistikopoulos et al. (1990), proponen como método de evaluación de este proceso, la gráfica en ejes cartesianos de la concentración de los compuestos en función del volumen de aire muestreado y evaluar la tendencia de los pares de puntos obtenidos.

Esta secuencia de trabajo fue aplicada sobre los filtros 1 y 2 del conjunto de datos de la ciudad de La Plata y los del filtro 6, para todos los HAPs medidos, según se muestran en las figuras 2.5.3.1.1 a-d y 2.5.3.1.2 a-d

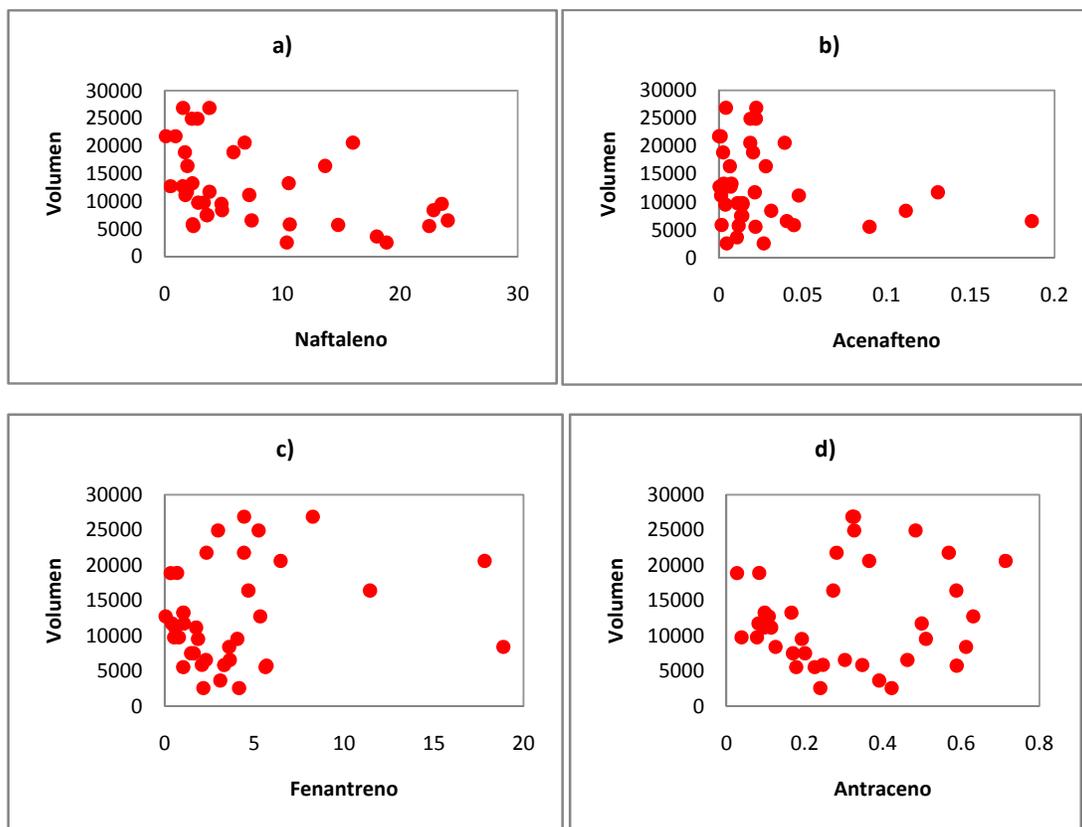


Figura 2.5.3.1.1: relaciones de masa (en μg) de HAPs de los dos primeros filtros vs volumen de aire muestreado (en litros) para a) Naftaleno, b) Acenafteno, c) Fenantreno, d) Antraceno.

El ordenamiento de los puntos, en los primeros filtros expuestos, presentan una disminución de la concentración con un aumento del volumen de aire muestreado, con mayor incidencia en el naftaleno y acenafteno (los datos se ubican bajo la línea dibujada que marca la tendencia inversa) y a partir del antraceno la dispersión de puntos pierde esta información (Figura 2.5.3.1.1 a-d), para el caso del último filtro de la cascada, la influencia es menos evidente sobre los primeros dos compuestos y la dispersión comienza a partir del fenantreno (Figura 2.5.3.1.2 a-d)

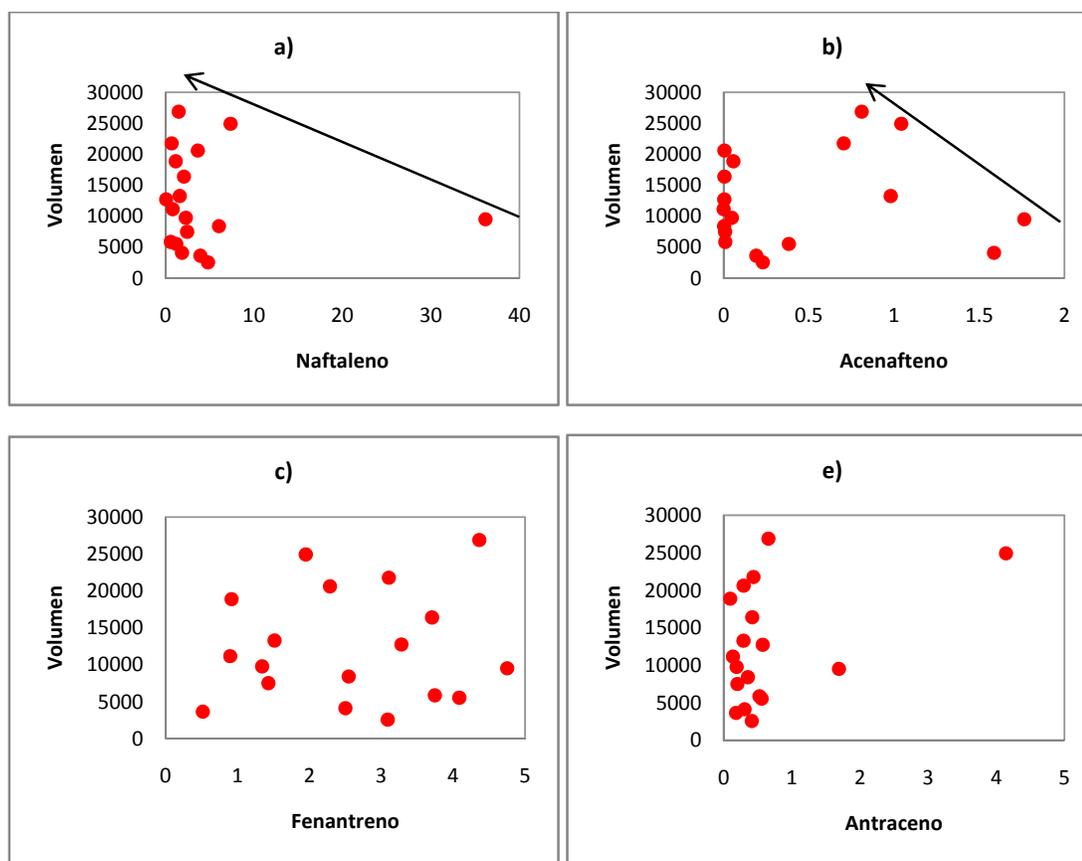


Figura 2.5.3.1.2: relaciones de masa (en μg) de HAPs de los dos primeros filtros vs volumen de aire muestreado (en litros) para a) Naftaleno, b) Acenafteno, c) Fenantreno, d) Antraceno.

Los HAPs menos volátiles merecen otro tipo de tratamientos, en este sentido Sanderson y Farant (2005), proponen una metodología para medir, en forma relativa, la influencia del muestreo sobre las concentraciones de HAPs asociados a partículas en los sistemas de muestreo de alto volumen. Su estudio está basado en aquellos compuestos donde el equilibrio gas/partícula está desplazado hacia la fase particulada, a partir del BaA y hasta el Ind, en consistencia con Baek et al. (1991a).

Los lineamientos del método se basan en las escalas de reactividad presentadas en el apartado 2.3.7, donde el BaP resulta ser el más reactivo del grupo. Se asume que el filtro 6 de la cascada actúa como fondo del sistema, que al ser el último filtro de la serie es el menos expuesto: mientras que los compuestos reaccionan con la mezcla gaseosa del filtro 1 a 5 ($10-0,49 \mu\text{m}$), en el 6 ($<0,49 \mu\text{m}$) este proceso es despreciable, y que la variación relativa al BaP, entre estas fracciones es una medida sencilla de la perturbación durante el muestreo. Se define así el parámetro *RDR* (Disminución relativa de respuesta, del inglés *Relative Decrease Response*) como (Ecuación 2.5.3.1.1).

$$RDR_i = 1 - \frac{\left(\frac{HAP_i}{BaP}\right)_{filtros\ 1-5}}{\left(\frac{HAP_i}{BaP}\right)_{filtro\ 6}} \quad (\text{Ecuación 2.5.3.1.1})$$

Este método fue aplicado sobre las concentraciones promedio de verano/invierno para la ciudad de La Plata y Leipzig (Tabla 2.5.3.1.1), ya que si bien no se pueden realizar comparaciones inter-ciudades, porque las muestras fueron tomadas con distintos equipos, sí son válidas las comparaciones intra-ciudades, donde la única variable del sistema pasa a ser la influencia atmosférica regional.

Tabla 2.5.3.1.1: Respuesta de descenso relativo para los HAPs del BaA al Ind, para la ciudad de La Plata y Leipzig, en estaciones verano e invierno. Según método de Sanderson y Farant (2005)

Compuesto	La Plata		Leipzig	
	RDR _i %- Verano	RDR _i %- Invierno	RDR _i %- Verano	RDR _i %- Invierno
BaA	14,2	21,4	43,5	20,6
Cri	0,7	10,2	30,2	14,3
BbF	17,5	22,5	24,6	28,1
BkF	19,0	23,1	20,5	11,4
BaP	0,0	0,0	0,0	0,0
DahA	35,3	-3,9	28,4	75,8
BghiP	35,7	44,9	12,2	22,0
Ind	34,8	26,4	15,3	26,4

Los valores de RDRs para las estaciones verano/invierno varían para cada compuesto en las dos ciudades. El compuesto que presenta la mayor variación interestacional es el DahA, en las dos ciudades, incluso el RDR en La Plata invierno alcanza valores negativos, por lo tanto $\left(\frac{HAP_i}{BaP}\right)_{filtros\ 1-5} > \left(\frac{HAP_i}{BaP}\right)_{filtro\ 6}$, por lo que la retención de la concentración del DahA en las fracciones 1 a 5 se debe a efectos propios del compuesto o a una reactividad modificada del BaP, en relación al tamaño de partícula, como consecuencia del efecto de la temperatura o de los gases oxidantes presentes en la atmósfera. Los HAPs que menos ven alterados sus RDRs en las estaciones verano/invierno son el BkF y el BbF, para La Plata y Leipzig, respectivamente, este resultado está en acuerdo con la escala de reactividad presentada por Bjorseth y Ramdahl (1985) y Sanderson y Frant (2005), donde estos compuestos son los más estables del grupo, por lo tanto los menos influenciados por variaciones en las condiciones atmosféricas.

2.5.3.2- Ventajas y Limitaciones.

En los ítems anteriores se han presentado cuestiones relacionadas a las fuentes emisoras de los HAPs, sus influencias sobre los distintos tamaños de material particulado y el peso que tienen estas variables para caracterizar a distintas regiones. También se han revisado posibles perturbaciones de los dispositivos de toma de muestra sobre las concentraciones de los distintos compuestos estudiados.

Existe en la literatura un importante volumen de información relacionada al comportamiento de los HAPs en la atmósfera, desde los perfiles de distribución de distintos tipos de fuentes emisoras y combustibles (Rogge et al., 1993; Yang et al., 1998; Li et al., 2006; Kulkarni y Venkataraman, 2000; Ho et al., 2002; Hays et al., 2003; Chang et al., 2006; Ravindra et al., 2008), las reacciones atmosféricas asociadas (Bjorseth y Ramdahl 1985; Jacob, 1999; Chen et al., 2001; Dimshki et al., 2001; Matsuzawa et al., 2001; Figueruelo et al., 2004; Manaham, 2007; Reisen y Arey, 2005; Tsapakis y Stephanou, 2005; Niue et al., 2004) y el transporte de las mismas en la atmósfera desde su origen (Pistikopouolos et al., 1990; Pio et al., 2001; Ravindra et al., 2006; Schiedek et al., 2006; Lee y Kim, 2007; Tamamura et al., 2007; Wang et al., 2007; Yang et al., 2007). Teniendo en cuenta estos antecedentes, la secuencia por la que pasan los HAPs son: formación, emisión a la atmósfera, transporte y reacciones derivadas; en función de este proceso, al diluirse las partículas en la masa de aire comienzan a producirse, tanto fenómenos físicos como químicos que modifican la composición original, los que se extienden hasta el momento del muestreo, por lo que puede ser objeto de cuestionamiento la asignación de fuentes emisoras, respecto a la distribución de HAPs.

El criterio de los “HAPs trazadores”, para distintos tipos de combustiones, inició su uso en los años 90’s (Ravindra et al., 2008) y su utilización fue ampliamente adoptada por la comunidad científica bajo la forma de índices característicos construidos por cocientes de las concentraciones de algunos HAPs y los valores devueltos fueron asociados a distinto tipo de influencias: industrial, tránsito vehicular y combustiones domésticas (Macias-Zamora, 1996; Fernández, 1999; Page et al., 1999) (éste análisis no es realizado en este trabajo ya que fueron ampliamente discutidos por Massolo (2004) sobre este mismo banco de datos). Seguidamente se implementó la utilización de comparaciones de perfiles vía análisis de ACP, considerándose una metodología más confiable ya que se comparaban todos los compuestos muestreados y no algunos de ellos en particular.

Recientemente se ha publicado un trabajo que muestra claramente los puntos cuestionables de estas metodologías, haciendo un especial llamado de atención a la comunidad científica por el abuso de las bondades del método de caracterización de fuentes, sin tener en cuenta las alteraciones producidas a nivel atmosférico sobre las concentraciones de los HAPs.

Galarneau (2008), enumera los factores atmosféricos que influyen sobre la concentración como: reactividad, partición agua/aire, intercambio gaseoso difusivo asociado al reparto aire/agua, partición gas/partícula, deposición de partícula y barrido de partículas por precipitación. En base a esto cuestiona la hipótesis que sustenta la comparación de perfiles que dice “las partículas durante su generación adquieren una composición

determinada de HAPs, y al entrar en la atmósfera esta información es retenida, lo que hace distinguibles a las fuentes y esta influencia es única” (Watson, 1984), sin embargo destaca la simplicidad del método y la facilidad de utilización. Galarneau (2008), propone la aplicación de la sistemática bajo ciertas condiciones de contorno:

- que la caracterización de las fuentes emisoras sea realizada sobre cada ambiente de estudio.
- tener en cuenta las incertezas instrumentales durante la toma de muestra y la cuantificación.
- todas las especies investigadas deben tener similares reactividades frente a gases oxidantes y a radiación solar, en los intervalos de tiempo en que se toman las muestras.
- todos los compuestos comparados deben tener similar constante de Henry.
- que la diferencia de temperatura entre la salida de la fuente y el muestreo sea mínima y tal que no afecte el equilibrio gas/partícula.
- se deben realizar las comparaciones sobre los mismos tamaños de partículas.

Indudablemente, a la hora de considerar los resultados obtenidos en este trabajo, en la caracterización de fuentes por comparación de perfiles característicos, no son absolutos, sino que se enmarcan en el contexto de una metodología comparativa: distintas muestras, de distinto origen, pueden evaluarse y compararse con un mismo criterio. Los resultados presentados en la Tabla 2.5.2.4.3, (en la comparación entre distintas ciudades del mundo), guardan una buena concordancia con las publicaciones de perfiles característicos de HAPs para distintas fuentes, donde los más livianos prevalecen en los industriales, a excepción de DahA (Yang et al., 1998, Chang et al., 2006), y los más pesados en las fuentes móviles (Rogge et al., 1993). Una asignación menos ambiciosa es propuesta, consecuentemente, en la Figura 2.5.2.3.4.1, donde independientemente del tipo de combustible/industria/motorización, las influencias pueden resumirse en industriales y urbanas, análogamente a lo publicado por Chang et al (2006), entre fuentes estacionarias y móviles.

Algunos autores publican las concentraciones de HAPs, asociados a partículas, en diversos sitios muestreados e informan altas concentraciones de BghiP e Ind en zonas próximas a industrias (Rechwagen et al., 2005; Zhang et al., 2007), e indirectamente mencionan que estos compuestos se deben a una influencia de ésta fuente, es probable que deban orientarse estudios para confirmar o rechazar estas tendencias. Diversos factores pueden participar en esta situación, desde aquellos asociados al diseño del muestreo hasta los relacionados a la pérdida de información al considerar sólo algunos compuestos del perfil. No es menos cierto, a la hora de realizar conclusiones que el grado de alcance de ellas dependa, en forma directa, de las hipótesis y metodologías utilizadas para comprobarlas, por lo tanto la

sola cuantificación de HAPs, en distintas regiones, alcanza para decir que en determinado lugar hay más de un compuesto que otro; el estudio de perfiles es un complemento y aporta una posible influencia de distintas fuentes emisoras al usar la información de toda la distribución y el balance químico de masa, representa la información completa de una muestra (Viana et al., 2008).

En el caso del ADD y RNA, donde independientemente de las fuentes, el método se basa en las distribuciones de concentraciones de HAPs de cada lugar, producto de las interacciones partícula-atmósfera, resulta menos afectado por los factores mencionados anteriormente, ya que mientras se utilice el mismo dispositivo de muestreo, respetando cuestiones básicas como no muestrear un día de lluvia (lavado de partículas), los perfiles se utilizan a título relativo-comparativo.

2.5.4-Relaciones propiedad-estructura de los HAPs de la EPA.

Los descriptores moleculares seleccionados fueron calculados con el programa Dragón a excepción del E-state que fue calculado con el programa E-calc (específico de este descriptor). Según se observa en la tabla 2.2.1, para algunos HAPs no se han informado valores de Log P, para evitar incompatibilidades entre valores experimentados y lo que se podrían predecir a partir de distintos programas computacionales, los valores utilizados en este trabajo fueron calculados por el programa ACD-Labs, Hyperchem y Dragón, de los resultados obtenidos, se encontró que los valores devueltos por el programa ACD-Labs, guardaban mejor correspondencia con los valores reportados por la literatura, por lo que se adoptó este programa para el cálculo de las hidrofobicidades de los 16 compuestos de la EPA, este programa también se utilizó para calcular la polarizabilidad. Los puntos de ebullición fueron extraídos de Lide (2000).

Los descriptores seleccionados: E-state, Equivalencia topológica, índice de Wiener, índice de Wiener 3D, Randic y Hararay, fueron linealmente correlacionados con las propiedades fisicoquímicas descriptas anteriormente, tomando como parámetro de ajuste los valores de r , que se muestran en la tabla 2.5.4.1. Un detalle de los mismos pueden verse en el Anexo II.

Tabla 2.5.4.1: coeficientes de correlación r para las dependencias de las distintas propiedades fisicoquímicas estudiadas con los descriptores seleccionados.

	Polarizabilidad	LogP ACDLabs	Punto de Ebullición
E-state	0,9947	0,9965	0,9868
Equivalencia Topológica	0,9604	0,9688	0,9350
Wiener	0,9571	0,9780	0,8997
Wiener 3D	0,9506	0,9750	0,9001
Randic (χ_1)	0,9714	0,9765	0,9255
Harary	0,9674	0,9662	0,9096

Para las tres propiedades el valor de correlación más próximo a la unidad se da para el E-state. Este descriptor, a pesar de su simpleza, ha demostrado tener buena capacidad predictiva para distintos tipos de propiedades fisicoquímicas y biológicas (Corwin y Leo, 1995; Marino et al, 2003,). El comportamiento observado del índice de Wiener y del Wiener 3D, es consistente con los publicados por (Castro et al., 2002), donde la simplicidad de la matriz distancia de hidrógenos suprimidos es suficiente para la representación de resultados. El índice de Randic de Primer orden χ_1 también presenta buenas correlaciones, ya que es un índice bastante general, pero los resultados, para este conjunto de datos, son más favorables para el E-state. Por lo que se selecciona este descriptor para ser utilizado en la modelización de las propiedades biológicas.

2.5.5-Análisis multivariado y RNA aplicados al conjunto de datos del Test de Ames.

El Test de Ames caracterizó a las distintas muestras de la ciudad de La Plata como mutagénicas (M), No mutagénicas (NM) e indefinido (ND), en cada una de sus fracciones gruesa, media y fina tal como se describiera anteriormente.

Los análisis multivariados y RNA son aplicados sobre el conjunto de datos M y NM, en cada una de las fracciones de tamaño, dada la independencia de las mismas (ítem 2.5.1.3), para evaluar el peso de distintos compuestos sobre los atributos biológicos de las muestras. Los datos ND se excluyen del análisis de datos, dado que en el momento de la determinación experimental, factores propios de las muestras impidieron una caracterización inequívoca.

En la Tabla 2.5.5.1 se muestran los resultados del ADD sobre los datos másicos y volumétricos, la capacidad de las RNA para diferenciar entre las muestras y los análisis de componentes principales sobre cada subconjunto de datos, M y NM respectivamente, del cual se extraen los compuestos de mayor peso en cada grupo. La discriminación entre datos tiene una asignación absoluta sobre las concentraciones de HAPs referidas a masa de partículas, esto es consistente con la identidad de las partículas, ya que los ensayos biológicos son realizados sobre los extractos de las mismas y los compuestos asociados a ellas son los que ponen la impronta en las respuestas biológicas.

Cuando se comparan los resultados de discriminación, por parte de las redes neuronales, y los obtenidos con el ACP-varimax de los distintos subconjuntos, surge que en las RNA tienen mayor peso en el aprendizaje y validación de las muestras los compuestos, que van del Naf al Ant, esto es consistente con lo observado por ACP donde los compuestos que van del Cri al Ind son importantes en todos los casos, por lo que las redes deciden en función de las diferencias, independientemente de las características tóxicas, propias de cada compuesto (Mumtaz y George, 1995). A su vez el bloque de compuestos de mayor peso en los factores del ACP sobre las características mutagénicas, a excepción del DahA, corresponde a los compuestos citados por la USEPA en el Grupo B2 de mutagénicos, esta excepción puede tener relación con la influencia del dispositivo de muestreo tal cual se muestra en el ítem 2.5.3.1.

Tabla 2.5.5.1: Resultados del Análisis de Discriminates, de Redes Neuronales y de Componentes Principales para los datos de mutagenicidad de la ciudad de La Plata.

Rotulo	% Discriminado		Compuestos														
	M	NM	Naf	Ace	Fl	Fen	Ant	Flu	Pir	BaA	Cri	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	Ind
M y NM Aire	90	95							F1							F1	F1
M y NM Part	100	100		F1												F1	F1

	N capas	% validadas	REDES														
			Naf	Ace	Fl	Fen	Ant	Flu	Pir	BaA	Cri	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	Ind
M y NM aire	1	73	4	1			2										3
M y NM part	1	100	1	4			3										2
M y NM part (Sin control)	1	100		1		2	4									3	

	PCA-Rotación VARIMAX														
	Naf	Ace	Fl	Fen	Ant	Flu	Pir	BaA	Cri	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	Ind
NM Aire			F1	F1			F1			F1			F2	F1	
M Aire	F2								F1	F1	F1	F1		F1	F1
NM Part.		F1				F2			F1	F1	F1	F1		F1	F1
M Part		F2	F1	F1					F1	F1	F1	F1		F1	F1

M: Mutagénica

NM: No Mutagénica

ND: indefinido en las condiciones experimentales (número de diluciones) usadas para la prueba.

2.5.6-Modelo predictivo de propiedades mutagénicas.

En este apartado se exploran distintos modelos matemáticos que vinculen a las respuestas biológicas observadas (codificadas en 0 y 1) y las concentraciones de los HAPs (contenidas como Log 1/C) ponderadas por propiedades moleculares de cada uno de ellos a través del E-state. Se han explorado más de 100 modelos probables mediante el programa XLStat. A continuación se discuten las situaciones que presentaron mayor posibilidades de éxito, en función del r (coeficiente de correlación), S (desviación estándar del residuo, ya que las variables dependientes no representan un conjunto continuo, los residuos representan un parámetro de calidad predictiva) y F (Test de Fisher), usualmente utilizados en regresiones tipos QSAR (Randic et al, 1991). (A menos que sea indispensable para el entendimiento de los resultados, las Tablas de salidas de programa serán dispuestas en la sección de anexos).

2.5.6.1-Compuestos relevantes en el modelado.

Como variable métrica se propone $X = \text{Log} \left(\frac{E\text{-state}}{\text{concentración}} \right)$ y la concentración es expresada en $\mu\text{gHAPs/g}$ partículas. El valor del E-calc se incluye en la expresión de Log 1/C para aplicar la misma operación matemática sobre la “concentración parametrizada”. Como criterio de clasificación se adoptó, en función de todos los modelos evaluados, donde el S esta en el orden de 0,25, que el grado de clasificación segura está comprendida en el intervalo 2S, centrada en el valor medio de 0,5, es decir $(N-0,25]$ como NM y $[0,75-N)$ para las M, donde $N \in R$ (Figura 2.5.6.1.1)

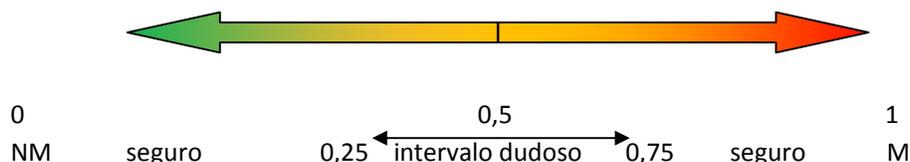


Figura 2.5.6.1.1: escala de intervalos de seguridad para la clasificación de muestras según los distintos modelos evaluados.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.5.6.1.1, donde puede verse que los coeficientes asociados a la variable X, en la regresión multilínea, dependiente de Naftaleno, Acenafteno y Fluoranteno tiene poco peso en el modelo, en una siguiente corrida numérica se excluyen y los valores de r pasan de 0,933 a 0,861, los de S de 0,1753 a 0,3181 y el F cambia de 5,345 a 7,651. Corwin y Leo (1995) enfatizan, en la importancia, a la hora de desarrollar un modelo QSAR de toxicidad no específica, la interpretación conjunta del r, de las variables que representan el modelo y del tipo de predicciones realizadas. En este contexto el número de muestras que quedan fuera límites del intervalo seguro es el mismo.

Se exploran distintos modelos que contemplen solo algunos compuestos, para lo cual se trabaja con la opción de “elegir mejor modelo” del programa XLStat, indicando el máximo número de variables a ser utilizado en cada caso sobre el conjunto total, donde el programa selecciona a los que en forma individual correlaciona mejor con las variables dependientes.

En la Tabla 2.5.6.1.2 se resumen los valores obtenidos de r, S y F, como función del número de variables prefijadas y los compuestos seleccionados.

Tabla 2.5.6.1.1: Relación multilínea de respuesta mutagénica y X

Parámetro	Valor
Intersección	1,116
Naf	0,038
Ace	0,001
Fl	-0,698
Fen	0,591
Ant	0,476
Flu	0,079
BaA	-0,492
Cri	2,211
BbF	1,028
BkF	-2,088
BaP	-1,164
DahA	0,449
BghiP	0,982
Ind	-1.270

El intervalo de los r fue de 0,9240-0,6250, de 10 a 1 variable respectivamente, el S de 0,1862 a 0,3040 y el F presentó un máximo en 2 variables de 27,86 y un valor mínimo de 11,65 en el caso de utilizar 10. Los HAPs menos relevantes, para la construcción del modelo, son el Naf, Ace y Flu, como ya se vio anteriormente y el que mejor correlaciona es el Ind, vale destacar también que la cantidad de datos que son desplazados de un intervalo seguro al dudoso están en relación directa al número de variables utilizadas (Anexo/////////).

Tabla 2.5.6.1.2: compuestos que mejor correlacionan con la mutagenicidad para distintos grupos de variables seleccionadas sobre el total de ellas (n=31).

Nº de Variables	r	S	F	Compuestos
15	0,9330	0,1753	7,6510	Todos
10	0,9240	0,1862	11,6500	Fl, Fen, Ant, BaA, Cri, BkF, BaP, DahA, BghiP, Ind
9	0,9200	0,1905	12,8690	Fl, Fen, Ant, Cri, BkF, BaP, DahA, BghiP, Ind
8	0,9140	0,1975	13,9300	Fl, Fen, Cri, BkF, BaP, DahA, BghiP, Ind
7	0,9000	0,2061	15,0000	Fl, Fen, Cri, BkF, BaP, DahA, Ind
6	0,8990	0,2126	16,9300	Fl, Fen, Cri, BaP, DahA, Ind
5	0,8840	0,2276	17,8330	Fl, Fen, Cri, DahA, Ind
4	0,8649	0,2441	19,2984	Fen, Cri, DahA, Ind
3	0,8526	0,2542	23,9605	Fen, Cri, Ind
2	0,8158	0,2813	27,8595	Fen, Ind
1	0,6250	0,3040	18,5897	Ind

Al utilizar un modelo derivado de los resultados obtenidos por PCA-Varimax, incluyendo los compuestos comunes a los factores que representan a los datos M y NM (Tabla 2.5.5.1): Cri, BbK, BaP e Ind, la ecuación resultante genera valores tales que el 30% de las muestras caen en intervalo dudoso y una muestra en clasificación incorrecta, por lo que no se considera un modelo válido, similares resultados se obtienen con los compuestos de mayor peso en el entrenamiento de las redes en M y NM (partículas): Ace, Naf, Ant e Ind. En todos los casos la mayor proporción de datos incorrectos o dudosos corresponden con los sitios control.

2.5.6.2-Elaboración de modelos ponderados por sitios de origen.

Como se vio en los resultados presentados en el ítem 2.5.1, los sitios de la ciudad de La Plata no son iguales, existen tanto dependencia de las distribuciones de la concentración de HAPs como de la carga másica de partículas que los hace distinguibles. En función de estos resultados se ponderan los datos del Test de Ames en relación a su origen. Como criterio de peso se toma la concentración total de HAPs y los cocientes de ellas entre los distintos sitios (Ecuación 2.5.6.2.1 y 2.5.6.2.2)

$$\text{Peso ciudad} = \frac{\text{masa total de HAPs Ciudad}}{\text{Masa total de HAPs control}} \quad \text{Ecuación 2.5.6.2.1}$$

$$\text{Peso industria} = \frac{\text{masa total de HAPs industria}}{\text{Masa total de HAPs ciudad}} \quad \text{Ecuación 2.5.6.2.2}$$

El cociente de la ecuación 2.5.6.2.1 fue de **2**, y el de la 2.5.6.2.2 también de **2**, en este sentido, tomando como peso 1 el sitio control, ya que los valores medidos de los HAPs y partículas resultaron ser los más bajos, se le asigna a ciudad 2 y a industria 4.

Las ecuaciones predictivas, pesadas por sitios, para los 15 compuestos y para los mejores modelos por grupos de variables se muestran en la Tabla 2.5.6.2.1.

Tabla 2.5.6.2.1: compuestos que mejor correlacionan con la mutagenicidad para distintos grupos de variables seleccionadas sobre el total de ellas, pesadas por sitio de pertenencia ($n=31$).

Nº de Variables	r	S	F	Compuestos
15	0,9460	0,1956	9,6810	<i>Todos los compuestos</i>
10	0,9410	0,2145	15,4000	Naf, Ace, Fl, Fen, Ant, Cri, BbF, BkF, BaP, Ind
9	0,9390	0,2104	17,4300	Naf, Ace, Fl, Fen, Ant, Cri, BaP, BghiP, Ind
8	0,9370	0,2216	19,7650	Naf, Ace, Fl, Fen, Ant, Cri, BaP, Ind
7	0,9350	0,2202	22,9160	Ace, Fl, Fen, Ant, Cri, BaP, Ind
6	0,9310	0,2346	25,9340	Ace, Fl, Fen, Ant, Cri, Ind
5	0,9270	0,2345	30,4800	Ace, Fl, Fen, Cri, Ind
4	0,9219	0,2419	36,8129	Ace, Fen, Cri, Ind
3	0,9001	0,2774	38,4079	Ace, Cri, Ind
2	0,8659	0,2849	41,9347	Fen, Ind
1	0,7174	0,3444	30,7587	Ind

Los valores de r , S y F presentan valores mejorados respecto a los resultados con igual peso de sitios, para el mismo número de variables consideradas, aun así el porcentaje de muestras que caen en el intervalo dudoso sigue estando en el mismo orden del 30% y el de incorrectas tampoco mejora. Una observación más detallada, enfocada a rastrear la identidad de las muestras que quedan fuera de nivel seguro, indica que el mayor número de ellas pertenece al sitio control. Considerando las condiciones propias del sitio: baja concentración de HAPs, de partículas y la poca actividad antrópica, los valores de mutagenicidad de este sitio se excluyen del conjunto de datos a modelar.

2.5.6.3-Elaboración de modelos ponderados por sitios de origen y por grado de actividad antrópica.

Los resultados de la correlación con las 15 variables, con datos mutagénicos para los sitios ciudad y control, donde los pesos han sido ajustados a 1 para ciudad y 2 para control (según ecuación 2.5.6.2.2), modelaron con un r de 0,9750, un S de 0,1152 y un F de 6,324, el valor de r corresponde al más alto y el de S al más bajo, encontrados hasta el momento, además todas las muestras son correctamente clasificadas dentro de un rango predictivo seguro. En la Tabla 2.5.6.3.1 se muestran los coeficientes de la regresión multilíneal para los 15 HAPs.

Tabla 2.5.6.3.1: Coeficientes para cada variable X , en la regresión multilíneal de respuesta mutagénica, con datos del sitio ciudad e industria, pesados por origen ($n=21$).

Parámetro	Valor
Intersección	0,210
Naf	0,001
Ace	0,247
Fl	0,513
Fen	-0,135
Ant	-0,370
Flu	0,004
Pir	-0,020
BaA	-0,007
Cri	0,101
BbF	-0,054
BkF	0,149
BaP	-0,063
DahA	0,060
BghiP	0,026
Ind	-0,014

Las variables con bajos coeficientes son eliminadas del modelo y los nuevos parámetros estadísticos que resultan se muestran en la Tabla 2.5.6.3.2. Los resultados muestran una

mejora considerable en los valores estadísticos de referencia y todas las muestras caen dentro de rango seguro, con una baja dispersión del valor modelado respecto al valor real (Tabla 2.5.6.3.3)

Tabla 2.5.6.3.2: valores estadísticos de r, S y F, para el modelo logrado por exclusión selectiva de variables, para los sitios ciudad e Industria, pesados por origen ($n=21$).

Parámetro	Valor
r	0,9940
S	0,0598
F	56,56

Tabla 2.5.6.3.3: salida del programa XLStat para el modelo de mutagénesis versus las variables X selectas por pesos de coeficientes según tabla 2.5.6.3.1

Observaciones	pesos	Result Biol	Result Biol (Modelo)
LP Ciudad	1	0,00	-0,03
LP Ciudad	1	1,00	1,14
LP Ind	2	0,00	-0,02
LP Ind	2	1,00	1,00
LP Ind	2	1,00	0,94
LP Ciudad	1	0,00	0,07
LP Ciudad	1	1,00	0,90
LP Ciudad	1	1,00	1,05
LP Ind	2	1,00	0,99
LP Ind	2	1,00	0,95
LP Ciudad	1	0,00	0,11
LP Ciudad	1	1,00	0,88
LP Ind	2	0,00	-0,02
LP Ind	2	1,00	0,97
LP Ind	2	1,00	1,03
LP Ind	2	0,00	0,01
LP Ind	2	1,00	1,03
LP Ind	2	1,00	1,01
LP Ciudad	1	1,00	1,09
LP Ind	2	1,00	1,02
LP Ind	2	1,00	0,98

$n=21$

LP Ind: La Plata sitio industria, LP Ciudad: La Plata sitio Urbano

Una reducción del espacio de variables que describen la respuesta mutagénica es explorado según las herramientas del XLStat, tal como se explicara anteriormente, los mismos se muestran en la Tabla 2.5.6.3.4

Tabla 2.5.6.3.4: calidad predictiva por un grupo selecto de variables, optimizada por mejores correlaciones individuales.

Nº variables	r	S	F	Compuestos						Conserva predicción (100%)
6	0,9889	0,0755	103,112	Ace	Fen	Ant	BbF	BaP	BghiP	Si
5	0,9873	0,0827	115,548	Ace	Fen	Ant	BbF	BghiP		Si
4	0,9796	0,1068	95,285	Ace	Fen	Ant	BghiP			No
3	0,9668	0,1226	81,047	Ace	Fen	BghiP				No
2	0,9227	0,1778	51,533	Fen	BghiP					No

En negrita: **modelo2**

Como todos los modelos desarrollados en el campo de la fisicoquímica, en general cuando se obtienen los valores predichos más próximos a los reales, existe una pérdida del carácter descriptivo del mismo, se diluyen las aplicaciones conceptuales en sacrificio de una mejora matemático-estadística. Por otro lado, un sacrificio en el rigor predictivo, sin perder calidad, puede aportar información respecto a las variables que mayor pesan en la propiedad. En este sentido este límite se encuentra en 5 compuestos: Ace, Fen, Ant, BbF y BghiP, que si se comparan con los utilizados por el sistema de RNA (Tabla 2.5.5.1), cuatro de ellos son utilizados, en su entrenamiento y validación, en muestras M y NM. Es decir que dos metodologías distintas, utilizan el mismo grupo de compuestos para el discernimiento de las propiedades biológicas. Estos compuestos han sido relacionados con emisiones puramente industriales (Ace), de vehículos a nafta (BghiP) y mixtos diesel/industria (Fen, Ant, BbF)

2.5.6.4-Modelos finales. Aplicaciones.

El Modelo1, se aplica para los datos ponderados de ciudad e industria, con los valores de coeficientes a_i mostrados en la Tabla 2.5.6.4.1 y calidad predictiva presentada en Tabla 2.5.6.3.2. Mientras que el Modelo2 se considera el constituido por los 5 HAPs citados en la Tabla 2.5.6.3.4, con sus respectivos valores estadísticos. A continuación se muestran las ecuaciones que representan los distintos modelos aceptados, luego de la exploración del banco de datos, **Ecuación Modelo1 y Modelo2**

$$\text{Respuesta mutagénica} = \sum_{i=1}^{12} a_i X_i + b \quad \text{Modelo1}$$

$$\text{Respuesta mutagénica} = -0,199 \times X_{Ace} + 0,331 \times X_{Fen} + 0,252 \times X_{Ant} + 0,668 \times X_{BbF} - 1,604 \times X_{BghiP} + 0,448 \quad \text{Modelo2}$$

Tabla 2.5.6.4.1: coeficientes a_i asociados a la variable compuesta Log (E-state/concentración), para cada HAP.

Parámetro	Valor
b	0,676
Ace	-0,218
Fl	-0,037
Fen	0,227
Ant	0,291
Pir	0,166
BbF	1,179
BkF	-0,310
BaP	0,765
DahA	-0,013
BghiP	-1,794
Ind	-0,215

Estos Modelos se aplican a las muestras del sitio control y a aquellas que en los resultados experimentales fueron clasificadas como N.D, por cuestiones de diseño experimental. En la Tabla 2.5.6.4.2 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 2.5.6.4.2: Aplicación del **Modelo1** y **Modelo2**, sobre los datos del sitio Control y los ND.

	Modelo1	Modelo2	Valor experimental	Clasificación	
				Real	Modelo
SITIO CONTROL	0,24	0,13	0	NM	NM
	1,30	1,41	1	M	M
	-0,09	-0,05	0	NM	NM
	1,62	1,56	1	M	M
	-0,29	-0,45	0	NM	NM
	0,81	0,76	1	M	M
	0,00	0,01	1	M	NM
	0,21	0,25	0	NM	NM
	1,23	1,08	0	NM	M
	-0,08	-0,08	1	M	NM
MUESTRAS ND			Origen/ Fracción		
	1,13	1,12	Ciudad media		M
	1,26	1,50	Control media		M
	0,33	0,22	Industria gruesa		NM
	1,02	1,00	Control media		M
	0,51	0,38	Ciudad media	NM-Dudoso	
	0,20	-0,08	Ciudad gruesa		NM
	1,52	1,36	Industria gruesa		M
	0,48	0,28	Industria gruesa	NM-Dudoso	

Al aplicar los modelos predictivos sobre los datos del sitio control, éstos mostraron una concordancia en el 70% de los casos, y las predicciones sobre los valores ND, informados experimentalmente, solo arrojaron resultados dudosos en 2/8 de las muestras, las predicciones obtenidas en las muestras ciudad e industria, son válidas, ya que las ecuaciones fueron construidas en base a esos conjuntos de datos. De todos los resultados experimentales dudosos, sólo dos han permanecido en esa categoría y debería hacerse o un re-muestreo o repetir el análisis.

2.6- CONCLUSIONES.

En función de los resultados obtenidos en la sección precedente, puede concluirse que la aplicación de herramientas de análisis multivariado a conjuntos de datos experimentales, permite obtener información relevante respecto a la relación entre las observaciones experimentales y los factores microscópicos que pesan en tales observaciones. Particularmente la acción conjunta de análisis de componentes principales (ACP) y análisis de discriminantes descriptivos (ADD), aplicados a las distribuciones de concentración de HAPs en partículas, ayuda a explorar los posibles orígenes de las mismas en el ambiente, las relaciones con sus fuentes emisoras y su potencial identificadorio, a la hora de caracterizar un una región geográfica en particular a partir de los distintos HAPs presentes y las relaciones mutuas entre los mismos. Conjuntamente, el empleo de Redes Neuronales Artificiales (RNA) para el análisis de estos datos ambientales, constituye un complemento importante de información respecto a los HAPs y su relación tanto con las fuentes emisoras como a las regiones donde se analizan.

La aplicación integral de este paquete metodológico permite decir que las ciudades de La Plata y de Leipzig, evaluadas a través de los HAPs asociados al material particulado, son distintas, ya sea por sus fuentes emisoras y/o las influencias de sus factores climáticos al reparto gas/partícula. Asimismo los distintos sitios de muestreo intra-ciudades han mostrado características distintas. Para el caso de la ciudad de La Plata los sitios control, ciudad e industria, han sido identificados a partir de los perfiles de HAPs característicos; además las emisiones másicas de material particulado, son una variable de peso en la discriminación entre los sitios, situación que no es tan evidente para el caso de Leipzig, donde las cargas, en masa, no constituyen una variable relevante en su discriminación. Por lo tanto pueden diferenciarse a través de sus perfiles de aromáticos, pero resultan más homogéneos desde el punto de vista de niveles de MP.

Estos procesos discriminatorios son mejor logrados a partir del PM10 y de la fracción de partículas de tamaño $<0,49\mu\text{m}$. El comportamiento del PM10 se comprende a expensas de la fracción fina contenida en él, tanto desde lo informado por algunas referencias bibliográficas o a partir de los resultados obtenidos en este trabajo, donde la fracción gruesa no tiene significancia discriminativa entre los sitios para la ciudad de La Plata. Las posiciones de los distintos sitios, respecto a los ejes cartesianos, son equivalentes tanto para el PM10 como para la fracción fina y varían al extraer del conjunto de variables a la fracción fina.

Estas distribuciones de concentraciones y sus propiedades discriminantes están directamente relacionadas con las fuentes emisoras. Una caracterización de las mismas fue realizada por aplicación de ACP, tanto para la ciudad de La Plata y Leipzig inter e intra-ciudades. La información de los distintos factores permitió identificar, en el MP de la zona urbana de la ciudad de La Plata, una prevalencia de fuentes móviles, tanto nafta como diesel, y también aparecen compuestos característicos de fuentes industriales, lo que permitiría inferir en una influencia por parte de estas fuentes emisoras sobre el casco urbano de la ciudad. En la zona industrial se da una coexistencia mixta de fuentes estacionarias (industriales) y móviles y el sitio control está caracterizado mayormente por el tránsito vehicular y las combustiones domésticas. En este último sitio se observa una muy baja incidencia de emisiones industriales. Los sitios de muestreo de Leipzig no resultan muy

distintos en cuanto al tipo de fuentes emisoras presentes y en ambos, se destaca la prevalencia de fuentes emisoras móviles y una baja influencia de fuentes estacionarias. Esta comparación entre ciudades está directamente relacionada con el tipo y nivel de producción industrial en cada región, por lo tanto la actividad industrial produce una huella digital característica, considerando distribuciones de HAPs, en regiones próximas a ellas, según se evaluó para distintas ciudades del mundo con este tipo de influencias. A partir de este comportamiento común, en distintos puntos del continente, se propone una forma de clasificación de muestras según influencia industrial, influencia urbana e influencia mixta.

Esta técnica de evaluación sobre distribuciones de concentraciones de HAPs, asociados a material particulado, resulta una herramienta de medición comparativa, no absoluta, a causa de los diversos factores que afectan a las mismas durante el muestreo. Para una medida más próxima a los niveles reales de estos compuestos, el soporte debería impedir los procesos oxidativos a expensas de ser más reactivo frente a los gases oxidantes que los HAPs y no reaccionar con ellos. A pesar de estas desventajas operativas, si el mismo instrumento es utilizado para los distintos casos, los resultados revisten especial interés a fines comparativo.

Estas distribuciones de HAPs, además de hacer las veces de “huella digital” de un determinado lugar, puede reducirse a un grupo de compuestos “trazadores mutagénicos” en el material particulado, permitiendo caracterizar riesgos asociados, con proyecciones en la capacidad predictiva de nuevas problemáticas de estudio en la región. La aplicación de ACP sobre las distribuciones de éstos compuestos identificó a los HAPs del grupo B2 de la USEPA, como aquellos de mayor peso en las características mutagénicas de las muestras, por lo tanto las relaciones entre ellos regulan las características mutagénicas de los extractos del material particulado.

Asimismo las respuestas mutagénicas, de sitios con mayor actividad antrópica (urbano e industrial), pueden ser modeladas a partir de las propiedades moleculares de los distintos HAPs y sus concentraciones en el ambiente. Un procedimiento exhaustivo de optimización ha permitido establecer una escala de confianza en la predicción mutagénica y lograr un modelo de predicción mutagénica/no mutagénica para distintas muestras, a partir de la sola cuantificación de 5 a 12 HAPs asociados a partículas. La solidez del modelo radica en que los datos que le dieron origen representan situaciones de varios años, en distintas condiciones ambientales (verano/invierno) y para distintos tamaños de partículas.