



MINISTERIO DE EDUCACIÓN
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN JUAN



INSTITUTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA



FACULTAD DE INGENIERIA

1939 – 2014

**BIOMONITOREO ATMOSFÉRICO EN LA PROVINCIA DE SAN JUAN:
CARACTERIZACIÓN Y COMPOSICIÓN DE MATERIAL
PARTICULADO ATMOSFÉRICO (HAPs Y METALES PESADOS)**

Tesis doctoral de
MARIELA LUCÍA AGUILERA SAMMARITANO

Aprobada por la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de
San Juan para el otorgamiento del grado académico de:

DOCTORA EN INGENIERÍA QUÍMICA – MENCIÓN PROCESOS LIMPIOS

Director interno: **Dr. Daniel Bustos**

Director externo: **Dr. Eduardo Wannaz**

Jurado de tesis: **Dr. Sebastián Diez y Dr. Rafael Fernández**

San Juan, Argentina, 19 de diciembre de 2018.



MINISTERIO DE EDUCACIÓN
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN JUAN



INSTITUTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA



FACULTAD DE INGENIERIA

1939 – 2014

Mariela L. Aguilera Sammaritano

Biomonitoreo atmosférico en la provincia de San Juan: caracterización y composición de material particulado atmosférico (HAPs y metales pesados)

Tesis de Doctorado
Temas de Ingeniería Química

La reproducción total o parcial de este libro en forma idéntica o modificada escrita a máquina o por el sistema “multigraph”, mimeógrafo, impreso, etc. No autorizada por los editores, viola derechos reservados. Cualquier utilización debe ser previamente solicitada.

C 2019 Editorial Fundación Universidad Nacional de San Juan

Hecho el depósito que marca la ley.

ISBN N°: 978-987-86-0702-3



MINISTERIO DE EDUCACIÓN
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN JUAN



INSTITUTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA



FACULTAD DE INGENIERIA

1939 – 2014

Con todo mi amor para quien hizo posible esto...



MINISTERIO DE EDUCACIÓN
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN JUAN



INSTITUTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA



FACULTAD DE INGENIERIA

1939 – 2014

RESUMEN

Biomonitoreo atmosférico en la provincia de San Juan: caracterización y composición de material particulado atmosférico (HAPs y metales pesados)

Este estudio contribuye al conocimiento actual sobre la contaminación atmosférica en una zona industrial de la provincia de San Juan, Argentina. El objetivo fue evaluar a *Tillandsia capillaris* (clavel del aire) y *Larrea divaricata* (jarilla) como método alternativo de monitoreo de calidad atmosférica, a fin de estimar las fracciones y la composición química del material particulado PM₁₀ y PM_{2.5}. Para ello, semanalmente se tomaron muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} con impactadores y simultáneamente se expusieron las especies vegetales; esto permitió realizar estudios comparativos entre el método instrumental y el biomonitoreo. Posteriormente, se realizó el análisis gravimétrico, con el fin de medir la concentración máscica de las partículas tanto en plantas como en muestras del impactador, así se determinó la concentración de K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Ba, Pb, naftaleno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno, criseno, benzo [a] antraceno, benzo [b] fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, dibenzo [a, h] antraceno, benzo [g, h, i] perileno, acenafteno, antraceno, pireno, benzo [a] pireno. Las concentraciones promedio de PM en la atmósfera fueron: $63 \pm 9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM₁₀) y $36 \pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM_{2.5}), las cuales, generalmente fueron más altas durante los inviernos. En relación a los elementos cuantificados, las concentraciones mayores fueron las de Ca, Fe, K, Mn, Ti y las de los HAPs de mayor peso molecular: BbFA ($0.38 \text{ ng}/\text{m}^3$), BaHa ($0.31 \text{ ng}/\text{m}^3$) y BghiP ($0.61 \text{ ng}/\text{m}^3$). Estos datos constituyen los primeros antecedentes de concentración y variabilidad estacional del PM para San Juan. Respecto a la comparación entre métodos, se encontraron correlaciones significativas entre la concentración de PM₁₀ y la concentración de partículas de igual diámetro retenidas en las hojas de *T. capillaris* ($R^2=0.91$) y de *L. divaricata* ($R^2=0.88$). Resultados equivalentes se observan entre la fracción de PM_{2.5} atmosférica y la depositada en *T. capillaris* ($R^2=0.84$) y en *L. divaricata* ($R^2=0.82$). Este es el primer trabajo que logra correlacionar el PM evaluado por un método instrumental con el depositado en las plantas biomonitoras y que además propone a la jarilla como potencial especie biomonitora; ya que hasta el momento no existen publicaciones que la citen como especie biomonitora de zonas áridas. Dado que la metodología de biomonitoreo no incurre en elevados costos ni en complejos diseños experimentales, y que a partir de este estudio fue calibrada; podría ser utilizada para realizar monitoreos de PM para evaluar patrones de variación, logrando establecer el estado de la calidad ambiental.

Palabras claves: Biomonitoreo, PM_{2.5}, PM₁₀, *T. capillaris*, *L. divaricata*.



MINISTERIO DE EDUCACIÓN
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN JUAN



INSTITUTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA



FACULTAD DE INGENIERIA

1939 – 2014

ABSTRACT

Atmospheric biomonitoring in the province of San Juan: Characterization and composition of particulate material (PAHs and heavy metals)

This study contributes to the current understanding of air pollution in the province of San Juan, Argentina. The objective was to evaluate *Tillandsia capillaris* and *Larrea divaricata* as an alternative method of atmospheric quality monitoring, in order to estimate the fractions of PM₁₀, PM_{2.5} and the concentrations of some elements and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). For this purpose, samples of PM₁₀, PM_{2.5} and plant samples were collected weekly, all exposed simultaneously in the same area of the province. After performing the gravimetric analysis, in order to measure the mass concentration of particles in both plants and impactor samples, the concentration of K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Ba, Pb, naphthalene, fluorene, phenanthrene, fluoranthene, chrysene, benzo [a] anthracene, benzo [b] fluoranthene, benzo [k] fluoranthene, dibenzo [a, h] anthracene, benzo [g, h, i] perylene, acenaphthene, anthracene, pyrene, benzo [a] pyrene. The results showed significant regressions between the concentration of PM₁₀ and the concentration of particles of equal diameter retained in the leaves of *T. capillaris* ($R^2=0.91$) and *L. divaricata* ($R^2=0.88$), also between the fraction of PM_{2.5} in *T. capillaris* ($R^2=0.84$) and *L. divaricata* ($R^2=0.82$). The average PM concentrations in the atmosphere were: $63 \pm 9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM₁₀) and $36 \pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM_{2.5}). In relation to the quantified elements, the highest concentrations were Ca, Fe, K, Mn, Ti and the highest molecular weight PAHs: BbFA ($0.38 \text{ ng}/\text{m}^3$), BahA ($0.31 \text{ ng}/\text{m}^3$) and BghiP ($0.61 \text{ ng}/\text{m}^3$). The results obtained constitute the first data of concentration and seasonal variability of the PM for San Juan, as well as the influence of different emission sources. In addition, this study presents another unpublished data, the capacity that jarilla showed as a potential biomonitor species. Since this non-conventional sampling methodology does not incur high costs or complex experimental designs, it can be used to conduct temporal monitoring of PM₁₀ and PM_{2.5}, as well as to evaluate their variation patterns, establishing the state of environmental quality in the different sites studied.

Key words: Biomonitoring, PM_{2.5}, PM₁₀, *T. capillaris*, *L. divaricata*.



MINISTERIO DE EDUCACIÓN
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN JUAN



INSTITUTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA



FACULTAD DE INGENIERIA

1939 – 2014

NOMENCLATURA UTILIZADA

- $\mu\text{g/g}$ = Microgramos presentes en un gramo de planta
- $\mu\text{g/m}^3$ = Microgramos presentes en un metro cúbico de aire
- μm = micrómetro
- ACN = acetonitrilo
- ACPH = acenafteno
- ANTH = antraceno
- ATSDR= Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (Agency for Toxic substances and Disease Registry)
- BaA = benzo [a] antraceno
- BaP = benzo [a] pireno
- BaP_{eq} = Equivalente benzo [a] pireno
- BbFA = benzo [b] fluoranteno
- BghiP = benzo [g, h, i] perileno
- BkFA = benzo [k] fluoranteno
- CHR = criseno
- DBaH = dibenzo [a, h] antraceno
- EPA = Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (en inglés: Environmental Protection Agency)
- FA = fluoranteno
- FET = Factor de Equivalencia de Toxicidad
- FLU = fluoreno
- g = gramo
- h = hora
- HAPs = Hidrocarburos aromáticos policíclicos



MINISTERIO DE EDUCACIÓN
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN JUAN



INSTITUTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA



FACULTAD DE INGENIERIA

1939 – 2014

- IARC = Agencia Internacional para la Investigación sobre el cáncer (International Agency for Research on Cancer)
- Jarilla 0.45, J0.45, *L. divaricata* 0.45 = denominaciones que hacen referencia al material particulado tamaño 0.45 μm retenidos en *Larrea divaricata* (Jarilla)
- Jarilla 10, J10, *L. divaricata* 10 = distintas denominaciones que hacen referencia al material particulado tamaño 10 μm retenidos en *Larrea divaricata* (Jarilla)
- Jarilla 2.5, J2.5, *L. divaricata* 2.5 = denominaciones que hacen referencia al material particulado tamaño 2.5 μm retenidos en *Larrea divaricata* (Jarilla)
- L = litro
- mg = miligramo
- mg/gr = miligramos presentes en un gramo
- min = minuto
- mL = mililitro
- mm = milímetro
- NAPH = naftaleno
- ng/m^3 = nanogramos presentes en un metro cúbico de aire
- nm = nanómetro
- OMS = Organización Mundial de la Salud
- PHEN = fenantreno
- PM = Material particulado (Particulate material)
- PM10 = Material particulado atmosférico con un diámetro aerodinámico igual o inferior a 10 μm
- PM2.5 = Material particulado atmosférico con un diámetro aerodinámico igual o inferior a 2.5 μm
- PMF: Matriz de Factorización Positiva (Positive Factorization Matrix)
- ppm = Parte por millón



MINISTERIO DE EDUCACIÓN
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN JUAN



INSTITUTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA



FACULTAD DE INGENIERIA

1939 – 2014

- PS = Partículas sólidas
- PY = pireno
- Tillandsia 0.45, T0.45, *T. capillaris* 0.45 = denominaciones que hacen referencia al material particulado tamaño 0.45µm retenidos en *Tillandsia capillaris* (clavel del aire).
- Tillandsia 10, T10, *T. capillaris* 10 = distintas denominaciones que hacen referencia al material particulado tamaño 10 µm retenidos en *Tillandsia capillaris* (clavel del aire).
- Tillandsia 2.5, T2.5, *T. capillaris* 2.5 = denominaciones que hacen referencia al material particulado tamaño 2.5 µm retenidos en *Tillandsia capillaris* (clavel del aire).
- TSP = Partículas Sólidas Totales
- VOCs = Compuestos Orgánicos Volátiles



MINISTERIO DE EDUCACIÓN
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN JUAN



INSTITUTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA



FACULTAD DE INGENIERIA

1939 – 2014

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Material particulado atmosférico.....	3
1.1.1	Generalidades	3
1.1.2	Tamaño y origen del material particulado atmosférico.....	3
1.1.3	Fuentes de emisión de material particulado atmosférico	5
1.1.4	Composición del material particulado atmosférico	6
1.1.5	Modelos de receptores	6
1.1.6	Riesgos por exposición a HAPs y metales	8
1.1.7	Problemáticas ambientales que genera el material particulado atmosférico.....	9
1.2	Normativa vigente.....	12
1.3	Metodologías de monitoreo atmosférico.....	13
1.3.1	Método instrumental	13
1.3.2	Método de biomonitoreo	14
2	ESTADO DEL ARTE	17
3	OBJETIVOS.....	21
3.1	Objetivo general.....	21
3.2	Objetivos específicos.....	22
4	HIPÓTESIS.....	22
5	MATERIALES Y MÉTODOS.....	22
5.1	Materiales y Equipamientos utilizados.....	22
5.2	Áreas de estudio.....	25



MINISTERIO DE EDUCACIÓN
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN JUAN



INSTITUTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA



FACULTAD DE INGENIERIA

1939 – 2014

5.3	Instalación de impactador Harvard	27
5.4	Análisis gravimétrico de filtros	29
5.5	Instalación de la estación meteorológica	29
5.6	Deposición de material particulado en plantas	31
5.7	Concentración de elementos en plantas enteras	31
5.8	Concentración de elementos en PM y en los diferentes extractos de los biomonitores	32
5.9	HAPs en PM2.5, PM10 y filtros de los extractos de las plantas	33
5.10	Análisis estadísticos.....	34
5.11	Matriz de factorización positiva (PMF).....	34
5.12	Factor de Equivalencia de Toxicidad (FET).....	38
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
	IMPACTADORES.....	41
6.1	Material particulado atmosférico en San Juan	41
6.1.1	Variación estacional de la concentración de PM2.5	41
6.1.2	Variación estacional de la concentración de PM10	43
6.1.3	Variables meteorológicas	45
6.1.4	Relación entre PM 2.5 y PM10	49
6.2	Concentración de Elementos en el material particulado atmosférico.....	50
6.2.1	Composición elemental en PM2.5.....	50
6.2.2	Composición elemental en PM10.....	52
6.3	Análisis de fuentes de emisión	55
6.3.1	Análisis de fuentes de emisión de elementos que conforman el PM2.5 ..	55
6.3.2	Análisis de fuentes de emisión de elementos que conforman el PM10 ..	58



MINISTERIO DE EDUCACIÓN
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN JUAN



INSTITUTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA



FACULTAD DE INGENIERIA

1939 – 2014

6.4	Concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	61
6.4.1	Concentración de HAPs que conforman el PM2.5	61
6.4.2	Concentración de HAPs que conforman el PM10	63
6.4.3	Riesgo Toxicológico: HAP expresados como equivalentes de Benzo(a)pireno	65
6.5	Análisis de fuentes de emisión de HAPs	68
	BIOMONITORES	71
6.6	Análisis del PM encontrado en plantas	71
6.6.1	Elección de especie Tillandsia	71
6.6.2	Distribución del tamaño de PM depositado en plantas	73
6.6.3	Concentraciones de elementos en las diferentes partículas adheridas a plantas	77
6.6.4	Concentraciones de HAPs en las diferentes partículas adheridas a las plantas	81
6.7	Relación entre el PM atmosférico y el PM encontrado en las plantas	86
6.7.1	Análisis de regresión lineal entre el PM atmosférico y el PM depositado en plantas	86
6.7.2	Correlación entre elementos cuantificados en el PM atmosférico y el PM en plantas	90
6.8	Análisis de fuentes de emisión de elementos depositados en plantas	100
6.8.1	Análisis de fuentes de emisión de elementos que conforman el PM10 depositado en plantas	100
6.8.2	Análisis de las fuentes de emisión de elementos que conforman el PM2.5 depositado en las plantas	105
6.9	Correlación entre los HAPs cuantificadas en el PM atmosférico y los HAPs depositados en plantas	112
6.10	Análisis de fuentes de emisión según los HAPs encontrados en las plantas	114



MINISTERIO DE EDUCACIÓN
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN JUAN



INSTITUTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA



FACULTAD DE INGENIERIA

1939 – 2014

6.10.1	Análisis de fuentes de emisión de HAPs cuantificados en el PM10 depositado en plantas.....	114
6.10.2	Análisis de fuentes de emisión de HAPs cuantificados en el PM2.5 depositado en plantas.....	119
7	Propuesta de Biorremediación utilizando biomonitores.....	127
8	CONCLUSIONES.....	129
9	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
10	CURRICULUM VITAE AUTOR	149

1 INTRODUCCIÓN

La calidad del aire está definida generalmente como una combinación de características físicas y químicas que hacen que este sea un recurso saludable para los seres humanos, animales y plantas (Joshi y Bora, 2011). Debido a la importancia de su calidad para todos los seres vivos, existen diversos estudios en todo el mundo que reportan los efectos de la contaminación del aire sobre la salud e identifican las fuentes de contaminación responsables de los mayores aportes para diagnosticar la calidad del mismo. Esto es esencial en lugares donde no existen estudios de monitoreo del aire ni tampoco hay supervisión o control de la operación de las industrias (OMS, 2010).

Entonces, al planificar un monitoreo de aire es indispensable la comprensión tanto del uso, como la finalidad última del monitoreo; la cual no es simplemente recopilar datos, sino proporcionar la información necesaria para que los científicos, los encargados de formular políticas y los gobiernos de turno tomen decisiones fundamentadas sobre la gestión y mejoramiento del ambiente.

El monitoreo cumple un papel principal en este proceso, ya que brinda la base científica necesaria y segura para el desarrollo de políticas y estrategias, el establecimiento de objetivos y la medición del cumplimiento de las metas y medidas coercitivas (OMS, 2000). No obstante, debe reconocerse que el monitoreo tiene limitaciones. En muchos casos, la medición no basta o puede resultar poco práctica para definir la exposición de la población de una ciudad o país.

Ningún programa de monitoreo, aunque esté bien fundamentado y diseñado, puede aspirar a cuantificar de manera integral los patrones de contaminación del aire en el espacio y en el tiempo. Como mucho, el monitoreo proporciona una figura incompleta, aunque útil, de la calidad actual del ambiente. Por consiguiente, generalmente se debe aplicar junto con otras técnicas objetivas de evaluación, que incluyen la elaboración de modelos de simulación, la medición e inventario de emisiones, la interpolación y el mapeo. Del mismo modo, tampoco se puede confiar únicamente en la elaboración de modelos de simulación.

Si bien los modelos pueden ser una herramienta poderosa para interpolar, predecir y optimizar las estrategias de control, su calidad depende, entre otros factores, de la disponibilidad de datos confiables sobre las emisiones. Un inventario completo para una determinada ciudad o país puede requerir emisiones de fuentes puntuales, de área y móviles (OMS, 2000; Puliafito y col., 2012).

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2000), los principales objetivos de un MONITOREO son:

- Determinar la exposición de la población y evaluar el impacto en la salud.
- Identificar las amenazas a los ecosistemas naturales.
- Informar y concientizar al público sobre la calidad del aire.
- Determinar el cumplimiento de normas nacionales o internacionales.
- Desarrollar y validar herramientas de gestión (modelos de simulación, sistemas).
- Distribuir e identificar las fuentes.
- Proveer de información objetiva para la planificación del manejo de la calidad del aire, del tránsito y del uso de la tierra.
- Definir políticas y priorizar las acciones de gestión.
- Evaluar los impactos de fuentes puntuales.
- Evaluar las tendencias para identificar los posibles problemas futuros o la evolución de las actividades de acuerdo con los objetivos de gestión y de control.

Otro punto importante para tener en cuenta cuando se planifica un monitoreo es identificar qué contaminantes son importantes evaluar, teniendo en cuenta su potencialidad como eco tóxicos. Así, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) en conjunto con el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP), determinaron cuales son los contaminantes más peligrosos para los seres humanos por los efectos adversos que generan a la salud. Estos se denominan contaminantes criterio regulados y son los de mayor importancia en las ciudades más

pobladas del mundo (Baroutian y col., 2006). El material particulado atmosférico forma parte de estos contaminantes.

1.1 Material particulado atmosférico

1.1.1 Generalidades

El material particulado atmosférico o aerosoles, se define como una mezcla de sustancias en estado sólido y/o líquido (Hitchins y col., 2000). Este término engloba tanto las partículas en suspensión como las sedimentables, que se caracterizan por un corto periodo de residencia en la atmósfera (varias horas) ya que poseen una velocidad de caída apreciable por efecto de la gravedad (Mendiola, 2016). Las partículas difieren de acuerdo con sus fuentes de emisión, formas, tamaños, mecanismos de formación y composición química, y pueden caracterizarse por sus propiedades físicas y químicas (Callén y col., 2009). Mientras las propiedades físicas tienen efecto sobre el transporte y la profundidad de penetración de las partículas dentro del sistema respiratorio humano, la composición química de las partículas determina el impacto de éstas sobre la salud (Martin, 2005) y sobre los materiales.

1.1.2 Tamaño y origen del material particulado atmosférico

La distribución de las partículas según su tamaño es una de las características más importantes de los aerosoles atmosféricos, ya que tiene relación directa con el origen del material particulado, su tiempo de residencia en la atmósfera, sus propiedades ópticas, sus efectos ambientales y con el depósito en el sistema respiratorio del hombre (Martin, 2005).

Si bien no existe en la bibliografía un criterio unificado para clasificar al material particulado, generalmente se distinguen dos grupos: las partículas "finas" cuyos diámetros son inferiores a 1 μm y las partículas "gruesas" si el diámetro de éstas supera al micrón.

Las partículas más finas, con diámetros comprendidos entre 0.005-0.1 μm , entran a la atmósfera principalmente por condensación de vapores provenientes de fuentes de combustión (Charron y Harrison, 2005).

Las partículas de tamaño comprendido entre 0.1-1 μm , se forman parcialmente por la aglomeración de partículas más finas y, en parte, por la conversión química de gases y vapores en aerosoles secundarios. De esta manera, por aglomeración de partículas se van formando las partículas más grandes (de 2 a 100 μm). En su mayor parte, estas partículas más grandes son removidas por sedimentación o arrastre. El proceso de aglomeración de partículas es lento en comparación con la captación y remoción que genera el efecto de lavado por la lluvia (Martin, 2005).

El material particulado atmosférico puede clasificarse por sus propiedades aerodinámicas debido a que éstas gobiernan el transporte y remoción de partículas desde la atmósfera, condicionan su depósito dentro del sistema respiratorio y están asociadas con la composición química y con las fuentes de emisión. Las propiedades aerodinámicas de las partículas están relacionadas con el “diámetro aerodinámico”. Este se define como el diámetro de una esfera con las mismas características aerodinámicas que la partícula. Por lo tanto, las partículas son muestreadas y descritas sobre la base de su “diámetro aerodinámico”, usualmente llamado “tamaño de partícula”. El tamaño de las partículas en la atmósfera puede variar en cuatro órdenes de magnitud, desde 10 - 3 μm hasta algunas decenas de micrones.

Las partículas que poseen un diámetro aerodinámico inferior a 10 μm se las denomina: PM10 y se clasifican en partículas no inhalables porque son retenidas y/o expulsadas por los mecanismos propios del sistema respiratorio. Por otro lado, a las de diámetro aerodinámico inferior a 2.5 μm , se las denomina: PM2.5 (Hitchins y col., 2000) y son clasificadas como partículas inhalables (Daniels y col., 2000). Estas últimas, generalmente son de origen secundario y derivan de la nucleación, condensación o coagulación de óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, amoníaco, y compuestos orgánicos volátiles (VOCs) presentes en el aire como contaminantes gaseosos (EPA, 2004).

1.1.3 Fuentes de emisión de material particulado atmosférico

Por lo general, las partículas finas y gruesas provienen de fuentes diferentes y tienen mecanismos de formación distintos, aunque es probable que haya cierta superposición (OMS, 2000). Así, los aerosoles en la atmósfera urbana son producto de diversas fuentes antropogénicas y naturales.

Las principales fuentes antropogénicas de PM en las vías urbanas son los escapes de los vehículos, las emisiones del desgaste de los neumáticos y los frenos y la resuspensión del polvo en las rutas (Bathmanabhan y col., 2010). Además, pueden originarse a partir de: la combustión de fósiles y de madera, las actividades industriales, la producción de energía, las actividades de construcción o de incineración de residuos (Wang y col., 2005).

A escala global, casi la mitad de los hogares del mundo emplean diariamente combustibles de biomasa como fuente de energía para la cocina o la calefacción. El humo de la biomasa contiene cantidades significativas de contaminantes importantes: monóxido de carbono (CO), material particulado, y en menor grado, óxidos de nitrógeno (NOx). Conjuntamente con estos contaminantes, se encuentran diversos compuestos orgánicos, incluidos los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs).

En cuanto a las fuentes naturales se incluyen: la actividad volcánica, polvo de suelo en suspensión debido a la acción del viento, incendios forestales, aerosoles marinos y aerosoles secundarios orgánicos (Mohammed y col., 2017).

Aunque las causas que originan la contaminación son diversas, y la mayoría de las partículas se forman en la atmósfera como resultado de reacciones complejas entre compuestos químicos, tales como dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno (EPA, 1999), algunos autores consideran que las actividades antropogénicas son las que más contribuyen al problema (Sanhueza y col., 1999). No obstante, el grado de contaminación también puede estar influenciado por otros factores naturales, como la meteorología y la topografía.

La meteorología influye de manera decisiva en la persistencia de los contaminantes atmosféricos; el viento, la temperatura y la radiación solar, modifican de manera drástica la dispersión y el tipo de contaminantes que puede haber en un determinado momento; como así también las precipitaciones, las cuales funcionan como un importante agente “lavador” de partículas. Por otra parte, la topografía influye en el movimiento de las masas de aire y por lo tanto en la persistencia de la contaminación en una determinada zona geográfica. Finalmente, la combinación de todos estos factores determina la calidad del aire (Sanhueza y col., 1999).

1.1.4 Composición del material particulado atmosférico

Existe una clasificación de los contaminantes en función de los mecanismos de formación, esto es: si las partículas son emitidas directamente a la atmósfera, se las denomina partículas primarias, en cambio sí se generan como resultado de procesos físico-químicos en la atmósfera, se las denomina secundarias. Dichos procesos pueden consistir en la interacción entre gases precursores para formar partículas mediante reacciones químicas, entre un gas y una partícula atmosférica para dar lugar a un nuevo aerosol por adsorción, o entre partículas que originan otras de mayor tamaño por coagulación (Warneck, 1988). Debido a esto, la composición del material particulado puede ser muy variada. No obstante, teniendo en cuenta las fuentes de emisión detalladas anteriormente, se considera que los componentes químicos principales del material particulado son sulfatos, nitratos, amonio, compuestos orgánicos, elementos de carbón, componentes del suelo (aluminio, silicio, calcio, titanio, hierro), y también elementos biológicos como bacterias, polen y las esporas que se pueden encontrar en las partículas gruesas (OMS, 2000).

1.1.5 Modelos de receptores

Debido a que existe una enorme cantidad de posibles especies químicas asociadas a las partículas, el enfoque potencialmente más efectivo para caracterizar las fuentes de emisión, sería considerar el PM como una mezcla de contribuciones en masa de varias clases de fuentes. Estos tipos de fuente (por ejemplo, vehículos de encendido por chispa,

vehículos que funcionan con diésel, centrales eléctricas de carbón, gas o petróleo, incineradores, etc.) tienen patrones químicos y / o físicos característicos, y pueden ser útiles para examinar la relación de las emisiones de fuentes específicas sobre los efectos en la salud. Esta área de investigación se denomina “Modelado de receptores” (Hopke y col., 2005).

El modelado de receptores comprende técnicas de diversos tipos que se utilizan para determinar la identidad de las fuentes de emisión que contribuyen a las concentraciones de determinados contaminantes en lugares específicos, además permite comprender las características químicas y físicas de los contaminantes del aire y estimar las contribuciones de cada fuente a las concentraciones de receptores (Callén y col., 2009).

Esta técnica ha sido un área de investigación activa durante los últimos 30 años (Hopke y col., 2005). Algunas referencias relevantes incluyen los trabajos realizados para las siguientes ciudades: Toronto (Lee y col., 2003); Londres (Charron y Harrison, 2005); El Cairo (Abu-Allaban y col., 2002); Isla de Taiwan (Tsai y col., 2006); Barcelona (Querol y col., 2001); Milán (Lonati y col., 2005); Santiago de Chile (Artaxo y col., 1999) y algunas áreas al norte de Grecia (Samara y col., 2003).

Los diferentes modelos utilizados, incluyen: análisis de componentes principales o puntajes absolutos de componentes principales (PCA-APCS) (Song y col., 2006), análisis de bordes (Unmix (Song y col., 2006), balance de masa química (CMB) (Chow y Watson, 2002) y factorización de una matriz positiva (PMF) (Paatero, 1997, 1999). Estas técnicas se han aplicado para identificar y establecer la contribución de las fuentes a las concentraciones ambientales observadas. Así, por ejemplo, el Balance Químico de Masas (CMB), cuantifica las contribuciones utilizando formas químicas que caracterizan los tipos de fuente en lugar de las contribuciones de emisores individuales (Begum y col., 2007). Por otra parte, el Análisis de Variables Múltiples (conocidos como modelos bilineales) corresponden a métodos estadísticos comunes a diversas disciplinas científicas y a través de los cuales se pretende extraer e identificar características que sean similares al interior de un cierto conjunto de datos (Meyers y col., 2006.). Específicamente, el PMF es una técnica analítica de factores que utiliza restricciones no

negativas y permite factores no ortogonales (Paatero, 1997). Este modelo fue desarrollado por Paatero (Paatero y Tapper, 1993) e implementado por la EPA. La estructura de PMF permite un uso máximo de los datos disponibles y un mejor tratamiento de los valores límite de detección faltantes y por debajo. La incertidumbre también juega un papel importante en este modelo porque refleja la calidad y confiabilidad de cada punto de datos.

Resumiendo, cada una de éstas técnicas, requiere de información específica de entrada y de características determinadas en los datos experimentales a analizar. De esta forma, la selección de una u otra para su aplicación se basa en el tipo y cantidad de información disponible.

Se destaca que cualquiera sea la técnica seleccionada, realizar el modelado de receptores es determinante en cualquier investigación de PM, ya que si se conocen las fuentes que contribuyen significativamente, se podrían diseñar estrategias de control más específicas para centrarse en aquellas fuentes que producen la mayoría de los problemas de salud (Hopke y col., 2005).

1.1.6 Riesgos por exposición a HAPs y metales

Los riesgos planteados por la exposición a mezclas de HAPs, han sido evaluados a lo largo del tiempo por diversas organizaciones y agencias internacionales Agencia de Protección del Medio ambiente (EPA) y la Organización mundial de la Salud (OMS); estableciéndose las características y propiedades carcinogénicas y mutagénicas. De todos los HAPs, el benzo(a)pireno (BaP) es el más estudiado, existiendo considerable información en cuanto a su toxicidad y a su relación directa con los otros HAPs. Diversos estudios experimentales con animales han confirmado su potencial como agente carcinógeno por la formación de tumores después de su inhalación (Gelboin, 1980; Gil, 1996; Mastandrea y col., 2005). Debido a esto, se encuentra clasificado como una sustancia del tipo 1A (carcinógeno humano) (EPA, 2006; IARC, 2012).

La cuantificación del BaP en la mezcla total de aire ha sido propuesta para evaluar el riesgo relativo a la salud asociado a la exposición a HAPs (Petry y col., 1996). No obstante,

las mezclas de HAPs presentan variaciones en su composición y proporción, según el origen de las fuentes de emisión (Fang y col., 2002).

Por otra parte, los metales pueden depositarse o acumularse en los organismos, siendo las plantas en los ecosistemas terrestres un punto de conexión y transferencia de metales entre la parte abiótica y biótica del ecosistema (Hamilton, 1995). Elevadas concentraciones de metales pesados pueden producir efectos nocivos en los humanos (Duruibe y col., 2007) y en otros seres vivos, afectando la salud de los ecosistemas (Sánchez y col., 2008).

Finalmente, la combinación de todos estos compuestos potencialmente tóxicos una vez que son emitidos hacia el ecosistema puede actuar de manera aditiva, sinérgica o antagonicamente (Boyd y col., 2010). Por ello, es imprescindible conocer la potencialidad ecotóxica de los compuestos y elementos. En la presente tesis se estudian los siguientes elementos como componentes principales del PM: hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y elementos químicos inorgánicos (algunos metales y el Br).

1.1.7 Problemáticas ambientales que genera el material particulado atmosférico

Las concentraciones de PM en el ambiente pueden tener amplios efectos sobre la salud de la población, generar niebla urbana y regional, afectar la visibilidad, degradar los ecosistemas y afectar los cultivos.

En cuanto a la salud, la vía de ingreso del PM a nuestro cuerpo es a través del sistema respiratorio. Este sistema tiene varios niveles de defensa frente a la invasión de agentes extraños. Las partículas grandes son filtradas por las vibrisas del conducto nasal y son retenidas por la mucosa que cubre la cavidad nasal y la tráquea; entonces no pueden continuar hacia el conducto nasal, ya que, a causa de su inercia, chocan contra la pared de la cavidad nasal cuando el aire se precipita hacia los pulmones (Martin, 2005). No obstante, al ser retenidas en la cavidad nasal estas partículas pueden desencadenar episodios de alergias y/o asma (OMS, 2000).

La mayoría de las partículas de tamaño superior a 5 μm son eficazmente eliminadas por el sistema respiratorio superior. Pero el riesgo para la salud aumenta con la exposición a pequeñas partículas, que pueden penetrar profundamente en los pulmones e incluso alcanzar la región alveolar (Pope y col., 1995). Además, el PM está asociado a problemas cardiovasculares y mortalidad prematura (Bobak y León 1999, Callén y col., 2009).

Para explorar más a fondo esta última cuestión, algunos autores examinaron la relación entre la exposición prolongada a la contaminación del aire por partículas finas y la mortalidad infantil postneonatal (Pope, 2000; Woodruff y col., 2006). Al estudiar esta relación, se encontró que la fracción PM₁₀ y la fracción de PM_{2.5}, fueron las principales causas del aumento de las tasas de mortalidad (Braga y col., 2005; Xia y Gao, 2011). Asimismo, en la ciudad de Santiago (Chile), se halló una relación fuerte entre la concentración de PM₁₀ y la mortalidad prematura, y menor relación de ésta con los niveles de ozono y dióxido de azufre (Sanhueza y col., 1999). Otro estudio para la misma ciudad, muestra claramente los efectos adversos de la contaminación por material particulado sobre la salud humana; al estimar el riesgo de padecer cáncer por la exposición al material particulado (Ochoa y Roberts, 2003). En San Pablo (Brasil), Braga y col., (2001) concluyen que un aumento en la mortalidad de personas mayores, podría estar relacionado a los altos niveles de concentración de PM₁₀ en la ciudad.

La OMS coincide con estos resultados señalando que, la exposición e inhalación a corto plazo de PM puede causar un aumento en las enfermedades cardiopulmonares, mientras que la exposición a largo plazo puede conducir a la enfermedad crónica y la reducción de la esperanza de vida como resultado de la mortalidad por complicaciones cardiopulmonares y cáncer de pulmón (OMS, 2000). No obstante, en Argentina son escasos los estudios de monitoreo de PM. Esta carencia de conocimientos desemboca en una indudable preocupación y necesidad de monitoreo continuo de PM en todos los ámbitos poblados.

Otra problemática relacionada con la emisión de contaminantes es su migración o dispersión hacia los distintos estratos bióticos y abióticos (Fig. 1). De esta manera, los contaminantes que son emitidos al aire, pueden dispersarse, depositarse y disolverse en suelo o aguas, tal como sucede con los contaminantes ácidos del aire, los cuales se disuelven fácilmente en la humedad superficial o lluvia, alterando las propiedades originales del sustrato al ser depositadas (Batstone y col., 1989). Una vez que se encuentran presentes en el ambiente, se pueden almacenar en las plantas e introducirse en la cadena alimenticia, debido a que las plantas pueden incorporarlos ya sea directamente, a través de intercambio de gases con la atmósfera, o a través de la humedad absorbida del suelo.

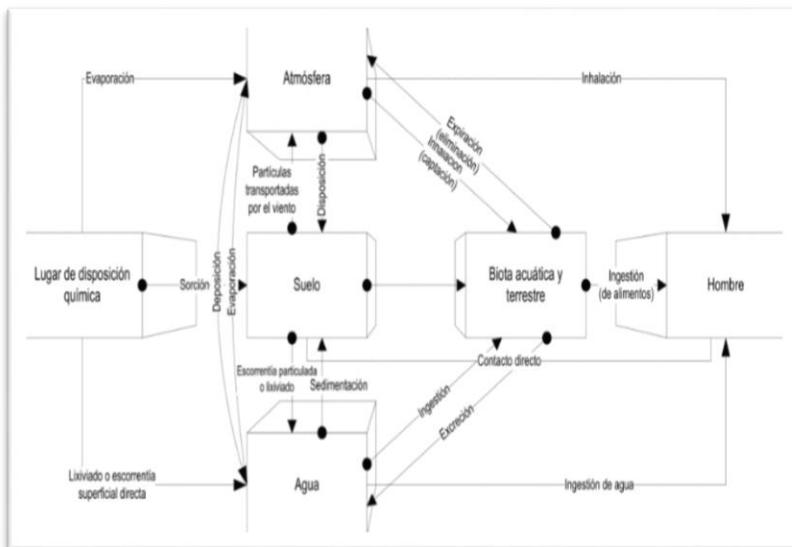


Figura 1: Rutas físicas y biológicas del transporte de contaminantes, sitios de disposición y el potencial de exposición humana. Representación esquemática adaptada del artículo de Batstone y col., 1989.

1.2 Normativa vigente

La elaboración de las normas es sólo parte de una estrategia adecuada de manejo de la calidad del aire. También son necesarias la legislación, la identificación de las autoridades responsables de hacer cumplir las normas de emisión y las sanciones por exceder estas normas.

Las normas de emisión pueden desempeñar un papel importante en la estrategia de gestión, principalmente si la multa por infracción se usa como mecanismo para reducir la contaminación. Esto puede ser importante tanto en el nivel nacional como local. Las normas de calidad del aire también son relevantes para informar al público sobre este campo (OMS, 2000).

Atendiendo a los efectos nocivos que generan las partículas atmosféricas sobre la salud humana; la OMS y la EPA, dan a conocer los Estándares Nacionales de Calidad del Aire de los Estados Unidos y la guía de valores límite para PM10 y PM2.5 (Tabla 1).

Particularmente, en Argentina se decretó la Ley de Contaminación Atmosférica (Ley N°20284). No obstante, debido a que se promulgó en el año 73, actualmente se considera obsoleta. Específicamente, en la provincia de San Juan no existe normativa que especifique los valores límites de PM en el ambiente.

Teniendo en cuenta que, para Argentina y concretamente para San Juan, los valores guía no están establecidos; en este trabajo se utilizaron los establecidos por la EPA y la OMS, para elaborar conclusiones.

Tabla 1: Valores límite de PM10 y PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) fijados por la Agencia de Protección Medioambiental de las Naciones Unidas y la Organización Mundial de la Salud para la protección de la salud humana.

	Periodo de promedio	Calidad del aire según EPA	Calidad del aire según la OMS
PM10	1 día	150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	1 año	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
PM 2.5	1 día	35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	1 año	15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

1.3 Metodologías de monitoreo atmosférico

El control eficaz de la contaminación del aire depende tanto de la determinación de los contaminantes en el polvo urbano, como de la detección de sus fuentes. Los niveles de contaminación por polvo pueden evaluarse directamente a través de monitoreo pasivo, activo o automático, o indirectamente mediante el uso de biomonitores (Burger, 2006); ya que las partículas atmosféricas se fijan por deposición seca y húmeda en vegetales (por ejemplo: líquenes, musgos, hojas, y cortezas) y en superficies del suelo (Fujiwara y col., 2011).

1.3.1 Método instrumental

En un principio, los instrumentos utilizados medían todo el material particulado que se encontraba en el aire y, por lo tanto, las muestras correspondían a "material particulado total en suspensión" (TSP). La mayor parte de la información que se encuentra disponible, se refiere a estas mediciones. Pero, teniendo en cuenta la naturaleza más

dañina para la salud que ejercen las partículas finas; en la actualidad se han desarrollado nuevos instrumentos capaces de recolectar las partículas más pequeñas (Martin, 2005).

Las mediciones instrumentales de la concentración de los contaminantes atmosféricos por métodos físico químicos son efectivas y de gran utilidad. Si bien estas técnicas son muy utilizadas actualmente para evaluar la calidad del aire, los estudios sobre la contaminación atmosférica con frecuencia se ven limitados por el alto costo de los equipos y las dificultades para llevar a cabo un seguimiento exhaustivo en el tiempo y en el espacio (Aničić y col., 2011). Esto se debe a que se necesitan estaciones de monitoreo conectadas a la red eléctrica, lo que dificulta medir áreas remotas sin acceso a electricidad o zonas muy distantes a las instalaciones eléctricas disponibles.

En países como Argentina, la carencia de monitoreos para evaluar la calidad del aire, se deben principalmente a los costos de los equipos y a su mantenimiento. Esta limitación no permite conocer la distribución longitudinal de los contaminantes a nivel regional. Por lo tanto, encontrar nuevas técnicas o métodos de monitoreo de la contaminación atmosférica alternativos parece ser una opción adecuada (Aničić, 2009).

1.3.2 Método de biomonitoreo

El biomonitoreo, en sentido general, puede definirse como el uso de organismos y/o biomateriales para obtener información sobre ciertas características de la biosfera. La información se deduce comúnmente ya sea, por cambios en el comportamiento del organismo biomonitor (composición de especies y/o riqueza, fisiológicos y/o el rendimiento ecológico y morfología) o por concentraciones específicas de sustancias en el tejido del biomonitor (Wolterbeek, 2002).

Esta técnica consiste en elaborar redes de monitoreo utilizando organismos que actúan como bioindicadores. Su uso, constituye en estos casos una herramienta valiosa para estimar el riesgo que representa la contaminación ambiental sobre los ecosistemas y la salud humana (Nimis y col., 2001). Estos organismos permiten determinar el impacto

de los contaminantes sobre los ecosistemas y son de gran importancia en el marco de medidas de protección ambiental (Franzle, 2003).

En la actualidad algunos estudios de biomonitoreo atmosférico, se orientan a buscar qué especies captan mayor número de partículas y que características favorecen esta situación (por ejemplo: relación área/peso, cantidad de cera cuticular, cantidad de tricomas, etc.) con el fin de utilizarlas para el arbolado público de ciudades contaminadas (Sæbø y col., 2012; Dzierzanowski y col., 2011; Terzaghi y col., 2013). Esta metodología también nos permite evaluar concentraciones de elementos traza y su deposición. Lo que implica que el monitor debe concentrar el elemento de interés y reflejar sus condiciones ambientales de manera cuantitativa (Wolterbeek, 2002). Para hasta la actualidad, no se encuentran trabajos que correlacionan el PM evaluado por un método instrumental y por biomonitoreo.

1.3.2.1 *Biomonitores*

Los Biomonitores se utilizan en diversos aspectos de las investigaciones ambientales. Los primeros pasos en este campo fueron realizados para evaluar los niveles de contaminación a lo largo de muchos países. En la actualidad hay un cambio de paradigma, ya que al presente la mayor preocupación está dada no por el medio ambiente en sí, sino por la salud humana; por lo tanto, se utilizan biomonitores para estimar el impacto de las fuentes de contaminantes sobre la salud de la población.

Según Carballeira (2000), los biomonitores deben cumplir una serie de criterios y requerimientos, entre ellos podemos citar:

- Poseer una amplia distribución geográfica y ecológica, lo que permite la comparación de resultados
- Ser común y relativamente estático para tener una referencia espacial clara
- Estar disponible todo el año y, si es posible, varios años, con el fin de seguir la evolución de la contaminación en el tiempo y por clases de edad
- Poseer un tamaño o densidad suficiente para poder disponer de biomasa mínima para los análisis

- Un biotopo y un comportamiento que faciliten el muestreo y la manipulación en laboratorio y campo respectivamente
- Ser un buen acumulador, de tal forma que la concentración corporal sea lo suficientemente elevada para permitir su análisis directo (factor de bioacumulación elevado).

Líquenes, musgos y algunas plantas epífitas son ampliamente utilizados en estudios de biomonitoreo de contaminación atmosférica, ya sea como bioindicadores de la calidad del aire o como bioacumuladores de contaminantes atmosféricos (Conti y Cecchetti, 2001).

1.3.2.2 *Plantas epífitas como Biomonitoras*

Especies del género *Tillandsia* son bioindicadores utilizados en el estudio de metales pesados en el aire debido a sus características fisiológicas (Pignata y col., 2002; Viana y col., 2011; Wannaz y col., 2006, 2012). La morfología de la mayoría de especies de *Tillandsia* consta de tricomas en las hojas, que permiten la absorción eficiente de nutrientes y agua presente en la atmósfera (Benz y Martín, 2006). La ultraestructura de sus tricomas describe los mecanismos de apoptosis en la madurez que actúa como una bomba pasiva, logrando así una función importante en el mecanismo de absorción (Papini y col., 2010). Además, al ser epífita, permite una fuerte independencia del suelo; siendo la única función de las raíces la de adherirse a un sustrato (Papini y col., 2010). Por esta razón, es especialmente adecuado para el monitoreo de la contaminación del aire, ya que los síntomas fisiológicos y/o las concentraciones de compuestos que presenta son claramente independientes de las condiciones del suelo (Segala Alves y col., 2008).

El uso de plantas de esta especie como bioindicadora ha llegado a ser popular en muchos países para estudios a gran escala de la deposición de contaminantes atmosféricos. Sin embargo, en San Juan aún no ha sido evaluada; probablemente debido a que no se encuentra ampliamente distribuida. Esto se debe a las

particularidades climáticas que presenta la provincia, características de un clima Seco Desértico con precipitaciones inferiores a 250 mm anuales y vientos constantes predominantes del sur (Poblete y col., 1989); que restringen la diversidad vegetal.

2 ESTADO DEL ARTE

El uso de plantas como biomonitores se ha vuelto popular en muchos países para estudios a gran escala de deposición de contaminantes atmosféricos (Conti y Cecchetti, 2001).

Como las plantas están constantemente expuestas al aire, son las principales receptoras de contaminantes gaseosos y partículas de la atmósfera. En las especies de plantas terrestres, la enorme superficie foliar actúa como un sumidero natural para los contaminantes, entonces la vegetación podría ser un indicador efectivo del impacto global de la contaminación atmosférica (Rai, 2016).

En el año 1960 comenzaron los primeros estudios acerca de organismos bioindicadores, pero en este caso se determinaba cualitativamente la calidad del ambiente. Estos datos no eran suficientes para aplicar la "ley de aire limpio", ya que se necesitan datos cuantitativos de contaminantes. Con tal fin, se evaluaron diversos organismos para los estudios de calidad ambiental. Siguiendo con esta línea los investigadores necesitaron distinguir entre organismos bioindicadores y biomonitores.

A menudo, los términos "bioindicadores", "organismos centinelas" y "monitores biológicos" se usan indistintamente para referirse a la biota empleada como biomonitores (Rainbow, 1995). Sin embargo, los "bioindicadores" son especies que denotan un efecto ecológico por su mera presencia o ausencia, mientras que los "monitores biológicos" son aquellos que denotan grados de cambio ecológico por sus respuestas conductuales, fisiológicas o bioquímicas (Rainbow, 1995), y son los que proveen datos de concentración de contaminantes. En el año 1980, se definieron las principales características de un bioacumulador (Rainbow, 1995). Tener en cuenta estas características es fundamental a la hora de planificar un biomonitoreo, ya que las

elecciones de los biomonitores utilizados determinan el éxito de la técnica (Prabhakaran y col., 2017).

Los primeros organismos utilizados para monitorear la deposición de metales pesados fueron los musgos (RuKhling y Tyler, 1970). Estos son pequeñas plantas no vasculares que pertenecen al segundo grupo de plantas terrestres más diverso (después de angiospermas). Se los encuentra en todos los continentes y crecen en una amplia gama de sustratos, como el suelo, las rocas, la corteza, la madera en descomposición, el estiércol, los cadáveres de animales y las cutículas de las hojas (Vanderpoorten y Goffinet, 2009). La presencia generalizada de estos organismos queda ilustrada por el hecho de que 93 especies europeas de musgo (que representan el 7,2% del número total de especies conocidas en Europa) se consideran cosmopolitas, es decir, se distribuyen en todo el mundo (Dierssen, 2001). Actualmente los musgos siguen siendo una opción de monitoreo en diversos trabajos científicos, como el estudio de De Nicola y col., (2013), quienes utilizaron a estos organismos como biomonitores de HAPs y metales.

A partir del año 1983, se da inicio al uso de líquenes como bioindicadores, estos organismos fueron elegidos por carecer de una cutícula cerosa, lo cual permitiría a los contaminantes ingresar con mayor facilidad. Así, en los últimos 30 años muchos estudios con líquenes se basaron en la sensibilidad a varios factores ambientales, los cuales pueden provocar cambios en algunos parámetros específicos, entre ellos: pigmentos, malondialdehído, hidroperóxidos conjugados, etc. (Estrabou, y col., 2011).

No obstante, los líquenes y los musgos se caracterizan por una distribución irregular y en parche, y su muestreo debe ser realizado por especialistas capaces de diferenciar entre especies de aspecto similar (Maiti, 1993). Estas limitaciones se vuelven más pronunciadas en áreas industriales y densamente pobladas, donde varias presiones antropogénicas pueden causar escasez o incluso la falta de especies indicadoras en algunos puntos de muestreo. Por lo tanto, la búsqueda de indicadores biológicos alternativos se vuelve especialmente importante.

Los árboles, en vista de su fuerte fisiognomía, pueden sobrevivir en áreas urbanas donde los líquenes son demasiado sensibles para sobrevivir. Por lo tanto, son particularmente relevantes en las áreas donde los líquenes a menudo están ausentes (Rai y Singh, 2015; Rai, 2016). Las principales ventajas de utilizar plantas superiores son: mayor disponibilidad del material biológico, la simplicidad de la identificación de especies, el muestreo, el tratamiento y la ubicuidad de algunos géneros. Como los árboles tienen un área de superficie de recolección mayor que otros tipos de cubierta terrestre y también promueve el transporte vertical mejorando la turbulencia, existe una mayor oportunidad para que las partículas se depositen en la superficie de los árboles. Por lo tanto, son más eficientes en la captura de partículas de la atmósfera por deposición seca, respecto a la vegetación inferior (Gallagher y col., 2015; McDonald y col., 2007).

Algunos trabajos que utilizan árboles son: el de Wytenbach y col., (1990), donde se utilizaron hojas de coníferas para el monitoreo de metales pesados. No obstante, al usar esta especie es necesario tener en cuenta que los metales pesados en su tejido vegetal, a menudo están presentes en concentraciones muy bajas y, por lo tanto, se requieren técnicas analíticas sensibles y costosas, para una determinación confiable (Ceburnis y Steinnes, 2000). Por otra parte, en EuroBionet (Red Europea para la Evaluación de la Calidad del Aire a través del uso de Plantas Bioindicadoras), se utilizaron dos especies de plantas, *Populus nigra* y *Lolium multiflorum*, durante un biomonitoreo que duró tres años (1999-2001), en ciudades como Valencia y Barcelona (Klumpp y Klumpp, 2004). Autores como Ukpebor y col., (2010) utilizaron *Delonix regia* y *Casuarina equisetifolia* para biomonitoreo de metales. Además, Nakazato y col., (2016), estudiaron la acumulación de elementos en *Psidium guajava* y *Tibouchina pulchra* en Cubatão, Brasil, entre otros.

Paralelamente, en otras ciudades se propuso evaluar como bioindicadoras a plantas epifitas pertenecientes al género *Tillandsia*. En un trabajo realizado en la provincia de Córdoba, se encontró que estas plantas son capaces de acumular metales pesados (Wannaz y col., 2006). Además, este género fue ampliamente utilizado para evaluar la

presencia de contaminantes atmosféricos (Pellegrini y col., 2014; Schreck y col., 2016; Zheng y col., 2016; Wannaz y col., 2013).

Hacia el año 2013, bajo la hipótesis de que podría existir captación diferencial entre distintos organismos biomonitores, se comenzó a trabajar combinando distintos niveles de plantas. De esta manera, De Nicola y col., (2013), evaluaron un árbol nativo de *Quercus* y una epífita, encontrando que el árbol realiza mejor captación de HAPs, mientras que la epífita realizaba mejor captación de metales. También se estudiaron musgos y árboles de forma conjunta como biomonitores (Poikolainen, 2004) y coníferas con musgos, donde se encontraron diferencias en las deposiciones de algunos a elementos (Ceburnis y Steinnes, 2000).

Hasta el momento, la mayoría de los estudios que utilizan biomonitores con frecuencia proponen especies características de climas húmedos. Por lo tanto, es difícil encontrar un biomonitor que haya sido estudiado y que además se encuentre ampliamente distribuido en zonas áridas como San Juan. Esto se debe a que este tipo de clima restringe la diversidad y adaptación de algunas especies.

Debido a lo anteriormente expuesto, se hace evidente la necesidad de probar especies nativas que podrían comportarse como biomonitoras, por estar adaptadas a las condiciones climáticas extremas del desierto. Es por eso que proponemos evaluar la eficiencia de *Larrea divaricata* (jarilla) como biomonitor. Este es un arbusto leñoso perenne utilizado por sus propiedades medicinales aromáticas, como agente de control de plagas y antifúngico (Vogt y col., 2013). Es un arbusto de gran dispersión en las regiones semiáridas y secas de América: desde el sudoeste de los Estados Unidos de Norteamérica hasta la provincia de Chubut ubicada al Sur de la República Argentina. La extensión de los jarillales motivó a la determinación de su biomasa, además de considerarlos importantes contribuyentes a la fijación de carbono (Gaillard de Benítez, 2002). Esta amplia distribución a lo largo de toda la Argentina, es lo que permitiría que los estudios de biomonitoreo con *L. divaricata* pudieran realizarse a gran escala, pudiendo monitorear la provincia, como así también extrapolar los experimentos a otras zonas desérticas del mundo. Otra particularidad de esta especie que motivó estudiarla, es la adaptación que tiene para permanecer en hábitats impactados, crece a

pleno sol, tolerante al estrés y con follaje persistente. Estas características le permiten colonizar áreas con suelo desnudo, bordes de camino, desmontes, playas de obraje, ferrocarriles; por ello, los jarillales han sido citados como indicadores del grado más violento de destrucción del paisaje natural (Morello y Saravia, 1959).

Nos proponemos realizar un análisis de las concentraciones de algunos HAPs y metales pesados, utilizando una especie vegetal del género *Tillandsia* por ser un biomonitor estudiado y otra del género *Larrea*, lo que permitirá la cuantificación de la deposición e incorporación de contaminantes en estas especies, constituyendo un avance importante en estudios de biomonitoreo a nivel local y general.

Otro punto de avance científico que proyecta esta tesis, está relacionado con la falta de estudios que cuantifiquen simultáneamente los niveles de PM en la atmósfera y se correlacionen con los acumulados en las especies utilizadas. En este sentido, se espera conocer la factibilidad de los biomonitores para evaluar partículas en la atmósfera, y además conocer las concentraciones de contaminantes como HAPs y algunos elementos en relación a fuentes de contaminación presentes en el área de estudio. Además, este trabajo pretende generar datos de relevancia local, ya que actualmente en San Juan no existen estudios de medición de contaminantes; no se cuenta con información actualizada acerca de los niveles basales de los distintos tamaños de material particulado en el aire (PM₁₀ y PM_{2.5}), ni la composición química de los contaminantes que están incluidos en el particulado. Finalmente, los resultados de la modelación por receptores generados en esta tesis, generan una importante contribución al conocimiento de fuentes de emisión de PM significativas para San Juan, hasta ahora desconocida.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Utilizar la técnica de biomonitoreo para determinar las fracciones de material particulado y su composición química (HAPs y metales) en la atmósfera de San Juan.

3.2 Objetivos específicos

1. Determinar la concentración de material particulado PM2.5 y PM10 en la atmósfera de San Juan y compararla con la depositada en las especies vegetales.
2. Estudiar la factibilidad de *Larrea divaricata* y especies del género *Tillandsia* como biomonitoras del material particulado atmosférico.
3. Determinar la concentración atmosférica de HAPs, algunos metales pesados y otros compuestos en un sitio de San Juan.
4. Comparar las concentraciones atmosféricas de HAPs, metales pesados y otros compuestos, cuantificadas en muestras provenientes de métodos instrumentales respecto a las muestras procedentes de especies biomonitoras propuestas.
5. Evaluar las diferentes fuentes de emisiones de HAPs y otros elementos en San Juan y su contribución al material particulado atmosférico.

4 HIPÓTESIS

Especies de plantas pueden emplearse para evaluar la concentración de material particulado atmosférico, algunos elementos inorgánicos e hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en la atmósfera.

5 MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Materiales y Equipamientos utilizados

- **Muestreadores tipo Harvard:** equipo para medir de manera gravimétrica la concentración de partículas suspendidas en el aire, fue desarrollado en el año 1992 por investigadores de la Universidad de Harvard. En este trabajo se han utilizado dos captadores de bajo volumen que constan de dos partes: La toma muestra por el

impactador y la unidad de bombeo. El equipo trabaja con un flujo de aire de 16 L/min. Dependiendo del cabezal que se le coloque, puede ser usado para medir partículas menores a 10 micras (PM10) y partículas menores a 2.5 micras (PM2.5). Este instrumento de muestreo cumple los requisitos descritos en la Norma UNE-EN 12341.

- **Filtros:** Se utilizaron filtros de teflón marca Beijing A Fit Biosciences LTD, de un tamaño de poro de 0.45 μm , Filtros Sartorius Stedim Biotech número 391, de tamaño de poro de 2.5 μm y Filtros marca Xinxing número 101, de tamaño de poro de 10 μm .
- **Filtros control:** los mismos filtros detallados en el ítem anterior se usaron como controles. A estos filtros blancos se les midió concentración de PM, HAPs y metales. No encontrando partículas adheridas.
- **Balanza Analítica:** con calibración interna marca Sartorius, modelo ENTRIS224I-1S, con una sensibilidad de 10 μg . Está provista de un sistema de protección anti viento para evitar posibles errores en la pesada. Se encuentra situada sobre un soporte independiente para evitar vibraciones.
- **Estufa graduable:** marca Tecno Dalvo, modelo MGI 4.
- **Lavadora ultrasonidos:** marca TestLab, modelo TB04.
- **Cromatógrafo:** Para el análisis de HAPs se empleó un equipo de cromatografía líquida marca Thermo con detector de fluorescencia, provisto de una columna Phenomenex Luna C18 SM de 250 mm de largo y 4.6 mm de diámetro interno.
- **Estación meteorológica:** Davis instruments 6250 Vantage Vue Wireless Weather Station, equipada con pluviómetro, anemómetro y termómetros.

- **Equipo de reflexión total:** montado en la línea de Fluorescencia de Rayos X del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), Brasil. La técnica utilizada fue Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF) y para la excitación de las muestras se empleó un haz policromático de 0.3 mm ancho y 2 mm de alto. El detector empleado fue un semiconductor HPGe, con una ventana de entrada de Be de 25 mm; la energía de resolución fue de 165 eV a 5.9 keV.
- **Evaporador rotatorio:** Marca Büchi modelo 461 conectado a bomba de vacío.
- **Solventes:** Diclorometano y Ácido nítrico, ambos puros. Marca Anedra.
- **Plantas:** Se utilizaron individuos de *L. divaricata* otorgados por el vivero de la provincia de San Juan ubicado en el Parque Faunístico (Departamento Ullum, San Juan) e individuos de *T. capillaris*, *T. permutata* y *T. usneoides*, colectados de la Reserva Natural Dique la Quebrada, Córdoba (zona libre de fuentes de emisión) y trasladados a San Juan para el muestreo. Todos los individuos provienen de reproducción por semilla, lo que asegura una respuesta representativa de la población. Para cada muestreo se tomó un pool de hojas de un total de diez individuos, luego esas submuestras fueron homogeneizadas para obtener una muestra semanal.
- **Plantas control:** los controles de plantas se obtuvieron utilizando el mismo conjunto de plantas del ítem anterior, pero no se las expuso a la misma atmosfera. A estas muestras se les realizó una serie de lavados consecutivos para extracción de partículas, posteriormente se midieron las partículas retenidas y se obtuvo que no quedaron adheridas partículas después del lavado. Esto asegura que las plantas no contenían partículas adheridas antes de la exposición.

5.2 Áreas de estudio

Primer muestreo:

En una primera etapa, se realizó un muestreo de material particulado (PM_{2.5} y PM₁₀) en la terraza (3 metros de altura) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Juan. Este sitio representa una zona urbana con circulación de tránsito vehicular a lo largo de todo el año. El muestreo fue llevado a cabo durante los meses de invierno (junio, julio y agosto) y los de primavera (septiembre, octubre y noviembre) del año 2014. Durante este tiempo se tomaron muestras semanales (luego de 7 días de exposición) de plantas y filtros de impactadores.

El objetivo de este muestreo, fue un ajuste de la metodología, para ello tres especies de plantas de *Tillandsia*: *T. capillaris*, *T. permutata* y *T. usneoides* fueron expuestas a la atmósfera de San Juan, y al reparo de la lluvia a fin de disminuir la pérdida de material particulado adherido a sus hojas por efecto de lavado. De este muestreo se seleccionó una especie de *Tillandsia*, que se colocó posteriormente con plantines de una especie nativa (*Larrea divaricata*). Antes de la exposición, todas las plantas fueron lavadas con el fin de retirar el material particulado adherido a sus hojas. Después de la exposición semanal se extrajo un pool de hojas que conformaban 4 submuestras (de 5 g cada una) para cada especie.

Segundo muestreo:

En esta etapa se utilizaron solo las especies: *T. capillaris* y *L. divaricata*, las cuales fueron seleccionadas por los resultados obtenidos en el primer muestreo, con el fin de realizar un estudio de biomonitoreo más amplio (Fig. 2). Teniendo en cuenta la distribución de la especie *L. divaricata*, y la posibilidad de contar con energía eléctrica para los muestreadores PM, para este segundo muestreo, el sitio de estudio se ubicó en una residencia en el departamento de Chimbas, cercano a la “Fábrica de Carburo” (Electrometalúrgica Andina) (Fig. 3).

Este muestreo se realizó en los años 2015 y 2017 en las estaciones de invierno y primavera. El periodo de muestreo fue de 7 días. Antes de dar inicio a la exposición de plantas todas fueron lavadas en laboratorio y luego fueron aseguradas en soportes (Fig. 2). Cada semana de muestreo se extrajeron 10 submuestras de plantas de aproximadamente 5 g cada una, las cuales fueron llevadas al laboratorio para medición de PM, metales e HAPs.

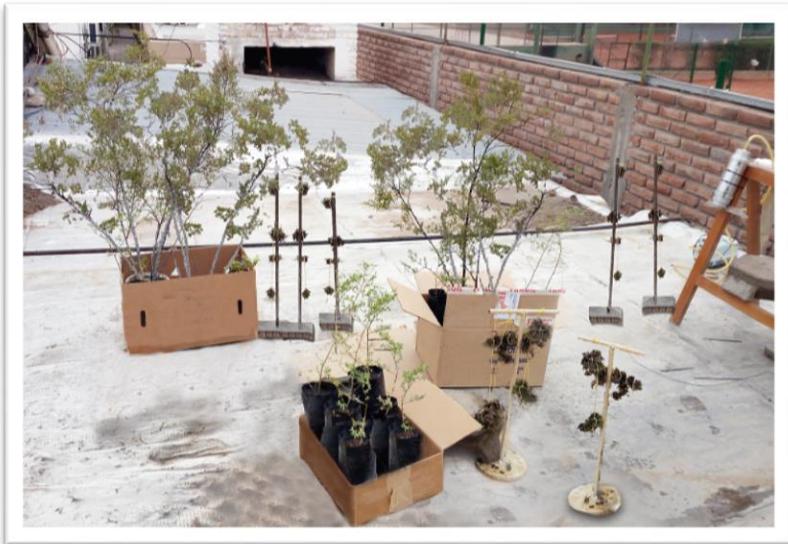


Figura 2: Exposición de especies vegetales *L. divaricata* y *T. capillaris* y muestreadores Harvard de PM10 y PM2.5 durante el muestreo.



Figura 3: Localización del segundo sitio de estudio en la Provincia de San Juan, Argentina.

5.3 Instalación de impactador Harvard

Paralelamente a la exposición de las plantas (tanto en el primer muestreo como el segundo muestreo) se colocaron muestreadores de material particulado, los cuales permiten cuantificar las distintas fracciones de partículas presentes en la atmósfera. Para determinar las partículas con diámetro aerodinámico igual e inferior a $10\ \mu\text{m}$ (PM₁₀) y las partículas con diámetro aerodinámico igual e inferior a $2.5\ \mu\text{m}$ (PM_{2.5}), se utilizaron impactadores Harvard de bajo volumen (Marple y col., 1987) (Figs. 4 y 5), los cuales recolectaron el material particulado en filtros de teflón.



Figura 4: Kit completo de medición de PM. Constituido por el muestreador y un tubo conductor de plástico para conectar el muestreador y el aireador. El dispositivo debe conectarse a la red eléctrica domiciliaria para funcionar.

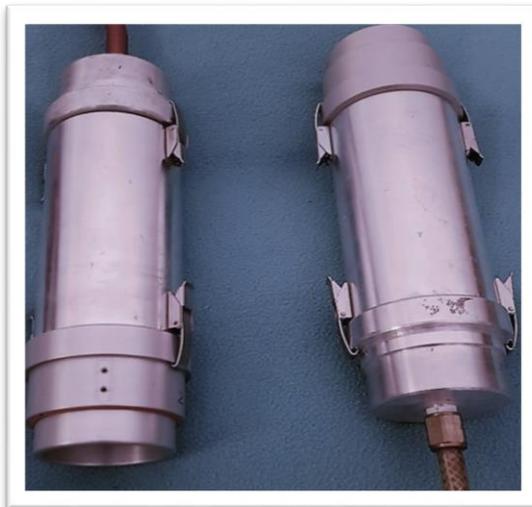


Figura 5: Fotografía de los dos Impactadores Harvard utilizados en este estudio para medición de PM2.5 (izquierda) y PM10 (derecha).

Estos impactadores se ubicaron a una altura mínima de 3 metros del suelo a fin de evitar la contaminación por erosión del suelo. Los filtros resultantes de cada medición fueron cambiados cada siete días, en el mismo momento que se realizaba el cambio de muestras de plantas. Debido a que únicamente se tenían dos impactadores (uno para medición de PM_{2.5} y otro PM₁₀) por cada semana de muestreo se conseguía un filtro PM_{2.5} y un filtro para medición de PM₁₀.

5.4 Análisis gravimétrico de filtros

Los filtros provenientes de los impactadores fueron analizados según ANEXO VI de la Directiva 2008/50/CE de 21 de mayo de 2008, revisada el 29 de agosto de 2015, donde se especifica que el método de referencia para la toma de muestras y la medición de PM es el descrito en la norma UNE-EN 12341:1999. En ella se establece que la concentración de la fracción PM se calcula mediante la determinación gravimétrica de la masa de partículas captadas en el filtro. Los filtros se pesaron antes y después del muestreo para obtener la masa de las partículas captadas mediante la diferencia entre ambos valores. Antes de cada pesada las muestras se acondicionaron durante 48 horas en desecador. La concentración de partículas (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) se determinó dividiendo la masa, obtenida gravimétricamente con el volumen de aire muestreado. Para el transporte y almacenaje de los filtros se utilizaron placas Petri y bolsas ziploc cerradas herméticamente. Después de la determinación gravimétrica, los filtros se almacenaron a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ hasta la realización de los análisis posteriores, en este caso se utilizó la mitad del filtro para el análisis de elementos inorgánicos seleccionados y la otra mitad para cuantificar HAPs.

5.5 Instalación de la estación meteorológica

Durante el tiempo de exposición (primaveras e inviernos de los años 2014, 2015 y 2016) se tomaron datos meteorológicos (temperatura, humedad, velocidad y dirección de los vientos) de manera continua, provenientes de la estación meteorológica que se instaló en la zona colindante a la fábrica, perteneciente al Instituto de Geografía Aplicada de la

Facultad de Filosofía, Humanidades y Artes de la Universidad Nacional de San Juan (Fig. 6).

Los datos provenientes de la estación instalada para este trabajo fueron correlacionados con los provistos por la estación meteorológica del Servicio Meteorológico Nacional ubicado en el Aeropuerto Domingo Faustino Sarmiento en San Juan.



Figura 6: Estación meteorológica marca Davis que consta de pluviómetro, termómetros y anemómetros. Instalada en la Facultad de Ingeniería para el primer muestreo y posteriormente trasladada al sitio donde se realizó el segundo muestreo, en el Departamento de Chimbas, San Juan.

5.6 Deposición de material particulado en plantas

Simultáneamente al muestreo realizado con el impactador, tras siete días de exposición, se renovaron las plantas junto con los filtros de PM2.5 y PM10. Para determinar el PM adherido en hojas, se utilizó el método descrito por Dzierżanowski y col., (2011), en el cual, aproximadamente 5 g de material vegetal es sometido a ultrasonido durante 30 min utilizando como solvente 200 mL de agua destilada con el fin de extraer las partículas adheridas a la superficie de la hoja. Este procedimiento se repitió dos veces y los extractos se juntaron en una sola muestra. Posteriormente, el extracto fue filtrado utilizando una secuencia de filtros de diferentes porosidades (10 μm , 2.5 μm y 0.45 μm) a fin de determinar las diferentes fracciones del material particulado adherido a las hojas. Los filtros fueron secados y pesados antes y después del filtrado. Las diferencias de las masas de los filtros antes y después del filtrado nos permitieron conocer la cantidad de partículas adheridas a las hojas en cada fracción. Los resultados se expresan como mg de partículas por gramo de planta (mg/g).

Para las muestras control, se realizaron extracciones de partículas del material vegetal inmediatamente después del lavado para conocer las concentraciones en el inicio de cada muestreo (antes de la exposición), sin embargo, los resultados mostraron que no son significativas con respecto al peso de los filtros blancos.

En resumen, a partir de esta metodología se obtuvieron las siguientes muestras semanales: un filtro con partículas de PM2.5 y un filtro con las PM10; ambos filtros provenientes de los impactadores. Paralelamente, se recolectaban 4 submuestras (5 g por cada una) de *T. capillaris* y 4 submuestras (5 g por cada una) de *L. divaricata*. Posteriormente las muestras de cada planta fueron homogeneizadas en una muestra para *L. divaricata* y otra para *T. capillaris*.

5.7 Concentración de elementos en plantas enteras

Se determinó la concentración de K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Ba y Pb, mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X. Para la cuantificación de los metales depositados y/o incorporados en el biomonitor, muestras de 2 g de material vegetal

fueron reducidas a cenizas (550° C durante 4 h), luego digeridas con ácido nítrico (HNO₃) 36% con calentamiento moderado; el residuo sólido fue separado por centrifugación, y el sobrenadante fue diluido con H₂O ultrapura. A esta solución se le agregó 10 ppm de solución de Ga y luego se tomaron alícuotas de 5 µL que fueron montados sobre soportes acrílicos.

Las muestras fueron medidas durante 200 segundos, usando la técnica de reflexión total montada en la línea de Fluorescencia de Rayos X (TXRF) ubicada en el Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Brasil. La técnica de TXRF es una poderosa herramienta analítica para la determinación de elementos traza en diferentes tipos de muestras (Bernasconi y col., 1995). Como todas las técnicas de dispersión de energía permite determinar de manera simultánea gran cantidad de elementos. En este sentido, el alto brillo con flujo extremo de fotones sobre la muestra, la colimación natural, polarización lineal y la posibilidad de seleccionar la energía mediante monocromadores, hacen que la mejor fuente de rayos X sea la radiación sincrotrón.

Además, por requerir muestras muy delgadas, la conversión de las intensidades de fluorescencia (I) en datos de concentración (C) es muy sencilla. A partir de las determinaciones realizadas en las soluciones de concentración conocida, se construye una curva de calibración que permite realizar rápidamente la conversión de I en C. Mediante la adición de un elemento de concentración conocida como estándar interno, que no esté presente en cantidades significativas en las muestras, entonces se puede mejorar la calidad de las mediciones debido a que de este modo se eliminan los errores volumétricos y geométricos. Los resultados fueron expresados como µg/g de planta (ppm).

5.8 Concentración de elementos en PM y en los diferentes extractos de los biomonitores

La concentración de K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Ba y Pb en filtros PM_{2.5} y PM₁₀ provenientes del impactador (método instrumental) y de filtros provenientes de los extractos vegetales, también fueron determinados mediante la técnica de

Fluorescencia de Rayos X. La extracción de los elementos contenidos en los filtros de teflón se realizó en un baño de ultrasonido (con potencia de 300 W) a 40 °C por 30 min, usando 5 mL HNO₃ (20% v/v) para la digestión, el sobrenadante se separó por centrifugación. Luego, una solución de Ga de 10 ppm fue adicionada como estándar interno, se tomaron alícuotas de 5 µL de esta solución y se colocaron sobre soportes acrílicos. Como control de calidad, se prepararon filtros blancos de material referencia estándar CRM 281, de la misma manera y se corrieron cinco determinaciones para calibrar el instrumento. El coeficiente de variación del análisis de réplicas fue calculado para diferentes determinaciones y las variaciones encontradas fueron menos del 10%.

5.9 HAPs en PM2.5, PM10 y filtros de los extractos de las plantas

Se analizaron los siguientes HAPs: naftaleno (NAPH), fluoreno (FLU), fenantreno (PHEN), fluoranteno (FA), criseno (CHR), benzo [a] antraceno (BaA), benzo [b] fluoranteno (BbFA), benzo [k] fluoranteno (BkFA), dibenzo [a, h] antraceno (DBaA), benzo [g, h, i] perileno (BghiP), acenafteno (ACPH), antraceno (ANTH), pireno (PY), benzo [a] pireno (BaP). La mayoría de los compuestos presentaron concentraciones por encima del límite de detección, excepto (NAPH), que presentó valores por debajo del límite de detección en alguna de las muestras. Se utilizaron estándares de HAPs con una incertidumbre menos al 5%, para construir la curva de calibración con muestras patrones.

Los HAPs asociados al PM2.5, PM10 y los filtros de los extractos de las plantas, se extrajeron por sonicación durante 30 min con 50 mL de diclorometano, realizando el procedimiento dos veces y juntando los extractos, posteriormente los extractos fueron concentrados en un evaporador rotatorio hasta un volumen aproximado de 1 mL, el cual luego fue llevado a sequedad con una corriente de nitrógeno. Finalmente, cada muestra fue restituida en 0.5 mL de acetonitrilo e inyectada en un Cromatógrafo Líquido de Alta Presión (HPLC). El tiempo de cada corrida fue de 25 min, empezando con una fase móvil de 65% acetonitrilo (ACN) y 35% agua (Milli Q) y terminando la corrida con 100% ACN. La temperatura fue mantenida en 25°C. Las longitudes de excitación y emisión durante el tiempo de corrida fueron cambiando según las longitudes óptimas de cada compuesto.

5.10 Análisis estadísticos

Con el objetivo de evaluar si existen diferencias entre el PM estacional y anual obtenido en la ciudad de San Juan para el periodo de muestreo tanto el proveniente de plantas como el proveniente de los impactadores, se utilizó el software estadístico Infostat. Con este programa, se obtuvieron las medidas de tendencia central y de dispersión de las siguientes variables: concentración de PM_{2.5}, concentración de PM₁₀ y concentración de elementos químicos. Cada una de estas variables fueron categorizadas por especie de planta y época de muestreo. El mismo software, se utilizó para la realización de los gráficos y para el análisis exploratorio de variables meteorológicas registradas durante el periodo de muestreo. Además, se utilizó el análisis de la varianza (ANOVA) para comparar valores medios entre estaciones (invierno\primavera) y años de muestreo (2014, 2015 y 2017). Los efectos significativos ($p \leq 0.05$) se compararon utilizando la prueba a posteriori de Tukey.

Se aplicó la prueba de Shapiro-Wilk para evaluar si los datos provienen de distribución normal. Los elementos que presentaban poblaciones no paramétricas, fueron transformados antes de que se realizarán las estadísticas paramétricas.

5.11 Matriz de factorización positiva (PMF)

El modelo Positive Matrix Factorization (PMF) fue desarrollado por el Dr. Paatero (Paatero, 1997, 1999). La EPA siguió desarrollando este modelo y lo ha puesto a disposición de la comunidad científica como EPA PMF 5.0. Este modelo es capaz de resolver el problema de la modelización del receptor utilizando mínimos cuadrados limitados y ponderados. El modelo PMF asume que existen fuentes, tipos de fuentes o regiones de fuentes, denominadas factores (k), que influyen en el receptor. Además, las concentraciones observadas en el receptor son una combinación lineal de los impactos de los k factores.

De acuerdo con la guía de usuario de EPA PMF 5.0 (Ecuación 1):

Ecuación 1:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}$$

Donde x_{ij} es una matriz de concentración en el receptor para las j especies en el día i , g_{ik} es la contribución de los k factores en el día i , f_{kj} es la fracción de los k factores que es la especie j , y por último e_{ij} es el residual de la especie j en el día i .

En el modelo se asume que solamente se conocen los valores de x_{ij} y que el objetivo es estimar las contribuciones g_{ik} y las fracciones o perfiles f_{kj} . También es asumido que las contribuciones y las fracciones másicas son positivas, de ahí, decir que se trabaja con una parte limitada de los mínimos cuadrados. Además, el modelo permite que el usuario defina cuanta incertidumbre hay en cada valor de x_{ij} . A las especies o días con mucha incertidumbre no se les permite influir en la estimación de las contribuciones y perfiles, por ello el modelo especifica los mínimos cuadrados ponderados (Pindado, 2013).

El valor mínimo de la función objetivo Q se puede calcular con la siguiente fórmula.

Ecuación 2:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{X_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{\mu_{ij}} \right)^2$$

Donde μ_{ij} hace referencia a los valores de incertidumbre en los j elementos de las muestras para la fecha i . La característica notable de PMF es la incertidumbre para analizar la calidad de cada uno de los datos de concentración individualmente.

En este trabajo se aplicó el PMF 5.0 para identificar y establecer la contribución de las fuentes de emisión de PM para San Juan respecto a las concentraciones de especies cuantificadas. Esto permitió estimar cuales fuentes contribuyeron en mayor proporción con el aporte de HAPs y metales pesados que forman parte del PM2.5 y PM10. Este análisis se realizó para datos provenientes de especies vegetales como las de los impactadores.

Datos de entrada:

Para ejecutar el modelo se necesitan dos grupos de datos de entrada diferentes: un archivo que contenga las concentraciones de todas las especies utilizadas en el modelo y un segundo archivo, con las incertidumbres asociadas a esas concentraciones. En un archivo Excel, cada columna representa una especie, mientras que cada fila representa una muestra. El modelo exige ordenar las muestras por orden creciente, siendo la última fila la muestra menos antigua.

La forma de trabajo es robusta, lo que implica que a los “outliers” (valores atípicos) no se les permite influir en el ajuste de las contribuciones y perfiles.

El archivo correspondiente a las incertidumbres se puede presentar de dos formas diferentes: especificar la incertidumbre de cada compuesto en cada muestra, o bien, presentar el límite de detección de cada especie y un porcentaje de incertidumbre asociado. Además de la incertidumbre asociada a cada variable, el modelo permite añadir una incertidumbre extra, hasta el 25 %. Esta incertidumbre extra contrarresta las incertidumbres asociadas con los datos de origen, siempre que éstas sean consideradas demasiadas bajas.

Empleando el límite de detección y la incertidumbre asociada, el modelo calcula la incertidumbre según las siguientes ecuaciones:

Si la concentración de la especie no excede el valor de MDL (límite de detección del método), la incertidumbre se calcula con la siguiente fórmula.

Ecuación 3:

$$Unc = \frac{5}{6} \times MDL$$

Si la concentración de metales pesados excede su valor correspondiente de MDL, el cálculo es:

Ecuación 4:

$$Unc = \sqrt{(Error \times concentracion)^2 + (0.5 \times MDL)^2}$$

En 2003, los autores Paatero y Hopke descubrieron que la inclusión de todas las especies en el modelo, podía degradar la solución de éste. Entonces, mediante el estudio de la relación señal/ruido se puede determinar que especies formarán parte del modelo (Paatero y Hopke, 2003). El programa permite categorizar las variables de entrada en tres grupos diferentes:

(A) Strong: Variables que tienen una contribución importante en el modelo.

(B) Bad: Variables que no formarán parte del modelo, por tener una relación señal/ruido baja, o por presentar una elevada incertidumbre.

(C) Weak: Variables cuya incertidumbre se incrementará 3 veces.

En nuestro análisis las únicas variables Weak fueron Ni y Cr, ninguna variable fue Bad y las restantes fueron Strong.

Núcleo del modelo:

Una vez especificadas las variables de entrada, concentraciones e incertidumbres, y asignado qué variables tendrán más o menos peso en la solución, el modelo está preparado para comenzar a trabajar.

Antes de empezar a desarrollar el modelo, se deben definir algunos parámetros para que éste busque una solución. Es necesario especificar el número de factores a resolver, que para estudios medioambientales está comprendido entre 3 y 17, y definir el número de puntos de comienzo que realizará el modelo para obtener una solución. Estos puntos de comienzo son elegidos al azar, su valor debe ser como mínimo de 5, con el fin de obtener una solución que se corresponda con un mínimo total de la suma de cuadrados Q.

Una vez definidos todos los parámetros, el modelo comienza a buscar una solución, y presenta, para cada uno de los puntos de inicio, un valor de Q (robust) y si el modelo ha convergido. Entre todas las soluciones obtenidas, la más correcta es la que presenta un valor de Q más bajo. Este valor de Q (robust) debe ser la más parecida al valor de Q (teórica), entendiéndola ésta, como el número total de variables a ajustar.

Datos de salida del modelo:

Para la solución obtenida, el modelo presenta un informe que recoge el ajuste de todas las variables al modelo, pudiendo determinar que variables no se ajustan al mismo. Además, se puede determinar si existe algún día con valor anómalo que no se ajusta correctamente al modelo. Si es así, se deberá eliminar, y volver a desarrollar el modelo.

Además de los resultados numéricos, el modelo presenta una gráfica con los perfiles de distribución de las especies, donde se observa la contribución de cada especie, en concentración y en porcentaje, a los factores obtenidos.

5.12 Factor de Equivalencia de Toxicidad (FET)

La EPA en el año 1993 propone el cálculo del Factor de Equivalencia de Toxicidad (FET), que es una metodología para evaluar la toxicidad y el riesgo de exposición a mezclas de sustancias. El FET es un parámetro estimativo que relaciona la toxicidad de un compuesto con un componente de referencia que, para el caso de los HAPs, es el BaP (Van der Berg y col. 2006). Mediante este factor se puede obtener una estimación ponderada de la toxicidad generada por una fuente variable, es decir se calcula una ponderación de toxicidad (Rojas y Milquez, 2011).

En la Tabla 2 se encuentran los FET utilizados en este estudio, los cuales fueron establecidos por Larsen y Larsen (1998) y corresponden a la revisión más actualizada disponible de los mismos. Para los hidrocarburos más volátiles no incluidos en el estudio Larsen y Larsen (1998), como el naftaleno, acenaftileno y acenafteno, se han utilizado los FET correspondientes al estudio realizado por Nisbet y Lagoy (1992). Para calcular los equivalentes de benzo(a)pireno (BaP_{eq}) correspondientes a los HAPs, se multiplicó la concentración de cada HAP por su FET y se sumaron todas las concentraciones, según ecuación 5.

Ecuación 5:

$$CTET = \sum C_n * FET$$

Donde CTET es la concentración equivalente de benzo(a)pireno, Cn es la concentración del HAP en el particulado atmosférico (ng/m³) y FET el factor de equivalencia de toxicidad del HAP correspondiente.

Tabla 2: Factores de Equivalencia de Toxicidad (FET) utilizados en este estudio.

HAPs	FET
naftaleno	0.001
acenaftaleno	0.001
fluoreno	0.0005
fenantreno	0.0005
antraceno	0.0005
fluoranteno	0.05
pireno	0.001
benzo [a] antraceno	0.005
criseno	0.03
benzo [b] fluoranteno	0.1
benzo [K] fluoranteno	0.05
benzo [a] pireno	1
dibenzo [a,h] antraceno	1.1
benzo [g,h,i] perileno	0.02

También se calculó el riesgo de desarrollar cáncer de pulmón (RCP) en personas expuestas, las cuales pudieran haber inhalado 1 ng/m^3 de benzo(a)pireno durante 70 años. Para este cálculo, se utilizó el Riesgo unitario (UR) de $8,7 \times 10^5$ según la Guía para la calidad del aire (OMS, 2000), lo que indica el desarrollo de cáncer en 8.7 casos de un total de 100.000 personas expuestas a una inhalación crónica. De acuerdo con esta definición, para calcular el riesgo a desarrollar cáncer de pulmón, se aplicó la siguiente.

Ecuación 6:

$$RCP = [B(a)P\text{-eq.} (ng \times m^3)] \times UR$$

Donde (BaP_{eq}) es el equivalente de benzo(a)pireno y UR es el riesgo unitario.

Además, se calculó el Número de casos anuales atribuibles a la población (NC), mediante la fórmula:

Ecuación 7:

$$NC = N^{\circ} \text{ habitantes} \times RCP / 70 \text{ (años de exposición)}$$

Donde N° habitantes es la totalidad de la población expuesta, que en el presente estudio se consideró el número de habitantes correspondiente al municipio de Chimbas mencionados en la zona de estudio; y RCP es el riesgo a desarrollar cáncer de pulmón (n° casos por población).

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IMPACTADORES

6.1 Material particulado atmosférico en San Juan

6.1.1 Variación estacional de la concentración de PM2.5

Las concentraciones promedio encontradas para las diferentes estaciones (invierno y primavera) durante los 3 años de muestreo utilizando los impactadores, se presentan en la Fig. 7. Se observa que los valores determinados por el método gravimétrico, varían entre $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Respecto a los años de muestreo, las concentraciones de PM2.5 encontradas en el año 2014 fueron significativamente superiores a las concentraciones de los otros años ($p=0.045$). Además, se observó que la temporada de invierno para los años 2014 y 2015 tienen mayores concentraciones respecto a las primaveras. Por el contrario, para el año 2017 la mayor concentración se aportó en primavera. Sin embargo, el ANOVA entre las diferentes estaciones, no mostró diferencias significativas ($p= 0.53$).

Si contrastamos nuestros resultados con los encontrados en grandes ciudades del resto del mundo como, por ejemplo: Beijing ($106 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Shi y col., 2003), Agra en el norte de la India ($90 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Pipal y col., 2011) o Santiago de Chile ($62 \pm 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Villalobos y col., 2015), notamos que los valores en este estudio son inferiores.

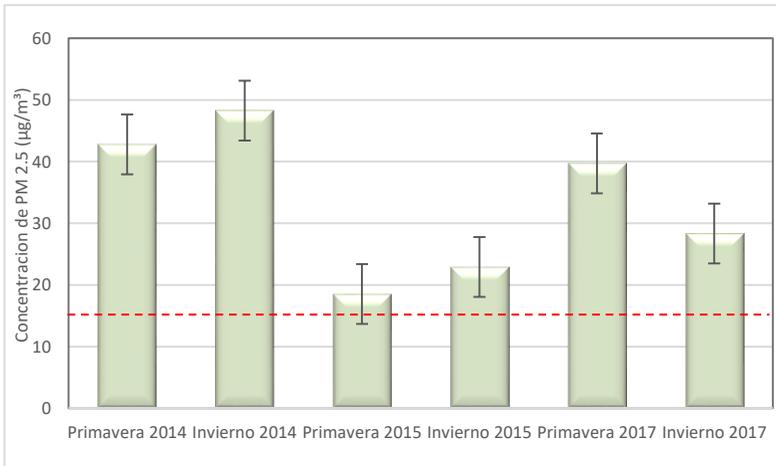


Figura 7: Concentración de PM_{2.5} (µg/m³) durante los años de muestreo y en las diferentes estaciones. Las barras indican desvíos estándar. La línea de puntos roja muestra el valor límite anual establecido por EPA para PM_{2.5} (15 µg/m³).

Las concentraciones medias encontradas para San Juan (680.427 habitantes 2010), fueron de $36 \pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para los inviernos y de $31 \pm 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para las primaveras. Al comparáralas con otras provincias de Argentina, hallamos que; sorprendentemente estos valores se aproximan a los obtenidos para Buenos Aires (42.27 millones de habitantes), donde se registró un promedio de $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Bogo y col., 2003). Pero, están por debajo de las reportadas para la ciudad de Córdoba (3.506 millones de habitantes) donde se informó un promedio anual de $71 \pm 21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (López y col., 2011) y para Mendoza (1.886 millones de habitantes) donde se reportaron máximas de hasta $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en zonas urbanas (Allende y col., 2014).

Según Bogo y col., (2003), las diferencias topográficas y meteorológicas entre lugares pueden tener una gran influencia en la presencia del material particulado. Así, el hecho de que San Juan (una provincia menos industrializada y con menor número de habitantes) presente concentraciones de PM_{2.5} más cercanas a Buenos Aires, podría deberse a que Buenos Aires se encuentra en una zona plana más ventosa, lo que provoca que el aire se renueve continuamente, generando dispersión de contaminantes. Además,

frecuentes eventos de lluvia en esta provincia, generan un efecto de lavado que mitiga la contaminación generada.

Por otro lado, las diferencias en concentraciones de PM_{2.5} respecto a Mendoza, podrían ocasionarse por la mayor tasa de motorización y menor uso del transporte público en la ciudad de Mendoza (Puliafito y col., 2009).

Respecto a la normativa establecida por la EPA, las concentraciones de PM_{2.5} encontradas en la ciudad de San Juan, superan el valor límite guía anual de 15 µg/m³. Aunque entendemos que esta comparación no es justa, debido a que en este trabajo se tomaron mediciones de PM semanales para obtener los promedios estacionales.

Por otra parte, es importante destacar que la evidencia sugiere que los efectos en la salud pueden ocurrir a niveles de partículas inferiores a los fijados por las normas estándares de calidad de aire de diferentes países, incluso las fijadas por la Organización Mundial de Salud, (Riechelmann y col., 2003). Debido a esto, es que consideramos relevante continuar las mediciones para determinar si estos resultados se mantienen en el futuro teniendo presente el aumento en población e industria que está teniendo San Juan y que todas las concentraciones determinadas superan las concentraciones máximas anuales permitidas.

6.1.2 Variación estacional de la concentración de PM₁₀

En la Fig. 8 se publican las concentraciones promedio medidas con el impactador durante las diferentes estaciones y años que se tomaron muestras de PM₁₀. El ANOVA no reveló diferencias significativas entre los diferentes años de muestreo ($p= 0.81$), ni entre las diferentes estaciones ($p= 0.74$).

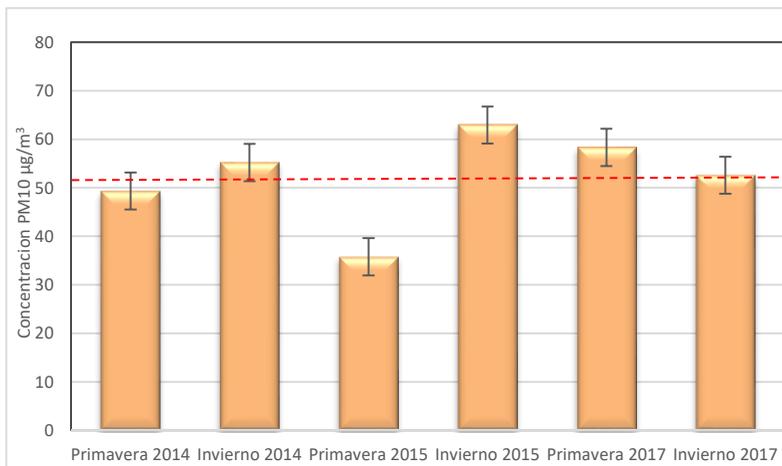


Figura 8: Concentración de PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) durante los años de muestreo y en las diferentes estaciones. Las barras indican desvío estándar y la línea de puntos roja indica el valor guía anual según EPA ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

Las concentraciones encontradas varían entre $36 \pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $63 \pm 9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, además todos los inviernos superaron el valor guía adoptado por EPA para PM10 ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Durante el muestreo se observó un valor semanal máximo de $116 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durante la primavera del año 2017. Dicha concentración es un valor cercano a las concentraciones encontradas en grandes centros urbanos de Argentina como en la ciudad de Córdoba, donde se midió un promedio de $107 \pm 31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $101 \pm 14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (López y col., 2011).

Las concentraciones de PM10 para San Juan están por debajo de las registradas en Santiago de Chile, donde se anotaron concentraciones máximas de PM10 en la estación invernal de hasta $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Gramsch y col., 2006; Jorquera y col., 1998; Pérez y col., 2008; Artaxo y col., 1999), o el caso de India con concentraciones que varían entre $196 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $272 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Pandey y col., 2014) y Beijing adonde se detectaron concentraciones durante el invierno de hasta $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Shi y col., 2003). Sin embargo, las concentraciones para San Juan son superiores a las encontradas en Cardiff (Reino Unido), donde se registró un promedio anual de $37.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Mohammed y col., 2017).

Es bien sabido que una fracción significativa de las partículas más gruesas, contenidas en PM₁₀, proviene de fuentes naturales, mientras que los contaminantes secundarios y los productos de combustión estarían contenidos principalmente en la fracción fina de PM (PM_{2.5}) (Perrino y col., 2014). Por lo tanto, es razonable que en San Juan la concentración de PM₁₀ sea proporcionalmente más importante que la de PM_{2.5}. Esta consideración parte del análisis del paisaje vegetal de la provincia, el cual se caracteriza por presentar escasa vegetación en parches y un gran porcentaje de suelo desnudo. Esta distribución paisajística no es la óptima para mitigar la erosión del viento sobre la corteza terrestre (origen natural).

6.1.3 Variables meteorológicas

Los valores de temperatura, viento y humedad relativa medidos en el área de estudio se presentan en la Tabla 3. En este trabajo, las concentraciones de PM₁₀ y PM_{2.5} fueron mayores durante la estación de invierno de los años 2014 y 2015. Esto podría deberse a que allí prevalecen las condiciones de inversión térmica que atrapan los contaminantes, favorecidas por la calma del viento, conducen a una fuerte estabilidad atmosférica y a bajas alturas de la capa de mezcla (Vecchi y col., 2007). Todas estas condiciones, generan que la dispersión sea pobre y que las partículas finas queden en suspensión en el ambiente (Bathmanabhan y col., 2010). Similares tendencias de concentración de PM fueron reportadas por diferentes autores (Lee y col., 2001; Yang y Wang, 2002; Perrino y col., 2014).

Por el contrario, durante el verano la atmósfera está altamente inestable (turbulencias), debido al incremento de la radiación solar, velocidad del viento y cambios en dirección y frecuencia del viento. Esto también resulta en un incremento en la altura de la capa de mezcla y por lo tanto en una mejor dispersión de PM (Bathmanabhan y col., 2010). Por lo tanto, las condiciones climáticas tienen una fuerte influencia en la concentración de partículas en la atmósfera, pudiendo el viento, la temperatura y la radiación solar modificar la dispersión y el tipo de contaminantes que pueden existir en un momento dado (Sanhueza y col., 1999).

Tabla 3. Concentraciones medias (\pm desvío estándar) de variables climáticas en San Juan durante los años 2014, 2015 y 2017.

AÑO	ESTACIÓN	VIENTO m/s	TEMPERATURA °C	HUMEDAD %
2014	Invierno	12 \pm 2	22 \pm 2	32 \pm 7
	Primavera	17 \pm 2	31 \pm 4	28 \pm 6
2015	Invierno	13 \pm 2	10 \pm 2	44 \pm 8
	Primavera	15 \pm 1	15 \pm 1	50 \pm 3
2017	Invierno	31 \pm 3	20 \pm 5	65 \pm 10
	Primavera	46 \pm 4	31 \pm 3	41 \pm 7

Específicamente, las condiciones climáticas del año 2017 para San Juan presentan algunas particularidades. Así, para ese año, en este estudio se encontró que las concentraciones mayores de PM_{2.5} y PM₁₀ pertenecían a la estación más cálida (primavera), y no a los inviernos como para los otros años. Esto podría deberse a la combinación de los factores meteorológicos que fueron registrados durante el muestreo (Tabla 3). Allí, se observan velocidades de viento máximas (46km/h) para la primavera. Esto es relevante, ya que el viento funciona como un importante agente que erosiona las partículas del suelo. El otro factor que generó diferencias, fue la presencia de un invierno húmedo, ya que se registraron frecuentes precipitaciones, y como se observa en la tabla, las condiciones de humedad porcentual fueron muy elevadas (65%). Finalmente, en conjunto estos dos factores, inviernos húmedos y primaveras con velocidades de vientos máximas, podrían ser los causantes de una mayor concentración de PM en la primavera. Resultados similares se observan en un estudio realizado por Gramsch y col., (2006) donde se hallaron que en algunas localidades de Chile la concentración de PM₁₀ fue menor durante la estación lluviosa, lo cual hace que las

partículas más pequeñas se vuelven a suspender y PM10 se elimina de la atmósfera por lluvia.

En este estudio, no se observaron correlaciones de Pearson entre la concentración de PM y las variables meteorológicas viento, humedad y temperatura. En la Fig. 9 se observa que no existen líneas de tendencia claras entre las variables meteorológicas (temperatura y humedad) y PM. Pero si se observan patrones de comportamiento similares con la velocidad del viento (km/h). No obstante, comprendemos que la ausencia de correlaciones podría deberse a que el diseño de muestreo no posee la resolución espacial y temporal necesaria para observar correlación entre estas variables o que las fuentes de emisión se mantienen relativamente constantes.

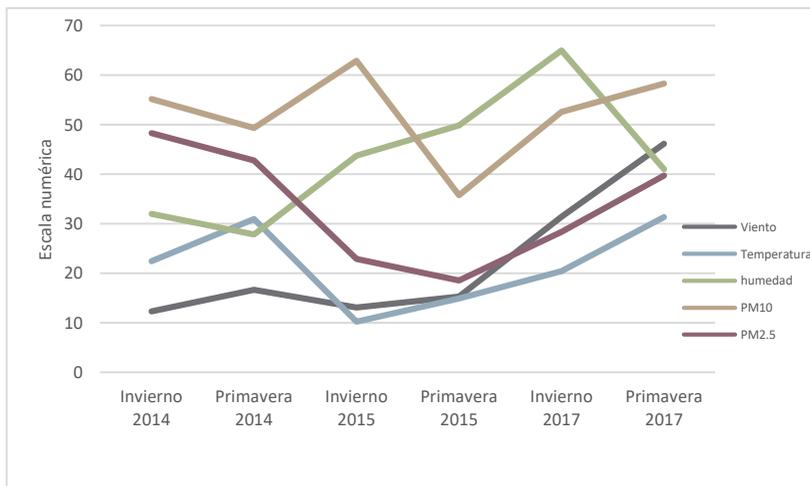


Figura 9: Grafico de líneas para variables meteorológicas y concentración de PM2.5 y PM10 para las distintas estaciones de medición.

Con respecto a la precipitación, el área de estudio tiene un clima desértico seco (BWk) con un marcado déficit de agua según la clasificación climática de Koeppen, con precipitación que ocurre principalmente en el verano y alcanza un total de aproximadamente 100 mm por año (Suvires, 2014). Si bien durante el transcurso de este estudio solo se recolectaron 7 muestras con ocurrencia de precipitación, esto tuvo un impacto en la concentración de partículas en la atmósfera (Fig. 10), siendo el PM2.5 y PM10 significativamente menor para muestras recolectadas en días con presencia de episodios de lluvia ($p=0.012$). Esto se atribuye al hecho de que la lluvia disminuye la resuspensión de polvo, y de esta manera, los episodios de lluvia son muy efectivos para limpiar el aire cargado de partículas (Pandey y col., 2014).

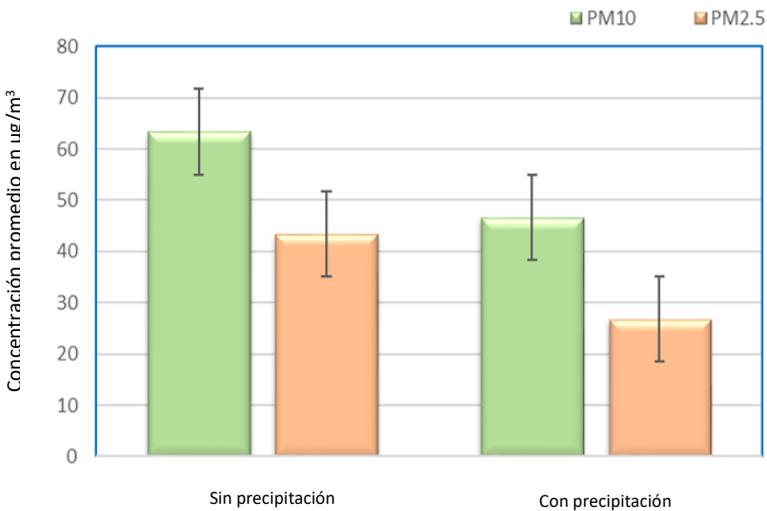


Figura 10: Concentración de PM10 y PM2.5 durante los años de muestreo categorizadas según muestras con eventos de precipitaciones y sin eventos de precipitaciones. Las barras indican error estándar.

Para evaluar qué fracción de PM se vio más afectada por las precipitaciones, se realizaron los cocientes entre las concentraciones de PM_{lujvia}/PM_{seco} para ambos tamaños de PM. Los resultados fueron de 0.64 para PM2.5 y 0.71 para PM10. Lo que indica que la lluvia afecta proporcionalmente en mayor medida al PM10. Esto podría deberse a que el PM10 representa un tamaño de partícula más grande, por lo tanto, la probabilidad de choque o contacto entre las gotas de lluvia y estas partículas es mayor.

6.1.4 Relación entre PM 2.5 y PM10

En la Fig. 11 se presenta el diagrama de dispersión lineal, la recta de ajuste y la ecuación de regresión lineal entre las concentraciones de PM2.5 y PM10 encontradas en la atmósfera de San Juan. El coeficiente de regresión lineal fue: $R^2 = 0.96$. Este resultado coincide con los encontrados por otros autores (Bathmanabhan y col., 2010; Mohammed y col., 2017), los cuales establecen que las partículas gruesas se forman parcialmente por la aglomeración de partículas más finas y; en parte, por la conversión química de gases y vapores en partículas atmosféricas (Martín, 2005).

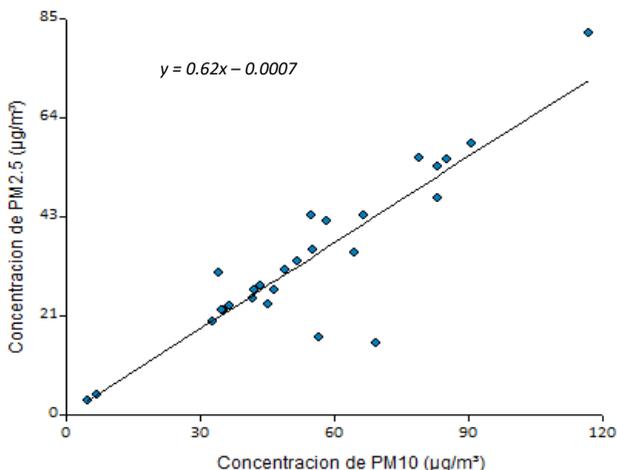


Figura 11: Diagrama de dispersión entre la concentración de PM10 y PM2.5. En el grafico se presenta ecuación lineal del ajuste.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, es de esperar que se encuentre relación entre las concentraciones atmosféricas de PM₁₀ y PM_{2.5}, independientemente de la fuente de origen de cada partícula, podría establecerse que ambas se encuentran en forma de mezclas en el aire.

6.2 Concentración de Elementos en el material particulado atmosférico

6.2.1 Composición elemental en PM_{2.5}

Las partículas con un diámetro menor o igual a 2.5 μm tienen un efecto perjudicial sobre la salud humana, se ha demostrado una fuerte asociación entre los niveles de PM y la prevalencia de mortalidad y morbilidad por varios estudios epidemiológicos (Pope y Dockery, 2006; Brunekreef y Holgate, 2002).

En la Tabla 4 se presentan las concentraciones de los elementos cuantificados a partir de la técnica TXFR en el Sincrotron, para muestras provenientes del PM_{2.5} de la ciudad de San Juan, Argentina. Se observa, que la concentración de los diversos elementos está altamente diferenciada, desde concentraciones elevadas para elementos como Ca, Fe y K, hasta concentraciones muy pequeñas para elementos como Ni, Zn, Cr, V.

El análisis de la varianza realizado para los elementos cuantificados en las diferentes estaciones del año, mostró que solo K y Cu se diferenciaron significativamente ($p \leq 0.05$), siendo en el invierno la estación que presentó las mayores concentraciones de estos elementos.

Tabla 4: Concentración media (\pm desvío estándar) de los elementos cuantificados en el PM2.5 (ng/m³) para la región de San Juan, Argentina. También se presentan los resultados del ANOVA realizado para las distintas estaciones.

	Primavera		Invierno		ANOVA test
	Media	DE	Media	DE	<i>p-valor</i>
K	250	11.4	530	13.03	0.004
Ca	9070	56.04	9590	80.12	0.837
Ti	0.09	0.28	0.18	0.36	0.162
V	0.15	0.41	0.37	0.62	0.140
Cr	3.06	2.26	3.45	1.48	0.948
Mn	10.00	1.82	10.10	2.1	0.431
Fe	120	6.33	200	10.48	0.060
Co	0.15	0.28	0.19	0.28	0.380
Ni	0.72	0.73	1.90	1.87	0.330
Cu	10.00	1.73	20.00	3.16	0.010
Zn	3.60	2.1	4.21	1.83	0.752
Br	3.13	1.6	4.34	1.05	0.592
Sr	0.59	0.92	0.61	0.88	0.962
Ba	3.13	1.89	2.32	1.45	0.398
Pb	20.00	3.16	20.00	3.2	0.787

En Argentina, los estudios sobre la composición química de las partículas se han centrado principalmente en la fracción de PM₁₀ para la ciudad de Buenos Aires (Bogo y col., 2003; Bocca y col., 2006; Fujiwara y col., 2011). Con respecto a la composición elemental en PM_{2.5} en Argentina, existe un solo estudio realizado en Córdoba (López y col., 2011) donde las concentraciones informadas están en el mismo orden de magnitud que los encontrados en este estudio para los elementos Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Otros elementos como V y Zn estuvieron un orden de magnitud menor a las encontradas en Córdoba capital (López y col., 2011). Sin embargo, la concentración de Ca (~9000 ng/m³) cuantificada en el PM_{2.5} de San Juan es 30 veces mayor a las reportadas para Córdoba (~300 ng/m³) (López y col., 2011).

Existen diversos estudios internacionales que coinciden en que, el calcio es un componente mayoritario del PM (Argumedo y col., 2017; Echeverri, 1999; Behrentz, 2009). Así en Medellín (Colombia), algunos estudios atribuyen las altas concentraciones de calcio con la actividad constructora y el deterioro constante de las vías de la ciudad (Echeverri, 1999; Argumedo y col., 2017). En cambio, otros estudios establecen que el calcio se distribuye ampliamente en la corteza terrestre y es el tercer elemento más abundante. De esta manera, se encuentra en una gran variedad de minerales como mármol (CaCO₃), yeso (CaSO₄·2H₂O), anhidrita (CaSO₄), fluorita (CaF₂) y apatita (Ca₂FCa₃(PO₄)₃) (González y Pérez, 1985). Por lo tanto, un aporte importante de calcio lo realizan las fuentes naturales (Argumedo y col., 2017).

6.2.2 Composición elemental en PM₁₀

En la Tabla 5 se resumen las concentraciones de los elementos cuantificados en el PM₁₀ encontrado en San Juan, Argentina. En ella, se observa que las concentraciones de los elementos Ca, K y Fe presentan las mayores concentraciones, en acuerdo con los resultados para el PM_{2.5}. Con respecto al análisis de la varianza entre las diferentes estaciones de año; K, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Zn, Sr, Ba y Pb mostraron diferencias significativas ($p \leq 0.05$).

Se destaca nuevamente, al igual que en el PM_{2.5}, las altas concentraciones de Ca en las muestras recolectadas. Trabajos citados anteriormente establecen que el calcio puede proceder de una fuente natural como de una antropogénica (Argumedo y col., 2017; Echeverri, 1999; Behrentz, 2009; González y Pérez, 1985). Específicamente para San Juan, consideramos que ambas fuentes podrían estar contribuyendo, justificando de esta forma, los elevados niveles de calcio cuantificados en el PM_{2.5} y en el PM₁₀. Así, por un lado, el material particulado puede provenir de las tierras desérticas, donde principalmente en la época de sequía, bajo la influencia del viento, se produce la resuspensión del PM con composición mayoritaria de calcio. Aunque, por otro lado, si tenemos en cuenta el contexto del sitio de muestreo, el cual se encontraba próximo a una importante fábrica de carburo de calcio de la provincia, podríamos establecer que otra fuente importante es la antropogénica (industrial).

En nuestro estudio las concentraciones de calcio más altas se encontraron asociadas al PM₁₀. Estos resultados manifiestan que el calcio tiende a concentrarse en la fracción gruesa (Behrentz, 2009).

Si bien los elementos mayoritarios del PM en San Juan son partículas consideradas de baja toxicidad (Ca, Fe y K), la exposición aguda en concentraciones encontradas en mediciones ambientales, puede afectar la función nasal y causar síntomas nasales (Riechelmann y col, 2003).

Tabla 5: Concentración media (\pm desvío estándar) de los elementos cuantificados en PM10 en ng/m³ para la región de San Juan, Argentina. ANOVA entre estaciones.

	Primavera		Invierno		ANOVA test
	Media	DE	Media	DE	<i>p-valor</i>
K	510	8.94	320	13.41	0.0008
Ca	16680	59.16	14170	76.81	0.17
Ti	0.15	0.14	0.09	0.24	0.0007
V	0.44	0.36	0.18	0.1	0.0001
Cr	0.34	0.1	3.09	0.1	0.0002
Mn	10.00	0.72	10.00	1.45	0.90
Fe	180	3.16	110	6.32	0.0001
Co	0.26	0.14	0.14	0.22	0.10
Ni	0.19	0.17	0.64	0.34	0.001
Cu	10.00	1.26	10.00	0.78	0.30
Zn	10.00	2.23	1.05	0.48	0.006
Br	5.00	0.98	3.06	0.9	0.23
Sr	0.64	0.45	0.18	0.17	0.0001
Ba	10.00	2.01	2.87	1.41	0.001
Pb	20.00	1.73	10.00	2	0.02

6.3 Análisis de fuentes de emisión

6.3.1 Análisis de fuentes de emisión de elementos que conforman el PM2.5

El programa EPA PMF 5.0 fue utilizado para determinar la presencia y aporte de las fuentes de emisión de los elementos cuantificados al PM2.5 en la atmósfera de San Juan. Para la determinación del número de factores en PMF, la consideración primaria es obtener una buena adaptación del modelo respecto a los datos originales, por ello se corrió el modelo 20 veces hasta encontrar la conversión. Se identificaron tres factores para el conjunto de datos de PM2.5. Las contribuciones de los diferentes factores se presentan en la Fig. 12 y en la Tabla 6. Los resultados obtenidos para los elementos cuantificados mostraron que el primer factor contribuye aproximadamente al 45% de la masa de los elementos medidos en el PM2.5 en la atmósfera de San Juan, este factor está caracterizado por la contribución de los elementos: K, Ti, Ni, V, Mn, Fe. Debido a que el suelo contiene elementos característicos como: Al, Si, K, Ca, Ti y Fe (Watson y col., 2001); este factor puede ser considerado como proveniente de partículas del suelo (fuente natural), producto de la resuspensión de polvo de la corteza o actividades de construcción en la zona de estudio. No obstante, altos niveles de Fe en la fracción fina se han asociado con la abrasión de partes mecánicas de los vehículos, por los compuestos que se añaden a lubricantes y están asociados a niveles incrementados de Ni (Amato y col., 2009). Esta fuente se mezcla con elementos de la corteza, como Mn, Si y Ti, lo que sugiere que estas partículas se encuentran mezcladas con el polvo urbano (Begum y col., 2007).

En cuanto al segundo sector, el cual contribuye en un 30% a la masa de los elementos cuantificados, se destaca la presencia de Ba, Zn, Sr, elementos que posiblemente provienen del tránsito vehicular. Los compuestos de zinc se emplean ampliamente como lubricantes, antioxidantes y como mejoradores de detergente. La oxidación de aceites lubricantes tras la exposición a altas temperaturas en el aire da lugar a la formación de partículas de óxido metálico (Begum y col., 2007). También puede ser aportado por desechos de desgaste de neumáticos, frenos y abrasión, mientras los

vehículos circulan van contaminando el suelo con metales. Si bien, se considera que el desgaste de productos emitidos son principalmente partículas gruesas, las temperaturas de frenado, pueden ser lo suficientemente altas para vaporizar muchos de estos materiales, después de la condensación en la fracción de tamaño fino (Salma y Maenhaut, 2006).

El tercer factor, según el modelo elaborado, aporta un 25% de la masa de los elementos cuantificados en el PM2.5, este fue atribuido a los procesos industriales en el área de estudio; ya que los elementos marcadores de este factor fueron Ca, Pb, Br y Cr. La presencia de una fábrica de carburo de calcio en la zona nos indicaría que el enriquecimiento de Ca estaría asociado a procesos industriales. Además, según otros autores, los procesos llevados a cabo en las Industrias, como la explotación de Ca en canteras, la trituración y la molienda facilitan que este elemento se incorpore al tamaño de partícula fino como el PM2.5 (Pipal y col., 2011).

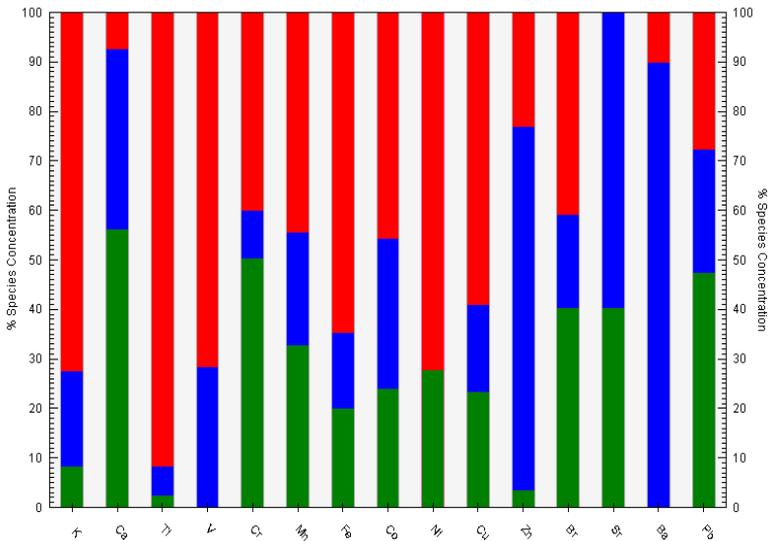


Figura 12: Perfiles de los porcentajes de contribución de los elementos cuantificados en el PM2.5. Los colores indican los factores o fuentes, la contribución porcentual de cada sector fue: Vehículos (30%): color azul, Suelo (45%): color rojo, Industria (25%): color verde.

Tabla 6: Porcentajes de la contribución de cada elemento a las distintas fuentes de emisiones para el PM2.5 en San Juan, según el modelo obtenido mediante el programa EPA PMF 5.0.

	Natural	Tránsito vehicular	Industria	% Total
K	72	20	8	100
Ca	8	36	56	100
Ti	92	6	2	100
V	72	28	0	100
Cr	40	10	50	100
Mn	45	23	32	100
Fe	65	15	20	100
Co	46	30	24	100
Ni	72	0	28	100
Cu	59	18	23	100
Zn	23	73	4	100
Br	41	19	40	100
Sr	0	60	40	100
Ba	10	90	0	100
Pb	28	25	47	100
PROMEDIO % POR FUENTE	45	30	25	

Aunque el objetivo de este análisis fue identificar fuentes de emisión que contribuyen a la composición de PM_{2.5}; es relevante destacar que algunos autores como Viana y col., (2008) en un trabajo de revisión explican que los aerosoles están sometidos a mezclas con partículas primarias o secundarias durante el transporte y que diferentes fuentes pueden compartir el mismo marcador a escala local, por lo tanto, agrupar aerosoles secundarios y las contribuciones antropogénicas locales en factores puede ser extremadamente complejo (López y col., 2011).

6.3.2 Análisis de fuentes de emisión de elementos que conforman el PM₁₀

El programa EPA PMF 5.0 también fue utilizado para determinar cuáles son las fuentes de emisión de los elementos cuantificados en el PM₁₀ en la atmósfera de San Juan. Para la determinación del número de factores en PMF, la consideración primaria es obtener una buena adaptación del modelo respecto a los datos originales, se corrió el modelo hasta lograr el ajuste.

En la Tabla 7 se observan los porcentajes de contribución de cada elemento para los tres factores identificados en el PM₁₀ y las contribuciones de los diferentes factores se presentan en la Fig. 13.

Las fuentes encontradas para el PM₁₀, fueron las mismas que las detalladas para el PM_{2.5}. Los resultados indican que para PM₁₀ el primer factor contribuye aproximadamente en un 38% al total de la masa del PM₁₀ en la atmósfera de San Juan; se destaca la presencia de Ba, Zn, Sr, Cu elementos provenientes del tránsito vehicular. Como ya mencionamos anteriormente, los compuestos de zinc se emplean ampliamente como lubricantes, antioxidantes y como mejoradores de detergente. La oxidación de aceites lubricantes tras la exposición a altas temperaturas en el aire da lugar a la formación de partículas de óxido metálico (Begum y col., 2007). También puede ser aportado por desechos de desgaste de neumáticos, frenos y abrasión, mientras los vehículos circulan van contaminando el suelo con metales.

El segundo factor contribuye en un 31% al total de la masa de PM10, constituido principalmente por K, Ca, Ti, Mn, Fe y Co, por ello este factor puede ser considerado como proveniente de fuente natural (suelo), producido por la resuspensión de polvo de la corteza o actividades de construcción (Watson y col., 2001). Específicamente el calcio contenido en el PM10, se asoció como proveniente principalmente de las fuentes naturales (Argumedo y col., 2017; González y Pérez, 1985) a diferencia del contenido en el PM2.5, el cual fue asociado a procesos industriales.

El tercer sector, contribuye igualmente que el segundo factor, en un 31% a la masa al PM10. Este factor fue determinado como aporte de procesos industriales en el área de estudio, ya que los elementos marcadores de este factor fueron Cr, Cu y Pb.

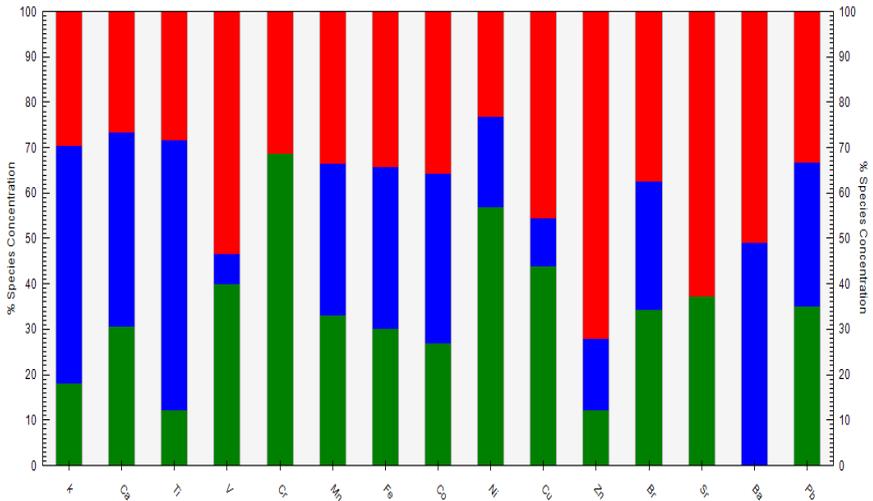


Figura 13: Perfiles de los porcentajes de contribución de los elementos cuantificados en el PM10. Los colores indican los sectores o fuentes, la contribución porcentual de cada sector fue: Vehículos (38%): color rojo, Suelo (31%): color azul, Industria (31%): color verde.

Biomonitoreo Atmosférico en la Provincia de San Juan

Tabla 7: Porcentajes de contribución de cada elemento a las distintas fuentes de emisiones para PM10 en San Juan, obtenido mediante el programa EPA PMF 5.0.

	Natural	Tránsito vehicular	Industria	% Total por elemento
K	53	30	17	100
Ca	47	25	28	100
Ti	57	28	15	100
V	8	53	39	100
Cr	0	30	70	100
Mn	38	32	30	100
Fe	43	30	27	100
Co	46	31	23	100
Ni	18	22	60	100
Cu	17	43	40	100
Zn	23	67	10	100
Br	30	34	36	100
Sr	0	67	33	100
Ba	49	51	0	100
Pb	30	34	36	100
PROMEDIO % POR FUENTE	31	38	31	

6.4 Concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

6.4.1 Concentración de HAPs que conforman el PM_{2.5}

Las concentraciones medias de los distintos HAPs pertenecientes a la fracción de PM_{2.5} determinadas a partir de cromatografía (HPLC), se presentan en la Tabla 8.

Se observa que las concentraciones más elevadas se hallaron en aquellos hidrocarburos de mayor peso molecular; como, por ejemplo: BbFA 0.38 ng/m³, DBaHA 0.31 ng/m³ y BghiP 0.61 ng/m³, durante el invierno. En la estación primaveral, los valores encontrados para estos compuestos fueron respectivamente menores: 0.27 ng/m³, 0.23 ng/m³ y 0.37 ng/m³.

Las concentraciones halladas en este estudio son inferiores a las encontradas en otras regiones del mundo. Por ejemplo, en Teherán (Irán) la concentración total de HAPs llegó hasta los 36 ng/m³ (Halek y col., 2008). En Taiwan, los valores de HAPs constituyentes del PM_{2.5} alcanzaron valores promedios de 56.1 ng/m³, y reportando que el HAP que mayor contribución tuvo al PM_{2.5} fue el BghiP (Fang y col., 2006); al igual que en nuestra medición.

Como se esperaba, la estación que muestra mayor concentración de HAPs (suma total) fue la de invierno (1.83 ng/m³). Sin embargo, el análisis de la varianza entre las diferentes estaciones del año, para cada uno de los HAPs no mostró diferencias significativas. Esto podría indicar que las fuentes de contaminación presentes en el área de estudio se mantienen relativamente constante a lo largo del año o que el diseño no posee la resolución temporal necesaria para observar cambios.

A partir de la revisión bibliográfica encontramos que diversos trabajos acuerdan en que la estación más fría es en donde se observa mayor concentración de HAPs. Entre ellos: para Córdoba (Argentina) (Amarillo y Carreras, 2016), Ciudad de México (Valle-Hernández y col., 2010) y para Santiago de Chile (Sierra y Rosazza, 2006).

Tabla 8: Concentración media (\pm desvío estándar) de los diferentes HAPs cuantificados en filtros de PM2.5 para la ciudad de San Juan, Argentina.

HAPs en PM2.5 (ng/m ³)	Invierno		Primavera	
	Media	D.E.	Media	D.E.
NAPH	0.02	0.01	0.01	0.01
ACPH	0.01	0.01	0.01	0.01
FLU	4.40E-03	6.20E-04	4.00E-03	3.50E-03
PHEN	0.04	0.05	0.02	0.01
ANTH	0.01	0.01	0.01	0.01
FA	0.08	0.06	0.08	0.06
PY	0.09	0.02	0.06	0.05
BaA	0.11	0.08	0.09	0.13
CHR	0.05	0.02	0.04	0.05
BbFA	0.38	0.17	0.27	0.31
BkFA	0.09	0.06	0.05	0.07
BaP	0.04	0.01	0.02	0.02
DBahA	0.31	8.10E-04	0.23	0.24
BghiP	0.61	0.23	0.37	0.43
Total	1.83		1.26	

6.4.2 Concentración de HAPs que conforman el PM10

En cuanto a los HAPs contenidos en la fracción de PM10 se encontraron tendencias similares a las que presentó PM2.5. Esto es, concentraciones más altas durante invierno (total: 2.4 ng/m³) y mayor concentración de hidrocarburos de mayor peso molecular, como, por ejemplo: DBaH_A, BghiP y BbFA (Tabla 9). No obstante, las concentraciones encontradas para San Juan, son bajas al compararlas con otras provincias como Córdoba, donde los valores reportados para invierno fueron de 113 ± 7.3 µg/m³ y para las estaciones más cálidas de 79 ± 10 µg/m³ (Carreras y col., 2013).

Diversos estudios mencionan que la concentración de HAPs durante invierno es mayor que en la época estival (Fang y col., 2006; Augusto y col., 2013; Lee y col., 2001; Bae y col., 2002). Según Fang y col., (2006) las mayores concentraciones de HAP en invierno se pueden atribuir a: (a) un aumento en el consumo de combustibles fósiles; (b) una mejora de la condensación de la fracción de HAPs de la fase gaseosa, ya que la baja temperatura conduce a una disminución de la constante de Henry, (c) la degradación fotoquímica reducida de algunos HAP por radiación solar en invierno (Lee y col., 2001). Aunque el lavado, la deposición seca y el mezclado pueden disminuir la concentración de HAPs en la atmósfera durante el transporte desde áreas urbanas, también se sospecha que la descomposición y, por consiguiente, su reducción en el medioambiente se realiza por medio de fotooxidación (Odabasi y col., 1999).

En el caso de nuestros resultados, consideramos que el hecho de encontrar concentraciones de HAPs más bajas durante el verano, podría deberse a la intensa degradación fotoquímica producida por la alta radiación solar, así como también al efecto de lavado de las partículas durante los días de lluvia. Durante el estudio, las muestras que tuvieron algún episodio de lluvia durante la semana de muestreo, mostraron una concentración menor a las muestras recolectadas en semanas sin lluvia (días con lluvia: 0.09 ng/m³; días sin lluvia: 0.16 ng/m³). No obstante, el ANOVA no reveló diferencias significativas entre muestras con episodios de lluvia y muestras sin episodios de lluvia (p=0.37).

Biomonitoreo Atmosférico en la Provincia de San Juan

Tabla 9: Concentración media (\pm desvío estándar) de HAPs cuantificados en filtros de PM10 para la ciudad de San Juan, Argentina.

HAPs PM10 (ng/m ³)	Invierno		Primavera	
	Media	D.E.	Media	D.E.
NAPH	0.01	0.01	0.01	0.00095
ACPH	0.03	0.01	0.02	0.02
FLU	1.00E-02	1.00E-02	1.00E-02	4.70E-03
PHEN	0.10	0.03	0.11	0.0039
ANTH	0.01	0.01	0.0035	0.00093
FA	0.18	0.15	0.12	0.02
PY	0.09	0.02	0.23	0.23
BaA	0.13	0.09	0.02	0.02
CHR	0.03	0.01	0.03	0.01
BbFA	0.48	0.16	0.30	0.20
BkFA	0.05	0.02	0.02	0.0023
BaP	0.04	0.01	0.02	0.0032
DBahA	0.69	3.10E-01	0.21	0.04
BghiP	0.55	0.21	0.54	0.29
Total	2.4		1.64	

6.4.3 Riesgo Toxicológico: HAP expresados como equivalentes de Benzo(a)pireno

El Benzo a pireno (BaP) ha sido el HAP más extensamente medido en las zonas urbanas de todo el mundo, debido a su alta propiedad carcinogénica y, además porque se lo utiliza como un indicador de las concentraciones totales de HAP o como indicador de riesgo ecotoxicológico. En este estudio el BaP mantuvo concentraciones medias cercanas a 0.04 ng/m^3 (Tabla 8 y 9).

Diferentes legislaciones, como por ejemplo la europea (D 2008/50/CE) fijan para el BaP un valor límite promedio anual de 1 ng/m^3 . Por lo tanto, al confrontar este valor con las concentraciones encontradas en San Juan, observamos que las concentraciones halladas están por debajo del límite permitido para este compuesto.

Además, al comparar las concentraciones encontradas en la atmósfera de San Juan con otros estudios realizados en diferentes partes del mundo; encontramos que éstas son muy inferiores; por ejemplo, a las encontradas en la localidad de Taichung Harbor, cerca del centro de Taiwan, donde se encontró una concentración promedio de BaP de 0.49 ng/m^3 y varió de 0.05 a 1.34 ng/m^3 (Fang y col., 2006). Si bien, las concentraciones de BaP no son alarmantes para San Juan, es importante tener en cuenta cuales son las fuentes de emisión de este contaminante. Según el estudio realizado por Li y Kamens, (1993) unas de las fuentes que incrementan la concentración de BaP en la atmósfera es la quema de leña en estufas.

Igualmente, el riesgo carcinogénico de una mezcla de HAPs se expresa por su concentración en equivalente de benzo [a] pireno (BaP_{eq}). Basándose en la potencia carcinogénica de cada HAP individual en relación con la de BaP (factores equivalentes tóxicos, FET), la potencia carcinogénica de cada HAP en la mezcla se expresa mediante su BaP_{eq}. Existen diferentes FET desarrollados (Nisbet y LaGoy, 1992; EPA, 1993); pero en este estudio se utilizaron los desarrollados por Nisbet y LaGoy (1992), ya que estos valores se utilizan con mayor frecuencia al evaluar la potencia carcinogénica de las mezclas de HAP (Tsai y col., 2004).

Tabla 10: Contribución individual de los HAP más destacados al total de BaP_{eq}, expresada en ng/m³.

HAPs	*FET en PM2.5	* FET en PM10
NAPH	1E-05	1E-05
ACPH	8E-06	2E-05
FLU	2E-06	6E-06
PHEN	1E-05	5E-05
ANTH	3E-06	3E-06
FA	4E-03	8E-03
PY	7E-05	1E-04
BaA	5E-04	4E-04
CHR	1E-03	9E-04
BbFA	3E-02	4E-02
BkFA	3E-03	2E-03
BaP	3E-02	3E-02
DBahA	3E-01	5E-01
BghiP	9E-03	1E-02

En cuanto a los valores de equivalentes de BaP, los valores hallados fueron 0.35 ng/m^3 BaP_{eq} para fracción PM_{2.5}, siendo los compuestos que más contribuyeron a este valor: NAPH, ACPH, FLU, PHEN, ANTH y PY. En cuanto a la fracción PM₁₀, el valor de equivalencia a BaP encontrado fue: 0.64 ng/m^3 y los hidrocarburos que más contribuyeron a este valor fueron: NAPH, ACPH, FLU, PHEN, ANTH (Tabla 10). Aunque este valor no supera el valor límite establecido por la Directiva Europea (1 ng/m^3), se encuentra cercano. Al mismo tiempo, se destaca que el DBahA es el HAPs de mayor FET, lo que reflejaría el impacto de las emisiones industriales.

Estos valores se usaron para calcular el riesgo de padecer cáncer de pulmón, encontrando un valor de 3.06×10^5 es decir 3 casos por cada 100.000 habitantes. Esta estimación del riesgo sería adicional a los casos de cáncer que podrían desarrollarse de manera espontánea a lo largo de toda la vida en una población no expuesta (Andreu y col., 2012). En este trabajo se estimó el riesgo a partir del número de habitantes expuestos (87 739 habitantes según CENSO 2010 para el departamento Chimbas en San Juan). El riesgo calculado en este estudio es menor al establecido como riesgo límite por OMS (10^5), por lo que representa un riesgo bajo para la población.

Con los datos obtenidos en este trabajo (Tabla 8 y 9), se analizó en que fracción del PM predominan los HAPs a través del cálculo de cocientes de concentraciones, esto se realizó para la fracción más fina (HAP_{SPM2.5/PM2.5}) y para la más gruesa (HAP_{SPM10/PM10}). Se halló que los HAPs predominan en la fracción más fina (PM_{2.5}). De esta manera, las partículas pequeñas contienen una mayor concentración de HAP por unidad de masa que las partículas grandes, debido a que cuando los HAP son emitidos en fases gaseosas se condensan en la fase de partícula, distribuyéndose principalmente en partículas pequeñas (Bae y col., 2002). Por lo tanto; si bien actualmente los riesgos toxicológicos encontrados en la provincia son bajos, los HAPs cancerígenos están siendo inhalados por la población a través de pequeñas partículas respirables.

6.5 Análisis de fuentes de emisión de HAPs

EPA PMF 5.0 se utilizó para determinar cuáles son las fuentes que contribuyen con la emisión de los HAPs cuantificado en las dos fracciones del material particulado recolectado en San Juan. Los valores de concentración utilizados fueron los promedios de la sumatoria de la concentración de HAPs en PM_{2.5} y PM₁₀. Para la determinación del número de factores en PMF, la consideración primaria es obtener una buena adaptación del modelo a los datos originales, para ello, se corrió el modelo hasta encontrar el mejor ajuste. Se identificaron tres factores para el conjunto de datos.

Las contribuciones de los diferentes factores se presentan en la Fig. 14 y Tabla 11. Los resultados indican que el primer factor tiene una contribución de masa del 35% de los HAPs cuantificados en este estudio, siendo los HAPs que más aportan a este factor: ACPH, ANTH, FLU, BaA y CHR. Este factor podríamos identificarlo como proveniente de emisiones de vehículos diésel, tal como lo sugieren algunos estudios previos donde nombran a esos compuestos como marcadores de estas fuentes de emisiones (Kulkarni y Venkataraman, 2000; Ho y col., 2002; Fang y col., 2006).

Las fuentes de HAPs en la atmósfera pueden ser tanto de origen biogénico como antropogénico. Como fuentes naturales se destacan los fuegos no provocados por el hombre, en los que se quema materia orgánica. En cuanto a las fuentes antropogénicas, pueden citarse la combustión de carbón en centrales térmicas, los yacimientos de petróleo, el humo producido por los automóviles, la quema de combustibles (gas natural, gasóleo) para calefacción, la quema de material orgánico relacionado con la agricultura, las plantas de producción de asfalto, la incineración de residuos sólidos urbanos y otras fuentes más puntuales, como el humo del tabaco y la comida muy quemada o cocinada a la brasa (Pindado, 2013).

El segundo factor, es el que más contribuyó en términos de masa (53%), el cual está representado por FLU, PHEN, PY, BbFA, BKFA, DBaH, BghiP. Este factor indica elevadas emisiones de contaminantes provenientes de la combustión de carbón (Kulkarni y Venkataraman, 2000). Teniendo en cuenta que el muestreo se realizó en inmediaciones de una importante fábrica de carburo de la provincia, este factor indicaría emisión

industrial de HAPs (Vargas y col., 2013; Fang y col., 2002; Ho y col., 2002; Wu y col., 2012).

El tercer factor arrojado en el análisis de PMF, es el que contribuye en menor medida a la emisión de HAPs a la atmósfera (12%), el cual estaría constituido principalmente por y BaP. En este caso se podría atribuir a incendios de residuos y quema de leña como las principales fuentes que contribuyen a este factor, tal como lo mencionan diferentes estudios previos (Li y Kamens, 1993; Kulkarni y Venkataraman, 2000; Wu y col., 2012).

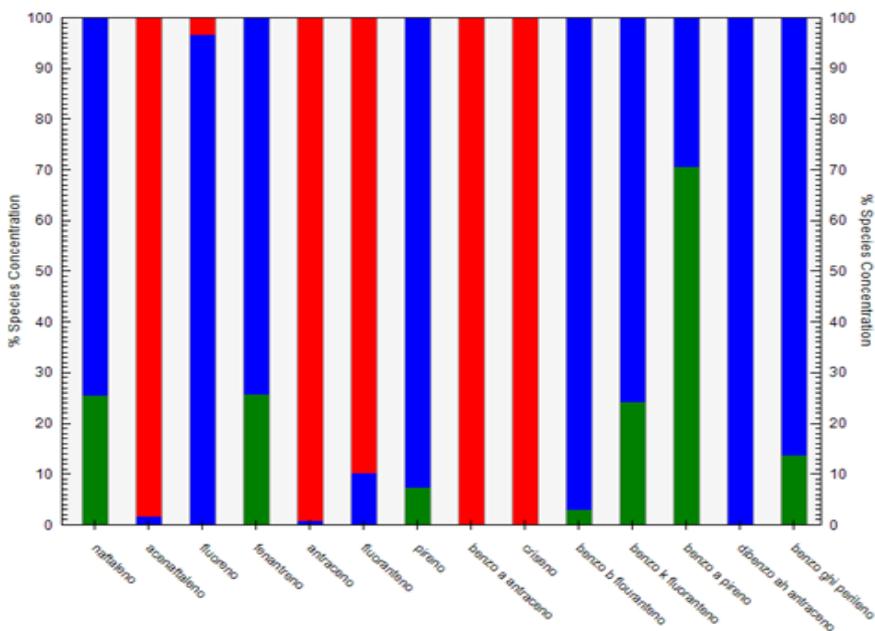


Figura 14: Perfiles de los porcentajes de contribución de los HAPs cuantificados en PM2.5 y PM10. Los colores indican los factores o fuentes, la contribución porcentual de cada sector fue: Vehículos diésel (35%): color rojo, Industria (53%): azul y Quema de leña (12%): verde.

Tabla 11: Resultados de los porcentajes de contribución de cada HAPs en PM2.5 y PM10 a las distintas fuentes de emisiones para San Juan, según el modelo obtenido mediante el programa EPA PMF 5.0

	Vehículos diésel	Industria-Combustión de carbón	Quema de leña	% Total
NAPH	0	75	25	100
ACPH	98	2	0	100
FLU	3	97	0	100
PHEN	0	74	26	100
ANTH	99	1	0	100
FA	90	10	0	100
PY	0	93	7	100
BaA	100	0	0	100
CHR	100	0	0	100
BbFA	0	97	3	100
BkFA	0	76	24	100
BaP	0	29	71	100
DBahA	0	100	0	100
BghiP	0	86	14	100
PROMEDIO % POR FUENTE	35	53	12	

BIOMONITORES

6.6 Análisis del PM encontrado en plantas

6.6.1 Elección de especie Tillandsia

En una primera instancia, se compararon tres diferentes especies de Tillandsia (*T. capillaris*, *T. usneoides* y *T. permutata*) con el fin de seleccionar aquella especie que mejor refleje la presencia de PM en la atmósfera. Del total de muestra $n=50$ para cada especie, se encontró una mayor concentración promedio de material particulado total (sin distinción de tamaño de partícula), en las hojas de la especie *T. capillaris*, tal como se presenta en la Fig. 15. Sin embargo, el ANOVA no mostró diferencias significativas entre las especies estudiadas ($p= 0.68$). En la Fig. 16 se presenta la distribución del tamaño de partícula promedio encontrado en cada especie. Nuevamente la especie que captó mayor cantidad de PM, tanto fino como grueso, fue *T. capillaris*.

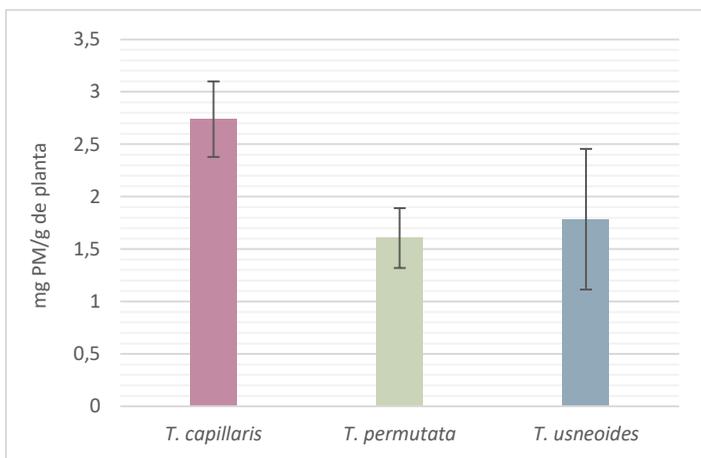


Figura 15: Miligramos de PM promedio total adherido por gramo de material vegetal en las distintas especies de *Tillandsias*. Las barras indican desvío estándar.

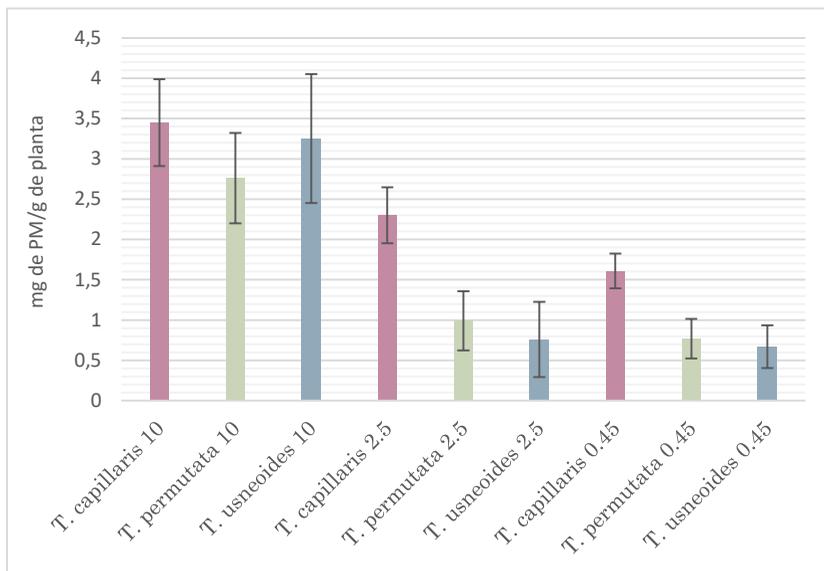


Figura 16: Microgramos de partículas adheridas en cada especie de *Tillandsia* (*T. usneoides*, *T. capillaris* y *T. permutata*), los números al lado de cada especie indican los distintos tamaños de partículas: 10, 2.5 y 0.45 μm. Las barras indican desvío estándar.

En un trabajo previo que utilizó *T. capillaris* como biomonitora de elementos, Goix y col., (2013), señalan que esta especie tiene aptitud para detectar la tendencia geográfica y reconocer múltiples fuentes de contaminación. Este trabajo fue llevado a cabo en la región del altiplano boliviano (Andes de la Cordillera Oriental), donde las condiciones climáticas son semiáridas, con una estación húmeda corta e intensa de noviembre a enero y una larga estación seca de febrero a octubre, características climáticas similares a las que se presentan en San Juan.

Si bien esta especie no es endémica de la región sudamericana del Altiplano, los autores mencionan que tuvo la capacidad de resistir las condiciones climáticas, adaptándose muy bien a una zona con gran estrés hídrico (Goix y col., 2013).

Asimismo, *T. capillaris* tiene la capacidad de crecer en varios soportes, como, por ejemplo, cubiertas de otras plantas o soportes inorgánicos como cables, postes eléctricos, etc., sin cambiar su fuente de nutrientes, es decir, la deposición atmosférica húmeda y seca en sus hojas (Abril y Bucher, 2009).

Teniendo en cuenta que *T. capillaris*, fue la especie que en este experimento mostro mayor captación de PM de distintos tamaños y menor variabilidad de respuesta; que estudios científicos evidencian su capacidad de adaptación a regiones áridas y a crecer en numerosos soportes, además que en bibliografía se encuentran diversos trabajos que la citan como especie biomonitorea de distintos elementos (Wannaz y col., 2013; Rodriguez y col., 2010; Schrecky col., 2016; Abril y col., 2014) es que consideramos que es la mejor opción para evaluarla en los siguientes experimentos de esta tesis.

Luego de seleccionar a *T. capillaris* para ser probada como biomonitorea de PM en San Juan, se propuso además examinar a la especie *L. divaricata* como potencial biomonitorea de PM, por ser una especie ampliamente distribuida en San Juan, de rápido crecimiento y que puede habitar en zonas industriales o impactadas.

6.6.2 Distribución del tamaño de PM depositado en plantas

En general, encontramos que el PM depositado en las plantas varía con cada especie. En *L. divaricata* se observaron mayores concentraciones promedios de los distintos tamaños de partículas en comparación con *T. capillaris*. Se registraron los siguientes valores para *L. divaricata*: 24 $\mu\text{g/g}$ de plantas para partículas de 10 μm ; 13 $\mu\text{g/g}$ de plantas para partículas de 2.5 μm y 11 $\mu\text{g/g}$ de plantas para partículas de 0.45 μm . Con respecto a la especie *T. capillaris* las concentraciones medias encontradas fueron: 16 $\mu\text{g/g}$ de plantas, 9 $\mu\text{g/g}$ de plantas y 3 $\mu\text{g/g}$ de plantas para partículas de tamaño de 10, 2.5 y 0.45 μm respectivamente (Fig. 17).

Para ambas especies, se observó una disminución en la concentración de partículas con la disminución del tamaño de las mismas, resultado que coincide con los encontrados en los impactadores.

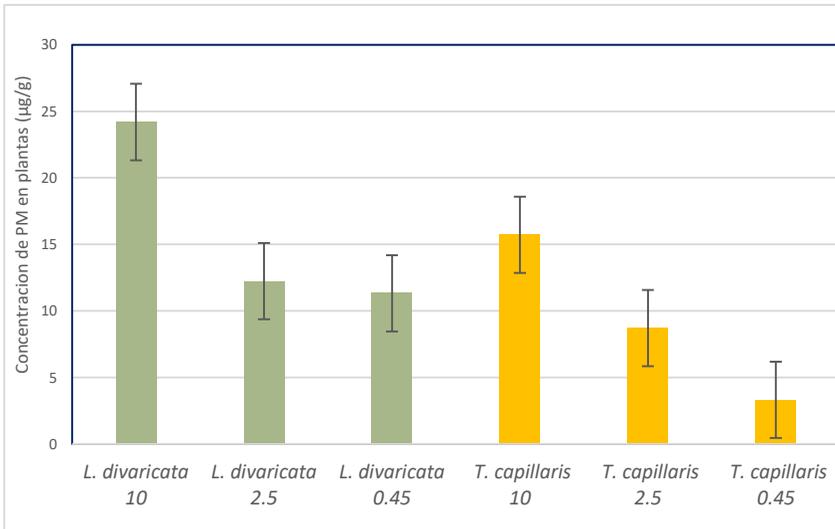


Figura 17: Concentración de PM distribuido según el tamaño de la fracción (10, 2.5 y 0.45 µm) que fue depositada en *L. divaricata* y *T. capillaris*. Las barras indican desvío estándar.

Por otra parte, se realizó un análisis estacional del PM depositado en plantas. Se destaca que existen patrones similares de captación entre plantas e impactadores. Así, en ambas especies se cuantificó mayor concentración de PM durante los meses de invierno del 2015 y mayor concentración en la primavera del 2017 (Fig. 18), de la misma forma que lo reflejaron los datos provenientes del muestreo con impactadores.

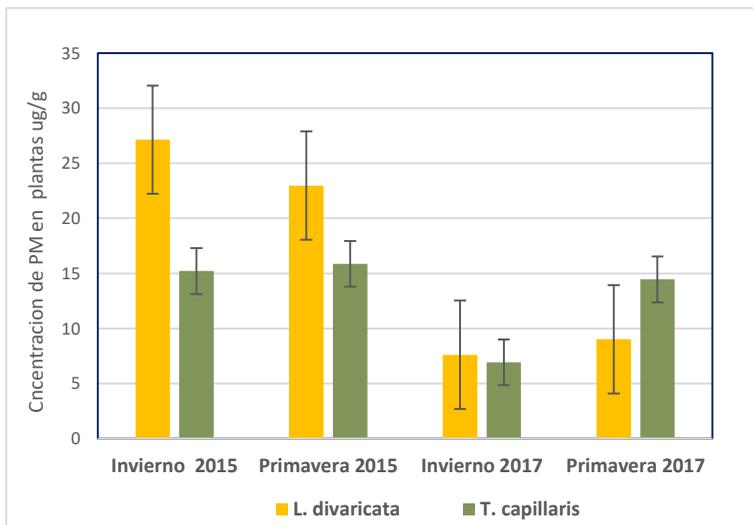


Figura 18: Concentración promedio estacional de PM acumulado en los años de muestreo por *L. divaricata* y *T. capillaris*. Las barras indican desvío estándar.

Respecto a esto; se han estudiado cuáles serían los principales factores responsables de la deposición foliar de PM, entre ellos se reconocen tres principales: (1) factores de vegetación (cobertura forestal, estructura del bosque, estructura de los árboles, características de las hojas y la capacidad de deposición de PM por la vegetación); (2) factores meteorológicos (por ejemplo, precipitación, velocidad y dirección del viento, temperatura del aire y humedad relativa) y (3) características de la fuente de PM (la proximidad a la fuente, la concentración de PM atmosférica, el tamaño de partícula y los componentes químicos) (Cai y col., 2017; Schleicher y col., 2011). Tener en cuenta el factor (1) es importante para seleccionar una especie vegetal como biomonitora, para este caso se han identificado qué características morfológicas en las plantas son las que facilitan la deposición de PM.

Algunos estudios atribuyen la capacidad de captación a una característica específica de la especie (Chen y col., 2016), otros se lo atribuyen al follaje: como superficie (hojas sueltas y follaje entero), textura superficial (rugosidad y pubescencia), hábito de plantas

(perenne o caducifolio), como también al intercambio de gases (flujo de aire entre hoja y atmósfera) (Tomašević y col., 2005; Ugolini y col., 2013). Por otro lado, existen trabajos que se lo atribuyen a la presencia de ceras epiculares (Baldauf, 2017).

En el caso de las especies seleccionadas en este trabajo (*L. divaricata* y *T. capillaris*), ambas presentan morfologías en sus hojas que los autores reconocen como importantes para la deposición de PM. Para *T. capillaris* se observó en microscopio tricomas foliares (Fig. 19) que recubren la totalidad de las hojas, y para el caso de *L. divaricata* se observan hojas rugosas con sustancias cerosas y también tricomas (Fig. 20). Consideramos que estas características pueden haber favorecido la captación y permanencia de PM en las hojas. Sin embargo, es necesario notar que estos factores pueden variar mucho incluso para la misma especie en diferentes fases y ubicaciones, lo que dificulta la generalización de la comparación de especies para usos prácticos (Chen y col., 2016).

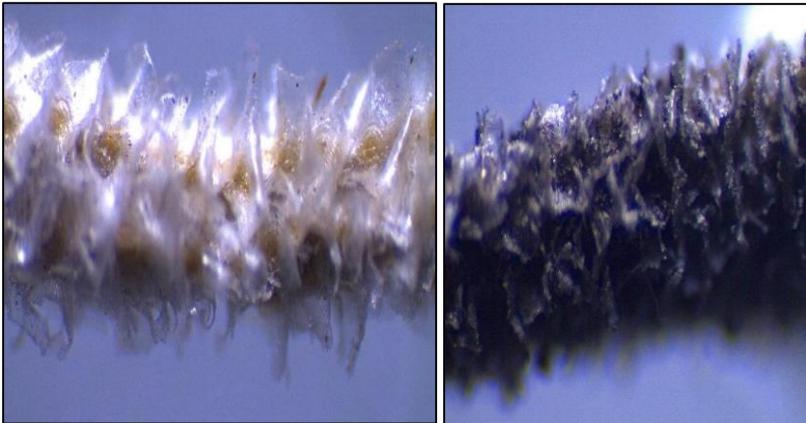


Figura 19: Fotografías tomadas con microscopio electrónico de *T. capillaris*, pueden observarse las estructuras foliares (tricomas) y el PM depositado en ellos.

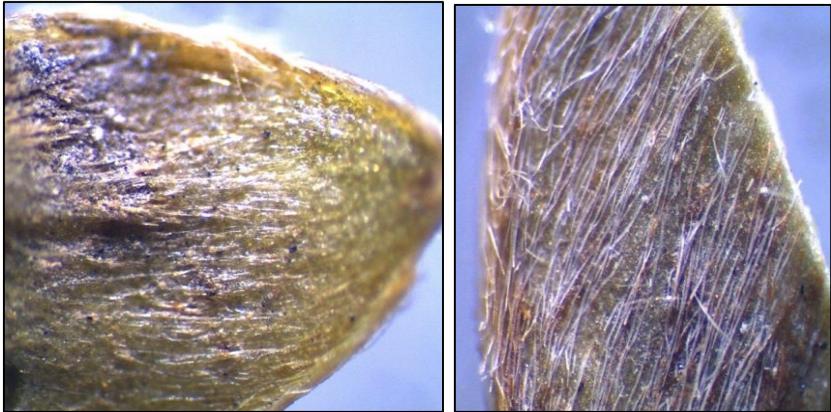


Figura 20: Fotografías tomadas con microscopio electrónico de *L. divaricata* donde pueden observarse las estructuras foliares (tricomas y ceras) y el PM depositado en hojas.

6.6.3 Concentraciones de elementos en las diferentes partículas adheridas a plantas

En las Tablas 12 y 13 se observan los valores de metales provenientes de la fracción PM10 y PM2.5 encontradas en las especies propuestas como biomonitoras.

Los resultados muestran que los elementos de mayor concentración fueron $Ca > K > Fe > Pb > Cu > Cr > Zn$. El elemento que se encontró en mayor concentración comparándolo relativamente con las concentraciones de los demás elementos fue el Ca. Por otro lado, elementos como Ti, Cr, Cu, Mn, Co y Zn, se encontraron en estas partículas en cantidades muy pequeñas. Esto coincide con los resultados de composición de metales encontrados en filtros del impactador, donde el Ca fue el elemento de mayor concentración, seguido por Fe. Weerakkody y col., (2017) encontraron una amplia gama de elementos en el PM capturado en todas las especies de plantas en diversas cantidades $Fe > Ca > K >$. Otros investigadores obtuvieron resultados similares para *Platanus orientalis*, encontrando las siguientes concentraciones $Fe > Zn > Mn > Cu > Pb > Ni$ (Norouzi y col., 2015).

Tabla 12: Composición elemental promedio (\pm desvío estándar) encontrada en la fracción de 10 μm en *L. divaricata* y *T. capillaris* ($\mu\text{g/g}$).

	<i>L. divaricata</i>		<i>T. capillaris</i>	
	Media $\mu\text{g/g}$	D.E.	Media $\mu\text{g/g}$	D.E.
K	27.00	4.12	22.00	3,74
Ca	1549	27.22	400.00	20.81
Ti	0.01	0.1	0.02	0.22
V	0.03	0.17	0.03	0.2
Cr	1.08	1.59	1.09	1.03
Mn	0.76	0.82	0.43	0.54
Fe	11.00	3.32	10.00	2.65
Co	0.02	0.17	0.01	0.10
Ni	0.12	0.33	0.19	0.41
Cu	0.92	0.73	1.14	0.94
Zn	0.35	0.89	0.37	0.53
Br	2.45	3.07	0.54	0.79
Sr	0.04	0.24	0.05	0.22
Ba	0.29	1.00	0.11	0.33
Pb	1.02	1.02	2.64	1.69

Tabla 13: Composición elemental promedio (\pm desvío estándar) encontrada en la fracción 2.5 de *L. divaricata* y *T. capillaris* ($\mu\text{g/g}$).

	<i>L. divaricata</i>		<i>T. capillaris</i>	
	Media $\mu\text{g/g}$	D.E.	Media $\mu\text{g/g}$	D.E.
K	19.10	4.4	16.45	2.84
Ca	419	17.72	214	9.69
Ti	0.01	0.1	0.01	0.1
V	0.01	0.1	0.01	0.1
Cr	0.58	0.68	0.66	0.75
Mn	0.28	0.48	0.22	0.33
Fe	6.08	2.37	9.31	3.05
Co	0.01	0.1	0.01	0.1
Ni	0.15	0.37	0.22	0.44
Cu	0.73	0.67	0.95	0.74
Zn	0.36	0.87	0.44	0.61
Br	0.27	0.44	1.14	1.95
Sr	0.02	0.14	0.03	0.14
Ba	0.29	0.96	0.07	0.3
Pb	0.94	0.81	1.36	0.91

Al analizar específicamente las especies, encontramos que en muestras provenientes del PM10 y PM2.5 para *L. divaricata* los elementos mayoritarios fueron K, Ca, Mn y Br. En el caso de *T. capillaris* para PM10 fueron Zn, Cr, Ni, Cu y Pb.

Si bien las especies tuvieron afinidades diferentes para retener elementos: *L. divaricata* captó mayoritariamente elementos provenientes de fuentes naturales, mientras que en *T. capillaris* se observa mayor captación de elementos metálicos indicadores de fuentes industriales; Todos estos metales fueron componentes mayoritarios del PM2.5 obtenido a partir del método instrumental. Por lo tanto, ambas especies coinciden en la descripción de elementos principales del PM2.5.

En el trabajo de Goix y col. (2013) donde utilizaron a *T. capillaris* como biomonitora de metales en áreas de extracción y fundición de metales, obtuvieron una acumulación de Sn > Ag > Sb > Pb > Cd > As > W > Cu > Zn. Estos autores pudieron identificar tres fuentes de contaminación en su trabajo: emisiones de minería (Ag, Pb, Sb), fundición (As, Sn) y tráfico rodado (Zn). Además, diversos estudios coinciden que esta especie es considerada exitosa para medir elementos como Br, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn (Bermúdez y col., 2009; Pignata y col., 2002; Rodríguez y col., 2011; Wannaz y Pignata, 2006; Wannaz y col., 2006).

L. divaricata acumuló concentraciones de Ca en proporciones comparativamente más altas (de la misma forma que el impactador). Ciertos estudios han mostrado que este metal juega un papel muy importante en la capacidad de las plantas para tolerar metales tóxicos como el Pb y aunque en la actualidad no se conoce del todo la ruta mediante la cual el Pb es absorbido por las plantas. A nivel molecular no se espera que las células de las plantas posean transportadores específicos para Pb y otros elementos no esenciales, más bien se presume el uso de unos ya existentes. Por lo tanto, es posible que el Pb²⁺ pueda ser transportado a través de la ruta del Ca²⁺. Como también, es posible que la ruta del Ca sea usada por los iones de Pb para cruzar la membrana celular debido a la alta afinidad del Pb a los sitios enlazantes del Ca en las estructuras biológicas (Habermann y col., 1983; Vijverberg y col., 1994; Antosiewicz, 2005).

Otro dato importante observado en el transcurso de la exposición de plantas es que se observaron pequeños brotes y las hojas se conservaron verdes y turgentes. Esto indicaría que las plantas fueron fisiológica y metabólicamente hábiles para acumular los elementos presentes en la atmósfera (Calvario-Rivera, 2012), sin sufrir daños visibles.

Hasta el momento no existen precedentes en bibliografía de que *L. divaricata* funcione como biomonitora de metales. Estos datos constituyen la primera evidencia científica para esta especie que surgen teniendo en cuenta la similitud de tendencias encontradas entre jarilla y los resultados provenientes de los impactadores. Consideramos que sería una buena opción para realizar estudios de biomonitoreo donde se encuentre ampliamente distribuida como en la provincia de San Juan y otras zonas desérticas.

6.6.4 Concentraciones de HAPs en las diferentes partículas adheridas a las plantas

El análisis de los HAPs identificados en los extractos de muestras de plantas se presentan en la Tabla 14. Los resultados mostraron que los HAPs de alto peso molecular (específicamente Bghip y Py), considerados carcinógenos (4 a 6 anillos), fueron más abundantes en la fracción 10 μm para ambas especies biomonitoras (*L. divaricata* y *T. capillaris*). Encontrando una concentración total (sumatoria) de HAPs de 7.3 ng/g en *L. divaricata* y 7.0 ng/g para *T. capillaris*. Por otra parte, los HAPs de bajo peso molecular, los cuales no son carcinógenos (2 y 3 anillos), fueron más abundantes en la fracción más pequeña del material particulado (2.5 μm); así en *L. divaricata* la concentración total de HAPs de bajo peso molecular fue de 7.2 ng/g y de 5.2 ng/g para *T. capillaris*, además en la mayoría de las muestras el fenantreno realizó un importante aporte a la masa total de este grupo.

Algunos estudios realizados coinciden con los resultados encontrados, por ejemplo, Norramit y col. (2005), reportaron un 92% más de HAPs de alto peso molecular en la fracción PM10 en Bangkok y los autores Eiguren Fernández y Miguel (2003), observaron un enriquecimiento de los HAPs de alto peso molecular en PM10 en la atmósfera de Los Ángeles, California.

Tabla 14: Concentración promedio de HAPs en las distintas fracciones de PM depositadas en plantas (en ng/g de planta). Tbp: sumatorio total de HAPs de bajo peso molecular; Tap: sumatorio total de HAPs de alto peso molecular.

	<i>L. divaricata 2.5</i>	<i>T. capillaris 2.5</i>	<i>L. divaricata 10</i>	<i>T. capillaris 10</i>
NAPH	0.02	0.31	0.08	0.05
CPH	0.20	0.92	0.20	0.07
FLU	5.51	0.05	0.31	0.06
PHEN	1.21	3.23	3.51	0.41
ANTH	0.21	0.70	0.83	0.08
FA	0.09	0.51	0.44	0.42
PY	0.73	2.72	3.09	4.31
BaA	0.22	0.33	0.64	0.10
CHR	0.02	0.82	0.42	0.08
BbFA	0.06	0.03	0.37	0.03
BkFA	0.04	0.06	0.09	0.03
BaP	0.07	0.07	0.45	0.06
DBahA	0.01	0.01	0.91	0.04
BghiP	0.60	0.20	1.10	1.91
Tbp	7.2	5.2	4.9	0.7
Tap	1.7	4.6	7.3	7.0

Por otra parte, analizamos los cocientes entre: la concentración total de los HAPs determinado por las especies en cada fracción de material particulado (Tabla 14) y las concentraciones de PM retenidas para cada biomonitor (Resultados sección 6.6.2). Encontrando que las especies estudiadas presentan patrones de acumulación de HAPs diferentes para cada fracción de PM. De esta manera, *T. capillaris* mostro retener en mayor proporción HAPs en la fracción más fina (PM_{2.5}) (mayor cociente: HAPs_{T2.5}/PM_{T2.5}) y *L. divaricata* acumulo proporcionalmente más HAPs en la fracción más gruesa (PM₁₀) (mayor cociente: HAPs_{J10}/PM_{J10}). Consideramos que estas discrepancias podrían deberse, principalmente a las diferencias morfológicas entre especies que se explicaran a continuación.

Diversos estudios evaluaron la capacidad de especies vegetales como biomonitores de hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en la atmósfera. Así, Murakami y col., (2012) evaluaron la utilidad de hojas de Ginkgo biloba, encontrando fuertes correlaciones entre las hojas de esta especie y las concentraciones de HAPs en la atmósfera, destacando que la mayoría de los HAPs (80%) se acumularon en la fracción de cera; por lo que la presencia de cera en las hojas sería una característica significativa para lograr la captación de HAPs. Además, Sæbø y col., (2012) encontraron una correlación positiva entre la acumulación de PM en las hojas y el contenido de cera en hojas usando árboles y arbustos. Estos datos son de relevancia para concluir acerca de la capacidad que mostró *L. divaricata* durante este estudio para captar HAPs contenidos en el PM. Diversos trabajos citan a esta especie como resinosa y se han realizados estudios sobre la composición de su cera (Olarte, 2007; América, 1974; Gaillard de Benítez, 2002).

En cuanto a *T. capillaris*, presenta abundantes tricomas sobre la superficie de sus hojas. Estudios previos para esta especie, indican que esta característica morfológica ayudaría a la retención de los contaminantes (Papini y col., 2010; Benz y Martín, 2006). Asimismo, autores como Weerakkody y col., (2017) en su investigación acuerdan que existen particularidades que son importantes para la captación de PM, describiendo que los altos niveles de captura de PM en *Tillandsia vulgaris* podrían atribuirse a cualquiera de esas propiedades foliares: tricomas, glándulas sebáceas esenciales, cera epicuticular y

al menor tamaño de las plantas. Más evidencia de esto, son los estudios de Currie y Bass (2008) quienes descubrieron que el pasto (sin tricomas y sin ceras) funcionaba menos en la remoción de PM en comparación con árboles y arbustos.

Por último, se realizó un análisis de la composición de HAPs encontrada en fracción más fina de PM ($0.45 \mu\text{m}$) depositada en cada especie. En *T. capillaris* se encontró que las concentraciones más altas pertenecían los compuestos PHEN y PY (Fig. 21). Para *L. divaricata*, se observó que los HAPs que se encontraron en mayor concentración fueron FLU, PHEN, PY y CHR (Fig. 22). El DBahA no se observó en ninguna de las muestras vegetales analizadas, pero sí estuvo presentes en las muestras provenientes de los impactadores en concentraciones relativamente altas y fue el HAPs de mayor FET.

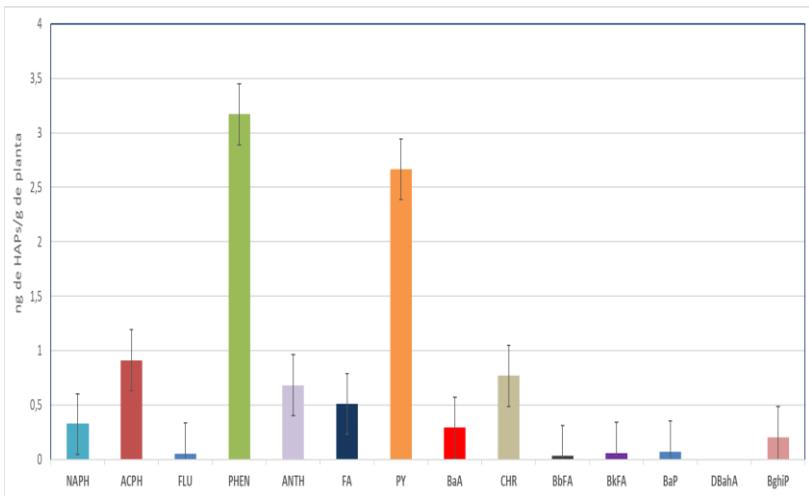


Figura 21: Concentración promedio de los HAPs retenidos en la fracción $0.45 \mu\text{m}$ por *T. capillaris*. Las barras indican desvío estándar.

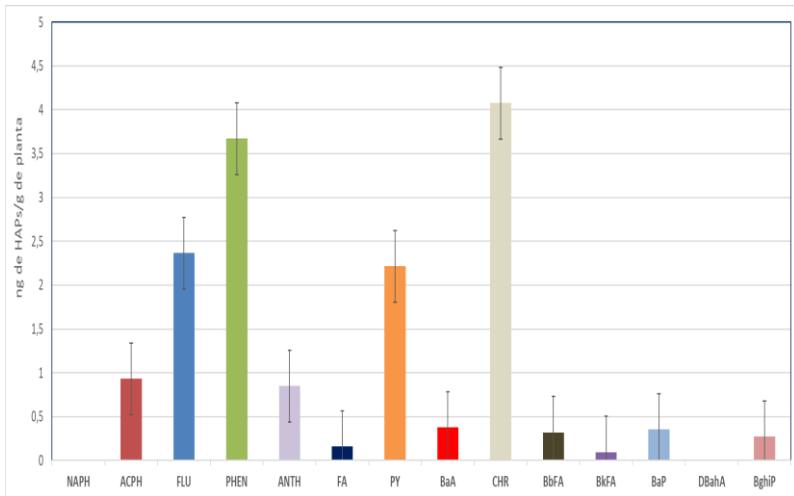


Figura 22: Concentración de los HAPs retenidos en la fracción 0.45 µm por *L. divaricata*. Las barras indican desvío estándar.

En nuestro estudio uno de los HAPs que presento una concentración relativamente alta en la mayoría de las muestras vegetales fue el PHEN. Estos resultados coinciden con otros estudios de biomonitoreo que lo destacan como el más abundante, encontrando concentraciones que variaron de 5 a 200 ng/g para distintas especies vegetales (Howsam y col., 2001; Piccardo y col., 2005; De Nicola y col., 2008; Wang y col., 2008).

Si bien los HAPs en el ambiente son susceptibles a la fotodegradación; los que se depositan en la vegetación (como es el caso del fenantreno), al penetrar en la pared celular epidérmica o el citoplasma quedan protegidos del proceso de fotodegradación (Terzaghiy col., 2013). Particularmente, el PHEN ha sido estudiado como un HAPs de semivida larga. El estudio de Wild y col., (2005) destaca la persistencia del fenantreno (PHEN) en superficies de hojas de maíz por más de 25 días. Por lo tanto, los HAPs que logran unirse a componentes biológicos quedan protegidos mientras residen sobre el material particulado. Esta sería la principal razón por la cual nuestros resultados no muestran correspondencia entre los HAPs que tuvieron concentraciones máximas en impactadores (muestreo instrumental) y los de las plantas (biomonitoreo). De esta

manera, el fenantreno podría haber interactuado con los componentes biológicos y quedar retenidos por un periodo de tiempo más largo, reflejándose en mayor proporción en las muestras biológicas.

Por último, es importante señalar que, aunque las concentraciones más altas de HAPs para San Juan corresponden a los compuestos no cancerígenos, la presencia de HAPs en el aire, asociados a partículas respirables y depositadas en las plantas, puede retardar el metabolismo y la posterior eliminación de éstos, lo que propiciaría la bioacumulación en el organismo (Pereira y col., 2000). Estos compuestos presentes en el aire representan un peligro al ser inhalados, absorbidos o ingeridos con alimentos ya que al entrar en contacto con las reacciones propias del organismo pueden producir deterioro en el ADN, aberraciones cromosómicas y mutagenicidad que conllevarían a enfermedades graves (Pereira y col. 2000; Fang y col. 2002; Donaldson y col. 2005; Mastandrea y col. 2005; Díaz y col 2006; Kocbach y col. 2006).

6.7 Relación entre el PM atmosférico y el PM encontrado en las plantas

6.7.1 Análisis de regresión lineal entre el PM atmosférico y el PM depositado en plantas

Con el objetivo de estudiar la factibilidad de utilizar plantas de *L. divaricata* y *T. capillaris* como biomonitoras del PM, se realizó un análisis de regresión lineal entre la concentración de partículas en la atmósfera y la concentración de partículas retenidas por las especies. Con respecto a la fracción de partículas de 2.5 μm , se encontró una regresión lineal positiva y significativa entre las concentraciones de PM_{2.5} atmosférico (impactador) y las concentraciones cuantificadas en la especie *T. capillaris* ($p < 0.0001$; $R^2 = 0.84$). Para la especie *L. divaricata*, también se observó una regresión lineal positiva y significativa ($p < 0.0001$; $R^2 = 0.82$). Las rectas de ajuste y las ecuaciones de regresión lineal se presentan en las Figs. 23 y 24.

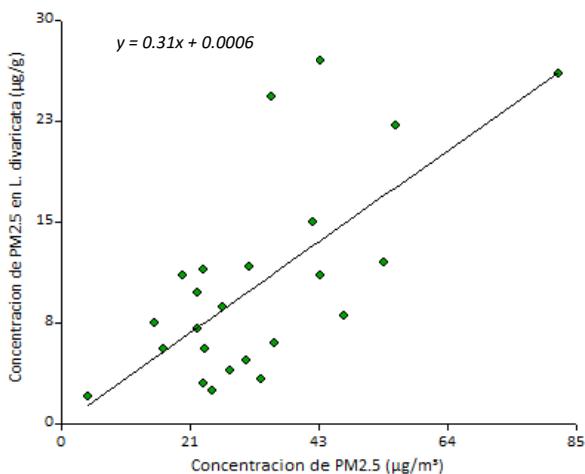


Figura 23: Diagrama de dispersión entre la concentración de PM2.5 atmosférica y la misma fracción retenida en *L. divaricata*. En el gráfico se presenta ecuación lineal del ajuste.

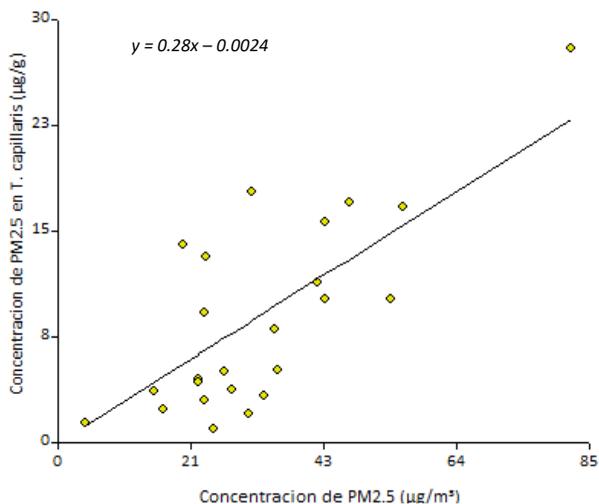


Figura 24: Diagrama de dispersión entre la concentración atmosférica de PM2.5 y la misma fracción de PM retenido en *T. capillaris*. En el gráfico se presenta ecuación lineal del ajuste.

Con respecto a la fracción de partículas de 10 μm , también se observaron regresiones lineales significativas, entre la concentración de PM10 atmosférico y la concentración de partículas cuantificadas en las plantas, así *T. capillaris* presentó un valor de $R^2 = 0.91$, y para la especie *L. divaricata* se observó un valor de $R^2 = 0.88$.

Estos resultados indican que ambas especies podrían ser utilizadas como biomonitoras de este tamaño de partículas. Se observa que los ajustes (R^2) obtenidos para las fracciones de PM10 son mayores que los R^2 para las fracciones de PM2.5. Las rectas de ajuste y las ecuaciones de regresión lineal se presentan en las Figs. 25 y 26.

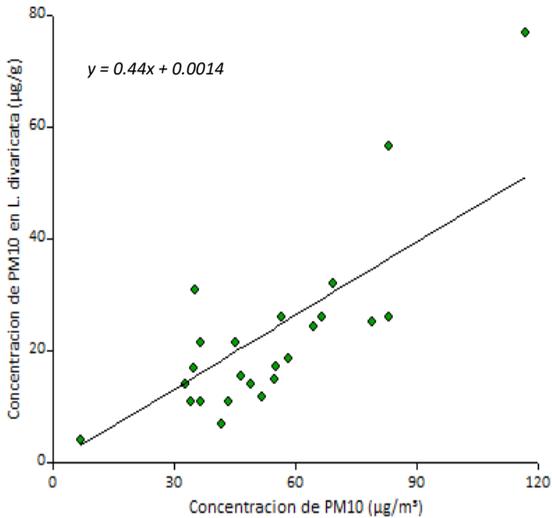


Figura 25: Diagrama de dispersión entre la concentración atmosférica de PM10 y la misma fracción de PM retenido en *L. divaricata*. En el gráfico se presenta ecuación lineal del ajuste.

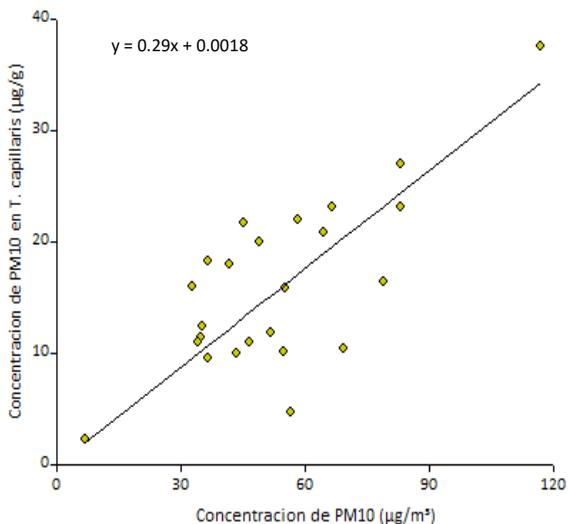


Figura 26: Diagrama de dispersión entre la concentración atmosférica de PM10 y la misma fracción de PM retenido en *T. capillaris*. En el gráfico se presenta ecuación lineal del ajuste.

El PM atmosférico es un problema ambiental y de salud reconocido internacionalmente (Song y col., 2015) por ello todas las técnicas de bajo costo que permitan cuantificar los contaminantes son indispensables. Si bien numerosos estudios han reportado resultados de deposición de PM en especies vegetales (Keane y col., 2001; Mo y col., 2015; Sgrigna y col., 2016; Chen y col., 2016; Cai y col., 2017), no se encuentran trabajos que correlacionan el PM evaluado por un método instrumental y por biomonitoreo. Así, la mayoría de los estudios centrados en la deposición de contaminantes en las superficies de la vegetación, tienen el objetivo de determinar si la vegetación puede reducir eficazmente la contaminación por partículas suspendidas en el aire (Chen y col., 2016; Song y col., 2015).

Aunque este último objetivo es importante, consideramos que la respiración y la fotosíntesis podrían reducirse debido a que partículas depositadas pueden bloquear los estomas y reducir la intercepción de la luz solar. Además, las sustancias tóxicas

contenidas en el PM, como los metales pesados, pueden dañar las células de las hojas (Song y col., 2015). Por ello, estudiar los efectos fisiológicos y ecológicos del PM en las plantas pueden ser un nuevo campo de investigación (Song y col., 2015).

6.7.2 Correlación entre elementos cuantificados en el PM atmosférico y el PM en plantas

A continuación, en la Tabla 15 se presentan los coeficientes de correlaciones de Pearson obtenidos para las concentraciones de cada metal evaluado en los filtros de los extractos de las plantas y las concentraciones de cada metal evaluado en los filtros de los impactadores en ambas fracciones (PM_{2.5} y PM₁₀).

En la tabla se observa que Vanadio fue el único elemento que correlacionó su concentración entre el impactador y la fracción 2.5 μm de *T. capillaris*.

El V en la naturaleza generalmente por sus propiedades intrínsecas es propenso a reaccionar con otros elementos (Rodríguez Mercado, 2006); por ejemplo, en condiciones ácidas ($\text{pH}=3.5$), se encuentra como ion vanadilo (VO^{2+}), el cual es muy estable. En soluciones básicas, en cambio, predomina el ion ortovanadato (VO_4^{3-}) que es muy similar en su geometría al fosfato (PO_4^{3-}) (Baran 2000; Crans y col., 2004), comúnmente presenta geometría octaédrica, de pirámide o bipirámide cuadrada, originando compuestos oxovanadatos u oxovanadilos (Crans y col., 2004). Además, se conocen gran cantidad de compuestos inorgánicos de vanadio. Teniendo en cuenta entonces, que el vanadio forma parte de diversos compuestos algunos de naturaleza muy estable. Consideramos que esta propiedad, podría ser la principal causa por la que fue el único metal que correlacionó, ya que no se solubilizo cuando se realizó la extracción en este experimento.

Tabla 15: Coeficientes de correlación de Pearson entre las concentraciones de los elementos cuantificados entre las diferentes fracciones del PM en la atmósfera y el cuantificado en las diferentes fracciones de los extractos de las especies estudiadas.

Niveles de significancia: * $p \leq 0.05$; ** $p \leq 0.01$; *** $p \leq 0.001$; Ns= no significativo.

	PM	PM vs. <i>T. capillaris</i>		PM vs. <i>L. divaricata</i>	
	PM10 - PM2.5	Partículas 10 μm	Partículas 2.5 μm	Partículas 10 μm	Partículas 2.5 μm
K	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Ca	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Ti	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
V	Ns	Ns	0.83**	Ns	Ns
Cr	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Mn	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Fe	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Co	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Ni	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Cu	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Zn	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Br	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Sr	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Ba	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Pb	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns

El resultado anterior nos conduce a plantearnos otras hipótesis para explicar las posibles razones por las cuales no se observaron correlaciones entre los demás elementos medidos en impactadores y plantas.

Los contaminantes emitidos al aire, pueden dispersarse, depositarse y disolverse en suelo o aguas (Batstone y col., 1989). Numerosos estudios han demostrado que los metales pesados son persistentes y están ampliamente dispersos en el ambiente, interactúan con diferentes componentes naturales y representan una amenaza para la salud humana y el medio ambiente (Aničić y col., 2009). En un trabajo en el que se analizaron las concentraciones de metales pesados entre los tres compartimentos se los encontró distribuidos en el siguiente orden de mayor a menor concentración: suelos, plantas y agua; pero no se encontraron correlaciones obvias entre los suelos y el agua, el agua y las plantas (Zhang y col., 2010). Las correlaciones débiles o faltantes entre los metales en el agua, los suelos y las plantas sugieren que existen otros factores que influyen en la absorción y el almacenamiento de metales en las plantas, además de la absorción de los suelos y el agua. En otro estudio donde el objetivo fue evaluar las concentraciones de metales en hojas de diente de león y en el suelo, no se encontró una relación significativa. En ambos trabajos concluyen que los factores que afectan la absorción de metales en plantas son complejos (Keane y col., 2001; Zhang y col., 2010).

En cuanto a la deposición vegetal, se considera que la vegetación puede funcionar como un filtro biológico que absorbe PM (Weber y col., 2014; Terzaghi y col., 2013; Caro y col., 2015). El proceso específico es el siguiente: (1) Cuando las partículas atmosféricas entran en contacto con las superficies de vegetación debido al flujo de aire o la gravedad, parte del PM se retiene temporalmente, especialmente en las superficies de las hojas debido a la interceptación o adsorción, o se deposita en otras superficies tales como suelo o edificios (Cai y col., 2017); (2) El PM depositado en la hoja se puede absorber en parte a través de la digestión de la cutícula o la penetración del estoma (Baldocchi y col., 1987). Parte del PM depositado en la superficie del suelo de la rizosfera puede ser absorbido por las plantas a través de sus sistemas de raíces (Prajapati, 2012); (3) El PM interceptado o adsorbido por la superficie de la vegetación puede regresar a la

atmósfera o al suelo debido al viento, la lluvia u otras fuerzas externas (Wang y col., 2015).

Teniendo en cuenta esta información, consideramos que la deposición en plantas es dinámica y compleja, ya que involucra a la atmósfera, la vegetación y el suelo e incluye principalmente la deposición húmeda, las reacciones químicas (como las reacciones en fase de vapor) y el proceso de deposición en seco (Bottalico y col., 2016). Además, como ya lo mencionamos anteriormente, el proceso de deposición está influenciado por las características fisiológicas y ecológicas de la vegetación, las condiciones ambientales, la altitud, la velocidad y dirección del viento, la lluvia, la estación y el período de acumulación (Schleicher y col., 2011). Entonces, es necesario analizar todos los estratos en un ecosistema (agua, aire, suelo, plantas) para obtener la concentración de metales más precisa. Como lo explican los trabajos anteriores la acumulación de metales puede estar influenciado por diversos factores que ocasionan una movilidad de metales luego de la deposición foliar.

Las interacciones entre los árboles y la atmósfera siguen siendo importante, debido a que existe una brecha de conocimiento generada por la complejidad de los procesos físicos y químicos involucrados en las interacciones árbol-atmósfera y la falta de modelos numéricos que cuantifiquen estos procesos (Cherin y col., 2015). Consideramos que esta brecha dificulta las investigaciones en el momento de medir los elementos y ocasiona una falta de ajuste al comparar los datos.

Teniendo en cuenta este contexto, a continuación, se explicará más detalladamente los procesos que consideramos pueden haber ocasionado variabilidad y falta de correlaciones entre los elementos cuantificados en el impactador y los elementos cuantificados en las plantas.

1. Variables atmosféricas y condiciones de pH

Los factores meteorológicos afectan principalmente a la deposición de hojas de PM de las siguientes maneras: (1) causan cambios en la concentración y propiedades del PM atmosférico (Chen y col., 2015), y (2) juegan un papel directo en el PM depositado en la

hoja; a través de la erosión hídrica, la hidratación y la erosión eólica, causando cambios en las propiedades fisicoquímicas del PM depositado en la hoja (Grantz y col., 2003; Kretinin y Selyanina, 2006).

Se han realizado estudios sobre el efecto de los factores meteorológicos en la concentración y distribución del tamaño del PM (Liu y col., 2014; Yao y col., 2010), pero poco se conoce sobre el rango de valores críticos de velocidad del viento, precipitación, la humedad relativa y los cambios de composición de PM en la atmósfera (Mu y col., 2011). La influencia de los factores meteorológicos no sigue una ley generalizada y se puede llegar incluso a conclusiones contradictorias (Huffman y col., 2013). Entonces, las variabilidades ambientales macro y micro climáticas, tales como acidez, temperatura, humedad, intensidad de la luz, altitud; pueden hacer que el biomonitor muestre un comportamiento variable que afecte sus respuestas acumulativas (Seaward y col., 1988). En términos generales, pueden atribuirse tanto a la lixiviación elemental como a la mayor disponibilidad por lluvia y grados de dilución (Markert 1993).

Por otra parte, la lluvia ácida, generalmente asociada al SO₂ atmosférico (Seaward, 1980; Brown y Beckett, 1983), puede reducir las concentraciones de metales (Gjengedal y Steinnes, 1990). El pH tiene un fuerte efecto sobre la biosorción de metales. Se han estudiado los efectos de la acidez, temperatura y de los iones de calcio en la acumulación de metales en algas y hongos, encontrando que la absorción de metales en las algas fue generalmente más rápida a pH 7 y las tasas de absorción de hongos fueron más altas a pH 5 (Pardo y col., 2003; Demon y col., 1988, 1989).

2. Acción de microorganismos en las hojas

Las bacterias y los hongos multicelulares pueden estar asociadas a las plantas generando un beneficio o un daño. Todas las superficies vegetales tienen microorganismos sobre ellas (epífitos) o dentro de las plantas (endófitos); algunos son residentes y otros transitorios.

Las bacterias se encuentran entre los microorganismos que colonizan a las plantas en forma sucesiva a medida que éstas maduran. Poblaciones grandes de bacterias se

vuelven visibles en forma de agregados en medio líquido, como biofilms en plantas, suspensiones viscosas tapando los vasos de las plantas, o como colonias en placas de Petri en el laboratorio (Vidaver, 1999).

Un aumento en la humectabilidad y humedad relativa puede desencadenar ciertos mecanismos de reacción en la micro fauna que vive en las hojas de las plantas. La inyección húmeda puede activar las esporas de hongos o puede inducir la fragmentación higroscópica del polen. Esto genera un aumento de partículas biológicas en la atmósfera alrededor de la vegetación (Huffman y col., 2013). Por lo tanto, cada hoja puede verse como un pequeño ecosistema donde existen cientos de organismos que pueden estar ciclando o biotransformando los contaminantes depositados en las hojas.

3. Pérdida de metales por incorporación a través de estomas

Estudios previos demostraron que las partículas menores de 0.1 mm pueden ser absorbidas y atravesar la epidermis a través de los estomas y lenticelas (Fowler, 2002; Ottelé y col., 2010). En ambientes de alta humedad, las partículas depositadas en hojas son principalmente higroscópicas y es probable que se disuelvan en el vapor de agua generado por la transpiración de la vegetación, compuesto principalmente por: NaCl, NaClO₃, (NH₄)₂, SO₄, compuestos orgánicos de silicio o varias combinaciones de estos (Burkhardt, 2010). En este punto, se deben considerarse también los efectos fitotóxicos del metal en la fisiología de la planta. Uno de los efectos más directos es a nivel celular, donde la alteración de la permeabilidad de la membrana plasmática puede causar un exceso de fuga de iones (De Vos, 1991) y podría tener efectos sobre las características de acumulación de metales (Garty y col., 1998).

El aumento de la humedad del aire y la transpiración de la vegetación hacen que las superficies de las hojas se vuelvan más húmedas. Los cambios de humedad aceleran la expansión espacial y la cristalización dendrítica de la salinidad, lo que modifica la hidrofobicidad y la tensión de la superficie foliar y promueve la absorción de solución salina a través de la epidermis y los poros (Burkhardt, 2010; Wang y col., 2015). Finalmente, los elementos ingresan a través de los estomas y posteriormente se

incorporan al metabolismo de la planta. Así algunos de los metales analizados, como el Zn (Dmuchowski y Bytnerowicz, 1995), Fe y Cu (Shuman, 2004), son elementos importantes para la fisiología de las plantas, jugando un papel importante en la biosíntesis de enzimas, fitohormonas y proteínas (Ugolini y col., 2013).

4. Medición de ceras epiculares

Reconocemos la subestimación de la fracción del PM adherido en las hojas cuantificado en nuestro estudio; ya que solo la fracción lavable del PM fue evaluada, no se determinó la cantidad de elementos que puedan haber permanecido adheridos a las ceras. En un estudio realizado por Chen y col., (2016) los autores concluyen que parte de las partículas que estudiaron permanecieron encapsuladas en la capa de cera. En realidad, esta parte puede representar una cantidad significativa, dependiendo la especie; en su trabajo Chen y col., (2016), encontraron que hasta un 83% de los elementos contenidos en el PM pueden quedar acumulados en la fracción de cera.

Por otro lado, en el trabajo de Cai y col. (2017), se determinó que el contenido de cera se correlacionó significativa y positivamente con la masa de partículas gruesas en ceras, destacando el rol de las propiedades químicas, la estructura y la rugosidad de las ceras (Dzierzanowski y col., 2011).

5. Metodología de medición de metales

Enjuagar las muestras de hojas con agua destilada luego de la exposición es absolutamente esencial para distinguir las concentraciones de metal depositadas en la superficie de las hojas (Alfani y col., 2000), ya que el enjuague previo al análisis químico puede eliminar el polvo atmosférico adherido a las hojas. Pero algunos investigadores ponen de manifiesto que al usar esta técnica parte de los elementos depositados quedan en el agua de lavado. En un estudio previo, Norouzi y col., (2015) analizaron los elementos en hojas lavadas y sin lavar, los resultados mostraron que el enjuague con agua redujo las concentraciones elementales en muestras de hojas lavadas de manera significativa. Específicamente compararon las cantidades de los elementos pesados Al, As, Ba, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd y Pb, y concluyeron que un breve enjuague

doble con agua de 3 a 5 segundos, disminuyó las concentraciones de Al, Fe y Pb ($p < 0.05$). En otro estudio Celik y col., (2005), compararon las cantidades de metales extraídos de hojas lavadas y no lavadas de la especie de Acacia y encontraron diferencias significativas en cada metal.

Un estudio realizado en *Quercus ilex* sobre las concentraciones de metales en hojas lavadas y sin lavar, se observó que las hojas no lavadas permiten diferenciar mejor la contaminación del aire entre áreas urbanas y rurales (De Nicola y col., 2008). Además, Ugolini y col., (2013) encontraron en hojas sin lavar concentraciones más altas de metales, allí el lavado con agua destilada tuvo un efecto significativo sobre la reducción en la concentración de contaminantes: Zn, Cu, Fe y Cr, Pb y Ba. En particular, el lavado de la muestra después del muestreo puede disminuir el contenido del elemento de aproximadamente 10-30% en comparación con las muestras sin lavar (Ward y col., 1977).

Los metales de fuentes antropogénicas se encuentran principalmente en formas solubles en agua (Fernández Espinosa y col., 2002), por lo tanto, consideramos que esta sería la causa principal por la que no se encontraron correlaciones. Así, una parte de los metales que se encontraba en el PM se puede haber solubilizado y no formar parte de los elementos retenidos en los filtros de los extractos de los biomonitores, con lo cual en nuestro estudio podríamos establecer que medimos principalmente la masa de partículas insolubles en tres fracciones de los extractos de los biomonitores. Para finalizar, Aničić y col., (2011) informaron que la evaluación de la validez de un biomonitor es una tarea compleja que puede requerir la consideración de aspectos distintos del nivel de acumulación elemental, como la consistencia de la tendencia temporal en la capacidad de acumulación.

Experimentos:

Una vez descritas las hipótesis que consideramos importantes rever en los próximos análisis de biomonitoreo, nos planteamos distintos experimentos que deberían realizarse para corroborarlas.

1. Variables atmosféricas y condiciones de pH

En la actualidad, existen pocos estudios que determinen la influencia de los factores meteorológicos en la deposición foliar de PM debido a que es difícil explorar a fondo las relaciones entre la deposición de hojas de PM y los factores meteorológicos. Solo unos pocos estudios se han llevado a cabo para determinar la influencia de la lluvia sobre las propiedades fisicoquímicas del PM depositado en la hoja a escala local (Lü y col., 2014; Schaubroeck y col., 2014). Por lo tanto, la combinación de: 1° simulación a largo plazo y 2° experimentos de laboratorio deben recomendarse en el futuro. El primero se puede usar para medir la concentración de PM en la deposición. El último incluye experimentos artificiales de lluvia y túnel de viento (Fig. 27), que se pueden utilizar para explorar los mecanismos a través de los cuales los factores meteorológicos afectan el PM depositado en la hoja.

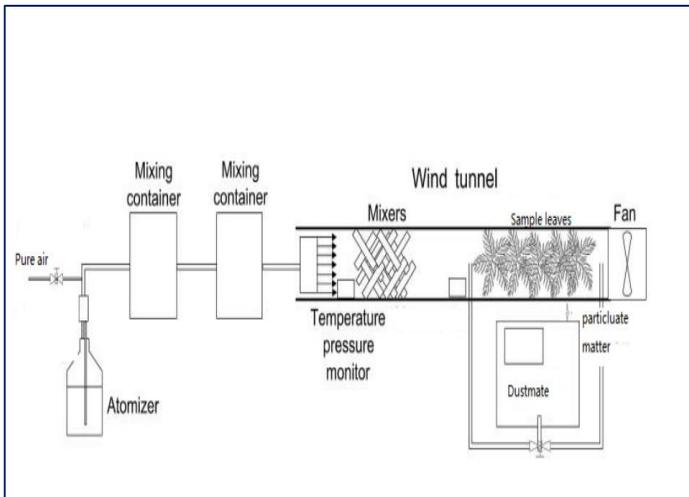


Figura 27: Representación esquemática del Túnel de viento. Adaptado del trabajo de Zhang y col. 2017.

Proponemos realizar un túnel de viento (Gallagher y col., 2015; Zhang y col., 2017), donde se exponen las plantas a una composición y concentración de PM conocida y se manipulan variables ambientales. Los resultados serían: cantidad de adsorción para el polvo por unidad de área de la hoja, eficiencia de eliminación de partículas, velocidades óptimas de viento, cambios en composición de PM. Incluso hasta se puede simular lluvia ácida y evaluar los cambios en la acumulación de metales. La idea es simular lo mejor posible las condiciones que se presentan en un ecosistema natural.

2. Acción de microorganismos en las hojas

Proponemos realizar un estudio sobre la biotransformación de los contaminantes en las hojas. Se exponen las hojas de plantas a una concentración conocida de contaminantes. Transcurridos 7-10 días (periodo evaluado de bioacumulación en estudios con biomonitores), se analiza en un cultivo la presencia de las especies de bacterias y hongos que se encuentran en las hojas; así como los cambios en la composición de los contaminantes en comparación con el estado inicial.

3. Pérdida de metales por incorporación a través de estomas

Realizar experimentos que permitan evaluar la pérdida o incorporación de los diferentes iones a través de los estomas según diferentes condiciones de humedad en el ambiente.

4. Medición de ceras epiculares

Luego de un periodo de exposición de plantas evaluar la cantidad de ceras cuticulares en las diferentes especies, así como la concentración de elementos contenidos en dichas ceras.

5. Metodología de medición de metales

También consideramos importante medir los metales en el agua que queda luego de filtrar los extractos. Como también, sugerimos realizar un estudio de especiación de los elementos para evaluar si se encuentran formando sales solubles y/o insolubles.

Actualmente, los estudios de biomonitoreo varían en términos del período de acumulación, método de elución, modo de enfriamiento evaporativo y medición del área foliar (Cai y col., 2017), como también difieren en el uso o no de metodología instrumental empleada para comparar los datos de biomonitoreo. En consecuencia, los datos pueden ser difícilmente compartidos, y los resultados obtenidos por diferentes investigadores en la misma región o en diferentes regiones son poco comparables, incluso contradictorios (Cai y col., 2017). Por lo tanto, se necesita establecer un sistema preciso y unificado de los criterios de evaluación para la deposición de PM por las plantas, y se deben mejorar los métodos de prueba, las técnicas y los mecanismos de investigación de la deposición de PM por la vegetación.

6.8 Análisis de fuentes de emisión de elementos depositados en plantas

Si bien las concentraciones de los elementos encontrados en las diferentes fracciones de partículas en las plantas no correlacionaron con las concentraciones encontradas en los filtros de los impactadores, decidimos realizar un análisis de las fuentes de emisión de los elementos cuantificados en las fracciones encontradas en las especies biomonitoras, utilizando el programa PMF 5.0 de la EPA con el fin de determinar la aproximación de estos resultados con los encontrados en los filtros de PM10 y PM2.5. Los datos ingresados fueron, por un lado, los metales retenidos en filtros de la fracción 2.5 y 10 μm luego de la extracción vegetal y la por otro, la incertidumbre de cada dato. La asignación de fuentes se hace de acuerdo al perfil de distribución total obtenido.

6.8.1 Análisis de fuentes de emisión de elementos que conforman el PM10 depositado en plantas

Las distintas fuentes de emisión encontradas a partir de los elementos retenidos en la fracción 10 μm por T. capillaris se pueden observar en la Fig. 28 y la Tabla 18.

El primer factor fue clasificado como fuente natural, este contribuye en un 24% al porcentaje total de masa. Esta caracterizado por elementos mayoritarios de la corteza

terrestre, tales como: Fe, Mn, Ba y Ti. El segundo factor fue el que más contribuyó en términos de masa al total (33%), se describe como fuente de contaminación antropogénica formada por elementos característico del tránsito vehicular, los elementos componentes son: Zn, Pb, Sr, Cu, Br y Co. El tercer factor contribuye en un 24% y se atribuye a la fuente industrial con aportes de Ca, Ni y Cr. El último factor y el de menor contribución (19%), se considera un aporte característico de la planta constituido por K. Este elemento representa un macro elemento en las especies vegetales (Azcón-Bieto y Talón, 2008).

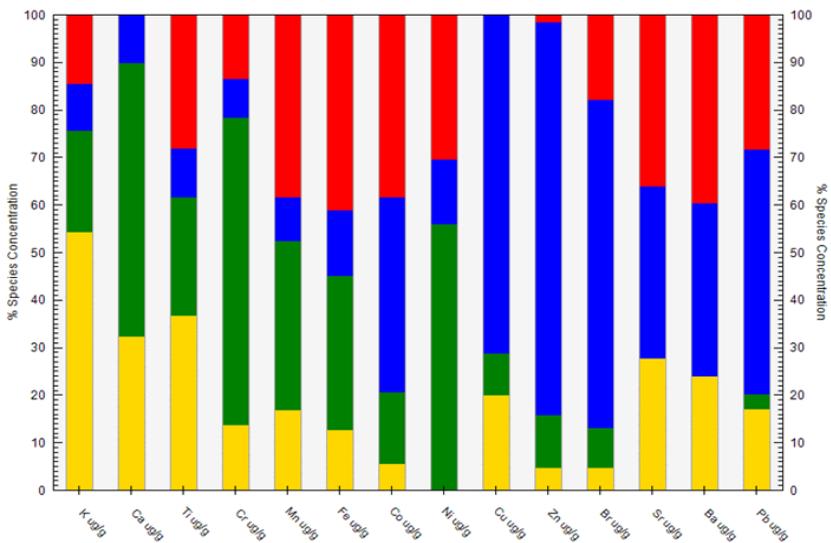


Figura 28: Perfiles de los porcentajes de contribución de los elementos cuantificados en la fracción de PM10 de *T. capillaris*. Los colores indican los factores o fuentes, la contribución porcentual de cada factor fue: Vehículos (33%): color azul, Suelo (24%): color rojo, Planta (19%): color amarillo e Industria (24%): verde.

Tabla 18: Porcentajes de contribución de cada elemento a las distintas fuentes de emisiones encontradas para la fracción de PM10 en muestras vegetales de *T. capillaris* en San Juan, según el modelo obtenido mediante el programa EPA PMF 5.0.

	Natural	Vehículos	Industria	Planta	% Total
K	15	10	21	54	100
Ca	0	10	58	32	100
Ti	28	10	25	36	99
Cr	13	8	65	13	99
Mn	38	9	35	17	99
Fe	41	14	32	13	100
Co	38	41	15	6	100
Ni	30	14	56	0	100
Cu	0	71	9	20	100
Zn	2	82	11	5	100
Br	18	69	8	5	100
Sr	36	36	0	28	100
Ba	40	36	0	24	100
Pb	28	51	3	17	99
PROMEDIO % POR FUENTE	24	33	24	19	

Por otra parte, al analizar los elementos retenidos en la fracción 10 µm obtenida de extractos de la especie *L. divaricata* se encontraron las mismas fuentes de emisión (Fig. 29 y Tabla 19); así el primer factor fue clasificado como contaminación por fuentes naturales contribuyendo en un 28% de la masa total de los elementos cuantificados, aquí se encuentran los elementos mayoritarios de la corteza terrestre: Fe, Mn, Cr y Ti. El segundo factor contribuyó en un 21% de la masa total de los elementos cuantificados, encontrándose principalmente los macro elementos como K y Cu, este factor es característico de la planta. El tercer factor que fue el que más contribuyó en términos de masa (34%), se lo atribuyó a fuente industrial con aportes de Ca, V, Co, Br, Sr y Pb. Por último, el factor que menos contribuyó a la masa de los elementos cuantificados (17%) fue asociado a contaminación vehicular, constituido principalmente por Zn y Ba.

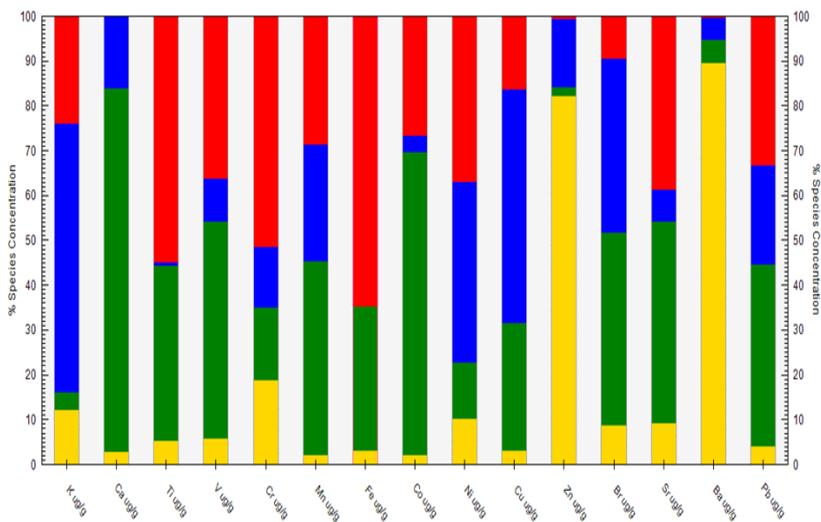


Figura 29: Perfiles de los porcentajes de contribución de los elementos cuantificados en la fracción de PM10 de *L. divaricata*. Los colores indican los factores o fuentes, la contribución porcentual de cada factor fue: Vehículos (17%): color amarillo, Suelo (28%): color rojo, Planta (21%): color azul e Industria (34%): verde.

Tabla 19: Porcentajes de contribución de cada elemento a las distintas fuentes de emisiones encontradas para la fracción de PM10 en muestras vegetales de *L. divaricata* en San Juan, según el modelo obtenido mediante el programa EPA PMF 5.0.

	Natural	Vehículos	Industria	Planta	% Total
K	24	12	4	60	100
Ca	0	3	81	16	100
Ti	55	5	39	0	99
V	36	6	48	10	100
Cr	51	19	16	13	99
Mn	29	2	43	26	100
Fe	65	3	32	0	100
Co	27	2	68	4	101
Ni	37	10	12	40	99
Cu	16	3	28	52	99
Zn	0	82	2	15	99
Br	9	9	43	39	100
Sr	39	9	45	7	100
Ba	0	90	5	5	100
Pb	33	4	40	22	99
PROMEDIO % POR FUENTE	28	17	34	21	

6.8.2 Análisis de las fuentes de emisión de elementos que conforman el PM2.5 depositado en las plantas

En el caso de la fracción más pequeña obtenida en los extractos de las especies estudiadas, las fuentes de emisiones mostraron gran variación en comparación con las encontradas en las fracciones de 10 µm para los mismos extractos. En *T. capillaris* se encontraron cuatro factores (Fig. 30 y Tabla 20). El primer factor, el cual está representado principalmente por Zn fue clasificado como emisión vehicular, aportando en un 12% al total de la masa de los elementos cuantificados. El segundo factor, representado mayoritariamente por Ca fue clasificado como industrial (18%). El tercer factor, está representado por elementos que provienen de suelo, pero también se identifica el aporte de elementos industriales. Este factor fue el de mayor aporte a la masa total de los elementos cuantificados (43%). El último factor estuvo representado por K, característico de la especie vegetal (Azcón-Bieto y Talón, 2008), aportó un 27% a la masa total de los elementos cuantificados.

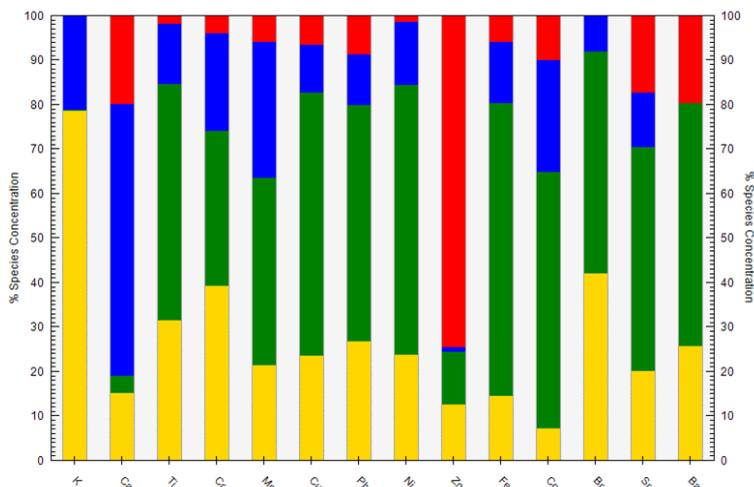


Figura 30: Perfiles de los porcentajes de contribución de los elementos cuantificados en la fracción de PM2.5 de *T. capillaris*. Los colores indican los factores o fuentes, la contribución porcentual de cada factor fue: Vehículos (12%): color rojo, Suelo e Industria (43%): color verde, Planta (27%): color amarillo e Industria (18%): azul.

Tabla 20: Porcentajes de contribución de cada elemento a las distintas fuentes de emisiones encontradas para la fracción de PM2.5 en muestras vegetales de *T. capillaris* en San Juan, según el modelo obtenido mediante el programa EPA PMF 5.0.

	Vehículos	Industria	Natural- Industrial	Planta	% Total
K	0.1	21	0.2	79	100
Ca	20	61	4	15	100
Ti	2	13	53	31	100
Cr	4	22	35	39	100
Mn	6	31	42	21	100
Fe	6	14	66	14	100
Co	10	25	58	7	100
Ni	1	14	61	24	100
Cu	6	11	59	24	100
Zn	74	1	12	13	100
Br	0	8	50	42	100
Sr	17	12	50	20	99
Ba	19	0	55	26	100
Pb	9	11	53	27	100
PROMEDIO % POR FUENTE	12	18	43	27	

El patrón de fuentes de emisión para la fracción 2.5 µm obtenido del análisis de PMF en *L. divaricata* se presenta en la Fig. 31 y la Tabla 21. En el primer factor predomina el aporte de Zn y Ba, elementos provenientes de fuentes móviles, como la contaminación vehicular (19%). En el segundo factor se observa un aporte de Ca, Ti, Mn, Br y Pb; este factor podría atribuirse a fuentes naturales y fuentes antrópicas como por ejemplo la contaminación industrial (31%). El tercer factor formado mayoritariamente por los elementos K y Cu, componentes característicos de la planta (24%). El último factor presenta el mayor aporte de Fe y Co componentes característicos de ferroaleaciones (26%).

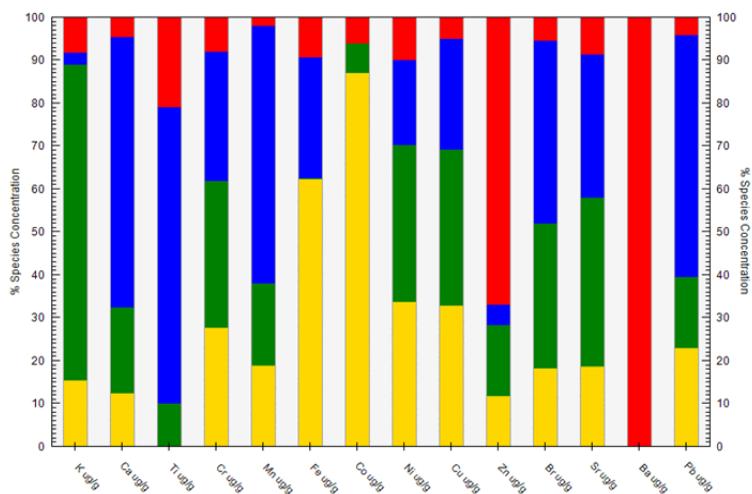


Figura 31: Perfiles de los porcentajes de contribución de los elementos cuantificados en la fracción de PM2.5 de *L. divaricata*. Los colores indican los factores o fuentes, la contribución porcentual de cada factor fue: Vehículos (19%): color rojo, Suelo e Industria (31%): color azul, Planta (24%): color verde y ferroaleaciones (26%): amarillo.

Tabla 21: Porcentajes de contribución de cada elemento a las distintas fuentes de emisiones encontradas para la fracción de PM2.5 en muestras vegetales de *L. divaricata* en San Juan, según el modelo obtenido mediante el programa EPA PMF 5.0.

	Vehículos	Natural-Industrial	Planta	Ferroaleación	% Total
K	8	3	74	15	100
Ca	5	63	20	12	100
Ti	21	69	10	0	100
Cr	8	30	34	27,7	99,7
Mn	2	60	19	19	100
Fe	9	28	0,1	62,3	99,4
Co	6	0	7	87	100
Ni	10	19	37	34	100
Cu	5	26	36	33	100
Zn	67	5	16	12	100
Br	6	42	34	18	100
Sr	9	33	39	19	100
Ba	100	0	0	0	100
Pb	4	56	17	23	100
PROMEDIO % POR FUENTE	19	31	24	26	

El análisis de PMF realizado en las fracciones de partículas extraídas mostró una similitud entre las fuentes de emisiones entre ambas especies biomonitoras y el análisis de fuentes en impactadores. La comparación grafica puede observarse en la Fig. 32.

Realizando un análisis comparativo por fracción para el PM2.5 proveniente del impactador, se encontraron tres fuentes principales. Respecto a la fuente natural se observan los mismos componentes que para el PM2.5: Ti, Mn, Fe. Las especies identifican los mismos elementos como aporte de la fuente natural. Además, existe coincidencia entre el impactador y *T. capillaris*, ya que ambos identifican esta fuente como la de mayor aporte.

Según los impactadores, la segunda fuente corresponde al tránsito vehicular, caracterizada por Zn y Ba. Ambos elementos también fueron reconocidos por ambas especies agrupándolos en un mismo factor. Por lo tanto, los biomonitores evaluados son eficaces para la identificación de fuentes de emisión vehicular.

Por último, se encuentra la fuente industrial, conformada por Ca, Pb, Br y Cr. Para este caso, únicamente *T. capillaris* reconoció como elemento componente de esta fuente el Ca, de la misma forma que lo agrupo el impactador.

En relación al PM10 procedente del impactador se encontraron tres fuentes de emisión principales: Natural, Industrial y tránsito vehicular, las mismas que las del PM2.5.

En primer lugar, el aporte de la fuente Natural, con los siguientes elementos: Ca, Ti, Mn, Fe, K, Co. Los biomonitores identificaron esta fuente de la misma manera. Tanto *L. divaricata* como *T. capillaris* ubican a los elementos mayoritarios Fe, Mn y Ti en esta fuente. Hallando coincidencias para esta fuente entre los datos provenientes del impactador y los de biomonitores.

La segunda fuente encontrada como contribuyente del mayor aporte de PM10 fue la vehicular, nuevamente caracterizada por Ba y Zn. Para este caso, *T. capillaris* acordó con que esta fuente fue la de mayor aporte. Pero únicamente se encontró al Zn como componente principal. Por otro lado, *L. divaricata* no reconoció el tránsito vehicular como fuente de emisión principal, pero si hubo coincidencias al agrupar al Ba y Zn en este factor.

La última fuente que arrojó el análisis del impactador PM10 fue la industrial representada por Cr, Cu y Pb. Respecto a esta fuente no hay coincidencias, ya que ambas especies destacan al Ca como elemento componente de la fuente Industrial. No obstante, recordamos que los datos analizados a partir del PM2.5 del impactador, también reconoce el Ca como elemento aportado por una fuente Industrial.

Teniendo en cuenta el análisis anterior, consideramos que, aunque los porcentajes entre impactadores y plantas difieren, ambas especies vegetales mostraron las mismas fuentes de contaminación que los impactadores y realizaron una estimación acertada de los elementos característicos para cada fuente. Se destaca la fuente vehicular la cual para todos los casos fue reconocida por las especies agrupando el Ba y el Zn.

La fuente industrial fue la de mayor discrepancia, tanto para ambos impactadores como para los biomonitores. En algunos casos se observa el Ca como componente de esta fuente, pero en otros casos se marca al Ca como proveniente de fuente natural. Consideramos que estas confusiones se deben a que probablemente el Ca proviene de ambas fuentes. Pero, por otro lado, las evaluaciones pasan por alto la resuspensión de PM, lo que puede causar incertidumbres al momento de realizar la extrapolación de escala, ya que el Ca proveniente de fuente industrial puede ser depositado en el suelo y posteriormente ser re-suspendido en conjunto con elementos de la corteza terrestre.

Finalmente, ambas especies podrían ser utilizadas para diferenciar e identificar el alcance de áreas urbanas e industriales influenciadas por la contaminación con metales pesados. De esta forma podrían utilizarse como un medio económico y accesible para detectar y monitorear presencia de contaminantes en el ambiente en lugares donde no se cuente con otro método de medición.

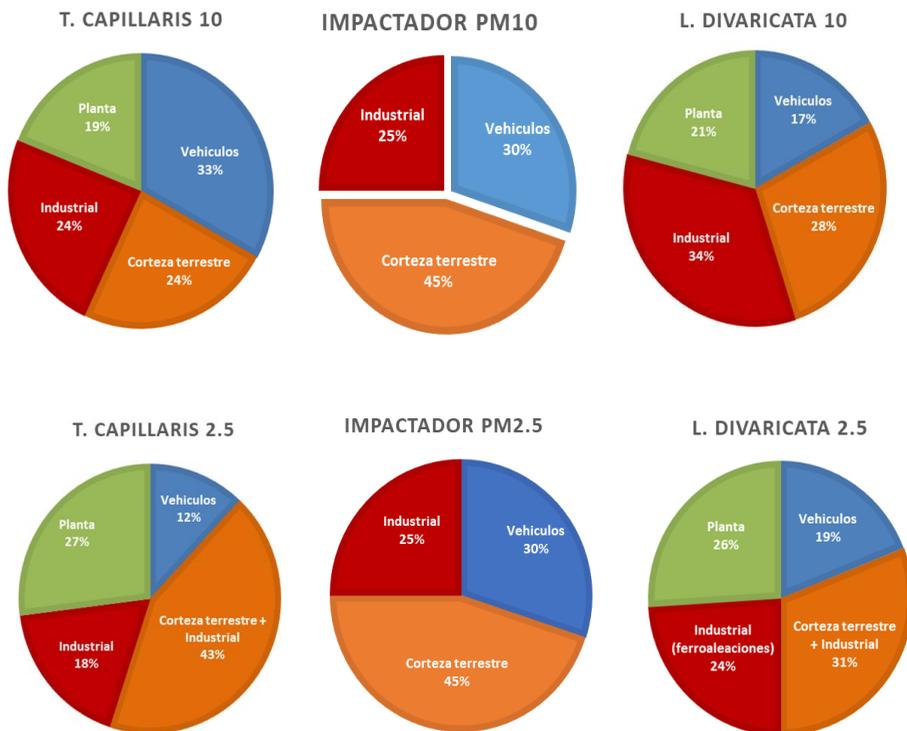


Figura 32: Porcentajes aproximados según análisis PMF para fuentes de emisión de contaminantes de metales. Se observan: valores encontrados en el Impactador, en muestras de plantas enteras (*L. divaricata* y *T. capillaris*), en el PM2.5 de plantas (*L. divaricata* 2.5 y *T. capillaris* 2.5) y en el PM10 de plantas (*L. divaricata* 10 y *T. capillaris* 10).

6.9 Correlación entre los HAPs cuantificadas en el PM atmosférico y los HAPs depositados en plantas

En la Tabla 22 se presentan los coeficientes de correlación de las concentraciones de HAPs cuantificados en los extractos de las especies de plantas estudiadas y las concentraciones de los HAPs cuantificados en la atmósfera de San Juan (PM_{2.5} y PM₁₀). Los resultados obtenidos mostraron que los HAPs que presentan correlaciones corresponden a los que tienen baja solubilidad en agua y además son los de mayor peso molecular cuantificados en este estudio.

En los análisis de correlación para la fracción de 10 µm entre los HAPs cuantificados en el PM y los HAPs cuantificados en los extractos de *T. capillaris* se observó que BaA, BbFA, BkFA, DBaH_A y BaP correlacionaron positivamente. Los HAPs de menor peso molecular no mostraron correlaciones en esta especie. El hecho de no encontrar correlaciones con los más livianos, podría deberse a que, una vez depositado el PM en la superficie de la hoja provoca un aumento de la temperatura de la hoja (Pourkhabbaz y col., 2010), este aumento puede generar la reducción de HAPs en el medioambiente por medio de la fotooxidación (Odabasi y col., 1999), volatilizándose en mayor proporción los más livianos. Además, en nuestro estudio se observó, que los HAP tuvieron concentraciones más bajas durante el verano, sustentando la hipótesis de que podría haber existido degradación fotoquímica y evaporación por la alta radiación solar presente en San Juan.

Por otro lado, la especie *L. divaricata* no mostró patrones de correlación significativas entre los HAPs cuantificados en el PM y los extractos de esta especie. Esto podría deberse a que esta especie presenta una cutícula cerosa que podría interactuar con los HAPs e incorporarlos dentro de la misma. Como mencionamos anteriormente, en un estudio previo, Murakami y col., (2012) evaluó la utilidad de hojas de *Ginkgo*, encontrando fuertes correlaciones entre las concentraciones de HAPs en hojas de *Ginkgo* y las concentraciones de éstos en la atmósfera, destacando que la mayoría de los HAP (80%) se acumularon en la fracción de cera; por lo que la presencia de cera en las hojas sería una característica significativa para lograr la captación de HAPs.

Tabla 22: Correlaciones encontradas entre los HAPs cuantificados en el PM y la concentración de HAPs cuantificados en los diferentes extractos de las especies de plantas estudiadas Niveles de significancia: * $p \leq 0.05$; ** $p \leq 0.01$; *** $p \leq 0.001$; Ns= no significativo.

	PM	PM vs <i>T. capillaris</i>		PM vs <i>L. divaricata</i>	
	PM10 vs PM2.5	Partículas 10 μm	Partículas 2.5 μm	Partículas 10 μm	Partículas 2.5 μm
NAPH	Ns	0.43*	Ns	Ns	Ns
FLU	-0.41**	Ns	Ns	Ns	0.50*
PHEN	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
FA	-0.89***	Ns	Ns	-0.53**	Ns
CHR	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
BaA	Ns	0.58**	Ns	Ns	Ns
BbFA	Ns	0.54**	Ns	Ns	-0.52*
BkFA	Ns	0.58**	Ns	Ns	Ns
DBahA	-0.64**	0.61**	Ns	Ns	Ns
BghiP	Ns	Ns	Ns	Ns	-0.64**
ACPH	-0.94***	Ns	Ns	Ns	Ns
ANTH	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
PY	Ns	Ns	Ns	Ns	-0.42*
BaP	0.40*	0.50**	Ns	Ns	Ns

6.10 Análisis de fuentes de emisión según los HAPs encontrados en las plantas

6.10.1 Análisis de fuentes de emisión de HAPs cuantificados en el PM10 depositado en plantas

Los primeros trabajos de biomonitoreo se concentraron en la deposición de compuestos organoclorados, como pesticidas y policlorobifenilos (PCB). Sin embargo, en trabajos posteriores, tanto los líquenes, musgos y *Tillandsia* (Rodríguez y col., 2015; Foan y col., 2014; Augusto y col., 2013), se han enfocado en el control de HAPs emitidos por actividades humanas tales como la producción de coque a partir del carbón, la combustión de combustibles fósiles o las industrias de aluminio y electrodos de carbono (Thomas y Herrmann, 1980; Thomas y Schunke, 1984), lo cual pone de manifiesto la importancia de los biomonitores en la identificación de contaminantes orgánicos.

La identificación de las fuentes de emisión de HAPs se realizó a partir del programa PMF EPA 5.0, descripto anteriormente en el ítem 5.11 de Materiales y Métodos.

Los resultados arrojados indican que para la fracción de 10 μm de *Tillandsia* se encontraron tres factores (Fig. 33 y Tabla 23). El primer factor presenta una contribución de masa del 34% del total de HAPs cuantificados, y los componentes asociados a este factor son: NAPH, ACPH, FLU, ANTH y DBaH. Tanto FLU como ANTH están descritos en bibliografía como componentes de combustión de carbón industrial (Odabasi y col., 1999; Fang y col., 2006); en este grupo también se encuentra el ACPH, el cual probablemente provenga de la producción de Fe y acero (Odabasi y col., 1999). Por ello, este factor fue descrito como combustión de carbón industrial.

El segundo factor contribuye en un 31% a la masa total de HAPs y está constituido por PY, BaA, BbFA, componentes característicos de emisión de vehículos diésel (Vargas y col., 2013; Wu y col., 2012; Ho y col., 2002, Fang y col., 2006). Pero también este factor puede representar combustión de gas natural, ya que está presente el BaA (Simcik y col., 1999; Khalili y col., 1995; Vargas y col., 2013).

El tercer factor aporta un 35% de la masa total de HAPs y está formado por PHEN, FLU, BKFA, BaP, BghiP. Este último factor representa fuentes móviles de contaminación, ya que muestra un aporte importante de BghiP, compuesto marcador de emisiones vehiculares (Vargas y col., 2013; Wu y col., 2012; Ho y col., 2002; Fang y col., 2006). Pero también podría estar influenciado por quema de leña al encontrarse el BaP.

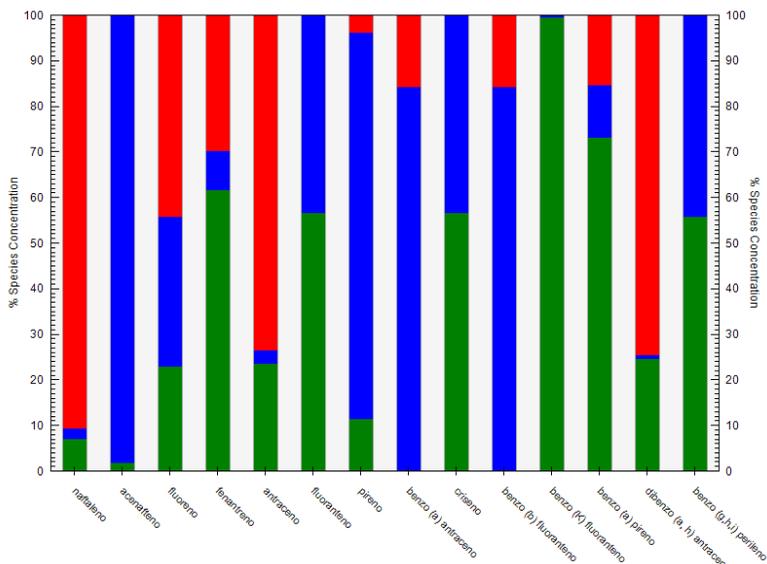


Figura 33: Perfiles de los porcentajes de contribución de los elementos cuantificados en la fracción de PM10 de *T. capillaris*. Los colores indican los factores o fuentes, la contribución porcentual de cada factor fue: Vehículos (31%): color azul, Industria (34%): color rojo, quema de leña (35%): color verde.

Tabla 23: Porcentajes de contribución de cada HAPs a las distintas fuentes de emisiones encontradas para la fracción de PM10 en muestras vegetales de *T. capillaris* en San Juan, según el modelo obtenido mediante el programa EPA PMF 5.0.

	Industrial	Vehículos diésel	Quema de leña	% Total
NAPH	91	2	7	100
ACPH	98	0	2	100
FLU	44	33	23	100
PHEN	30	9	61	100
ANTH	74	3	24	100
FA	0	43	57	100
PY	4	84	11	100
BaA	16	84	0	100
CHR	0	43	57	100
BbFA	16	84	0	100
BkFA	0	0	99	100
BaP	15	12	73	100
DBahA	75	0	25	100
BghiP	0	44	56	100
PROMEDIO % POR FUENTE	34	31	35	

En el análisis realizado para la misma fracción (10 μm) en *L. divaricata*, apporto tres factores (Fig. 34 y Tabla 24). El primero tiene una contribución de masa al total de HAPs del 42%, el cual está constituido por ACPH, PY, BaA, BbFA, BaP, DBaH, BghiP. En este factor se agrupan la mayoría de los HAPs medidos; por lo tanto, es de esperar que exista más de una fuente. De este modo compuestos como PY y BaA podrían provenir de combustión de gas natural (Kulkarni y Venkataraman, 2000; Fang y col., 2006; Wu y col., 2012; Simcik y col., 1999; Khalili y col., 1995; Vargas y col., 2013). Sin embargo, autores como Kulkarni y Venkataraman, (2000) y Wu y col., (2012) establecen que el BaP y el DBaH provienen de la quema de biomasa vegetal, lo cual representa una práctica muy habitual en el sitio de estudio. Al mismo tiempo en este factor se encuentra BghiP marcador de emisión vehicular (Vargas y col., 2013; Wu y col., 2012; Ho y col., 2002, Fang y col., 2006).

El segundo factor tiene el mismo porcentaje de contribución de masa (42%), y se observan los siguientes componentes: FLU, FA, PHEN y CHR. Todos provenientes de emisión de vehículos diésel (Wu y col., 2012; Ho y col., 2002; Fang y col., 2006; Kulkarni y Venkataraman, 2000). El último factor es el que menos contribuye, sólo el 16% a la masa total de HAPs, formado por ANTH y BkFA. El ANTH está citado en bibliografía como un producto proveniente de la combustión de coque (Wu y col., 2012) y el BkFA proveniente de combustión industrial (Odabasi y col., 1999), por ello se determinó a este factor como contaminación proveniente de emisiones industriales.

Tabla 24: Porcentajes de contribución de cada HAPs a las distintas fuentes de emisiones encontradas para la fracción de PM10 en muestras vegetales de *L. divaricata* en San Juan, según el modelo obtenido mediante el programa EPA PMF 5.0.

	Combustión gas o leña	Vehículos diésel	Industrial	% Total
NAPH	23	58	19	100
ACPH	89	9	2	100
FLU	0	100	0	100
PHEN	0	100	0	100
ANTH	2	4	94	100
FA	0	100	0	100
PY	91	6	2	100
BaA	80	13	7	100
CHR	0	100	0	100
BbFA	89	7	4	100
BkFA	0	9	91	100
BaP	85	14	0	100
DBahA	71	23	5	100
BghiP	60	40	0	100
PROMEDIO % POR FUENTE	42	42	16	

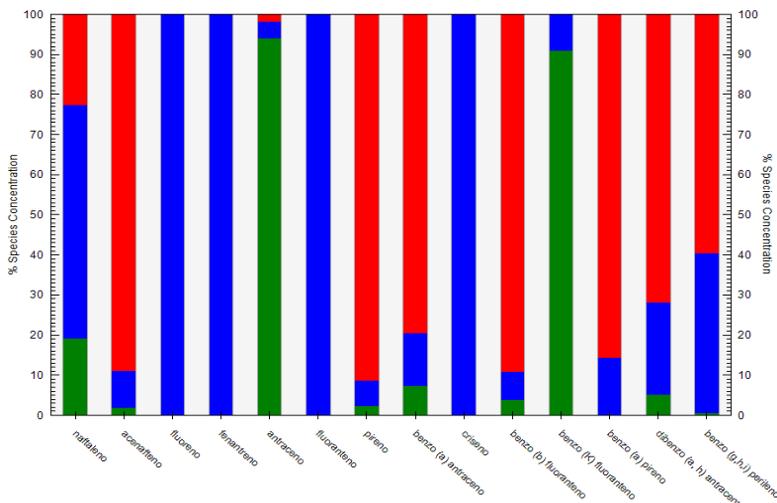


Figura 34: Perfiles de los porcentajes de contribución de los elementos cuantificados en la fracción de PM10 de *L. divaricata*. Los colores indican los factores o fuentes, la contribución porcentual de cada factor fue: Vehículos (42%): color azul, Industria (16%): color verde, quema de leña (42%): color rojo.

6.10.2 Análisis de fuentes de emisión de HAPs cuantificados en el PM2.5 depositado en plantas

Los resultados obtenidos indican que para la fracción 2.5 μm de *T. capillaris* se encontraron tres factores (Fig. 35 Y Tabla 25). El primer factor presenta la mayor contribución a la masa total de HAPs (64%) y los componentes que más aporta a este factor fueron: NAPH, ACPH, PHEN, ANTH, PY, BaA, CHR, BkFA y BbFA. La mayoría de estos compuestos son característicos de emisión de vehículos diésel (Vargas y col., 2013; Wu y col., 2012; Ho y col., 2002, Fang y col., 2006), combustión de gas natural marcado por BaA (Vargas y col., 2013), pero también tiene contribución BaP, lo que indica quema de leña.

El segundo factor aporta un 29% a la masa total de HAPs cuantificados, el cual está formado por FLU, FA, BkFA. Todos como ponentes característicos de combustión de carbón industrial (Odabasi y col., 1999; Fang y col., 2006), además Wu y col., (2012) cita al FLU como un marcador de combustión de carbón.

El tercer factor es el que menos contribución de masa representa, tan solo un 7%, el cual está constituido únicamente por BghiP. Este último factor representa una fuente móvil de contaminación tiene presente en su composición al marcador de emisión vehicular (Vargas y col., 2013; Wu y col., 2012; Ho y col., 2002; Fang y col., 2006).

Con respecto al análisis de PMF para la misma fracción (2.5 μm) en *L. divaricata* se observó también el mejor ajuste con tres factores (Fig. 36 y Tabla 26). El primero tiene la mayor contribución de masa al total de HAPs cuantificados (44%), en el cual los mayores aportes se deben a ACPH, PHEN, ANTH, FA, BaA, CHR y BbFA. Estos HAPs están citados como marcadores de vehículos diésel (Vargas y col., 2013; Wu y col., 2012; Ho y col., 2002, Fang y col., 2006), y combustión de gas natural. El segundo factor compuesto por FLU, PY, BkFA y BghiP. Corresponde a la quema carbón que realizan los vehículos (Vargas y col., 2013; Wu y col., 2012; Ho y col., 2002, Fang y col., 2006), pero también se observa aporte de industria, este factor contribuye en un 38% al análisis. El último factor es el que menos contribuye, sólo un 18%, el cual está formado principalmente por BaP y DBahA. Este factor se caracteriza por compuestos provenientes de la quema de madera o biomasa vegetal (Kulkarni y Venkataraman, 2000).

Tabla 25: Porcentajes de contribución de cada HAPs a las distintas fuentes de emisiones encontradas para la fracción de PM2.5 en muestras vegetales de *T. capillaris* en San Juan, según el modelo obtenido mediante el programa EPA PMF 5.0.

	Vehículos diésel y Quema de leña	Industrial	Combustión vehicular	% Total
NAPH	78	21	0	100
ACPH	85	15	0	100
FLU	0	100	0	100
PHEN	98	2	0	100
ANTH	78	18	4	100
FA	2	88	10	100
PY	96	4	0	100
BaA	91	9	0	100
CHR	100	0	0	100
BbFA	62	35	3	100
BaP	35	65	0	100
DBahA	97	3	0	100
BghiP	13	20	67	100
PROMEDIO % POR FUENTE	64	29	7	

Tabla 26: Porcentajes de contribución de cada HAPs a las distintas fuentes de emisiones encontradas para la fracción de PM2.5 en muestras vegetales de *L. divaricata* en San Juan, según el modelo obtenido mediante el programa EPA PMF 5.0.

	Vehículos diésel	Industria-Vehículos	Quema de biomasa	% Total
ACPH	66	34	0	100
FLU	20	80	0	100
PHEN	51	21	28	100
ANTH	65	35	0	100
FA	64	0	36	100
PY	1	64	35	100
BaA	66	33	0	100
CHR	94	6	0	100
BbFA	73	27	0	100
BaP	12	88	0	100
DBahA	40	14	46	100
BghiP	0	6	94	100
PROMEDIO % POR FUENTE	44	38	18	

Biomonitoreo Atmosférico en la Provincia de San Juan

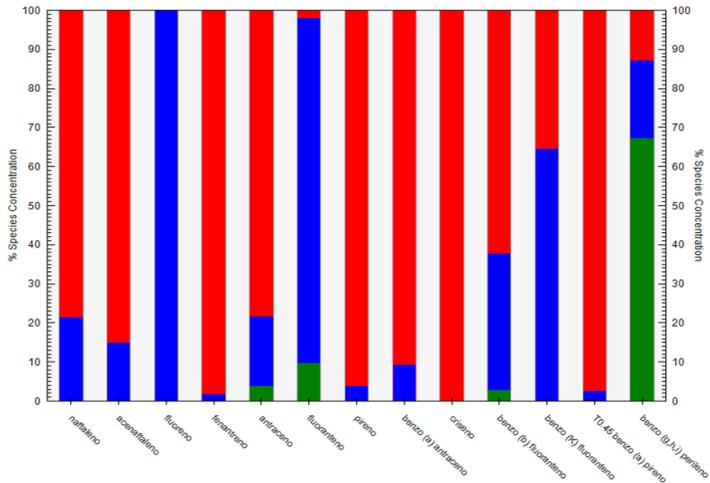


Figura 35: Perfiles de los porcentajes de contribución de los elementos cuantificados en la fracción de PM_{2.5} de *T. capillaris*. Los colores indican los factores o fuentes, la contribución porcentual de cada factor fue: Vehículos diésel (64%): color rojo, Industria (29%): color azul y vehículos (7%): color verde.

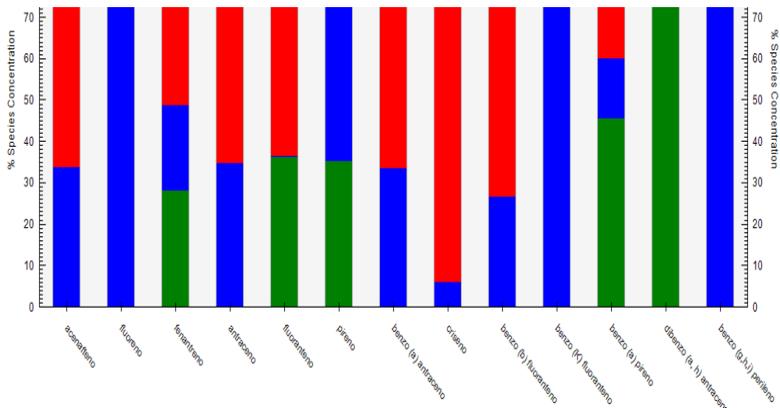


Figura 36: Perfiles de los porcentajes de contribución de los elementos cuantificados en la fracción de PM_{2.5} de *L. divaricata*. Los colores indican los factores o fuentes, la contribución porcentual de cada factor fue: Vehículos diésel (44%): color rojo, vehículos (38%): color azul y quema de biomasa (18%): color verde.

En resumen, si realizamos un análisis comparativo entre las fuentes de HAPs encontradas en muestras provenientes de impactadores y muestras de plantas encontramos similitudes respecto a la identificación de fuentes (Fig. 37).

A partir de los impactadores se encontraron las siguientes fuentes como principales emisoras de HAPs: combustión de Vehículos diésel, Industria y Combustión de biomasa (quema de leña). El factor de mayor contribución de hidrocarburos, de acuerdo a nuestro análisis fue la industria. Representada por los siguientes elementos: FLU, PHEN, PY, BbFA, NAPH, BkFA, DbahA y BghiP. Destacando el aporte de estos dos últimos hidrocarburos, los cuales en este trabajo fueron los de mayor FET. Ninguna de las especies biomonitoras encontró esta fuente como la responsable del mayor aporte, no obstante, la identificaron como una fuente importante. Así para el análisis de muestras de *L. divaricata* se agruparon los siguientes elementos en la identificación de esta fuente: FLU, PY, BkFA y BghiP. Por otro lado, en *T. capillaris* se agruparon los siguientes componentes: FLU, BkFA y DbahA.

El segundo aporte importante en términos de masa, según los impactadores, lo realizó el tránsito vehicular diésel constituido por los siguientes marcadores: ACPH, ANTH, BaA y CHR. Ambas especies de plantas encontraron que esta fuente fue la de mayor aporte de HAPs, y el análisis proveniente de ambas especies, reconoce exactamente los mismos componentes que el método instrumental.

La fuente que menor contribución tuvo, según los impactadores fue la combustión de biomasa vegetal, constituida principalmente por la presencia de BaP. Únicamente la fracción de PM_{2.5} depositada en *L. divaricata* reconoce el mismo porcentaje para esta fuente y destaca el BaP. La fracción más gruesa depositada en jarilla, reconoce esta fuente, pero en mezcla con otras fuentes. Lo mismo ocurre con *T. capillaris*, la cual además identifica una nueva fuente no apartada por los impactadores, esto es el aporte de fuentes móviles (combustión de vehículos).

A pesar de que la dinámica de migración de las partículas atmosféricas y el mecanismo de deposición de PM en la vegetación es un fenómeno sumamente complejo (Cai y col., 2017), debido a que intervienen múltiples factores (meteorológicos, la estructura del

bosque, la interacción de los HAPs con los componentes biológicos como ceras epiculares, fuentes de emisión, entre otros), consideramos que los biomonitores realizaron una buena aproximación de fuentes.

Entonces, a partir de ambos métodos (instrumental y biomonitoreo) se hallaron las mismas fuentes de emisión y se agruparon los mismos componentes elementales para su identificación; aunque en porcentajes diferentes. No obstante, el método de biomonitoreo puede proporcionar datos para identificar fuentes y evaluar alcances de las mismas, en términos de dispersión de contaminantes.

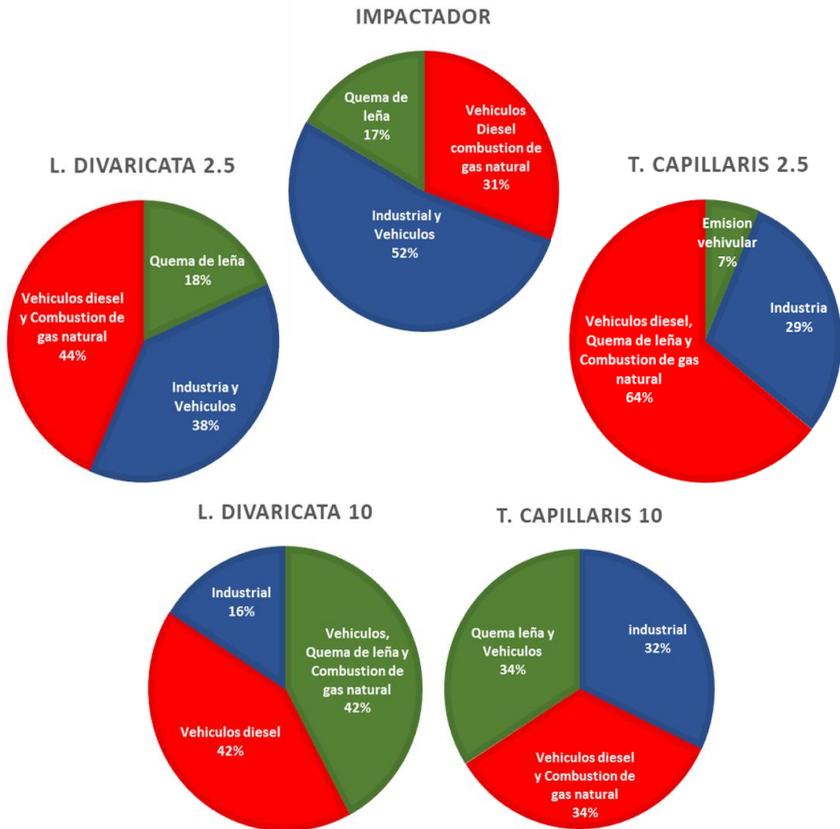


Figura 37: Porcentajes aproximados según análisis PMF para fuentes de emisión de HAPs. Valores encontrados en el Impactador, en el PM2.5 de plantas (*L. divaricata* 2.5 y *T. capillaris* 2.5) y en el PM10 de plantas (*L. divaricata* 10 y *T. capillaris* 10).

7 Propuesta de Biorremediación utilizando biomonitores

Cinturones verdes a ambos lados de rutas o calles urbanas, pueden mitigar la contaminación del aire de manera sostenible mediante el filtrado, la interceptación y la absorción de contaminantes (Prajapati, 2008). Diversos estudios en la ciudad de Beijing informan que los árboles pueden retirar anualmente hasta 772 toneladas de partículas en una zona urbana (Yang y col., 2004).

Si bien, este trabajo no es específicamente de biorremediación, consideramos que los resultados obtenidos; sobre todo aquellos relacionados a la captación de PM por parte de *L. divaricata* y *T. capillaris*, podrían ser útiles para el planteamiento del cinturón verde en la ciudad de San Juan. Teniendo presente que cuando se trata de remediar el PM_{2.5}, se consideran más eficiente las capas multi-estructura, es decir, árboles de gran porte con canopia frondosa, en convivencia con arbustos y herbáceas, que contar únicamente con una estructura vegetal (Liu y col., 2012); proponemos la planificación de espacios verdes conformados por una multi-estructura vegetal que hospede las dos especies estudiadas en esta tesis.

Según nuestros resultados *L. divaricata* captó mayor concentración de PM₁₀, PM_{2.5}, Ca, K, M y Br, FLU, PHEN, PY y BghiP, además acumuló HAPs en mayor proporción en la fracción más gruesa retenida (PM₁₀). Por otra parte, *T. capillaris* retuvo mayor concentración de Ni, Cr, Cu, Zn, Pb, PY y BghiP y mostró retener en mayor proporción HAPs en la fracción más fina (PM_{2.5}). En términos generales, podemos establecer que estas especies presentan una bioacumulación específica para algunos elementos. Así, *L. divaricata* retiene en mayor medida HAPs y elementos provenientes de la corteza terrestre (por ejemplo, Ca), y *T. capillaris* concentra en mayor proporción metales provenientes de fuentes industriales. Entonces, dependiendo cual sea el objetivo de biorremediación se puede optar por una especie u otra o por ambas en conjunto (multi-estructura); ya que, al captar distintos contaminantes, podrían realizar una purificación sinérgica del aire.

Proponemos que se instalen multi-estructuras que funcionen a través de murales verdes instalados en la vía pública con el fin de purificar el aire (Ejemplo de mural verde

en la Fig. 38). Poniendo especial énfasis en las especies nativas, como lo es la jarilla; ya que generan beneficios desde el punto de vista ecosistémico por no competir ni desplazar a otras nativas, por ser resistente a plagas y/o sequías, y por tener valor ornamental en los espacios verdes; pero también desde el punto de vista económico; ya que no necesitan de cuidados intensivos de riego y abono para su establecimiento, pudiendo crecer y desarrollarse en las áreas más impactadas y empobrecidas de la ciudad.

San Juan se caracteriza por paisajes desérticos con escasa vegetación, por ello contar con espacios verdes es un elemento clave para mejorar el entorno urbano. Sugerimos a los planificadores urbanos que tengan en cuenta que las especies a seleccionar cumplan la función de ser biorremediadoras del aire, como lo han demostrado *L. divaricata* (jarilla) y *T. capillaris* (clavel del aire) durante este estudio a través de la captación de PM.



Figura 38: Ejemplo del diseño de estructuras verdes en la ciudad, utilizadas como cortinas para purificar el aire.

8 CONCLUSIONES

Esta tesis presenta los primeros datos de emisiones de PM_{2.5} y PM₁₀, generados por distintas fuentes durante los años 2014, 2015 y 2017 para una zona industrial de la Provincia de San Juan. Las concentraciones promedio encontradas para PM_{2.5} se hallan entre 18 µg/m³ - 48 µg/m³ y para PM₁₀ entre 36 µg/m³ - 63 µg/m³. Generalmente, las concentraciones fueron mayores durante los meses de invierno y superaron los valores límites anuales establecidos por la EPA y por la OMS en los siguientes periodos: para PM_{2.5} en todos los años de muestreo y para PM₁₀ en los inviernos del 2014 y 2015, y en la primavera del 2017.

Durante el análisis se observó que las variables meteorológicas que más influencia presentaron en la disminución de la concentración de PM en la atmósfera de San Juan fueron: las precipitaciones que afectaron en mayor proporción la concentración de PM₁₀ y la velocidad del viento que favoreció la dispersión de partículas.

Los resultados muestran que la composición elemental del PM consiste mayoritariamente en Ca, K y Fe. Respecto al Ca, los valores registrados durante la medición fueron superiores al resto de los elementos, alcanzando concentraciones de hasta 9000 ng/m³ para muestras de PM_{2.5} y de 16680 ng/m³ para PM₁₀.

Respecto a los HAPs que forman parte del PM, los de mayor concentración fueron: Benzo(ghi)perileno (máxima promedio 0.61 ng/m³) y Dibenzo(ah)antraceno (0.69 ng/m³ máxima promedio). Aunque las concentraciones reportadas no superan los valores límites fijados por EPA (1ng/m³), están muy cercanas al valor límite. Esta situación, podría ser un factor perjudicial para la salud de las personas, debido a que ambos HAPs son cancerígenos.

Uno de los resultados más interesantes obtenidos a partir de la modelación por receptores, fue la estimación de las principales fuentes de emisión nunca realizado en la provincia. Según el análisis de fuentes mediante el programa PMF, se encontraron tres fuentes de emisión: fuente natural (erosión de suelo), fuente industrial y fuente móviles (vehículos). En este estudio, el Ca (metal mayoritario del PM local) estaría

siendo aportado por dos fuentes: una natural y otra industrial; lo que explicaría valores tan altos de este metal. En la zona de estudio, las partículas geogénicas son las que más contribuyeron a la concentración total del particulado atmosférico, las cuales pueden ser transportadas desde zonas áridas y semiáridas o provenir de suelos desnudos dentro o en los alrededores de la ciudad.

La misma técnica de PMF fue utilizada para analizar las fuentes de emisión de los HAPs cuantificados en el PM10 y PM2.5. Los datos obtenidos revelan que nuevamente el aporte de la industria y los vehículos fue importante, principalmente de BghiP y DBaH (componentes mayoritarios del PM). Las otras fuentes de emisión encontradas fueron quema de biomasa y combustión diésel, pero están contribuyen en menor proporción.

Este trabajo presenta una estimación de fuentes de emisión principales de metales e HAPs con los datos recolectados, pero identificar la mezcla de partículas con origen diferente plantean un gran desafío para la evaluación de la contaminación atmosférica general y la distribución de las diferentes fuentes.

Con respecto a las especies estudiadas, las plantas no sufrieron daños visibles durante la exposición atmosférica. La masa total de PM depositado en la superficie de la hoja de *L. divaricata* fue mayor que el depositado en *T. capillaris*. Pero las concentraciones de PM obtenidas a partir de *T. capillaris* ajustaron mejor al modelo de regresión con el impactador, obteniendo un 91% para la concentración de PM10 y un 84% para PM2.5. En el caso de *L. divaricata* se logró un ajuste del modelo de regresión en un 88% de la concentración de PM10 y en un 82% para PM2.5. Estos resultados indican que ambas especies fueron eficaces para estimar la concentración de PM atmosférico (PM10 y PM2.5). Obtener estos modelos fue trascendental para nuestro estudio ya que, a partir de ahora utilizando este modelo se puede realizar predicciones del PM atmosférico a partir de las concentraciones de PM que arrojen estas especies biomonitoras.

L. divaricata estimo mejor que *T. capillaris* la composición de metales del PM, por mostrar la misma tendencia que las muestras provenientes de los impactadores, es decir, mayor composición de Ca, K y Fe. No obstante, en este trabajo no encontramos correlaciones de *Pearson* entre los elementos cuantificados en las fracciones de PM10

y PM2.5 por el impactador y los cuantificados por biomonitores. Posiblemente la ausencia de correlación, se deba al lavado de elementos solubles al utilizar la metodología para extracción de metales. Sugerimos una revisión de la técnica de extracción de metales, midiendo metales no solo retenidos en los filtros, sino también en los extractos vegetales antes de ser desechados.

Respecto a los HAPs, solo el benzo(ghi)perileno fue encontrado en concentraciones altas en muestras provenientes a partir de ambas metodologías (biomonitores y los impactadores).

Las especies detectaron concentraciones altas de PHEN, FLU y PY. En este trabajo se observan correlaciones entre las concentraciones de BaP, DBahA, BkFA, BaA cuantificados en las fracciones de PM10 y PM2.5 y las cuantificados por biomonitores.

En nuestra medición de HAPs se subestimó la fracción de estos que pudieron quedar retenidos en ceras, ya que algunos HAPs interactúan con componentes biológicos, quedando adheridos y resguardados de la fotodegradación en las células de los biomonitores. Sugerimos para futuras investigaciones medir los HAPs retenidos en las ceras vegetales.

En este trabajo también se evaluó si las especies biomonitoras eran capaces de identificar fuentes de emisión de contaminantes. Encontrando que ambas especies biomonitoras fueron competentes para estimar las mismas fuentes que las encontradas a partir del análisis de datos provenientes del método instrumental. Las fuentes encontradas son: Natural, Industria, Vehículos, Combustión gas y Quema de leña. Se destaca la precisión que reportaron ambas especies vegetales en la identificación de la contaminación proveniente de fuentes vehiculares.

Retomando la hipótesis de este trabajo: “Especies de plantas pueden emplearse para evaluar la concentración de PM, algunos metales e hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en la atmósfera”, concluimos que aceptamos la hipótesis, logrando un ajuste de la metodología de biomonitoreo a partir de la metodología instrumental.

El presente estudio de biomonitoreo, constituye la primera calibración de una metodología sencilla, de bajo costo y sin necesidad de mantenimiento. Hasta el momento no existían trabajos que correlacionen los valores de PM obtenidos por un método instrumental con los obtenidos por metodología de Biomonitoreo. Además, es la primera propuesta de jarilla como biomonitora de zonas áridas. Lo que genera una revalorización de especies nativas como biomonitoras y potenciales biorremediadoras.

Finalmente, cada enfoque tiene sus ventajas y desventajas, y su información puede ser complementaria. Por un lado, el método instrumental es costoso y tienen limitaciones técnicas de monitoreo. Por otro lado, la técnica de biomonitoreo debe aún ser más estudiada para lograr correlación de más elementos y estudiar como la componente biológica interactúa en la retención de algunos elementos.

9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abril, G.A. y Bucher, E. (2009). A comparison of nutrient sources of the epiphyte *Tillandsia capillaris* attached to trees and cables in Cordoba, Argentina. *Journal of Arid Environments*, 73(3), 393–395. <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2008.10.005>
- Abril, G.A., Wannaz, E.D., Mateos, A.C., Invernizzi, R., Plá, R.R., Pignata, M.L. (2014). Characterization of atmospheric emission sources of heavy metals and trace elements through a local-scale monitoring network using *T. capillaris*. *Ecol Indic*.
- Abu-Allaban, M., Gertler, A. W., y Lowenthal, D. H. (2002). A preliminary apportionment of the sources of ambient PM₁₀, PM_{2.5}, and VOCs in Cairo. *Atmospheric Environment*, 36(35), 5549–5557.
- Alfani, A., Baldantoni, D., Maisto, G., Bartoli, G., Virzo, De Santo, A. (2000). Temporal and spatial variation in C, N, S and trace element contents in the leaves of *Quercus ilex* L. within the urban area of Naples. *Environ Pollut* 109:119–129.
- Allende, D., Pascual, R., Ruggeri, M., Mulena, C., Puliafito, E. (2014). Monitoreo e identificación de fuentes de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en el área urbana y suburbana del Gran Mendoza. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente Vol. 18*, pp.01.19-01.26, 2014. Impreso en la Argentina ISSN 2314-1433 - Trabajo seleccionado de Actas ASADES 2014
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Hopke, P. (2009). Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmospheric Environment*, 43(17), 2770–2780. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.039>
- Amarillo, A.C. y Carreras, H. (2016). Quantifying the influence of meteorological variables on particle-bound PAHs in urban environments. *Atmos Pollut Res*. 7(4):597–602.
- America, S. (1974). Wax esters from, 13(1970), 983–986.
- Andreu, A. C., González, N. R., Ricart, E. R., Maria, R., y Recasens, M. (2012). Evaluación del riesgo asociado a la exposición de hidrocarburos aromáticos policíclicos en la salud de la población residente alrededor del complejo químico de Tarragona. Health risk assessment of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons nasaúde dapo, 12(June 2009), 14–25.
- Aničić, M., Tasić, M., Frontasyeva, M., Tomasević, M., Rajšić, S., Mijić, Z., y Popović, A. (2009). Active moss biomonitoring of trace elements with Sphagnum girgensohnii moss bags in relation to atmospheric bulk deposition in Belgrade, Serbia. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 157(2), 673–9. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.08.003>
- Aničić, M., Spasic, T., Tomasevic, M., Rajšić, S., Tasic, M. (2011). Trace elements accumulation and temporal trends in leaves of urban deciduous trees (*Aesculus hippocastanum* and *Tilia* spp.). *Ecological Indicators* 11, 824–830.
- Antosiewicz, D.M. (2005). Study of calcium-dependent lead-tolerance on plants differing in their level of Ca-deficiency tolerance. *Environ. Pollut*. 134: 23-34.
- Artaxo, P., Oyola, P., Martinez, R. (1999). Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B—Beam Interactions with Materials and Atoms* 150 (1–4), 409–416.
- Argumedo, C., Reynerio, J., Castillo, F. (2017). Caracterización química de material particulado PM₁₀ en la atmósfera de Riohacha-la Guajira Colombia. *Revista Ingeniería*,

- Investigación y Desarrollo, Vol. 17 (1), Enero-Junio 2017, pp. 5-16, Sogamoso-Boyacá. Colombia ISSN Impreso 1900-771X, ISSN Online 2422-4324.
- Augusto, S., Pereira, M. J., Máguas, C., Branquinho, C. (2013). A step towards the use of biomonitors as estimators of atmospheric PAHs for regulatory purposes. *Chemosphere*, 92(5), 626–632. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.068>
- Azcón-Bieto, J. y Talón, M. (2008). *Fundamentos de Fisiología Vegetal Interamericana*-McGraw-Hill, Madrid.
- Bae, S. Y., Yi, S. M., Kim, Y. P. (2002). Temporal and spatial variations of the particle size distribution of PAHs and their dry deposition fluxes in Korea. *Atmospheric Environment*, 36(35), 5491–5500.
- Baldauf, R. (2017). Roadside vegetation design characteristics that can improve local, near-road air quality. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 52, 354–361. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2017.03.013>
- Baldocchi, D., Hicks, B. y Camara, P. (1987). A canopy stomatal resistance model for gaseous deposition to vegetated surfaces. *Atmospheric Environment* (1967), 21(1), 91–101. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(87\)90274-5](https://doi.org/10.1016/0004-6981(87)90274-5)
- Baran, E. (2000). Oxovanadium(IV) and oxovanadium(V) complexes relevant to biological systems. *J. Inorg. Biochem.* 80, 1-10.
- Baroutian, S., Mohebbi, A., Soltani Goharrizi, A. (2006). Measuring and modeling particulate dispersion: A case study of a Kerman Cement Plant. *J Hazard Mat*, 136: 468–474.
- Bathmanabhan, S., Nagendra, S., y Madanayak, S. (2010). Atmospheric Pollution Research and PM emissions from the heterogeneous traffic near an urban roadway. *Atmospheric Pollution Research*, 1(3), 184–194. <https://doi.org/10.5094/APR.2010.024>
- Batstone, R., Smith, J., Wilson, D. (1989). The safe disposal of hazardous wastes: the special needs and problems of developing countries. World Bank Technical Paper N°93. World Bank, Washington, DC.
- Begum, B., Biswas, S., Hopke, P. (2007). Source Apportionment of Air Particulate Matter by Chemical Mass Balance (CMB) and Comparison with Positive Matrix Factorization (PMF) Model. *Aerosol and Air Quality Research*, 7(4), 446–468. <https://doi.org/doi:10.4209/aaqr.2006.10.0021>
- Behrentz, E. (2009). *Caracterización de Material Particulado y Modelos Receptores. Elementos técnicos del plan decenal de descontaminación en Bogotá.* ISBN No. 978-958-695-441-9.
- Benz, B. y Martin, C. (2006). Foliar trichomes, boundary layers, and gas exchange in 12 species of epiphytic Tillandsia (Bromeliaceae). *Journal of Plant Physiology*, 163(6), 648–656. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2005.05.008>
- Bermudez, G., Rodríguez, J, Pignata, M. (2009). Comparison of the air pollution biomonitoring ability of three Tillandsia species and the lichen Ramalina celastri in Argentina. *Environmental Research* 109, 6– 14.
- Bernasconi, G., Van Espen, P. (1995). Comprehensive X-Ray fundamental parameter library implemented as a set of C routines. International Atomic Energy Association (IAEA).
- Bobak, M. y Leon, D. (1999). The effect of air pollution on infant mortality appears specific for respiratory causes in the postneonatal period. *Epidemiology (Cambridge, Mass.)*, 10(6), 666–670. <https://doi.org/00001648-199911000-00001> [pii]
- Bocca, B., Caimi, S., Smichowski, P., Gómez, D., Caroli, S. (2006). Monitoring Pt and Rh in urban aerosols from Buenos Aires, Argentina. *Science of the Total Environment*, 358(1–3), 255–264. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.04.010>

- Bogo, H., Otero, M., Castro, P., Ozafrán, M. J., Kreiner, A., Calvo, E. J., Negri, R. M. (2003). Study of atmospheric particulate matter in Buenos Aires city. *Atmospheric Environment*, 37(8), 1135–1147. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00977-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00977-9)
- Bottalico, F., Chirici, G., Giannetti, F., De Marco, A., Nocentini, S., Paoletti, E., Travaglini, D. (2016). Air Pollution Removal by Green Infrastructures and Urban Forests in the City of Florence. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 8, 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2016.02.099>
- Boyd, M., McTainsh, P.W., Tindale, G.H., Westberry, N.W., Hunter, T.K. (2008). Biogeochemistry of iron in Australian dust: From eolian uplift to marine uptake. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 9.
- Braga, A.L.F., Saldiva, P.H.N., Pereira, L.A.A., Menezes, J.J.C., Conceição, G.M.S., Lin, C.A., Zanobett, A.; Schwartz, J. and Dockery, D.W. (2001). Health Effects of Air Pollution Exposure on Children and Adolescents in São Paulo, Brazil. *Pediatric Pulmonology*, 31, 106-113.
- Braga, C. F., Teixeira, E. C., Meira, L., Wiegand, F., Yoneama, M. L., Dias, J. F. (2005). Elemental composition of PM10 and PM2.5 in urban environment in South Brazil. *Atmospheric Environment*, 39(10), 1801–1815. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.12.004>
- Brown, D.H., Beckett, R.P. (1983). Differential sensitivity of lichens to heavy metals. *Annals of Botany* 52, 51–57.
- Brunekreef, B. y Holgate, S.T. (2002). Air pollution and health. *Lancet* 360, 1233–1242.
- Burger, J. (2006). Bioindicators: a review of their use in the environmental literature 1970–2005. *Environ. Bio-Indic.* 1 (2), 136–144.
- Burkhardt, J. (2010). Hygroscopic particles on leaves: nutrients or desiccants? *Ecol. Monogr.* 80, 369-399
- Burkhardt, K. Koch, and H. Kaiser, “Deliquescence of deposited atmospheric particles on leaf surfaces,” *Water, Air, and Soil Pollution*, vol.1, no. 5-6, pp.313–321,2001
- Cai, M., Xin, Z., Yu, X. (2017). Spatio-temporal variations in PM leaf deposition: A meta-analysis. *Environmental Pollution*, 231, 207–218. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.105>
- Callén, M., de la Cruz, M., López, J., Navarro, M., y Mastral, A. (2009). Comparison of receptor models for source apportionment of the PM10 in Zaragoza (Spain). *Chemosphere*, 76(8), 1120–1129. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.04.015>
- Calvario-Rivera, C. I., Beltrán-Hernández, R. I., Del Razo-Jiménez, L. M., Vázquez-Rodríguez, G. A. (2012). Biomonitorio de la Contaminación metálica atmosférica con Tillandsia usneoides L. en TlaxCoaPan, Hidalgo. *Contribuciones al Conocimiento de la Ecotoxicología y química ambiental en México*. ISBN: 978-607-7563-54-9
- Carballeira, A. (2000). Biomonitorización de la calidad ambiental de Galicia. En J. Casares (Ed.). *Reflexiones sobre el medio ambiente en Galicia* (pp. 13-47). Galicia: Consellería de Medio Ambiente.
- Caricchia, A., Chiavarini, S., Pezza, M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmos Environ.* 33(23):3731–3738.
- Caro, A., Chereau, G., Briant, N., Roques, C., Freydier, R., Delpoux, S., Elbaz-Poulichet, F. (2015). Contrasted responses of *Ruditapes decussatus* (filter and deposit feeding) and *Loripes lacteus* (symbiotic) exposed to polymetallic contamination (Port-Camargue, France). *Science of the Total Environment*, 505, 526–534. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.001>

- Carreras, H.A., Calderón-Segura, M.E., Gómez-Arroyo, S., Murillo-Tovar, M.A., Amador-Muñoz, O. (2013). Composition and mutagenicity of PAHs associated with urban airborne particles in Córdoba, Argentina. *Environ Pollut.* 178:403–10.
- Ceburnis, D. y Steinnes, E. (2000). Conifer needles as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: comparison with mosses and precipitation, role of the canopy. *Atmospheric Environment*, 34(25), 4265–4271. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00213-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00213-2)
- Celik, A., Kartal, A.A., Akdogan, A., Kaska, Y. (2005). Determining the heavy metal pollution in Denizli (Turkey) by using Robinia pseudo-acacia. *Environ. Int.* 31, 105–112.
- Charron, A. y Harrison, R. (2005). Matter on a Heavily Trafficked London Highway: Sources and Processes, 39(20), 7768–7776.
- Chen, L., Liu, C., Zou, R., Yang, M., Zhang, Z. (2016). Experimental examination of effectiveness of vegetation as bio-filter of particulate matters in the urban environment. *Environmental Pollution*, 208, 198–208. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.09.006>
- Cherin, N., Roustan, Y., Musson-Genon, L., Seigneur, C. (2015). Modelling atmospheric dry deposition in urban areas using an urban canopy approach. *Geoscientific Model Development*, 8(3), 893–910. <https://doi.org/10.5194/gmd-8-893-2015>
- Chow, J. y Watson, J. (2002). Review of PM_{2.5} and PM₁₀ apportionment for fossil fuel combustion and other sources by the chemical mass balance receptor model. *Energy Fuels* 16, 222–260.
- Conti, M. E., y Cecchetti, G. (2001). Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment - A review. *Environmental Pollution*, 114(3), 471–492. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00224-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00224-4)
- Crans, D.C., Smeeth, J.J., Gaidamuskas, E., Yang, L. (2004). The chemistry and biochemistry of vanadium and biological activities exerted by vanadium compounds. *Chem. Rev.* 104, 849–902.
- Currie, B.A. y Bass, B. (2008). Estimates of air pollution mitigation with green plants and green roofs using the UFORE model. *Urban Ecosystems*. 11: 409–422. <http://dx.doi.org/10.1007/s11252-008-0054-y>
- Daniels, M., Dominici, F., Samet, J., Zeger, S. (2000). Estimating Particulate Matter-Mortality Dose-Response Curves and Threshold Levels: An Analysis of Daily Time-Series for the 20 Largest US Cities. *Amer J of Epidem* 152: 397–406.
- De Nicola, F., Maisto, G., Prati, M.V., Alfani, A. (2008). Leaf accumulation of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in *Quercus ilex* L. *Environ. Pollut.* 153, 376e383.
- De Nicola, F., Murena, F., Costagliola, M. A., Alfani, A., Baldantoni, D., Prati, M. V., ... Giordano, S. (2013). A multi-approach monitoring of particulate matter, metals and PAHs in an urban street canyon. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(7), 4969–4979. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1456-1>
- De Vos, R. (1991). Copper-Induced Oxidative Stress and Free Radical Damage in Roots of Copper Tolerant and Sensitive *Silene Cucubula* - lus, PhD thesis, Free University, Amsterdam, The Netherlands.
- Demon, A., De Bruin, M., Wolterbeek, H.Th. (1988). The influence of pH on trace element uptake by an alga (*Scenedesmus pannonicus* subsp. Berlin) and fungus (*Aureobasidium Pullulans*). *Environmental Monitoring and Assessment* 10, 165–173.
- Demon, A., De Bruin, M., Wolterbeek, H.Th. (1989). The influence of pre-treatment, temperature and calcium ions on trace element uptake by an alga (*Scenedesmus pannonicus*, subsp. Berlin) and fungus (*Aureobasidium pullulans*). *Environmental Monitoring and Assessment* 13, 21–33.

- Díaz, F., López, D., Pérez, I., Batres, L., Yañez, L. (2006). Evaluación del riesgo para las sustancias tóxicas persistentes. Instituto Nacional de Ecología. Capítulo 7. Méjico.
- Dierssen, K. (2001). Distribution, ecological amplitude and phytosociological characterization of European bryophytes. *Bryophytorum Bibliotheca* 56, 1–289.
- Dmuchowski, W. y Bytnerowicz, A. (1995). Monitoring environmental pollution in Poland by chemical analysis of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles. *Environ. Pollut.* 87, 87–104.
- Dockery, D., Pope, C., Xu, X., Spengler, J., Ware, J. (1993). An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *N Engl J Med.* 329(24):1753–1759.
- Donaldson, K., Tran, L., Jimenez, L.A., Duffin, R., Newby, D., Mills, N., MacNee, W., Stone, V. (2005). Combustion derived nanoparticles: A review of their toxicology following inhalation exposure. *Part Fibre Toxicol*; 2:10. <http://www.particleandfibretoxicology.com/content/2/1/10>.
- Dubey, B., Pal, A. K., Singh, G. (2012). Trace metal composition of airborne particulate matter in the coal mining and non-mining areas of Dhanbad region, Jharkhand, India. *Atmospheric Pollution Research*, 3(2), 238–246. <https://doi.org/10.5094/APR.2012.026>
- Duruibe, J.O., Ogwuegbu, M.O.C. y Egwurugwu, J.N. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2: 112-118.
- Dzierżanowski, K., Poppek, R., Gawrońska, H., Sæbø, A., Gawroński, S. W. (2011). Deposition of Particulate Matter of Different Size Fractions on Leaf Surfaces and in Waxes of Urban Forest Species. *International Journal of Phytoremediation*, 13(10), 1037–1046. <https://doi.org/10.1080/15226514.2011.552929>.
- Echeverri, C.A. (1999). Determinación de las concentraciones de fondo de material particulado en suspensión en la ciudad de Medellín. Tesis de Grado presentada como requisito para optar al título de Magister en Ingeniería Ambiental Ph. D. en Ingeniería Ambiental.
- Eiguren-Fernández A. y Miguel H. (2003). Determination of Semivolatile and Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in SRM 1649a and PM 2.5 Samples by HPLC-Fluorescence. *Polycyclic Aromat Comp.*; 23:193–205.
- EPA (Environmental Protection Agency) (1984). Health effects assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). EPA 549/1-86-013, Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, OH.
- EPA (Environmental Protection Agency) (1993). Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Office of Research and Development, Washington, DC. EPA-600/R-93-089.
- EPA (Environmental Protection Agency) (1999). Determination of metals in ambient particulate matter using proton induced X-ray emission (PIXE) spectroscopy. Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air. 1-20.
- EPA (Environmental Protection Agency) (2004). Air Quality Criteria for Particulate Matter. National Center for Environmental Assessment, Research Triangle Park, NC 27711. EPA/600/P-99/002bF
- EPA (Environmental Protection Agency) (2006). Polycyclic organic matter (POM). Technology transfer network air toxics website. U.S. <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/polycycl.html>.
- Estrabou, C., Filippini, E., Soria, J. P., Schelotto, G., y Rodriguez, J. M. (2011). Air quality monitoring system using lichens as bioindicators in Central Argentina. *Environmental Monitoring and Assessment*, 182(1–4), 375–383. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-1882-4>

- Fang, G., Chang, C., Wu, Y., Fu, P. P., Yang, C., Chen, C., Chang, S. (2002). Ambient suspended particulate matters and related chemical species study in central Taiwan, Taichung during 1998 – 2001, *36*, 1921–1928.
- Fang, G. C., Wu, Y. S., Chen, J. C., Chang, C. N., Ho, T. T. (2006). Characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and source identification for fine and coarse particulates at Taichung Harbor near Taiwan Strait during 2004-2005. *Science of the Total Environment*, *366*(2–3), 729–738. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.075>
- Fernandez Espinosa, A.J., Ternerero Rodríguez, M., Barragan de la Rosa, F.J., Jimenez Sanchez, J.C. (2002). A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmospheric Environment* *36*, 773–780
- Foan, L., Leblond, S., Thöni, L., Raynaud, C., Santamaría, J. M., Sebilo, M., Simon, V. (2014). Spatial distribution of PAH concentrations and stable isotope signatures ($\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$) in mosses from three European areas - Characterization by multivariate analysis. *Environmental Pollution*, *184*, 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.006>
- Fowler, S. (1998). Bioaccumulation and transfer of vanadium in marine organism. Vanadium in the environment. Parte I y II (J.O. Nriagu, Ed.). Wiley, Nueva York
- Franzle, O. (2003). Bioindicators and environmental stress assessment. Elsevier Science Ltd; 41-84.
- Fujiwara, F., Rebagliati, R. J., Dawidowski, L., Gómez, D., Polla, G., Pereyra, V., Smichowski, P. (2011). Spatial and chemical patterns of size fractionated road dust collected in a megacity. *Atmospheric Environment*, *45*(8), 1497–1505. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.053>
- Gaillard de Benitez, C. (2002). Determinación de funciones para la estimación de biomasa aérea individual en jarilla (*Larrea divaricata*) de la provincia de Santiago del Estero, Argentina. *Foresta Veracruzana*, *4*(2), 23–28.
- Gallagher, J., Baldauf, R., Fuller, C. H., Kumar, P., Gill, L. W., McNabola, A. (2015). Passive methods for improving air quality in the built environment: A review of porous and solid barriers. *Atmospheric Environment*, *120*, 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.075>
- Garty, J., Kloog, N., Cohen, Y. (1998). Integrity of lichen cell membranes in relation to concentration of airborne elements. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* *34*, 136–144.
- Gjengedal, E., Steinnes, E., (1990). Uptake of metal ions in moss from artificial precipitation. *Environmental Monitoring and Assessment* *14*, 77–87.
- Gelboin, H. (1980). Benzo[a]pyrene metabolism, activation, and carcinogenesis: role and regulation of mixed-function oxidases and related enzymes. *Physiol Rev.*; *60* (4).
- Gil, L.D. (1996). Adonis M.I. Polycyclic aromatic hydrocarbon levels and mutagenic activities of organic extracts from airborne particles in Santiago de Chile. *Indoor Built Environ.* *5*(1) 155-164.
- Gjengedal, E. y Steinnes, E. (1990). Uptake of metal ions in moss from artificial precipitation. *Environmental Monitoring and Assessment* *14*, 77–87.
- Goix, S., Resongles, E., Point, D., Oliva, P., Duprey, J. L., de la Galvez, E., ... Gardon, J. (2013). Transplantation of epiphytic bioaccumulators (*Tillandsia capillaris*) for high spatial resolution biomonitoring of trace elements and point sources deconvolution in a complex mining/smelting urban context. *Atmospheric Environment*, *80*, 330–341.

- Goleniowski, M.E., Bongiovanni, G.A., Palacio, L., Nuñez, C.O., Cantero, J.J. (2006). Medicinal plants from the “sierra de comechingones”, Argentina. *J. Ethnopharmacol.* 107, 324–341.
- González, G., y Pérez, O., J. (1985). Determinación de metales en materiales particulados de la atmósfera del Valle de Aburrá. Medellín: Universidad de Antioquia.
- Gramsch, E., Cereceda-Balic, F., Oyola, P., y Von Baer, D. (2006). Examination of pollution trends in Santiago de Chile with cluster analysis of PM10 and Ozone data. *Atmospheric Environment*, 40(28), 5464–5475. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.062>
- Grantz, D.A., Garner, J.H.B., Johnson, D.W. (2003). Ecological effects of particulate matter. *Environ. Int.* 29, 213–239.
- Gutiérrez-Castillo, M.E., Roubicek, D.A., Cebrián-García, M.E., De Vizcaya-Ruiz A., Sordo-Cedeño, M. y Ostrosky-Wegman, P. (2006). Effect of chemical composition on the induction DNA damage by airborne particulate matter. *Environ. Mol. Mutagen.* 47, 199–211.
- Habermann, E., Crowell, K., Janicki P. (1983). Lead and other metals can substitute for Ca²⁺. *Monitoreo ambiental in calmodulin.* *Arch. Toxicol.* 54: 61-70.
- Halek F., Nabi Gh., Kavousi A. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons study and toxic equivalency factor (TEFs) in Tehran, Iran. *Environ Monit Assess.* 14:303-311.
- Hamilton, E.I. (1995). State of the art of trace element determinations in plant matrices: determination of the chemical elements in plant matrices, an overview. *The Science of the Total Environment*, 176: 3-14.
- Hitchins, J., Morawska, L., Wolff, R., Gilbert, D. (2000). Concentrations of submicrometre particles from vehicle emissions near a major road. *Atmospheric Environment*, 34(1), 51–59. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00304-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00304-0)
- Ho, K. F., Lee, S. C., Chiu, G. M. Y. (2002). Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station. *Atmospheric Environment*, 36(1), 57–65. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00475-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00475-7)
- Hopke, P.K., Ito, K., Mar, T., Christensen, W.F., Eatough, D.J., Henry, R.C., Kim, E., Laden, F., Lall, R., Larson, T.V., Liu, H., Neas, L., Pinto, J., Stolzel, M., Suh, H., Paatero, P., Thurston, G.D. (2005). Intercomparison of source apportionment results. *J. Expo. Sci. Env. Epid.* 16, 275–286.
- Howsam, M., Jones, K.C., Ineson, P. (2001). PAH associated with the leaves of three deciduous tree species. II: uptake during a growing season. *Chemosphere* 44, 155-164.
- Huffman, J.A., Pfohlker, C., Prenni, A.J. (2013). High concentrations of biological aerosol particles and ice nuclei during and after rain. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (13), 6151e6164.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (2008). Agents Reviewed by the IARC Monographs, vol. 1- 99. *Industrial Crops and Products* 42 (2013) 583– 586.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (2012). Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 32. World Health Organization. <http://mono-graphs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>.
- Janhäll, S. (2015). Review on urban vegetation and particle air pollution - Deposition and dispersion. *Atmospheric Environment*, 105, 130–137.
- Jorquera, H., Perez, R., Cipriano, A., Espejo, A., Letelier, M.V., Acuna, G. (1998). Forecasting daily maximum levels at Santiago, Chile. *Atmospheric Environment* 32 (20), 3415–3424.
- Joshi, N. y Bora, M. (2011). Impact of air quality on physiological attributes of certain plants. *Sciencepub*, 3(2), 42–47.

- Keane, B., Collier, M. H., Shann, J. R., Rogstad, S. H. (2001). Metal content of dandelion (*Taraxacum officinale*) leaves in relation to soil contamination and airborne particulate matter. *The Science of the Total Environment*, 281(1–3), 63–78. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)00836-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00836-1)
- Khalili, N. R., Scheff, P. A., y Holsen, T. M. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, 29(4), 533–542. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00275-P](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00275-P)
- Klumpp, A. y Klumpp, G. (2004). European network for the assessment of air quality by the use of bioindicator plants (Eurobionet). Final report. University of Hohenheim, Stuttgart.
- Kocbach, A., Johansen, B.V., Schwartz, P.E., Namork, E. (2005). Analytical electron microscopy of combustion particles: a comparison of vehicle exhaust and wood smoke. *Science of the Total Environment* 346, 231e243.
- Kretinin, V.M., Selyanina, Z.M. (2006). Dust deposition by tree and shrub leaves and its accumulation in light chestnut soils under forest shelterbelts. *Eurasian Soil Sci.* 39 (3), 334e338.
- Kulkarni, P., y Venkataraman, C. (2000). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmospheric Environment*, 34(17), 2785–2790. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00312-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00312-X)
- Lai, G., y Sibila, B. O. (n.d.). Defensa del sistema respiratorio.pdf.
- Larsen J y Larsen, P. (1998). Chemical Carcinogens. En: Herster RE, Harrison RM editores. *Air Pollution and Health*. The Royal Society of Chemistry, UK. p 33-56.
- Lee, S. C., Ho, K. F., Chan, L. Y., Zielinska, B., y Chow, J. C. (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in urban atmosphere of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 35(34), 5949–5960. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00374-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00374-0)
- Lee, P. K. H., Brook, J. R., Dabek-Zlotorzynska, E., y Mabury, S. A. (2003). Identification of the Major Sources Contributing to PM_{2.5} Observed in Toronto. *Environmental Science & Technology*, 37(21), 4831–4840. doi:10.1021/es026473i
- Li, C. K., y Kamens, R. M. (1993). The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. *Atmospheric Environment Part A, General Topics*, 27(4), 523–532. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90209-H](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90209-H)
- Liu, L., Guan, D., Peart, M.R. (2012). The morphological structure of leaves and the dust-retaining capability of afforested plants in urban Guangzhou, South China. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 19 (8), 3440e3449.
- Liu, Y., Gou, X., Yan, X. (2014). Variation of aerosol and its relationship with meteorological conditions in Yinchuan city. *Environ. Sci. Technol.* 37 (12), 123e128 in Chinese.
- Lonati, G., Giugliano, M., Butelli, P., Romele, L., y Tardivo, R. (2005). Major chemical components of PM_{2.5} in Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 39(10), 1925–1934.
- López, M. L., Ceppi, S., Palancar, G. G., Olcese, L. E., Tirao, G., y Toselli, B. M. (2011). Elemental concentration and source identification of PM₁₀ and PM_{2.5} by SR-XRF in C??rdoba City, Argentina. *Atmospheric Environment*, 45(31), 5450–5457. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.07.003>
- Lü, M.K., Xie, J.S., Jiang, M.H. (2014). Comparison on concentrations and quality of dissolved organic matter in throughfall and stemflow in a secondary forest of *Castanopsis carlesii* and *Cunninghamia lanceolata* plantation. *Chin. J. Appl. Ecol.* 25 (8), 2201e2208 in Chinese.

- Maiti, S.K. (1993). Indian J. Environ. Prot. 13, 276–280. Malhotra, S.S., Khan, A.A., 1984. Biochemical and biophysical impact of major pollutants. In: Treshow, M. (Ed.), Air Pollution and Plant Life. Wiley, New York, pp. 113–157.
- Markert, B. (1993). Plants as biomonitors. Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft, pp. 644.
- Marple, V., Rubow, K.L., Turner, W., Spengler, J.D. (1987). Low flow rate sharp cut impactors for indoor sampling: design and calibration. J Air Poll Control Assoc. 37:1303-1307.
- Martin, P. (2005). Concentración de material particulado en aire en la ciudad de Buenos Aires. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Buenos Aires. Biblioteca Digital de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires.
- Mastandrea, C., Chichizola, C., Ludueña, B., Sánchez, H., Álvarez, H., Gutiérrez, A. (2005). Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Riesgos para la salud y marcadores biológicos. Acta Bioquim Clin L;39 (1): 27-36.
- McDonald, A.G., Bealey, W.J., Fowler, D., Dragositsa, U., Skibaa, U., Smitha, R.I., Donovan, R.G., Brett, H.E., Hewitt, C.N., Nemitz, E. (2007). Quantifying the effect of urban tree planting on concentrations and depositions of PM10 in two UK conurbations. Atmos. Environ. 41, 8455–8467.
- Mendiola, L. (2016). Variabilidad de la composición química mayoritaria de la fracción PM10 en el Elche. Trabajo de Fin de Grado.
- Meyers, L. S., Gamst, G., y Guarino, A. J. (2006). Applied multivariate research: Design and interpretation. Thousand Oaks, CA: Sage Publication.
- Mo, L., Ma, Z., Xu, Y., Sun, F., Lun, X., Liu, X., Yu, X. (2015). Assessing the capacity of plant species to accumulate particulate matter in Beijing, China. *PLoS ONE*, 10(10), 1–18. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0140664>
- Mohammed, G., Karani, G., Mitchell, D. (2017). Trace Elemental Composition in PM10 and PM2.5 Collected in Cardiff, Wales. *Energy Procedia*, 111(September 2016), 540–547. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.216>
- Morello, J. y Saravia, T. (1959). El Bosque Chaqueño I. Rev. Agronómica Del Noroeste Argentino Vol. 3(1-2):57.
- Mu, C., Tu, Y., Feng, Y. (2011). Effect analysis of meteorological factors on the inhalable particle matter concentration of atmosphere in Hami. Meteorol. Environ. Sci. 34 (S1), 75e79 in Chinese.
- Murakami, M., Abe, M., Kakumoto, Y., Kawano, H., Fukasawa, H., Saha, M., Takada, H. (2012). Evaluation of ginkgo as a biomonitor of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 54, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.02.014>
- Nakazato, R. K., Rinaldi, M. C. S., y Domingos, M. (2016). Tropical trees: Are they good alternatives for biomonitoring the atmospheric level of potential toxic elements near to the Brazilian Atlantic Rainforest? *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 134, 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.08.013>
- Nimis, P.L., Andreussi, S., Pittao, E. (2001). The performance of two lichen species as bioaccumulators of trace metals. *Science of the Total Environment* 275, 43–51.
- Nisbet, I., Lagoy, P. (1992). Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Regul Toxicol Pharmacol*; 16:290-300.
- Norouzi, S., Khademi, H., Faz Cano, A., Acosta, J. A. (2015). Using plane tree leaves for biomonitoring of dust borne heavy metals: A case study from Isfahan, Central Iran. *Ecological Indicators*, 57, 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.04.011>

- Norramit, P., Cheevaporn, V., Itoh, N., Tanaka, K. (2005). Characterization and carcinogenic risk assessment of polyaromatic hydrocarbons in the respirable fraction of airborne particles in the Bangkok metropolitan area. *J. Health Sci.* 51,437-446.
- Ochoa-Acuña, H. y Roberts, S.M. (2003). An Estimation of Cancer Risks Posed by Exposure to Particulate Matter in Air in Santiago, Chile. *Toxicology Science.*,72(1), 1909.
- Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Tasdemir, Y., y Holsen, T. M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *Science of the Total Environment*, 227(1), 57–67. [https://doi.org/Doi.10.1016/S0048-9697\(99\)00004-2](https://doi.org/Doi.10.1016/S0048-9697(99)00004-2)
- OMS (2010). Environment and health risks: a review of the influence and effects of social inequalities. Europe. DK-2100 Copenhagen, Denmark. 268p.
- OMS (2000). Occupational and Environmental Health Team. Guías para la calidad del aire. Ginebra: Organización Mundial de la Salud. <http://www.who.int/iris/handle/10665/68907>
- Olarte, C., Mansilla, M., Escobar, F., Tonn, C., Zanon, M., Sabini, L. (2007). Ácido nordihidroguaiarético (anhg) aislado de *Larrea divaricata*: evaluación preliminar de su potencial citotóxico sobre células. *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas*, vol. 6, núm. 6, 2007, pp. 356-357. Universidad de Santiago de Chile Santiago, Chile.
- Ottelé, M., van Bohemen, H.D., Fraaij, A.L.A. (2010). Quantifying the deposition of particulate matter on climber vegetation on living walls. *Ecol. Eng.* 36, 154–162,
- Paatero, P. (1997). Least squares formulation of robust, non-negative factor analysis. *Chemometr. Intell. Lab.* 37, 23–35.
- Paatero, P. (1999). The multilinear engine—a table-driven least squares program for solving multilinear problems, including the n-way parallel factor analysis model. *J. Comput. Graph. Stat.* 8, 854–888.
- Paatero, P. y Hopke, P. K. (2003). *Analytica Chimica Acta* 490, 277.
- Pandey, B., Agrawal, M., y Singh, S. (2014). Assessment of air pollution around coal mining area: Emphasizing on spatial distributions, seasonal variations and heavy metals, using cluster and principal component analysis. *Atmospheric Pollution Research*, 5(1), 79–86. <https://doi.org/10.5094/APR.2014.010>
- Papini, A., Tani, G., Di Falco, P., y Brighigna, L. (2010). The ultrastructure of the development of *Tillandsia* (Bromeliaceae) trichome. *Flora: Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, 205(2), 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.flora.2009.02.001>
- Pardo, R., Herguedas, M., Barrado, E., y Vega, M. (2003). Biosorption of cadmium, copper, lead and zinc by inactive biomass of *Pseudomonas Putida*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376(1), 26–32. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-1843-z>
- Pellegrini, E., Lorenzini, G., Loppi, S., Nali, C. (2014). Evaluation of the suitability of *Tillandsia usneoides* (L.) L. as biomonitor of airborne elements in an urban area of Italy, Mediterranean basin. *Atmospheric Pollution Research*, 5(2), 226–235. <https://doi.org/10.5094/APR.2014.028>
- Pereira, A., Moreira, J., Arbilla, G., Ferreira, L., Oliveira, A., Barek, J. (2000). Evaluation of human contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their nitrated derivatives (NHPAs): A review of methodology. *Quim Nova.* 23:765-73.
- Pérez, N., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., López, J.M., Viana, M. (2008). Partitioning of major and trace components in PM10-PM2.5-PM1 at an urban site in Southern Europe. *Atmospheric Environment*, 42, 1677-1691.

- Perrino, C., Catrambone, M., Torre, S. D., y Rantica, E. (2014). Seasonal variations in the chemical composition of particulate matter: a case study in the Po Valley. Part I: macro-components and mass closure, 3999–4009. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2067-1>
- Petry, T., Schmid, P., Schlatter, C. (1996). The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Chemosphere*. 1996; 32:639-48.
- Piccardo, M.T., Pala, M., Bonaccorso, B., Stella, A., Redaelli, A., Paola, G., Valerio, F. (2005). Pinus nigra and Pinus pinaster needles as passive samplers of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Pollution* 133, 293-301.
- Pignata, M.L., Gudino, G.L., Wannaz, E.D., Pla, R.R., Gonzalez, C.M., Carreras, H.A., Orellana, L. (2002). Atmospheric quality and distribution of heavy metals in Argentina employing Tillandsia capillaris as a biomonitor. *Environmental Pollution* 120, 59–68.
- Pindado, O. (2013). Desarrollo del Modelo de Factorización de la Matriz Positiva (PMF) al Estudio Anual de la Composición Orgánica del PM2.5 en Chapinería. Informes Técnicos Ciemat.
- Pipal, A. S., Kulshrestha, A., y Taneja, A. (2011). Characterization and morphological analysis of airborne PM2.5 and PM10 in Agra located in north central India. *Atmospheric Environment*, 45(21), 3621–3630. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.03.062>
- Poblete, A.G., Minetti, J.L., Sierra, E.M. (1989). La influencia del régimen hídrico andino puneño en el oasis del Noroeste Argentino y Cuyo. *Revista Geofísica. IPGH. OEA*, 30, 137-149. mexico
- Poikolainen, J. (2004). Mosses, epiphytic lichens and tree bark as biomonitors for air pollutants – specifically for heavy metals in regional surveys. Ph.D Theses. University of Oulu.
- Pope, C. A., Thun, M. J., Namboodiri, M. M., Dockery, D. W., Evans, J. S., Speizer, F. E., Heath, C. W. (1995). Particulate Air Pollution as a Predictor of Mortality in a Prospective Study of U.S. Adults. *American Journal of Respiratory Critical Care Medicine*, 151, 669–674.
- Pope, C. (2000). Review: Epidemiological Basis for Particulate Air Pollution Health Standards. *Aerosol Science and Technology*, 32(1), 4–14. <https://doi.org/10.1080/027868200303885>
- Pope, C.A. y Dockery, D.W. (2006). Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *J. Air Waste Manage.* 56, 709–742.
- Pourkhabbaz, A., Rastin, N., Olbrich, A., Langenfeld-Heyser, R., Polle, A. (2010). Influence of environmental pollution on leaf properties of urban plane trees, Platanus orientalis L. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 85, 251–255.
- Prabhakaran, K., Nagarajan, R., Merlin Franco, F., y Anand Kumar, A. (2017). Biomonitoring of Malaysian aquatic environments: A review of status and prospects. *Ecotoxicology and Hydrobiology*, 17(2), 134–147. <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2017.03.001>
- Prajapati, S. K. (2012). Ecological effect of airborne particulate matter on plants. *Environmental Skeptics and Critics*, 1(1), 12–22. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.0000/issn-2224-4263-environsc-2012-v1-0003>
- Puliafito, E., Castro, F., Allende, D. (2009). Informe N°1: Transporte y calidad del aire en Mendoza. Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Mendoza. Centro de Estudios para el Desarrollo Sustentable Grupo de Estudios de la Atmósfera y el Ambiente.
- Puliafito, E., Castro, F., Allende, D. (2012). Informe N°5: Evaluación de las emisiones vehiculares y su incidencia en la calidad del aire urbano en Mendoza. Universidad Tecnológica

Nacional Facultad Regional Mendoza. Centro de Estudios para el Desarrollo Sustentable Grupo de Estudios de la Atmósfera y el Ambiente.

- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artíñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Gil, J.I., Inza, A., Ortega, L.A., Santamaría, J.M., Zabalza, J. (2007). Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmos. Environ.* 41, 7219–7231.
- Rai, P. K. (2016). Impacts of particulate matter pollution on plants: Implications for environmental biomonitoring. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 129, 120–136. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.03.012>
- Rai, P.K. y Singh, M.M. (2015). Lantana camara invasion in urban forests of an Indo- Burma hotspot region and its ecosustainable management implication through biomonitoring of particulate matter. *J. Asia-Pac. Biodivers.* 8 (4), 375.
- Rainbow, P.S. (1995). Biomonitoring of heavy metal availability in the 1163 marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 31, 183–192.
- Riechelmann, H. (2003). Effects of low-toxicity particulate matter on human nasal function. *Journal of Occupational and Environmental Medicine.* 45(1): p. 54.
- Rodríguez, J.H., Pignata, M.L., Fangmeier, A., Klumpp, A. (2010). Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in the bioindicator plants *Tillandsia capillaris* and *Lolium multiflorum* exposed at PM10 monitoring stations in Stuttgart (Germany). *Chemosphere* 80, 208–215.
- Rodríguez, J.H., Weller, S.B., Wannaz, E.D., Klumpp, A., Pignata, M.L. (2011). Air quality biomonitoring in agricultural areas nearby to urban and industrial emission sources in Cordoba province, Argentina, employing the bioindicator *Tillandsia capillaris*. *Ecological Indicators* 11, 1673– 1680.
- Rodríguez-Mercado, M. (2006). *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 22(4), 173–189.
- Rojas, N. y Milquez, H. (2011). Characterizing priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in particulate matter from diesel and palm oil-based biodiesel B15 combustion. *Atmos Environ.* 2011; 45:6158-6162. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.08.016.
- RuKling, As., Tyler, G. (1970). Sorption and retention of heavy metals in the woodland moss *Hylocomium splendens* (Hedw.) Br. et Sch. *Oikos* 21, 92]97.
- Sæbø, A., Popek, R., Nawrot, B. (2012). Plant species differences in particulate matter accumulation on leaf surface. *Sci Total Environ*, 427:347-354.
- Salma, I. y Maenhaut, W. (2006). Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city. *Environmental Pollution*, 143(3), 479–488. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.11.042>
- Salvi, S. (2007). Health effects of ambient air pollution in children. *Pediatric Respiratory Reviews.* 8(4):275–280.
- Samara, C., Kouimtzi, T., Tsitouridou, R., Kanias, G., y Simeonov, V. (2003). Chemical mass balance source apportionment of PM10 in an industrialized urban area of Northern Greece. *Atmospheric Environment*, 37(1), 41–54.
- Sánchez-Chardi, A. (2016). Biomonitoring potential of five sympatric *Tillandsia* species for evaluating urban metal pollution (Cd, Hg and Pb). *Atmospheric Environment*, 131, 352–359. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.02.013>

- Sanhueza, P., Vargas, C., Jiménez, J. (1999). Daily mortality in Santiago and its relationship with air pollution. *Rev Med Chil.* 127:235–42.
- Schaubroeck, T., Deckmyn, G., Neiryck, J. (2014). Multilayered modeling of particulate matter removal by a growing forest over time, from plant surface deposition to washoff via rainfall. *Environ. Sci. Technol.* 48 (18), 10785e10794.
- Schleicher, N. J., Norra, S., Chai, F., Chen, Y., Wang, S., Cen, K., Stüben, D. (2011). Temporal variability of trace metal mobility of urban particulate matter from Beijing - A contribution to health impact assessments of aerosols. *Atmospheric Environment*, 45(39), 7248–7265. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.067>
- Schreck, E., Sarret, G., Oliva, P., Calas, A., Sobanska, S., Guédron, S., Uzu, G. (2016). Is *Tillandsia capillaris* an efficient bioindicator of atmospheric metal and metalloid deposition? Insights from five months of monitoring in an urban mining area. *Ecological Indicators*, 67, 227–237. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.02.027>
- Seaward, M.R.D., Heslop, J.A., Green, D., Bylinska, E.A. (1988). Recent levels of radionuclides in lichens from southwest Poland with particular reference to ¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs. *Journal of Environmental Radioactivity* 7, 123–129.
- Segala Alves, E., Baêso Moura, B., Domingos, M. (2008). Structural Analysis of *Tillandsia usneoides* L. exposed to Air Pollutants in São Paulo City–Brazil. *W Air and Soil Pollut*, 189:61–68.
- Sgrigna, G., Baldacchini, C., Esposito, R., Calandrelli, R., Tiwary, A., y Calfapietra, C. (2016). Characterization of leaf-level particulate matter for an industrial city using electron microscopy and X-ray microanalysis. *Science of the Total Environment*, 548–549, 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.057>
- Shi, Z., Shao, L., Jones, T. P., Whittaker, A. G., Lu, S., Bérubé, K. A., Richards, R. J. (2003). Characterization of airborne individual particles collected in an urban area, a satellite city and a clean air area in Beijing, 2001. *Atmospheric Environment*, 37(29), 4097–4108. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00531-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00531-4)
- Shuman, L.M. (2004). Mineral nutrition. In: Wilkinson, R.E. (Ed.), *Plant–Environment Interactions*. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong, pp. 149–182.
- Sienra, M. del R., Rosazza, N.G. (2006). Occurrence of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in urban particulate matter PM₁₀. *Atmos. Res.* 81, 265–276.
- Simcik, M. F., Eisenreich, S. J., y Lioy, P. J. (1999). Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment*, 33(30), 5071–5079.
- Song, Y., Xie, S., Zhang, Y., Zeng, L., Salmon, L.G., Zheng, M. (2006). Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing using principal component analysis/absolute principal component scores and Unmix. *Sci. Total Environ.* 372, 278–286.
- Song, Y., Maher, B. A., Li, F., Wang, X., Sun, X., Zhang, H. (2015). Particulate matter deposited on leaf of five evergreen species in Beijing, China: Source identification and size distribution. *Atmospheric Environment*, 105, 53–60.
- Suvires, G. (2014) The paradigm of paraglacial megafans of the San Juan river basin, Central Andes, Argentina. *J S Am Earth Sci* 55: 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2014.07.008>
- Szczepaniak, K. y Biziuk, M. (2003). Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution. *Environ. Res.* 93: 221–230.
- Terzaghi, E., Wild, E., Zaccchello, G., Cerabolini, B. E. L., Jones, K. C., y Di Guardo, A. (2013). Forest Filter Effect: Role of leaves in capturing/releasing air particulate matter and its

- associated PAHs. *Atmospheric Environment*, 74, 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.013>
- Thomas, W., Herrmann, R. (1980). Nachweis von Chlorpestiziden, PCB, PCA und Schwermetallen mittels epiphytischer Moose als Biofilter entlang eines Profils durch Mitteleuropa. *Staub- Reinhaltung der Luft* 40, 440.
- Thomas, W. y Schunke, E. (1984). Polyaromatic hydrocarbons, chlorinated hydrocarbons, and trace metals in moss samples from Iceland. *Lindbergia* 10, 7–32.
- Tomašević, M., Vukmirović, Z., Rajšić, S., Tasić, M., Stevanović, B. (2005). Characterization of trace metal particles deposited on some deciduous tree leaves in an urban area. *Chemosphere*, 61(6), 753–760. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.077>
- Tsai, P.J. Y., Lee, C. C., Chen, S. L., Lee, W. J., y Liou, S. H. (2004). Assessing and predicting the exposure of PAHs and their carcinogenic potencies from vehicle engine exhausts to highway toll station workers. *Atmospheric Environment*, 38, 333–343. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.08.038
- Tsai, P.J. Y. y Lung, C. (2006). Atmospheric aerosol composition and source apportionments to aerosol in southern Taiwan. *Atmospheric Environment*, 40: 4751-4763.
- Ugolini, F., Tognetti, R., Raschi, A., Bacci, L. (2013). *Quercus ilex* L. as bioaccumulator for heavy metals in urban areas: Effectiveness of leaf washing with distilled water and considerations on the trees distance from traffic. *Urban Forestry and Urban Greening*, 12(4), 576–584. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2013.05.007>
- Ukpebor, E. E., Ukpebor, J. E., Aigbokhan, E., Goji, I., Onojeghuo, A. O., y Okonkwo, A. C. (2010). *Delonix regia* and *Casuarina equisetifolia* as passive biomonitors and as bioaccumulators of atmospheric trace metals. *Journal of Environmental Sciences*, 22(7), 1073–1079. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60219-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60219-9)
- Valle-Hernandez, B.L., Mugica-Alvarez, V., Salinas-Talavera, E., Amador- Muñoz, O., Murillo-Tovar, M.A., Villalobos-Pietrini, R., De Vizcaya-Ruiz, A. (2010). Temporal variation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM10 and PM2.5 collected in Northern Mexico City. *Sci. Total Environ.* 408, 5429- 5438.
- Van den Berg M., Birnbaum L., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A. (2006). The 2005 World Health Organization re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins-like compounds. *Toxicol Sci.*[en línea]. 93(2): 223-224. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16829543>.
- Vanderpoorten, A. y Goffinet, B. (2009). *Introduction to Bryophytes*. Cambridge University Press, New York.
- Vargas, M., Romero, G., Palencia, A., Rivero, E., Piñero, S. (2013). Equivalentes tóxicos de hidrocarburos aromáticos policíclicos en particulado atmosférico en Valencia, Venezuela. *Acta Toxicol. Argent*, 21(2), 69–77.
- Vecchi, R., Marazzan, G., y Valli, G. (2007). A study on nighttime-daytime PM10 concentration and elemental composition in relation to atmospheric dispersion in the urban area of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 41(10), 2136–2144. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.069>
- Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., ... Hitznerberger, R. (2008). Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science*, 39(10), 827–849. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>
- Vidaver, A.K. (1999). Plant microbiology: century of discovery, with golden years ahead. *Am. Soc. Microbiol. News* 65:358–63

- Vijverberg, H.P.M., Oortgiesen, M., Leinders, T., van Kleef, R.G.D.M. (1994). Metal interactions with voltage and receptor activated ion channels. *Environ. Health Perspect.* 102: 153-158.
- Villalobos, A. M., Barraza, F., Jorquera, H., Schauer, J. J. (2015). Chemical speciation and source apportionment of fine particulate matter in Santiago, Chile, 2013. *Science of the Total Environment*, 512–513, 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.006>
- Vogt, V, Cifuentes D, Tonn C., Sabini L., Rosa S. (2013). Antifungal activity in vitro and in vivo of extracts and lignans isolated from *Larrea divaricata* Cav. against phytopathogenic fungus. Elsevier
- Wang, H., Shi, H., y Wang, Y. (2015). Effects of weather, time, and pollution level on the amount of particulate matter deposited on leaves of *Ligustrum lucidum*. *Scientific World Journal*, 2015, 9–11. <https://doi.org/10.1155/2015/935942>
- Wang, X., Sato, T., Xing, B., Tamamura, S., y Tao, S. (2005). Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan, 36, 197–210. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.08.005>
- Wang, Y.Q., Tao, S., Jiao, X.C., Coveney, R.M., Wu, S.P., Xing, B.S. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons in leaf cuticles and inner tissues of six species of trees in urban Beijing. *Environmental Pollution* 151, 158-164.
- Wannaz, E.D., Carreras, H.A., Pérez, C., Pignata, M.L. (2006). Assessment of heavy metal accumulation in two species of *Tillandsia* in relation to atmospheric emission sources in Argentina. *Sci Total Environ*, 361: 267–78.
- Wannaz, E.D., Carreras, H.A., Rodriguez, J.H., Pignata, M.L. (2012). Use of biomonitors for the identification of heavy metals emission sources. *Ecol Indic*, 20: 163–169.
- Wannaz, E.D., Pignata, M.L. (2006). Calibration of Four Species of *Tillandsia* as Air Pollution Biomonitors. *J Atmos Chem*, 53: 185-209.
- Wannaz, E. D., Abril, G. A., Rodriguez, J. H., y Pignata, M. L. (2013). Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial and urban areas using passive air samplers and leaves of *Tillandsia capillaris*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1028–1035. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.012>
- Ward, N.I., Brooks, R.R., Roberts, E. (1977). Heavy metal pollution from automotive emission and its effect on roadside soils and pasture species in New Zealand. *Environmental Science & Technology* 11, 917–920.
- Warneck, P. (1988). Chemistry of the Natural Atmosphere. International Geophysics Series. John Wiley & Sons. Vol. 41. Academy Press.
- Watson, J. G., Chow, J. C., Houck, J. E. (2001). PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere*, 43(8), 1141–1151. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00171-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00171-5)
- Weber, F., Kowarik, I., y Sämel, I. (2014). Herbaceous plants as filters: Immobilization of particulates along urban street corridors. *Environmental Pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.12.011>
- Weerakkody, U., Dover, J. W., Mitchell, P., Reiling, K. (2017). Particulate matter pollution capture by leaves of seventeen living wall species with special reference to rail-traffic at a metropolitan station. *Urban Forestry and Urban Greening*, 27, 173–186. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2017.07.005>

- Wild, E., Dent, J., Thomas, G.O., Jones, K.C. (2005). Direct observation of organic contaminants uptake, storage, and metabolism within plants roots. *Environmental Science & Technology* 39, 3695-3702.
- Wolterbeek, H.Th., Verburg, T.G. (2002). Judging survey quality: local variances. *Environ. Monit. Woodruff, T. J., Parker, J. D., y Schoendorf, K. C. (2006). Fine particulate matter (PM2.5) air pollution and selected causes of postneonatal infant mortality in California. *Environmental Health Perspectives*, 114(5), 786-790. <https://doi.org/10.1289/ehp.8484>*
- Wu, S.-P., Qian, R.R., Lee, T.C., Wang, X.H., Hong, H.S., Yuan, C.S. (2012). Seasonal variation for the ratio of BaP to BeP at different sites in Great Xiamen Bay. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(4), 1221. <https://doi.org/10.1039/c2em10840b>
- Wytenbach, A., Bajo, S., Tobler, L. (1990). Major and trace elements in spruce needles by NAA. In: Schrauzer, G.N. (Ed.), *Biological Trace Element Research*. Humana Press, Clifton, UK, 213}221.
- Xia, L. y Gao, Y. (2011). Characterization of trace elements in PM2.5 aerosols in the vicinity of highways in Northeast New Jersey in the US East Coast. *Atmospheric Pollution Research*, 2(1), 34-44. <https://doi.org/10.5094/APR.2011.005>
- Yang, L.H. y Wang, C.S. (2002). Characterization of n-alkanes in PM2.5 of Taipei aerosol. *Atmos Environ* 36: 477-482.
- Yang, J., McBride, J., Zhou, J., Sun, Z. (2004). The urban forest in Beijing and its role in air pollution reduction. *Urban Forestry and Urban Greening* 3, 2, 65-78
- Yao, Q., Cai, Z., Zhang, C. (2010). Variety characteristics and influence factors of aerosol mass concentrations in Tianjin city. *Ecol. Environ. Sci.* 19 (9), 2225e2231 in Chinese.
- Yu L, Mai B, Meng X, Bi X, Sheng G, Fu J, Peng P. (2006). Particle-bound polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere of Guangzhou, China. *Atmos Environ.* 40(1):96-108.
- Zhang, H., Cui, B., Xiao, R., Zhao, H. (2010). Heavy metals in water, soils and plants in riparian wetlands in the Pearl River Estuary, South China. *Procedia Environmental Sciences*, 2, 1344-1354. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2010.10.145>
- Zhang, W., Wang, B., y Niu, X. (2017). Relationship between leaf surface characteristics and particle capturing capacities of different tree species in Beijing. *Forests*, 8(3), 1-12. <https://doi.org/10.3390/f8030092>
- Zheng, G., Pemberton, R., y Li, P. (2016). Bioindicating potential of strontium contamination with Spanish moss *Tillandsia usneoides*. *Journal of Environmental Radioactivity*, 152, 23-27. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.11.010>.

10 CURRICULUM VITAE AUTOR



Mariela Lucía Aguilera Sammaritano

Fecha de Nacimiento: 13-12-1987

Contacto: aguimariela@gmail.com

Nacionalidad: argentina / italiana

Formación Académica

Doctora en Ingeniería Química - Mención
Procesos Limpios
(2014 - 2018)

UNSJ - Facultad de Ingeniería - Dpto. Química.

Tema de Tesis: Biomonitoreo de contaminantes atmosféricos y uso de plantas remediadoras de contaminación. Caracterización física y química de material particulado en San Juan.

Técnica Superior en Higiene y Seguridad Laboral
(2016 -2018)

ISRI - Instituto Superior de Redes e Informática. Tecnicatura con aval del Ministerio de Educación de la Provincia de San Juan. **Tema de Tesis:** Medición de material particulado en una empresa calera de San Juan.

Licenciada en Biología-Ecología
(2006 -2013)

UNSJ - Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Tema de Tesis: Biotransformación de residuos olivícolas. Biorremediación de suelos utilizando hongos filamentosos nativos y bacterias.

Auditora Interna de Normas ISO14001. (2013)

SN - Servicios Normativos – Buenos Aires, Argentina.

Biomonitoreo Atmosférico en la Provincia de San Juan

Becas Académicas, Premios y Distinciones

Beca Doctoral Tipo I.	CONICET
Beca de Investigación Científica para Alumnos Avanzados.	2012 - 2013 CICITCA. Secretaria de Ciencia y Técnica de la Provincia. Orden de mérito: 8º.
Cuerpo de Bandera	2011 - 2012 Segunda escolta suplente de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la UNSJ. (Resolución Nº127/2011-CD-FCEFN)

Idiomas

Inglés (Nivel: B1)	Nivel: First, Second and Third level adults con certificado, en curso hasta 5th. Institución: "Chester English Institute". Albardón-San Juan.
-----------------------	--

Cursos de Posgrado

Curso Oratoria (2017)	ISRI- Instituto Superior de Redes e Informática. Ministerio de Educación de la Provincia de San Juan
Eco toxicología (2017)	Universidad Nacional de San Luis – Facultad de Bioquímica y Farmacia. Doctorado en Biología.
Química Ambiental (2016)	UNSJ – Facultad de Ingeniería – Maestría en Tecnologías Ambientales.
Calidad de Agua y Tratamiento de Efluentes Líquidos (2016)	UNSJ – Facultad de Ingeniería – Doctorado en Ingeniería Química.
Control de la Contaminación (2016)	UNSJ – Facultad de Ingeniería – Doctorado en Ingeniería Química.
Evaluación de Impacto ambiental (2015)	UNSJ – Facultad de Ingeniería – Doctorado en Ingeniería Química.
Síntesis de Procesos (2015)	UNSJ – Facultad de Ingeniería – Doctorado en Ingeniería Química.
Ecomateriales (2015)	UNSJ – Facultad de Ingeniería – Doctorado en Ingeniería Química.

Biomonitoreo Atmosférico en la Provincia de San Juan

Modelado Matemático y Simulación (2015)

UNSJ – Facultad de Ingeniería –
Doctorado en Ingeniería Química.

HPLC - Cromatografía Líquida de Alta Performance
(2014)

Universidad Nacional de San Luis –
Facultad de Bioquímica y Farmacia.
Doctorado en Biología.

Experiencia Laboral:

Profesora de Ciencias Naturales	Instituto ISPE. Instituto Superior de Formación Docente. Profesorado nivel inicial y primaria. Desde abril de 2019 a la actualidad.
Profesora de Recursos Naturales	ISRI- Instituto Superior de Redes e Informática. Tecnicatura en Gestión Ambiental. Desde abril de 2019 a la actualidad.
Profesora de Tratamiento de Efluentes	ISRI- Instituto Superior de Redes e Informática. Tecnicatura en Gestión Ambiental. Desde abril de 2019 a la actualidad
Profesora de Evaluación de Impacto Ambiental	ISRI- Instituto Superior de Redes e Informática. Tecnicatura en Gestión Ambiental. Desde abril de 2019 a la actualidad
Consultor Independiente y Externo de Higiene y Seguridad	Realización de la Habilitación para bomberos de un Instituto Educativo. Capacitaciones. Desde 2018 a la actualidad
Consultor Independiente para elaborar Plan de Evacuación (EPET N° 1 – Escuela Ing. Rogelio Boero)	2018: Realización de <i>Plan de Evacuación</i> para 1200 alumnos.
Consultor Independiente para realización del Plan de Manejo de Emergencia (Laboratorio)	2017: Relevamiento de riesgos laborales en laboratorio perteneciente a la Facultad de Filosofía y elaboración de plan de actuación para contingencias.

Profesora de Biología y Medio Ambiente
(EPET N° 4)

2015 - 2016: Profesora suplente 1er. año secundaria.

Adscripta Docente
(Universidad Nacional de San Juan)

2015: Cátedra de Análisis Estadístico. FFHyA.

Consejera Departamental Titular Alumna
(Universidad Nacional de San Juan)

2012 - 2014: Departamento de Biología de la FCEfYN.

Consejera Departamental Suplente Alumna
(Universidad Nacional de San Juan)

2010-2012: Departamento de Biología de la FCEfYN.

Docente Auxiliar
(Universidad Nacional de San Juan)

2010-2014: Cátedra "Bioestadística" Carrera Lic. En Biología - FCEfYN. Cargo ganado a través de concurso en dos periodos.

Técnica de Campo
Secretaría de Medio Ambiente de San Juan

2012-2014: Plan de Manejo Sostenible (anual).

Desarrollo de actividades de relevamiento de recursos naturales (suelo, agua, vegetación, fauna y clima) y diagnóstico socio-económico de la zona. Uso de sistemas SIG.

Publicaciones y Presentaciones en Eventos Científicos

"Caracterización del material particulado atmosférico mediante la utilización de biomonitores y su relación con métodos instrumentales" **(2018). Trabajo premiado en el Congreso.** VII Congreso Argentino de la Sociedad de Toxicología y Química Ambiental (SETAC ARG, Capítulo Argentino).

"Elemental composition of PM2.5 in the urban environment of San Juan, Argentina". **(2017)**

Autores: Mariela Aguilera, Daniel Bustos, German Poblete y Eduardo Wannaz.

Revista: ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH, Editorial SPRINGER HEIDELBERG.

“Monitoreo atmosférico de Material Particulado”. (2017).

5to. Encuentro Binacional de Jóvenes Investigadores San Juan. **Expositora**

“Estudio de Material Particulado Atmosférico en la provincia de San Juan”. (2017)

Congreso Argentina y Ambiente Santa Fé. **Expositora**.

“Evaluación de Biomonitores de PM”. (2015)

4to. Encuentro Nacional de Jóvenes Investigadores San Juan. **Expositora**

“BIOMONITOREO ATMOSFÉRICO EN UN SITIO PERIFÉRICO DE LA CIUDAD DE SAN JUAN”.

5to Congreso de Ciencias Ambientales COPIME 2015. Presentación oral de poster

“ASSESSING RELEVANT CULTURE CONDITIONS FOR ALPERUJO BIOREMEDIATION ASSAYS USING NATIVE MICROORGANISMS”. Autores: M. Aguilera, L. Rodríguez, S. Gouiric, M. Vallejo, P. Monetta.

Congreso SAMIGE 2013. Rosario, desde el 5 al 7 de agosto de 2013.

“SCREENING OF THE RELEVANT VARIABLES IN THE TANNASE AND ENDOPOLYGALECTURONASE ACTIVITY PRODUCTION BY *Aspergillus kawachi* ON RED GRAPE POMACE”. Autores: M. Martín, M. Aguilera, P. Monetta, L. Rodríguez, M. Vallejo, S. Gouiric

Congreso SAMIGE 2013. Rosario, desde el 5 al 7 de agosto de 2013.

“AISLAMIENTO DE MICROORGANISMOS CON CAPACIDAD PARA DEGRADAR COMPUESTOS FENÓLICOS A PARTIR DE RESIDUOS OLIVÍCOLAS” (2011).

Segunda Reunión Conjunta de Sociedades de Biología de La Republica Argentina-XIII Jornada Argentina De Las Sociedades De Biología.