

2018

# “Evaluación del impacto de las emisiones atmosféricas antropogénicas en Los Andes Centrales”



TESISTA: Ing. María Florencia Ruggeri

DIRECTOR: Dr. Ing. Salvador Enrique Puliafito

CO-DIRECTORA: Dra. Lic. Jorgelina Cecilia Altamirano

Tesis para optar por el título de  
Doctora en Ingeniería – Mención  
Civil ambiental

“Evaluación del impacto de las  
emisiones atmosféricas  
antropogénicas en Los Andes  
Centrales”

---

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Enrique Puliafito, por haberme dado la oportunidad de realizar este doctorado bajo su dirección, guiarme en este camino de formación profesional, pero sobre todo por ser una gran persona.

A la Dra. Jorgelina Altamirano, por confiar en mí, alentarme a cumplir mi objetivo y estar incondicionalmente.

A la Dra. Paula Castesana, por sus aportes académicos a esta tesis, y más que nada por su apoyo invaluable en un momento muy especial de este proceso.

Al Dr. Adrian Covaci, por su grandísima hospitalidad durante mi estadía en Bélgica y su gran aporte en los trabajos que estamos realizando.

A la Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Mendoza, por brindarme un lugar de trabajo al que considero mi hogar, y un grupo de compañeros al que considero mi familia. A la Secretaría de Posgrado de la FRM, especialmente al Dr. Pablo Arena por su apoyo y predisposición.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por brindarme el apoyo económico durante esta etapa.

## **DEDICATORIA**

A Omar, por impulsarme a cumplir mis sueños, por su presencia en mis ausencias y su amor incondicional día a día.

A mi familia y amigos, por creer en mí y estar siempre a mi lado.

A mis amigos del Grupo de Estudios Atmosféricos y Ambientales (GEAA), por compartir estos cinco años conmigo. Especialmente a Romina Pascual y Tomás Bolaño, quienes han sabido entenderme mejor que nadie, con una complicidad y amistad que trasciende el ámbito laboral.

**Florencia Ruggeri**

## RESUMEN

Históricamente, la contaminación atmosférica producida por aerosoles de origen antropogénico ha recibido mayor atención en las áreas urbanas, debido a que estas suelen presentar los niveles más altos de polución, como así también concentran la mayor parte de la población expuesta a los potenciales daños en la salud que las distintas sustancias pueden producir. Sin embargo, además de efectos globales sobre el clima y la salud, estos aerosoles atmosféricos también pueden causar efectos locales sobre otros ecosistemas con consecuencias igualmente impactantes en la calidad de vida de las personas y otros organismos. Tal es el caso de la criósfera andina, ecosistema principal de la Cordillera de Los Andes, en el cual el agua se encuentra principalmente en estado sólido, ya sea como hielo, nieve o permafrost. Si bien la calidad del aire en este tipo de zonas montañosas nevadas ha sido estudiada con relativa profundidad en otras partes del mundo, este no es el caso de la región de Los Andes, de la cual se tienen escasos antecedentes. En este contexto surge la motivación de este trabajo, teniendo en cuenta la relevancia que los recursos provenientes de esta área significan para la región de Cuyo, un Oasis irrigado generado gracias a la disponibilidad de agua de los ríos locales, cuyo escurrimiento se origina principalmente por fusión nival, con ausencia casi total de aportes de precipitación pluvial. Resulta entonces de gran interés conocer cómo las actividades humanas circundantes, ya sea de las zonas urbanas aledañas o in-situ, impactan en la calidad de aire de la región, pudiendo afectar tanto el clima local como la disponibilidad y calidad del recurso hídrico, y por ende la calidad de vida de los habitantes.

En esta tesis se describe la implementación de un método combinado para evaluar el impacto de las emisiones atmosféricas antropogénicas en la calidad del aire de Los Andes Centrales. El método propuesto consiste en la realización inédita de mediciones de compuestos considerados trazadores antropogénicos en nieve y aire de la zona de estudio junto con la utilización complementaria de un modelo de dispersión atmosférico. Las sustancias seleccionadas fueron metales (Cobre, Zinc, Plomo) y compuestos orgánicos persistentes (POPs):

bifenilos policlorados (PCBs), éteres bifenilos polibromados (PBDEs), hexaclorobenceno (HCB) y dicloro difenil tricloroetano (DDT).

Se realizaron determinaciones analíticas de metales en nieve de dos puntos con diferentes características de la zona de estudio, teniendo en cuenta que la nieve se presenta como una matriz ideal para estudiar la carga de contaminantes en la atmósfera de los ecosistemas circundantes debido a que las partículas atmosféricas son atrapadas en la nieve, ya sea durante su caída o en una posterior deposición, y son diluidas en agua pura en lugar de mezclarse con otros materiales de la tierra, por lo que su composición puede ser inequívocamente medida incluso a concentraciones muy bajas. Por otro lado, la gran superficie específica de los copos de nieve, junto con su baja velocidad de caída hacen posible una mayor captación de contaminantes atmosféricos respecto de la precipitación líquida; y la toma de muestras es fácil, económica y de sencillo análisis (por ICP/MS). Para la determinación de concentraciones atmosféricas de Compuestos orgánicos persistentes se utilizaron medidores pasivos, mediante el análisis con la técnica instrumental de GC-ECNI/MS.

Si bien las determinaciones analíticas realizadas aportan información relevante respecto a la calidad de aire local, por sí solas poseen ciertas limitaciones respecto a la baja resolución tanto espacial como temporal. Por otro lado, existen aspectos relacionados con la representatividad de las mediciones que se deben tener en cuenta para asegurar la validez de los datos obtenidos y las conclusiones desprendidas de éstos. El número de sitios de muestreo y la cantidad de muestras son limitados y la verdadera distribución espacial de las concentraciones en toda el área no se conoce, por lo que para evaluar objetivamente los datos medidos se necesitan estimar las concentraciones en áreas que no han sido muestreadas. En este contexto, el uso de un modelo de dispersión atmosférico basado en un inventario de emisiones se presenta como una opción para obtener un panorama espacial y temporal de mayor cobertura. Este tipo de modelos permiten establecer una relación entre las actividades antrópicas que producen las emisiones, la dinámica atmosférica, las características geográficas y la distribución de los contaminantes en el ambiente. En este caso el modelo seleccionado fue

CALPUFF, debido a la capacidad superior del mismo para estimar dispersión en ambientes complejos, como lo es la zona montañosa de Los Andes Centrales. Este modelo está recomendado sobre otros modelos regulatorios para aplicaciones donde el terreno contiene variaciones en el relieve y donde la cobertura del suelo no es uniforme, tal como ocurre en este caso. Su implementación requirió la utilización de un modelo meteorológico, WRF (*Weather and Research Forecasting*), para inicializar las simulaciones con campos como “aproximación inicial”. Además, también fue necesaria la elaboración de inventarios de emisiones propios para ambos grupos de contaminantes en toda el área de estudio. El desarrollo metodológico se expone en forma detallada. Esta tarea involucró una investigación profunda y detallada de las actividades y fuentes emisoras de la zona y supone un gran aporte al conocimiento de la calidad del aire local, ya que hasta el momento no se contaba con antecedentes en la región para las sustancias estudiadas en este caso. Además, estos inventarios permitieron evaluar la importancia relativa de las fuentes relevadas, y de la elaboración de los mismos surge una alerta respecto a la importancia que tienen algunas actividades en la región, como la quema abierta de residuos sólidos, que se presentó como la principal fuente emisora de POPs y Pb en el área urbana, mientras que el tráfico y la minería representan el mayor aporte de metales en la zona de la alta montaña. Un aspecto que se manifestó al analizar las salidas del modelo es que la dispersión y deposición de sustancias no solo están influenciadas por las fuentes, sino también por la topografía compleja del área de estudio que define claramente las zonas afectadas. Esto genera un desafío desde el punto de vista del modelado y deja abierta la puerta para seguir investigando en esta línea.

Los resultados obtenidos independientemente por ambas metodologías de diagnóstico de la calidad del aire han sido contrastados y tratados estadísticamente con el fin de validar las concentraciones estimadas por el modelo y explicar los niveles medidos. Los gradientes de concentraciones detectados en las mediciones de metales en nieve se observan también en las simulaciones. El análisis estadístico permitió identificar una relación entre la cantidad de metales hallados en la nieve y el volumen de precipitación, lo que

evidencia la compleja dependencia de los niveles de contaminantes con los procesos meteorológicos del área. Por otra parte se pudo establecer una diferencia estadísticamente significativa entre distintos puntos del área de estudio, lo que muestra la relevancia de las fuentes locales que se mencionó anteriormente. En cuanto al caso de los POPs, el modelo mostró un buen desempeño general, sobre todo en el área urbana, mostrando gran acuerdo entre los valores simulados y medidos, pero no logró capturar con precisión los niveles atmosféricos presentes en la zona de la cordillera, tendiendo a la subestimación. Se presume que esto puede deberse a la falta de capacidad del modelo para simular las propiedades fisicoquímicas de estas sustancias, como así también a una entrada adicional de estos compuestos provenientes de áreas externas al dominio propuesto debido al transporte de largo alcance. En este sentido, dichas entradas deberían ser adicionadas a las fuentes locales de emisiones primarias.

Los resultados obtenidos en esta tesis muestran que la propuesta de combinar técnicas de modelado y mediciones, sería el camino adecuado para predecir el impacto de las emisiones antropogénicas en Los Andes Centrales, y podría ser replicado en otros casos de estudio.

## ABSTRACT

Historically, atmospheric pollution produced by aerosols of anthropic origin has received greater attention in urban areas, because these tend to present the highest levels of pollution, as well as concentrate most of the population to potential exposed to health risk that different substances can produce. However, in addition to global effects on climate and health, these atmospheric aerosols can also cause local effects on other ecosystems with equally important consequences on the quality of life of people and other organisms. Such is the case of the Andean cryosphere, the main ecosystem of the Andes mountain range, in which water is mostly in a solid state, such as ice, snow or permafrost. Although air quality in this type of snowy mountainous areas has been studied with relative depth in other parts of the world, this is not the case of the Andes region, of which there are few antecedents. In this context, the motivation of this work emerges, taking into account the relevance that the resources coming from this area mean for the Cuyo region, an irrigated oasis generated thanks to the availability of water from local rivers, whose runoff originates mainly from a snow melting, with almost total absence of rainfall contributions. It is then of great interest to know how the surrounding human activities, whether in the surrounding urban areas or in-situ, impact on the air quality of the region, which may affect both the local climate and the availability and quality of the water resource, and therefore the quality of life of the inhabitants.

This thesis describes the implementation of a combined method to evaluate the impact of anthropogenic atmospheric emissions on the air quality of the Central Andes. The proposed method consists in the measurements of compounds considered anthropogenic tracers in snow and air on the study area, together with the complementary use of an atmospheric dispersion model. The selected substances were metals (Copper, Zinc, Lead) and persistent organic pollutants (POPs): polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexachlorobenzene (HCB) and dichloro diphenyl trichloroethane (DDT).

Analytical determinations of metals were made in snow from two points with different characteristics in the study area, taking into account that snow is presented as an ideal matrix to study the load of pollutants in the atmosphere of the surrounding ecosystems because the atmospheric particles are trapped in the snow, either during its fall or in a later deposition, and they are diluted in pure water instead of mixing with other earth materials, so that its composition can be unambiguously measured even at very low concentrations. On the other hand, the large specific surface area of the snowflakes, together with their low falling speed, make possible a greater uptake of atmospheric pollutants with respect to liquid precipitation; and the taking of samples is easy, cheap and easy to analyze (by ICP/MS). For the measurements of atmospheric concentrations of Persistent Organic Polutants, passive air samplers were used, through the analysis with the instrumental technique of GC-ECNI/MS.

Although analytical determinations provide relevant information about local air quality, by themselves they have certain limitations regarding low spatial and temporal resolution. On the other hand, there are aspects related to the representativeness of the measurements that must be taken into account to ensure the validity of the data obtained and the conclusions drawn from them. The number of sampling sites and the number of samples are limited and the true spatial distribution of concentrations in the whole area is not known, so to objectively evaluate the measured data, it is necessary to estimate concentrations in areas that have not been sampled. In this context, the use of an atmospheric dispersion model based on an emissions inventory is presented as an option to obtain a spatial and temporal panorama of greater coverage. This type of models allows establishing a relationship between anthropogenic activities that produce emissions, atmospheric dynamics, geographical characteristics and the distribution of pollutants in the environment. In this case, the model selected was CALPUFF, due to its superior capacity to estimate dispersion in complex environments, such as the mountainous area of the Central Andes. This model is recommended over other regulatory models for applications where the terrain contains variations in the relief and where the land cover is not uniform, as in this case. Its implementation required the use of

a meteorological model, WRF (Weather and Research Forecasting), to initialize the simulations with fields such as "initial approach". In addition, it was also necessary to prepare inventories of own development for both groups of pollutants throughout the study area. The methodological procedure is explained in detail. This task involved a deep and detailed investigation of the activities and emission sources in the zone and supposes a great contribution to the knowledge of the quality of the local air, since until the moment we did not count on antecedents in the region for the substances studied in this case. In addition, these inventories made it possible to evaluate the relative importance of the sources surveyed, and from the preparation of these arises an alert regarding the importance of some activities in the region, such as the open burning of solid waste, which was presented as the main emitting source of POPs and Pb in the urban area, while traffic and mining represent the largest contribution of metals in the high mountain area. One aspect that was manifested when analyzing the outputs of the model is that the dispersion and deposition of substances are not only influenced by the sources, but also by the complex topography of the study area that clearly defines the affected areas. This generates a challenge from the modeling point of view and leaves the door open to continue researching in this line.

The results obtained independently by both methodologies of air quality diagnosis have been contrasted and treated statistically in order to validate the concentrations estimated by the model and explain the levels measured. The concentrations gradients detected in the measurements of metals in snow are also observed in the simulations. The statistical analysis allowed to identify a relationship between the amounts of metals found in the snow and the volume of precipitation, which shows the complex dependence of pollutants levels with the meteorological processes in the area. On the other hand, a statistically significant difference could be established between different points of the study area, which shows the relevance of the local sources mentioned above. Regarding the case of the POPs, the model showed a good general performance, especially in the urban area, showing great agreement between simulated and measured values, but it couldn't capture accurately the atmospheric levels

present in the area of the mountain range, tending to underestimate them. It is presumed that this may be due to the lack of capacity of the model to simulate the physicochemical properties of these substances, as well as to an additional entry of these compounds from areas outside the proposed domain due to long-range transport. In this sense, these inputs should be added to local sources of primary emissions.

The results obtained in this thesis show that the proposal to combine modeling techniques and measurements would be the appropriate way to predict the impact of anthropogenic emissions in the Central Andes, and could be replicated in other study cases

## Contenido

AGRADECIMIENTOS.....	2
DEDICATORIA.....	2
RESUMEN.....	3
ABSTRACT .....	7
Indice de tablas .....	15
Indice de figuras .....	17
CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN .....	19
1.1 Aerosoles atmosféricos y calidad del aire.....	19
1.2 Aerosoles atmosféricos y su impacto en la criósfera.....	20
1.3 PM en criósfera .....	20
1.4 POPs en la criósfera.....	21
1.5 Metales en la criósfera .....	22
1.6 Nieve como indicador.....	22
1.7 Antecedentes.....	23
1.8 Modelos de calidad de aire.....	24
1.9 Panorama de la calidad del aire en Los Andes Centrales: MOTIVACIÓN.....	25
1.10 Planteamiento del problema.....	26
1.11 Objetivos .....	26
1.11.1 Objetivo general.....	26
1.11.2 Objetivos específicos .....	26
1.12 Metodología de trabajo .....	27
1.13 Contribuciones.....	28
CAPITULO 2: MARCO TEÓRICO.....	30
2.1 Área de estudio .....	30
2.1.1 Mendoza .....	33
2.1.2 Ruta Internacional Argentina – Chile .....	35
2.2 Condiciones meteorológicas en la zona del estudio, con relación a la	

dispersión y transporte de contaminantes en áreas de montaña .....	36
2.3 Sustancias contaminantes estudiadas .....	38
2.3.1 POPs .....	38
2.3.1.1 Breve historia de los POPs y su legislación.....	38
2.3.1.2 Química y propiedades de los POPs.....	40
2.3.1.3 Comportamiento de los POPs en el ambiente.....	42
2.3.1.4 Transporte atmosférico de largo alcance .....	43
2.3.1.5 Efectos sobre la salud.....	44
2.3.1.6 POPs estudiados.....	46
2.3.1.6.1 DDT .....	46
2.3.1.6.2 HCB .....	47
2.3.1.6.3 PCBs.....	48
2.3.1.6.4 PBDEs.....	50
2.3.2 Metales .....	51
2.3.2.1 Cu.....	51
2.3.2.2 Pb.....	53
2.3.2.3 Zn.....	56
2.4 MODELO DE DISPERSIÓN ATMOSFÉRICO CALPUFF .....	57
2.4.1 Introducción a los modelo de calidad de aire .....	57
2.4.2 Modelo CALPUFF .....	64
CAPITULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS.....	67
3.1 Modelo de dispersión de POPs y metales en el área de estudio .....	67
3.1.1 Dominio y período de modelado .....	67
3.1.2 Información meteorológica .....	68
3.1.2.1 CALMET .....	68
3.1.2.2 WRF .....	69
3.1.3 Topografía y Uso y cobertura de suelo .....	71
3.1.4 Inventarios de emisiones .....	72

3.1.4.1 Incineración de residuos patológicos.....	75
3.1.4.2 Producción de coque .....	76
3.1.4.3 Producción de cobre.....	76
3.1.4.4 Producción de baterías de Plomo-Ácido .....	77
3.1.4.5 Producción de otros metales no ferrosos: Ferroaleaciones.....	77
3.1.4.6 Plantas de energía a combustibles fósiles .....	78
3.1.4.7 Producción de cemento.....	78
3.1.4.8 Producción de ladrillos.....	79
3.1.4.9 Producción de vidrio .....	79
3.1.4.10 Transporte .....	80
3.1.4.11 Quema de residuos y quemas accidentales: Quema abierta de residuos sólidos urbanos (RSU) .....	81
3.1.4.12 Producción de polipropileno.....	83
3.1.4.13 Producción de pinturas .....	83
3.1.4.14 Uso de BFRs en plásticos de vehículos .....	84
3.1.4.15 Uso de BFRs en plásticos de equipos eléctricos .....	85
3.1.4.16 Refinación de petróleo .....	85
3.1.4.17 Tratamiento de aguas residuales .....	86
3.1.4.18 Tratamiento de aceites industriales usados .....	86
3.1.4.19 Aplicación de pesticidas y químicos.....	87
3.1.4.20 Transformadores en uso .....	88
3.1.4.21 Acopio de transformadores .....	88
3.1.4.22 Disposición de residuos de los grupos 1 a 9 .....	89
3.1.4.23 Resumen del inventario .....	90
3.1.5 Inclusión de fuentes y especies en CALPUFF .....	91
3.2 DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE METALES EN NIEVE.....	93
3.2.1 Muestreo.....	93
3.2.2 Análisis de nieve mediante ICP para determinación de metales .....	95

3.3 DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE POPs EN AIRE.....	95
3.3.1 Muestreo.....	95
3.3.2 Análisis de PUF de MPA mediante GC-ECNI/MS para determinación de POPs	99
CAPITULO 4: RESULTADOS .....	101
4.1 Modelación con CALPUFF.....	101
4.1.1 Modelación de concentraciones atmosféricas de POPs .....	101
4.1.2 Modelación de concentraciones atmosféricas de metales.....	103
4.2 Concentraciones de metales en nieve.....	106
4.3 Concentraciones de POPs en aire .....	108
4.4 Análisis estadísticos .....	110
4.4.1 Metales .....	110
4.4.2 POPs .....	113
CAPITULO 5: DISCUSIONES FINALES.....	119
REFERENCIAS.....	123

## Indice de tablas

Tabla 1. Configuración del modelo WRF para las simulaciones realizadas.....	70
Tabla 2. Categorización de fuentes emisoras de POPs y metales.....	75
Tabla 3. Emisiones a la atmósfera debido a la incineración de residuos patológicos .....	76
Tabla 4. Emisiones a la atmósfera debido a la producción de coque.....	76
Tabla 5. Emisiones a la atmósfera debido a la producción de cobre.....	77
Tabla 6. Emisiones a la atmósfera debido a la producción de baterías plomo-ácido	77
Tabla 7. Emisiones a la atmósfera debido a la producción de ferroaleaciones.....	78
Tabla 8. Emisiones de metales a la atmósfera debido a la generación de energía con combustibles fósiles.....	78
Tabla 9. Emisiones de POPs a la atmósfera debido a la generación de energía con combustibles fósiles.....	78
Tabla 10. Emisiones a la atmósfera debido a la producción de cemento.....	79
Tabla 11. Emisiones a la atmósfera debido a la producción de ladrillos.....	79
Tabla 12. Emisiones a la atmósfera debido a la producción de vidrio.....	80
Tabla 13. Emisiones a la atmósfera debido al transporte carretero.....	81
Tabla 14. Composición de los RSU y porcentaje de quema de los mismos.....	82
Tabla 15. Emisiones a la atmósfera debido a la quema abierta de RSU.....	83
Tabla 16. Emisiones a la atmósfera de PBDEs debido a la quema abierta de RSU....	83
Tabla 17. Emisiones a la atmósfera de PBDEs debido a la producción de polipropileno.....	83
Tabla 18. Emisiones a la atmósfera de PCBs debido a la producción de pinturas....	84
Tabla 19. Emisiones a la atmósfera de PBDEs debido al uso de BFRs en plásticos de vehículos.....	85
Tabla 20. Emisiones a la atmósfera de PBDEs debido al uso de BFRs en plásticos de vehículos.....	85
Tabla 21. Emisiones a la atmósfera de metales debido a la refinación de petróleo.	86
Tabla 22. Emisiones a la atmósfera de PBDEs debido al tratamiento de aguas residuales.....	86
Tabla 23. Emisiones a la atmósfera de PCBs debido al tratamiento de aceites industriales usados.....	87
Tabla 24. Emisiones a la atmósfera debido a la aplicación de pesticidas y químicos .....	88
Tabla 25. Emisiones a la atmósfera de PCBs debido a transformadores en uso.....	88
Tabla 26. Emisiones a la atmósfera de PCBs debido al acopio de transformadores	89

Tabla 27. Emisiones a la atmósfera de PBDEs debido a la disposición de residuos de los grupos 1 a 9.....	89
Tabla 28. Resumen de emisiones a la atmósfera de POPs y metales en el área de estudio.....	91
Tabla 29. Parámetros fisicoquímicos otorgados a los POPs para modelarlos en fase gaseosa.....	92
Tabla 30. Descripción de sitios de muestreo de nieve.....	94
Tabla 31. Ventajas y desventajas de los distintos tipos de muestreadores de POPs	96
Tabla 32. Localización y breve descripción de los puntos de muestreo de POPs.....	98
Tabla 33. Concentración de metales en nieve medidos en este estudio. Comparación con mediciones en otras partes del mundo.....	107
Tabla 34. Concentraciones medidas de los POPs estudiados en los distintos puntos de la Provincia de Mendoza.....	108
Tabla 35. Coeficiente de correlación (r) calculado para la concentración promedio de metal en la nieve $C(ijk)$ y la nieve caída en los 30 días previos al muestreo $S(jk)$ (i = metal, j = año, k = sitio) .....	111
Tabla 36. Valores medidos ( $C_o$ ) y simulados ( $C_s$ ), en $\text{pg}/\text{m}^3$ , para los cuatros compuestos en los distintos puntos del área de estudio.....	114
Tabla 37. Prueba de Kruskal-Wallis para determinar diferencias estadísticamente significativas entre los valores medidos y simulados. ....	114
Tabla 38. Indicadores de rendimiento estadístico utilizados para la validación del modelo de dispersión atmosférico de POPs .....	116

## Índice de figuras

Figura 1. Metodología de trabajo implementada .....	28
Figura 2. Área de estudio en Los Andes Centrales.....	31
Figura 3. Climogramas de dos ciudades en las laderas oeste y este de la Cordillera de Los Andes, respectivamente. A) Santiago de Chile. B) Mendoza. Fuente: <a href="https://es.climate-data.org">https://es.climate-data.org</a> .....	32
Figura 4. Nieve precipitada en la zona de Punta de Vacas (Mendoza), entre abril de 2014 y abril de 2017. ....	32
Figura 5. Área urbana del Gran Mendoza con categorización de uso de suelo.....	34
Figura 6. Cantidad promedio de vehículos por día en el tramo de la Ruta 7 “Las Cuevas – Túnel Cristo Redentor” .....	36
Figura 7. Composición promedio de la flota vehicular que circula por el tramo de la Ruta 7 “Las Cuevas – Túnel Cristo Redentor” .....	36
Figura 8. Representación esquemática de la circulación valle-montaña .....	37
Figura 9. Detalle de la ubicación de las minas de cobre en el lado chileno de la cordillera (recuadro amarillo) .....	52
Figura 10. Vista satelital de las minas de cobre presentes en el área de estudio .....	52
Figura 11. Selección de un MCA en función de la complejidad de los efectos y la dispersión .....	58
Figura 12. Representación esquemática de una pluma Gaussiana.....	63
Figura 13. Esquema del sistema de modelado CALPUFF.....	66
Figura 14. Dominio de modelado.....	67
Figura 15. Rosas de los vientos para el área de estudio en los periodos de modelado. Izquierda:Febrero 2011, Derecha: Junio 2015.....	69
Figura 16. Dominios definidos para la simulación meteorológica utilizando WRF..	71
Figura 17. Contribuciones por fuente a las emisiones atmosféricas de POPs.....	90
Figura 18. Contribuciones por fuente a las emisiones atmosféricas de metales .....	90
Figura 19. Ubicación de los puntos de muestreo en el área de estudi .....	93
Figura 20. Esquema de un medidor pasivo de discos de poliuretano (MPA-PUF)....	97
Figura 21. Ubicación de los puntos de muestreo de POPs en el área de estudio.....	99
Figura 22. Concentraciones estimadas con CALPUFF [pg.m-3] para DDT, HCB, PCBs y PBDEs. Promedio de 28 días. ....	102
Figura 23. Concentraciones atmosféricas de metales estimadas con CALPUFF. Promedio de 30 días.....	104
Figura 24. Contribución porcentual de cada fuente a los niveles atmosféricos simulados de metales en los sitios estudiados. ....	106

Figura 25. Gráficos de caja y bigotes que muestran la distribución de concentraciones en nieve de las áreas de muestreo en Vallecitos y Punta de vacas....	107
Figura 26. Gráficos de caja y bigotes que muestran la distribución de concentraciones en aire POPs en el área de estudio.....	109
Figura 27. Comparación de los valores medios de la variable $P_{ijk}$ , en $[(\mu\text{g.L}^{-1}). (\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1})]$ , obtenido en Vallecitos (VLL) y Punta de Vacas (PV), para Cu (izquierda), Pb (centro) y Zn (derecha). Se presentan las barras de error correspondientes al nivel de confianza del 95%.....	112
Figura 28. Comparación entre las concentraciones de metales encontradas en la nieve y los niveles atmosféricos simulados, para cada sitio de muestreo. El eje izquierdo muestra las unidades para las mediciones en nieve, mientras que el eje derecho muestra las unidades para los niveles atmosféricos de metales.....	113
Figura 29. Gráficos de dispersión entre los valores medidos y simulados de los POPs estudiados (izquierda) y gráfico de barras para las mismas variables en cada punto de medición (derecha).....	117

## CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

### 1.1 Aerosoles atmosféricos y calidad del aire

Los aerosoles atmosféricos —suspensiones relativamente estables de partículas sólidas o líquidas en el aire— son introducidos en la atmósfera por una variedad de fuentes, ya sean antrópicas (transporte, actividades industriales, minería, quema de biomasa, etc.) o naturales (erupciones volcánicas, sal marina, resuspensión de polvo, incendios forestales, etc.). Éstos juegan un papel clave en el sistema climático regional y global (Haywood & Boucher 2000; Pappalardo et al. 2003; Deshler 2008) y pueden influenciar el balance de radiación global, ya sea directamente a través de la reflexión y absorción de radiación solar y de onda larga (McCormick & Ludwig 1967; Gu et al. 2010; Papadimas et al. 2012; Dhar et al. 2017); semi-directamente a través de cambios en el perfil vertical de la temperatura atmosférica y en la velocidad de evaporación de gotas de las nubes (Hansen et al. 1997; Ackerman et al. 2000); o indirectamente mediante la alteración de las propiedades ópticas de las nubes (Liou & Ou 1989) y la supresión o el incremento del régimen de precipitaciones (Rosenfeld 2000; Ferek et al. 2000; Borys et al. 2000; Ohashi & Kida 2002; Shepherd & Burian 2003; Andreae et al. 2004).

Por otro lado, los aerosoles desempeñan un papel importante en la química atmosférica y por lo tanto, pueden afectar a la concentración de otros componentes menores de la atmósfera, como el ozono (Michelangeli et al. 1989). Además, los aerosoles atmosféricos pueden contener elementos carcinógenos y toxinas, causantes de enfermedades (Pope 2000) y mortalidad, dependiendo del tiempo de exposición (Wilson & Spengler 1996). En contraste a los gases de efecto invernadero, como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{N}_x\text{O}_y$ ) o clorofluorocarbonos (CFCs); los cuales calientan el sistema planetario mediante la captura de radiación infrarroja saliente del sistema terrestre (Bindoff et al. 2013), los aerosoles atmosféricos, dependiendo de sus propiedades, pueden causar no sólo calentamiento sino también enfriamiento en la atmósfera (Raju et al. 2016; Kalluri et al. 2016). A escala regional, el forzamiento radiativo directo debido a los aerosoles puede exceder, en términos de intensidad, al forzamiento radiativo debido a los gases

de efecto invernadero y puede conducir a complejos mecanismos de retroalimentación del clima (Ramanathan et al. 2001; Forster 2007; Shindell & Faluvegi 2009).

## 1.2 Aerosoles atmosféricos y su impacto en la criósfera

Históricamente, la contaminación atmosférica producida por los aerosoles ha recibido mayor atención en las áreas urbanas, debido a que estas suelen presentar los niveles más altos de polución, como así también concentran la mayor parte de la población expuesta a los potenciales daños en la salud que las distintas sustancias pueden producir. Sin embargo, además de los efectos globales sobre el clima y la salud, estos aerosoles atmosféricos también pueden causar efectos locales sobre otros ecosistemas con consecuencias igualmente impactantes en la calidad de vida de las personas y otros organismos. Tal es el caso de la criósfera -ecosistema en el cual el agua se encuentra principalmente en estado sólido, ya sea como hielo, nieve o permafrost (Trombotto 2017) - En un glaciar, el balance de masa se controla por la acumulación de sucesivas capas de nieve en las alturas mayores durante el invierno y por la fusión en las partes más bajas, durante la primavera y el verano. Cada año, los aerosoles generados por diversas fuentes son llevados por transporte atmosférico hasta los cuerpos de hielo y nieve, y son depositados sobre éstos. Dichas deposiciones producen un oscurecimiento de las superficies, disminuyendo el albedo (relación entre la energía recibida y reflejada) natural de las mismas, y aumentando en consecuencia la absorción de energía solar incidente (Hadley & Kirchstetter 2012). De esta forma, el deshielo de los glaciares se ve acelerado, resultando en un retroceso, que se refuerza por el flujo ascendente de energía del suelo desnudo que se va liberando de su cobertura de nieve (Qu et al. 2014).

## 1.3 PM en criósfera

Dentro de las numerosas sustancias que pueden constituir a los aerosoles atmosféricos, el material particulado (PM por sus siglas en inglés “**P**articulate **M**atter”) es señalado por varios autores como el principal compuesto que oscurece las superficies nevadas y absorbe energía solar. El PM está formado por un conjunto heterogéneo de sustancias de naturaleza variada, siendo sus principales constituyentes los componentes silíceos y carbonáceos. Dentro de

estos últimos se puede destacar al “negro de humo” o “Black carbón” (BC), producido por combustión incompleta de diversos materiales, especialmente combustibles fósiles y biomasa. Cálculos de transferencia de radiación indican que cantidades aparentemente pequeñas de BC en nieve, del orden de 10-100 partes por billón en masa (ppb), disminuyen su albedo en 1-5%. Cuando se incluye en modelos climáticos, la reducción del albedo inducida por el BC constituye un forzamiento radiativo positivo que contribuye al calentamiento global y regional debido a que menos energía solar es reflejada de nuevo al espacio. Este forzamiento promediado a nivel mundial a partir de la contaminación de la nieve por BC resulta pequeño ( $0.05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ), pero el forzamiento regional sobre zonas cubiertas de nieve, (calculado entre  $0.6$  y  $3.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) resulta comparable a la perturbación causada por la acumulación de dióxido de carbono en la atmósfera desde tiempos preindustriales ( $1.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ). (Hadley & Kirchstetter 2012).

#### 1.4 POPs en la criósfera

Numerosos estudios realizados indican que, además del BC, otros contaminantes generados por las actividades humanas pueden impactar en la criósfera. Dentro de estas sustancias se encuentran los “Compuestos Orgánicos Persistentes” (POPs por sus siglas del inglés *Persistent Organic Pollutants*), los cuales no se sintetizan en la naturaleza sino que son producidos por el hombre. Poseen tiempos de vida medio muy largos (del orden de meses en aire y años en suelo o agua), lo que facilita que sean transportados inalterados desde los lugares donde son emitidos (mayoritariamente en ciudades, polos industriales y regiones agro-intensivas) hasta las zonas más inaccesibles y prístinas del planeta (como son los glaciares y montañas) (Kallenborn 2006). Una de las principales características de estas moléculas es la alta toxicidad que presentan para los organismos vivos, produciendo en la salud efectos adversos como cáncer y disrupciones **endocrinas**. Además, estos compuestos son bioacumulables, es decir que una vez que ingresan en los ecosistemas se van acumulando en los organismos, registrándose niveles cada vez más altos a medida que se asciende en la cadena trófica (Jones & de Voogt 1999). Algunos trabajos han mostrado que ciertos procesos (altas precipitaciones, bajas

temperaturas y escorrentía glacial) tienden a favorecer la acumulación de POPs en las altitudes mayores de los sistemas montañosos. Por otro lado, hay evidencia de que los aportes de agua derivados de glaciares son fuentes dominantes de contaminantes orgánicos persistentes en los lagos de montaña, aunque también existen contribuciones más pequeñas derivadas del intercambio gaseoso aire-agua (Blais et al. 2001). Por todas estas características, su presencia es un indicador inequívoco del impacto que las actividades humanas pueden tener en zonas remotas (Li & Macdonald 2005; Macdonald et al. 2000; Vecchiato et al. 2015; Finizio et al. 2006; Morselli et al. 2014).

### 1.5 Metales en la criósfera

Otros contaminantes presentes en el PM a ser tenidos en cuenta como trazadores de las actividades antrópicas son algunos metales (Cu, Pb, Zn, entre otros), ya que son liberados a la atmósfera principalmente por prácticas industriales, mineras y tráfico vehicular (Cereceda-Balic et al. 2012; Telmer et al. 2004), y al igual que otras sustancias mencionadas anteriormente, pueden llegar a áreas remotas alejadas de las fuentes de generación (Cereceda-Balic et al. 2012; Gabrielli et al. 2008; Zdanowicz et al. 2017; Hur et al. 2007) o provenir de fuentes locales (Kuoppamäki et al. 2014; Vasić et al. 2012). Considerando los efectos tóxicos que estos pueden tener sobre los ecosistemas y las personas, y la importancia de los cuerpos de hielo y nieve como principal fuente de agua dulce, resulta de gran interés la determinación de los niveles actuales como así también el establecimiento de la relación fuente-receptor.

### 1.6 Nieve como indicador

Los estudios para determinar el impacto de estas emisiones antropogénicas en la calidad del aire de áreas de montaña son limitados, en comparación con los de las zonas urbanas. En estos casos, el transporte y la dispersión dependen fuertemente de factores climáticos y de la dinámica atmosférica, y a pesar de que estas áreas presentan débil presencia antrópica, pueden experimentar altos niveles de contaminación.

En este sentido, la nieve se presenta como una matriz ideal para estudiar la carga de contaminantes en la atmósfera de los ecosistemas circundantes debido a que las partículas atmosféricas son atrapadas en la nieve, ya sea durante su caída o en una posterior deposición, y son diluidas en agua pura en lugar de mezclarse con otros materiales de la tierra, por lo que su composición puede ser inequívocamente medida incluso a concentraciones muy bajas. Por otro lado, la gran superficie específica de los copos de nieve, junto con su baja velocidad de caída hacen posible una mayor captación de contaminantes atmosféricos respecto de la precipitación líquida, y la toma de muestras es fácil, económica y de sencillo análisis (Cereceda-Balic et al. 2012; Kuoppamäki et al. 2014). Además, las muestras de nieve han demostrado ser muy buenos indicadores de la contaminación local porque logran reflejar la variabilidad espacial y temporal durante el invierno (Francova et al. 2017).

## 1.7 Antecedentes

A nivel mundial, varios autores han registrado el panorama de la calidad del aire en zonas remotas, especialmente en el hemisferio norte. Bossi et al. (2016) midieron algunos grupos de POPs en el norte de Groenlandia, mostrando que la presencia de estas sustancias en esta zona remota es ubicua. Goktas et al (2016) determinaron la presencia de estos contaminantes en distintos puntos del mar ártico y realizaron simulaciones, destacando la influencia del ciclo diario de temperatura en los mecanismos de deposición y revolatilización. Además, hacen mención al papel de la condensación en frío y del transporte atmosférico de largo alcance. Algunos autores (Veysseyre et al. 2001; Barbante et al. 1997; Jeffries 1990) han informado niveles de metales traza en ubicaciones remotas, donde se deduce que el mayor aporte de estas sustancias se lleva a cabo por transporte atmosférico. Otros estudios (Vasić et al. 2012; Kuoppamäki et al. 2014; Novak et al. 2016; Engelhard et al. 2007) presentan mediciones en nieve de áreas urbanas, donde las fuentes locales presentan mayor relevancia, en especial el tráfico vehicular.

Menos antecedentes se tienen hasta el momento en áreas remotas del hemisferio sur. En lo que se refiere a POPs, sólo se tienen antecedentes en la Antártida. Pozo et al. (2017) utilizaron medidores pasivos para determinar

concentraciones atmosféricas de estas sustancias y llegaron a conclusiones similares a las obtenidas en el hemisferio norte, donde el transporte atmosférico de largo alcance, seguido por la redistribución regional se plantean como las fuentes gobernantes de estas sustancias en la meseta antártica, aunque también se ha identificado contaminación local producida por actividades humanas. Para el caso de los metales, el panorama es similar, ya que se cuenta con escasos antecedentes. Grotti et al. (2014) determinaron las concentraciones de varios metales en nieve en los alrededores de la Estación Concordia, en la Península Antártica, y en base a éstas calcularon factores de enriquecimiento marino y crustal, los cuales indicaron que Cd, Cr, Cu, Pb y Zn tienen un origen antropogénico dominante, con una posible contribución de las actividades de la estación de Concordia. En la zona de la Cordillera de Los Andes, Cereceda-Balic et al. (2012) midieron niveles de metales traza en nieve de dos puntos del sector chileno y encontraron altas concentraciones de aquellos elementos conocidos como trazadores antropogénicos en uno de estos puntos, probablemente derivados de la ciudad de Santiago por transporte y deposición, combinado con efectos producidos por actividades mineras del área, mientras que en la región más alejada los niveles encontrados se correspondieron con concentraciones de fondo.

### **1.8 Modelos de calidad de aire**

Como se mencionó anteriormente, el muestreo y análisis de nieve proveniente de zonas remotas puede aportar información relevante respecto a la calidad de aire local. Sin embargo, por sí solos, poseen ciertas limitaciones respecto a la baja resolución tanto espacial como temporal. Por otro lado, existen aspectos relacionados con la representatividad de las mediciones que se deben tener en cuenta para asegurar la validez de los datos obtenidos y las conclusiones desprendidas de éstos. El número de sitios de muestreo suele ser muy limitado y la verdadera distribución espacial de las concentraciones en toda el área no se conoce. Hay que considerar que para evaluar objetivamente los datos medidos también se necesitan estimaciones de concentración en áreas que no han sido muestreadas (Duyzer et al. 2015).

En este contexto, el uso de un modelo de dispersión atmosférico basado en un inventario de emisiones se presenta como una opción para obtener un panorama espacial y temporal de mayor cobertura. Este tipo de modelos permiten establecer una relación entre las actividades antrópicas que producen las emisiones, la dinámica atmosférica, las características geográficas y la distribución de los contaminantes en el ambiente. Además, posibilitan la estimación del impacto de distintas fuentes de contaminantes atmosféricos sobre la calidad de aire en una determinada región, y en función de ello la definición de políticas que conduzcan a mitigar dicho efecto (Cremades 2017). Por otra parte, si bien los métodos de modelización de calidad de aire permiten una cobertura espacial completa, tienen una incertidumbre asociada con errores sistemáticos del modelo debido a su dependencia de la meteorología y la predicción del transporte de sustancias químicas, así como del inventario de emisiones, que se considera tienen altos niveles de incertidumbre. Por lo tanto, parece claro que el camino a seguir para mejorar la evaluación de la calidad del aire se refiere al uso combinado de técnicas de modelado y monitoreo (Borrego et al. 2015).

## **1.9 Panorama de la calidad del aire en Los Andes Centrales: MOTIVACIÓN**

Como se ha expuesto anteriormente, la calidad del aire en zonas montañosas nevadas de varias partes del mundo ha sido estudiada con relativa profundidad, pero el caso no es el mismo para la región de la Cordillera de Los Andes, de la cual se tienen escasos antecedentes. Hasta el momento no se han encontrado referencias sobre el impacto de los compuestos orgánicos persistentes en la zona, mientras que para metales sólo se conoce el trabajo realizado por Cereceda-Balic et al. (2012) mencionado anteriormente.

En este contexto es que surge la motivación de este trabajo, teniendo en cuenta la relevancia que los recursos provenientes de la Cordillera de Los Andes significan para la región de Cuyo, la cual se presenta como un Oasis irrigado generado gracias a la disponibilidad de agua de los ríos locales, cuyo escurrimiento se origina en más de un 70% por la fusión nival, con ausencia casi total de aportes de precipitación pluvial (Álvarez et al. 2009). Resulta

entonces de gran interés conocer cómo las actividades humanas circundantes, ya sea en las zonas urbanas aledañas o in-situ, impactan en la calidad de aire de la región, pudiendo afectar tanto el clima local como la disponibilidad y calidad del recurso hídrico, y por ende la calidad de vida de los habitantes.

### 1.10 Planteamiento del problema

A partir de lo expuesto en las secciones anteriores, surgen las siguientes preguntas de investigación:

*¿Hay evidencia de que las sustancias producidas en zonas urbanas (compuestos orgánicos persistentes, metales) impacten en la región Andina?*

*¿Tienen las actividades locales relevancia en la calidad del aire de Los Andes Centrales?*

*¿Qué importancia relativa tienen las características de la zona (topografía compleja, bajas temperaturas, precipitaciones) en la dispersión de los contaminantes atmosféricos?*

*¿Cómo pueden combinarse las técnicas actuales de evaluación de la calidad del aire para obtener un panorama realmente representativo de situación y puedan ser usadas en la toma de decisiones?*

### 1.11 Objetivos

#### 1.11.1 Objetivo General

- ✓ Evaluar el impacto de las emisiones locales y regionales de contaminantes a la atmósfera en la calidad del aire y su deposición en Los Andes Centrales mediante la implementación de una metodología que combine técnicas analíticas y de modelado.

#### 1.11.2 Objetivos específicos

Para cumplir con el objetivo general  trabajó siguiendo los objetivos específicos que se presentan a continuación:

- ✓ Identificar las fuentes de emisión de los compuestos a estudiar presentes en la región, y cuantificar dichas emisiones a través de la elaboración y/o ampliación de inventarios de emisión (de fuentes fijas y móviles).
- ✓ Determinar las principales trayectorias de transporte de los contaminantes emitidos y evaluar las condiciones en que estas emisiones podrían depositarse en las superficies con nieve/hielo en la cordillera de Los Andes.
- ✓ Integrar modelos numéricos meteorológicos (WRF) y de calidad de aire (CALPUFF) a escala local y regional, que permitan asociar las trayectorias origen-destino de los contaminantes y determinar sus probables distribuciones atmosféricas en relación con las características relevantes del área (topografía compleja, bajas temperaturas, precipitaciones).
- ✓ Evaluar la ocurrencia de contaminantes orgánicos persistentes (HCB, PCBs, PBDEs, DDT) y metales (Cu, Pb, Zn) en muestras de nieve y aire a fin de determinar posible correlaciones entre los niveles encontrados, los predichos por los modelos implementados, las características de la región de estudio y las fuentes de emisión.

### 1.12 Metodología de trabajo

La metodología de trabajo implementada consta de dos partes fundamentales (Figura 1).

Por un lado, se tomaron muestras de nieve estacional en dos puntos representativos de la zona de estudio, durante el invierno de las temporadas 2014, 2015 y 2016. Las mismas fueron analizadas en los laboratorios del Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA) de la Universidad Nacional de San Martín para determinar metales por ICP/MS. Por otro lado, para evaluar la presencia de POPs en el área se tomaron muestras de aire con muestreadores pasivos. Posteriormente dichas muestras fueron analizadas mediante la técnica instrumental GC-ECNI/MS en los laboratorios del Centro de Toxicología de la Universidad de Amberes (Bélgica).

Paralelamente a las determinaciones analíticas mencionadas, se implementó un modelo de dispersión atmosférico (CALPUFF), para el cual se generaron previamente los datos meteorológicos mediante el modelo WRF (*Weather and Research Forecast*) y los inventarios de emisiones correspondientes.

En última instancia, la información obtenida de estas dos etapas independientes fue contrastada con la finalidad de obtener un panorama de la calidad del aire en Los Andes Centrales. Mientras que el modelo permite evaluar la distribución espacial y temporal de los contaminantes, como así también la atribución de fuentes; los datos medidos a partir de las muestras permiten validar dicho modelo para que pueda ser utilizado en casos posteriores.



**Figura 1. Metodología de trabajo implementada**

### 1.13 Contribuciones

Esta tesis contiene importantes contribuciones al conocimiento de la calidad de aire regional:

- ✓ Primer estudio centrado en la contaminación atmosférica de Los Andes Centrales Argentinos, área de gran importancia por ser la fuente principal de recursos hídricos en una región semi-árida de alta densidad poblacional y gran actividad agrícola.
- ✓ Primeras determinaciones de contaminantes en nieve de la región.

- ✓ Desarrollo propio de inventarios de emisión de alta resolución para el área de estudio, aplicando metodologías desarrolladas por el grupo GEAA.
- ✓ Planteamiento de una metodología combinada de diagnóstico de la calidad del aire, que mediante el complemento de las técnicas de modelado y medición in situ de contaminantes, apunte a maximizar los aspectos ventajosos de cada una y suavizar los puntos débiles, para lograr un entendimiento más profundo de las situaciones estudiadas, y poder así tomar decisiones con mayor sustento científico.

## CAPITULO 2: MARCO TEÓRICO

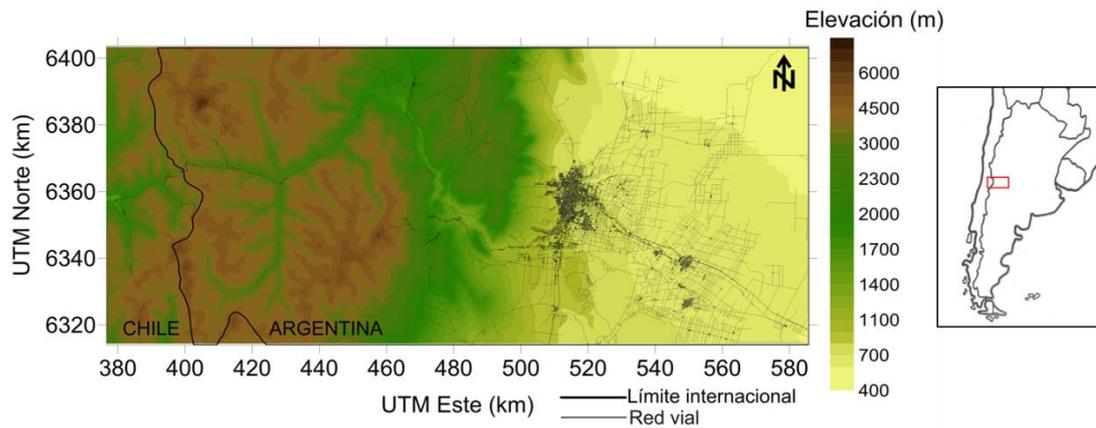
### 2.1 Área de estudio

La Cordillera de los Andes es una cadena montañosa emplazada en la zona occidental de América del Sur. Ocupa una superficie aproximada de 3 370 794 km<sup>2</sup> que contornea la costa del océano Pacífico y parte del mar Caribe a lo largo de 7240 km, por lo que constituye la cadena montañosa más larga de la Tierra. Los Andes están comprendidos entre los 11° de latitud N y los 55° de latitud S, formando parte de los territorios de Argentina, Chile, Bolivia, Perú, Ecuador, Colombia y Venezuela. Su altura media ronda los 4000 metros y su punto más alto es el Aconcagua (Mendoza, Argentina), cuyos 6960.8 m s. n. m. hacen de esta pico el más alto de América, y el más alto del planeta fuera del sistema de los Himalayas.

Según sus características morfológicas, la Cordillera de Los Andes se divide en tres zonas principales:

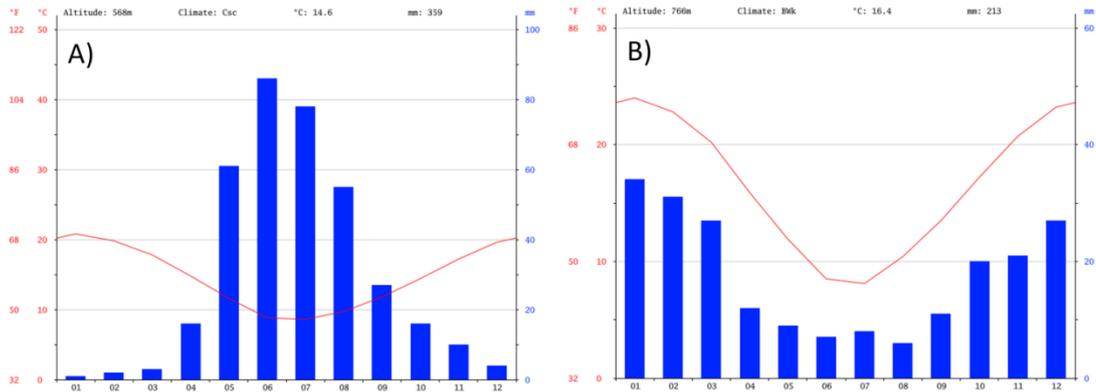
- ✓ *Andes septentrionales:* Al norte del golfo de Guayaquil (4°S) (abarcando Los Andes venezolanos, colombianos y ecuatorianos).
- ✓ *Andes centrales:* Entre el golfo de Guayaquil y el golfo de Penas (Chile 46° 30'S), (abarcando Los Andes peruanos, bolivianos, y parte de Los Andes argentino-chilenos).
- ✓ *Andes australes:* Al sur del golfo de Penas (abarcando Los Andes patagónicos y Andes fueguinos de Argentina y Chile).

Esta tesis se focalizará en la región de Los Andes Centrales, específicamente en la zona de la cuenca del Río Mendoza (Figura 2).



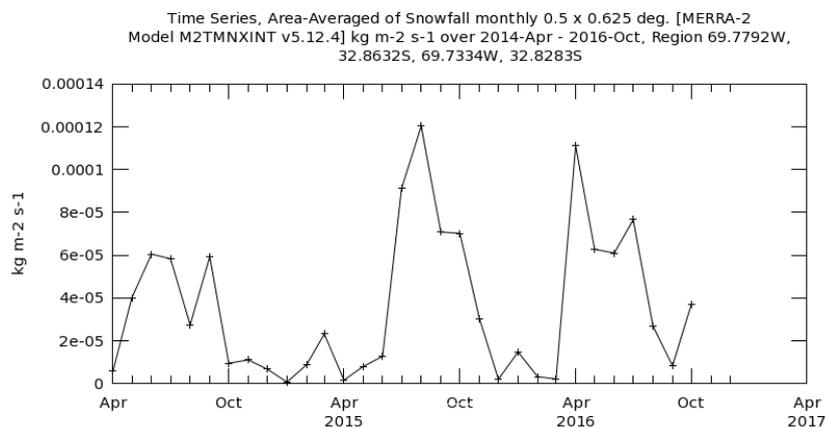
**Figura 2. Área de estudio en Los Andes Centrales.**

Climáticamente, la orografía de la Cordillera de Los Andes ejerce un efecto modulador en estas latitudes, influenciando significativamente el transporte de humedad desde la cuenca del Amazonas, los procesos convectivos profundos y las precipitaciones a través del forzamiento mecánico de los vientos y del bloqueo topográfico de humedad del oeste proveniente del Océano Pacífico (Insel et al. 2010). En la cara oeste del sistema montañoso, las masas de aire cargadas de humedad provenientes del Océano Pacífico generan sistemas frontales que se desplazan hacia arriba por las laderas, produciendo de ese lado precipitaciones especialmente en la temporada de invierno austral (Figura 3 A), lo que se traduce como lluvia en las zonas más bajas y nieve en los picos cordilleranos. Este mismo fenómeno es el que provoca que la ladera oriental, donde se encuentra la Provincia de Mendoza, sea una zona de muy baja humedad ambiente (30% en promedio) y escasas precipitaciones (<200 mm anuales) enclavada en el seno de la llamada “Diagonal árida Sudamericana”. Las mayores precipitaciones del lado argentino se dan en el verano austral (Figura 3 B) cuando se producen tormentas convectivas intensas debido a la desestabilización de la troposfera local por el intenso calentamiento de la superficie y el establecimiento de vientos del este que favorecen el transporte del aire húmedo desde el interior del continente (Garreaud 2009).



**Figura 3. Climogramas de dos ciudades en las laderas oeste y este de la Cordillera de Los Andes, respectivamente. A) Santiago de Chile. B) Mendoza. Fuente: <https://es.climate-data.org>**

Como se mencionó, en este sector de Los Andes Centrales, debido a los sistemas frontales provenientes del Pacífico con alta carga de humedad, en conjunción con las bajas temperaturas estacionales, se producen precipitaciones niveas de gran volumen. La Figura 4 muestra (en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) la marcada estacionalidad de dichas precipitaciones, las cuales se acumulan durante el invierno en las partes altas y una vez que llega la primavera comienza el proceso de fusión o “deshielo”, el cual es el principal proceso de abastecimiento de agua de los numerosos ríos que fluyen por la región, tanto del lado chileno como argentino. Es alrededor de estos ríos que se han desarrollado los grandes centros urbanos de la zona, donde los de mayor envergadura son Santiago de Chile y la V Región del lado chileno, y Mendoza del lado argentino.



**Figura 4. Nieve precipitada en la zona de Punta de Vacas (Mendoza), entre abril de 2014 y abril de 2017.**

**Fuente: Geospatial Interactive Online Visualization AND aNalysis Infrastructure (Giovanni) system. NASA GES DISC.**

### 2.1.1 Mendoza

La provincia de Mendoza se localiza en el centro-oeste de la República Argentina, entre los 32° y 37° 35' de latitud sur y los 66° 30' y 70° 35' de longitud oeste. Cuenta con una población de 1.74 millones de habitantes, lo que significa una densidad promedio de 11.7 habitantes/km<sup>2</sup> (Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC) 2010). Dicha población se concentra principalmente en tres núcleos urbanos: el oasis norte, el oasis sur y el Valle de Uco. El Oasis Norte es el más extenso de la Provincia. Su área urbana, denominada Gran Mendoza (Figura 5) se extiende de forma casi regular hacia el Noreste, Este y Sur, mientras que las estribaciones de la Cordillera, impiden el crecimiento en las direcciones Norte y Oeste. Se trata de la cuarta aglomeración del país y la más importante fuera de la Pampa Húmeda. Al estar ubicada en la ladera este de la cordillera, Mendoza es una zona árida a semiárida, de precipitaciones bajas (120-400 mm anuales) que se producen principalmente en meses de verano (Figura 3 B). La cercanía a la Cordillera de Los Andes tiene una fuerte influencia en la meteorología y en la calidad de aire locales, debido a la circulación típica valle-montaña de variación diaria. La velocidad del viento media anual es alrededor de 2,6 m/s con un 26% de calmas. Las direcciones predominantes son S, S-SW, E-SE y E. El área presenta baja humedad relativa (30-50%), baja incidencia de niebla y pocos días cubiertos (65-75 días/año) (Puliafito et al. 2013).

La principal actividad económica de la región es la agricultura, siendo la vid el cultivo más importante. Mendoza posee el 70% de los viñedos del país e igual porcentaje de producción vínica, lo que la transforma en el principal centro vitivinícola de América y Argentina, con más de 1200 establecimientos elaboradores. Otros cultivos importantes en la provincia son las hortalizas, especialmente el tomate, la papa y la cebolla; y las frutas, principalmente ciruelas, damascos y duraznos. En segundo lugar en importancia se encuentra la actividad minera, especialmente la petrolífera. La provincia produce cerca del 14% del crudo total del país y en el departamento de Luján de Cuyo se encuentra una de las refinerías más grandes de Argentina. Industrialmente, el desarrollo en Mendoza gira en torno a la producción de alimentos, con fábricas

distribuidas en todo el territorio; y la producción de metales y productos químicos concentrada en parques industriales, siendo el más grande el de Luján de Cuyo (Cámara de Turismo de la Provincia de Mendoza 2017).

El Grupo de Estudios Atmosféricos y Ambientales (GEAA) ha estudiado ampliamente la calidad del aire en la provincia de Mendoza (Castro et al. 2009; Allende et al. 2013; Allende et al. 2007; Allende et al. 2016; Schlink et al. 1999; Allende et al. 2015; Fernandez et al. 2011; Puliafito & Allende 2007; Ruggeri et al. 2016). Los trabajos realizados muestran que la misma es relativamente buena en comparación con otros centros urbanos de Latinoamérica, aunque los niveles de algunos contaminantes, especialmente de material particulado (PM10), se encuentran reiteradamente por sobre el valor guía recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS), que en el caso de PM10 es de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Allende et al. 2015; Ruggeri et al. 2017). Este hecho se debe no sólo a la presencia de fuentes emisoras, sino también a factores climáticos (circulación valle-montaña, baja humedad ambiente, bajos niveles de precipitación) y de relieve que no permiten una eficiente remoción de los contaminantes de la atmósfera.

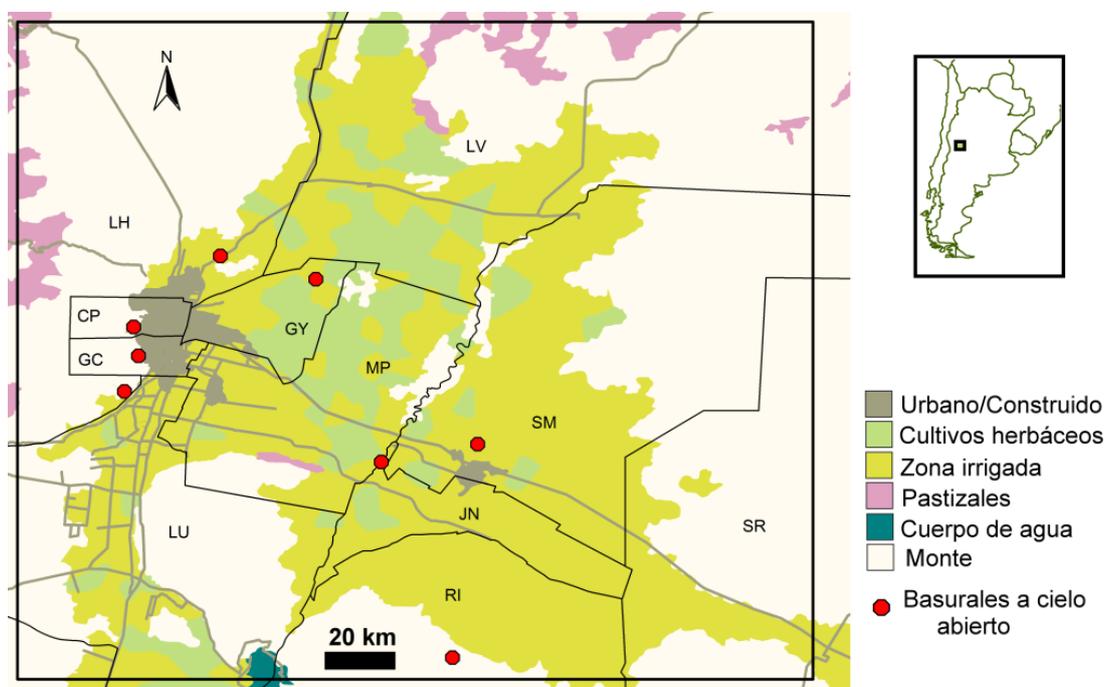


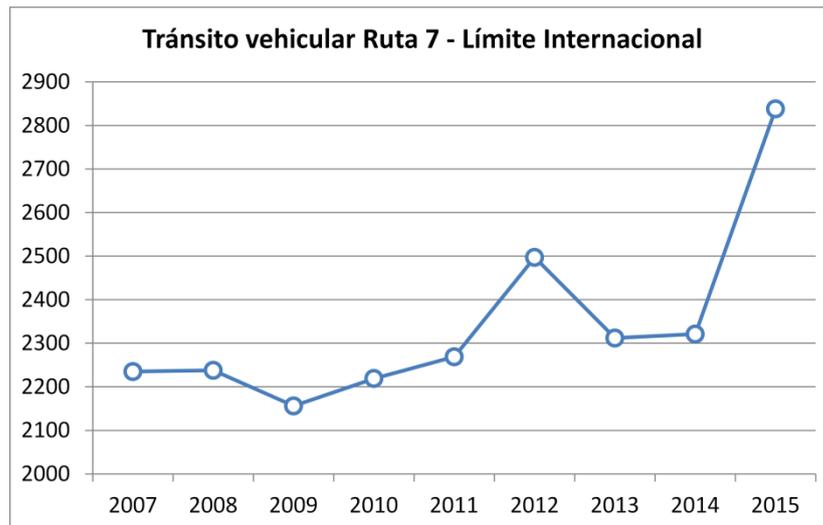
Figura 5. Área urbana del Gran Mendoza con categorización de uso de suelo

### 2.1.2 Ruta Internacional Argentina - Chile

La Ruta Nacional 7 “Carretera Libertador General San Martín” es una carretera argentina, que une las provincias de Buenos Aires, Santa Fe, Córdoba, San Luis y Mendoza. Forma parte del corredor bioceánico y es un ramal de la carretera panamericana, que continúa en territorio chileno como Ruta CH-60. Esta ruta es la principal conexión internacional entre Argentina y Chile, y también es utilizada para transportar por vía terrestre importantes cantidades de mercancías con origen o destino en Argentina, Chile, Brasil, Paraguay y Uruguay, lo que implica que sea una carretera de alto tránsito no sólo de automóviles, sino también de camiones.

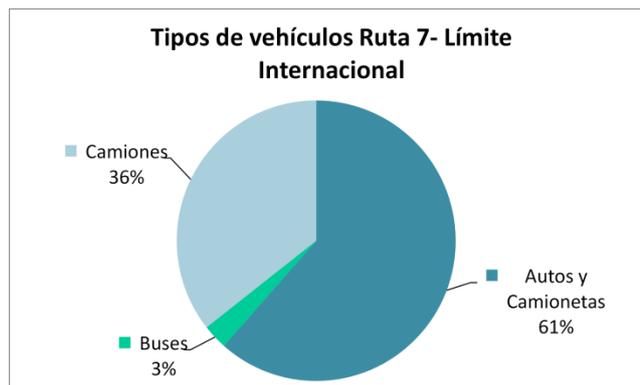
Para poder medir el flujo de vehículos, la Dirección Nacional de Vialidad ha dividido el total de la longitud de la Ruta 7 en 1200 tramos con tránsito uniforme, de los cuales 15 pertenecen a la Provincia de Mendoza. Se ha tomado el tramo “Las Cuevas – Túnel Cristo Redentor” para reflejar el flujo vehicular en la zona que une ambos países (Figura 6 y Figura 7). Puede observarse una tendencia creciente en el tráfico de la zona, siendo éste más pronunciado en los últimos años, lo que se debe en gran parte al aumento de afluencia de turistas argentinos hacia Chile con el fin de realizar compras en el vecino país (Diario Los Andes 2016).

Además, hay que destacar que en esta carretera se dan algunas situaciones especiales. Por un lado, en la temporada estival es común la formación de largas filas en los complejos aduaneros situados en ambos países, con motivo del aumento del turismo en esta época (Diario Los Andes 2017). Por otra parte, durante el invierno, cuando las nevadas se tornan muy abundantes, suele procederse al cierre del Túnel para evitar accidentes, y numerosos vehículos, en especial camiones, quedan varados en la zona por tiempo indeterminado, que en algunos casos puede ser de varios días (Sitio Andino 2016).



**Figura 6. Cantidad promedio de vehículos por día en el tramo de la Ruta 7 “Las Cuevas – Túnel Cristo Redentor”**

*Fuente: Censo de la Dirección Nacional de Vialidad*  
[http://transito.vialidad.gov.ar:8080/SelCE\\_WEB/intro.html](http://transito.vialidad.gov.ar:8080/SelCE_WEB/intro.html)



**Figura 7. Composición promedio de la flota vehicular que circula por el tramo de la Ruta 7 “Las Cuevas – Túnel Cristo Redentor”**

*Fuente: Censo de la Dirección Nacional de Vialidad*  
[http://transito.vialidad.gov.ar:8080/SelCE\\_WEB/intro.html](http://transito.vialidad.gov.ar:8080/SelCE_WEB/intro.html)

## 2.2 Condiciones meteorológicas en la zona del estudio, con relación a la dispersión y transporte de contaminantes en áreas de montaña

Los estudios para determinar el impacto por emisiones antropogénicas de fuentes locales en áreas de montaña son limitados, en comparación con los de las zonas urbanas. Como en todos los casos, el transporte y la dispersión dependen de factores climáticos y de la dinámica atmosférica, y a pesar de que

estas áreas presentan débil presencia trópica, pueden experimentar altos niveles de contaminación.

Hay que tener en cuenta que en estas zonas existen algunos factores que pueden limitar la dispersión: La morfología del terreno, las circulaciones locales (tipo valle-montaña) y algunos fenómenos climáticos como puede ser la inversión térmica.

La *circulación Valle-Montaña* se divide en dos fases: (i) durante el día, la radiación solar calienta el aire en las laderas y crea una corriente ascendente que sube por las mismas. Este fenómeno genera una diferencia de presión, lo que desencadena una brisa de valle. Este mecanismo se extiende hasta la noche. (ii) Por la noche se invierte el fenómeno, el aire frío (más pesado) fluye bajando por las laderas y se acumula en el fondo del valle (Figura 8).

La *inversión térmica* es una situación en la que se presiona una capa de aire frío hacia el fondo del valle y por encima de la cual hay una capa más caliente. Entonces, el aire frío, calentado por su parte superior, tiende a ser estable y se estanca. La capa intermedia entre la capa de aire frío y la capa superior más caliente se llama capa de inversión. Esto impide cualquier intercambio entre las dos masas de aire y por lo tanto la contaminación se estanca en el valle.

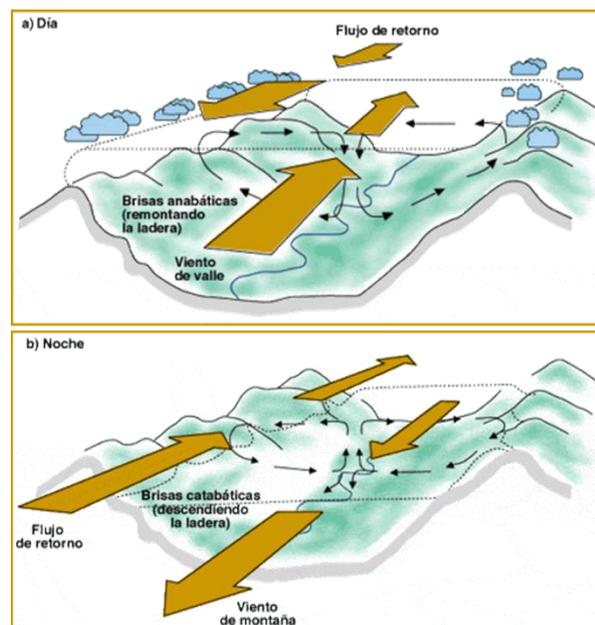


Figura 8. Representación esquemática de la circulación valle-montaña

## 2.3 Sustancias contaminantes estudiadas

### 2.3.1 POPs

#### 2.3.1.1 Breve historia de los POPs y su legislación

A nivel mundial hay más de 100 000 productos químicos existentes en el mercado que son una parte integral de nuestra vida moderna. Desde la década de 1960, la creciente evidencia científica ha sugerido que una parte de estos compuestos representan un riesgo significativo para el medio ambiente y la salud humana. El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) ha identificado una serie de sustancias químicas como “sustancias altamente preocupantes”, y las clasifica como persistentes, bioacumulativas y tóxicas (PBT). Los productos químicos clasificados como PBT no se descomponen fácilmente en el medio ambiente, se acumulan en los tejidos de los organismos y resultan nocivos para la salud. Los Contaminantes Orgánicos Persistentes (POPs por sus siglas en inglés: **P**ersistent **O**rganic **P**ollutants) son un subconjunto de la categoría PBT, donde también se incluyen metales traza y compuestos organo-metálicos. Como su nombre indica, los POPs son compuestos orgánicos que resisten la degradación biológica, química y fotolítica. El PNUMA define a los POPs como "Sustancias químicas que persisten en el medio ambiente, se bioacumulan a través de la red alimenticia y suponen un riesgo de causar efectos adversos para la salud humana y el medio ambiente "(UNEP (United Nations Environment Programme) 2017).

Existen miles de sustancias químicas que pueden clasificarse como POPs, incluyendo familias enteras de productos, por ejemplo, bifenilos policlorados (PCBs), dibenzo-p dioxinas policloradas y dibenzofuranos policlorados (PCDD/PCDF), éteres bifenilos polibromados (PBDEs) y pesticidas organoclorados (Por ejemplo, diclorodifeniltricloroetano, DDT y hexaclorobenceno, HCB). Las fuentes de estos compuestos pueden clasificarse ampliamente como agroquímicos (pesticidas), productos industriales (sintetizados para uso industrial) o subproductos no intencionales (generados por combustión o síntesis industrial de otros productos químicos) (O'Sullivan & Sandau 2014).

A principios de 1960, los avances en las técnicas analíticas permitieron la detección de compuestos como DDT, diclorodifenildicloroetileno (DDE), dieldrin y PCBs en muestras ambientales y biológicas a niveles bajos. Además, varias publicaciones clave (por ejemplo, *Silent Spring* de Rachel Carson), descubrimientos científicos (por ejemplo, el hallazgo de Soeren Jensen de PCBs en peces del Mar Báltico) e incidentes de exposición humana (la intoxicación mortal de 500 personas en Turquía con semillas tratadas con HCB, la intoxicación de 1800 personas en Japón con aceite de arroz contaminado con Kanechlor 400) sentaron las bases para las discusiones sobre el control de los POPs.

En la década de 1970 se implementaron una serie de instrumentos legislativos a nivel nacional en otros países, incluyendo la Ley de Control de Sustancias Químicas en Japón (1973) y la Ley de Control de Sustancias Tóxicas en los Estados Unidos (1976). En la década de 1980 se continuó con el desarrollo de la Lista de sustancias existentes de la Comunidad Europea (1981) y la Lista de sustancias domésticas de Canadá (1986), que introdujo exámenes de la estructura y la toxicidad de nuevos productos químicos para anticipar qué sustancia podrían ser de preocupación.

La colaboración internacional comenzó en la década de 1970, ya que los estudios confirmaron la migración transfronteriza de estos contaminantes. En 1972, la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente de Estocolmo señaló el inicio de una cooperación internacional activa que en 1979 dio lugar a la firma por 34 gobiernos del Convenio sobre la contaminación atmosférica transfronteriza de largo alcance. Como parte de dicho convenio, La Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa (UNECE) aprobó en 1998 el Protocolo de Aarhus sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes con el objetivo final de eliminar los vertidos, las emisiones y las pérdidas de POPs en el medio ambiente. El protocolo prohibió la producción y el uso de algunos de estos compuestos de forma directa, y restringió severamente el uso y eliminación de otros, por ejemplo, DDT y Hexaclorociclohexano (HCH). Inicialmente, el protocolo se centró en 16 POPs, pero se incluyeron otros siete en 2009.

En 1995, el PNUMA pidió que se adoptaran medidas a nivel mundial sobre los POPs, que dieron lugar a una serie de reuniones del Comité Intergubernamental de Negociación para un Tratado sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. Tras estas negociaciones, el Convenio de Estocolmo, un tratado de las Naciones Unidas (ONU), fue firmado por más de 90 países (incluida Argentina) y la Unión Europea (UE) en mayo de 2001 (United Nations Environment Programme 2009). Los países ratificantes acordaron reducir o eliminar la producción, uso y/o liberación de 12 POPs. Esos 12 compuestos iniciales, conocidos como la "docena sucia", incluían pesticidas; productos químicos industriales y subproductos no deseados. Después de una revisión científica, en 2009 se añadieron nueve sustancias químicas adicionales a la lista (O'Sullivan & Sandau 2014).

En Argentina, el camino legislativo para regular y/o prohibir el uso de este tipo de sustancias comenzó en 1990 con el Decreto N° 2121/90 que, siguiendo las numerosas legislaciones internacionales, prohibió la importación, fabricación, fraccionamiento, comercialización y uso de productos de aplicación agrícola que contuviesen Aldrín, DDT y Endrín en su formulación. El uso, importación y comercialización del HCB y del toxafeno fueron prohibidos totalmente por resolución de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación (SAGPyA) N° 750/2000. En el año 2002 se promulgó la Ley 25.670 "PCBs: Presupuestos para su gestión y eliminación". Cabe destacar, finalmente, a la Ley 26.011, aprobatoria del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes, ratificado por Argentina el 25 de enero de 2005, por lo que es País Parte desde el 25 de abril de 2005 (Jefatura de Gabinete de Ministros & Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable 2007).

### ***2.3.1.2 Química y propiedades de los POPs***

Como se mencionó anteriormente, todos los POPs se consideran persistentes en el medio ambiente. A continuación se describen algunas de las propiedades químicas y físicas clave que dan a estos compuestos su comportamiento característico (O'Sullivan & Sandau 2014).

- ✓ **Solubilidad acuosa ( $S_w$ ):** La solubilidad acuosa, a veces denominada solubilidad en agua, es la medida en que un compuesto se disuelve en agua a una presión y temperatura determinadas. Los POPs tienen una baja solubilidad acuosa y como resultado rara vez se encuentran en altas concentraciones en muestras de agua. En su lugar, tienden a asociarse a partículas de suelo o sedimento, especialmente a la materia orgánica. Como regla general, cuanto mayor es el peso molecular menor es la solubilidad y, por tanto, menor es la proporción de POPs en la fase disuelta.
- ✓ **Coefficiente de Partición Aire-Agua ( $K_{aw}$  o  $H$ ):** El coeficiente de partición aire-agua, también conocido como la constante de la Ley de Henry, es una medida de la distribución en equilibrio de una sustancia entre el aire y el agua (es decir, cuánto del gas se disuelve en un disolvente a una temperatura establecida). Las unidades para las constantes de Henry son  $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ ; sin embargo, la constante adimensional de Henry ( $K_{aw}$ ) también se usa a veces (a veces puede encontrarse en  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ). El  $K_{aw}$  de los POPs es variable, sin embargo, rara vez están en los extremos del espectro. No obstante, existe una correlación débil tomada como regla general, que enuncia que cuanto mayor es el grado de cloración (o bromación) menor es el  $K_{aw}$  y, por lo tanto, menor es la velocidad de transporte del agua a la atmósfera.
- ✓ **Punto de fusión:** Se define como el punto en el que un sólido se convierte en un líquido a una presión dada ( $^{\circ}\text{C}$ ,  $^{\circ}\text{F}$  o  $\text{K}$ ). La mayoría de los POPs son sólidos (ceras) a temperatura ambiente, aunque a menudo se han fabricado en formas más prácticas como los líquidos (PCBs en aceites de transformadores). Los compuestos más pesados, con fuerzas intermoleculares más fuertes, tendrán generalmente puntos de fusión más altos.
- ✓ **Presión de vapor:** El punto de ebullición de una sustancia se define como el punto en el que un líquido se convierte en gas, a una presión dada. Esto ocurre cuando la presión del vapor del líquido es igual a la presión que rodea al líquido. La presión de vapor es, por lo tanto, el

factor impulsor que determina la proporción de un compuesto en las fases gaseosa y líquida. La mayoría de los POPs tienen presiones de vapor relativamente bajas, lo que resulta en un flujo mínimo hacia la atmósfera. Sin embargo, estas sustancias son increíblemente resistentes a la degradación y aunque el flujo es bajo, el transporte atmosférico es una vía significativa que ha dado lugar a la distribución global de POPs. Los compuestos más pesados, con fuerzas intermoleculares más fuertes, tendrán menores presiones de vapor.

- ✓ **Coefficiente de Partición Agua - Octanol (Kow):** Es un número adimensional definido como la relación de la concentración de un producto químico en la fase octanol a su concentración en la fase acuosa. La mayoría de los POPs tienen un alto Kow que explica la afinidad de estas moléculas por los lípidos. Los POPs con un Kow más alto serán menos polares que aquellos con un Kow más bajo. Como regla general, cuanto más alto es el grado de cloración (o bromación) mayor es el Kow, y por lo tanto más lipófilo el compuesto.
- ✓ **Coefficiente de partición de carbono orgánico-agua (log Koc):** Es un número adimensional definido como la relación de la concentración de un producto químico absorbido por unidad de masa de suelo, a su concentración en la fase acuosa. Representa el coeficiente de distribución (Kd) normalizado al contenido total de carbono orgánico. La mayoría de los POPs tienen un Koc alto que explica la afinidad de las moléculas por suelos con alto contenido de materia orgánica. Como regla general, cuanto mayor sea el grado de cloración (o bromación) mayor será el Koc, y por lo tanto el compuesto se encontrará más unido a la materia orgánica.

### ***2.3.1.3 Comportamiento de los POPs en el ambiente***

Según todo lo expuesto anteriormente, los productos químicos pueden considerarse como POPs si, una vez liberados al medio ambiente, tienen largas vidas medias en los distintos compartimentos (suelos, sedimentos, aire o biota). La combinación de la estabilidad de los POPs y la inclinación/tendencia a existir

en la fase gaseosa significa que están sustancias están sujetas a un transporte de largo alcance y a acumularse en las cadenas alimenticias. Las propiedades fisicoquímicas descritas en la sección anterior explican por qué los POPs se comportan de la manera que lo hacen. Los principales procesos ambientales que controlan la persistencia de un compuesto se pueden dividir en tres áreas:

- ✓ Transporte: volatilización, dilución y advección.
- ✓ Partición: sorción, absorción por organismos.
- ✓ Biodegradación: aeróbica, anaerobia y metabolismo.
- ✓ Degradación abiótica: hidrólisis, fotólisis, oxidación y reducción.

Los POPs en el medio ambiente no están presentes en una sola fase. Existe un equilibrio dinámico constante en el que los compuestos se desplazan a través de las diferentes fases. La proporción en cada fase depende de los parámetros fisicoquímicos.

#### *2.3.1.4 Transporte atmosférico de largo alcance*

Los POPs son típicamente hidrófobos y lipófilos. En los suelos tienden a unirse a la materia orgánica y tienden a ser contaminantes bastante localizados, ya que el transporte en las aguas subterráneas es mínimo. En ambientes acuáticos, tienden a unirse fuertemente a partículas sólidas y, por lo tanto, sólo se detectan en bajas concentraciones en la fase disuelta. Basados en su carácter semi-volátil, estos compuestos se pueden encontrar en la fase gaseosa, en asociación con partículas atmosféricas o distribuidas entre estas dos fases, aunque la fase gaseosa suele ser la preponderante. Por lo tanto, la atmósfera es el principal medio de transporte para la distribución global de POPs. Una vez liberados en el ambiente, viajan en múltiples ciclos de evaporación, transporte por aire y condensación. La destilación global y la condensación en frío describen el proceso mediante el cual los productos químicos semi-volátiles como los POPs se volatilizarían desde fuentes calientes, se someterían a un transporte atmosférico de largo alcance y luego se condensarían en superficies como suelo, vegetación o nieve a bajas temperaturas, acumulándose efectivamente en las regiones más frías, tal sería el caso de Los Andes Centrales. Esta migración de POPs a latitudes más altas en una serie de saltos

relativamente cortos se conoce coloquialmente como el "efecto saltamontes". Los compuestos migran, descansan y migran de nuevo con los cambios estacionales de temperatura en latitudes medias.

Los compuestos más volátiles tienden a permanecer en el aire y migrar más rápido. Los menos volátiles se dividen generalmente en agua, nieve, suelo o vegetación. Por lo tanto, los POPs se pueden encontrar en todo el mundo, incluyendo áreas donde nunca se han utilizado y en regiones remotas, como es el caso de la Cordillera de Los Andes.

#### ***2.3.1.5 Efectos sobre la salud***

Una vez que los POPs han sido liberados al ambiente, las personas y los organismos son susceptibles de estar expuestos a éstos a través de diversas vías, como puede ser el consumo de agua contaminada o el contacto directo con las moléculas presentes en el aire a través de la piel y la inhalación; aunque la forma más habitual en que son incorporados a los organismos es a través de la ingesta, debido a su presencia en los diversos alimentos, principalmente productos lácteos, carne y pescado (O'Sullivan & Sandau 2014).

Algunos de estos compuestos, como el HCB, los PCBs y el DDT; fueron clasificados como posibles carcinógenos para los seres humanos por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC). Aunque los datos iniciales para esta clasificación se derivaron de la experimentación con animales, la evidencia de carcinogénesis en humanos se ha ido acumulando a partir de estudios de exposición en poblaciones de riesgo. La preocupación sobre los efectos perjudiciales de la exposición a este tipo de sustancias surgió inicialmente de las investigaciones de comunidades de vida silvestre que mostraron ctos reproductivos, de desarrollo, endocrinos y carcinogénicos. Se informaron altas tasas de genitales malformados, comportamiento de apareamiento anormal, esterilidad, cáncer y disfunción inmune y tiroidea para una variedad de especies. Además, se observaron efectos hematológicos, neurológicos y reproductivos adversos en animales con niveles de exposición que se superponen al rango de concentraciones y cargas corporales encontradas en humanos. La evidencia epidemiológica disponible en seres

humanos sugiere que los efectos son similares a los de los animales, afectando el neurodesarrollo, la tiroides, la función de los estrógenos y la función inmune. El cerebro y el sistema nervioso en desarrollo en el feto parecen ser los más vulnerables. Un estudio en el Lago Michigan indicó que los bebés nacidos de madres que consumían grandes cantidades de peces contaminados con PCBs tenían menor peso al nacer, menor circunferencia de la cabeza y un período de atención más corto que los de las madres que no comieron esos peces. El seguimiento de estos niños durante un período de 11 años demostró que seguían teniendo un desempeño pobre en una variedad de habilidades y pruebas de desarrollo, incluyendo déficit en funciones intelectuales. Aunque la exposición postnatal a PCBs a través de la lactancia materna no está claramente relacionada con ningún efecto sobre el desarrollo neurológico en estos niños, la comprensión actual de estos efectos adversos para la salud después de la exposición a los POPs está limitada por los métodos de investigación disponibles y las medidas de exposición y resultado.

Adicionalmente, se ha demostrado que la residencia en las proximidades de sitios de desechos que contienen POPs es un factor de riesgo para varios cánceres, bajo peso al nacer y malformaciones congénitas en individuos susceptibles. Las personas que vivían cerca de las tres áreas de preocupación en Nueva York tuvieron aumentos significativos en las tasas de hospitalización por cánceres de tiroides y genitales. Un aumento en las enfermedades respiratorias tuvo una buena correlación con las concentraciones de PCBs medidas en sangre. Aunque, como se mencionó anteriormente, la ingesta es la principal fuente de exposición a los POPs, los estudios que se acaban de mencionar demuestran claramente que vivir cerca de sitios contaminados podría conducir a una exposición generalizada de la población a través del transporte aéreo de contaminantes, siendo posible que se hayan ingerido o inhalado partículas en suspensión o en fase vapor.

Recientemente, el estado de la evidencia que implica la alteración endocrina se ha explicado mediante la hipótesis de que los Compuestos Orgánicos Persistentes, por su estructura molecular, producen la mimetización de hormonas sexuales. Así, se han descrito casos de hipospadias, criptorquidia,

cáncer de próstata, cáncer testicular, disminución global en el recuento de espermatozoides y disminución de la capacidad reproductiva masculina en machos. Los efectos perjudiciales en las mujeres incluyen cáncer de mama, ovarios quísticos y endometriosis. Todas estas patologías son atribuibles a una mayor exposición a los estrógenos in utero, por medio de los cuales los químicos sintéticos en el medio ambiente son la fuente principal de exceso de estrógenos (Li et al. 2006).

#### ***2.3.1.6 POPs estudiados***

Luego de analizar las fuentes de emisión y su importancia regional, se decidió analizar en detalle el impacto de cuatro compuestos orgánicos persistentes sobre el ecosistema de Los Andes Centrales: DDT, HCB, PCBs y PBDEs.

##### ***2.3.1.6.1 DDT***

El Diclorodifeniltricloroetano (DDT) es el más conocido dentro del grupo de los pesticidas organoclorados (OCPs), y se considera una de las sustancias sintéticas más utilizadas y estudiadas del siglo XX.

Las propiedades del DDT fueron descubiertas en 1939 por el químico suizo Paul Müller, quien propuso su uso como insecticida en el control de la malaria, fiebre amarilla, y muchas otras infecciones causadas por insectos vectores. Tal fue la importancia de este descubrimiento, que en el año 1948 Müller fue condecorado con el Premio Nobel de Fisiología y Medicina, siendo la primera vez que se le entregaba a una persona que no era Médico. La producción a gran escala comenzó en 1945 y fue ampliamente utilizado en la agricultura por más de 30 años. Tales fueron las cantidades utilizadas, que se estima que en 1950 cada ciudadano norteamericano ingería 0.28 mg de DDT diariamente. En 1962, Rachel Carson publica su libro "Primavera Silenciosa" (Carson 1962), donde sugería que el amplio uso de esta sustancia podría ser la principal causa de la reducción poblacional de ciertas clases de aves, muchas de las cuales pertenecían a los eslabones superiores de las cadenas alimenticias, como el halcón peregrino o el águila calva. Este libro se considera la primera manifestación ecológica contra el uso indiscriminado de DDT, que dio pie a

numerosas investigaciones. En los Estados Unidos su producción llegó a un máximo de 81000 toneladas en 1963, año a partir del cual comenzó a declinar, producto de la evidencia que se iba generando respecto a sus efectos adversos sobre la salud y los ecosistemas. En 1970, Suecia fue el primer país en prohibir el DDT y otros OCPs y fue seguido progresivamente por muchos otros países (D'Amato et al. 2002). En Argentina recién se tomaron acciones al respecto en 1990, cuando el Decreto N° 2121/90 prohibió la importación, fabricación, fraccionamiento, comercialización y uso de productos de aplicación agrícola que contuviesen Aldrín, DDT y Endrín en su formulación. En 2001, el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes incluyó al DDT entre uno de los 12 primeros compuestos a los que se prohibió su producción y uso. Hoy en día, la Convención sólo autoriza el uso de DDT para el control de vectores de enfermedades. Además, si bien en la actualidad no está permitido su uso, es común la aplicación de dicofol, un plaguicida miticida y acaricida sintetizado a partir de DDT. Algunas impurezas relacionadas con el DDT tales como o,p'-DDT; o,p'-DDE; p,p'-DDT y p, p' -Cl-DDT (un intermedio de DDT clorado que conduce a la hidrólisis previa de Dicofol) se encuentran usualmente en las formulaciones de este plaguicida. El rango de concentración de estas impurezas puede variar ampliamente, con proporciones reportadas de hasta el 14% del peso total de Dicofol (Muñoz-Arnanz & Jiménez 2011).

#### **2.3.1.6.2 HCB**

El Hexaclorobenceno (HCB) es una molécula organoclorada sintética. Fue incluido en el Convenio de Estocolmo (United Nations Environment Programme 2009) dentro de los primeros 12 POPs, con una particularidad: es el único compuesto que figura en las tres categorías de clasificación: pesticidas, productos químicos y subproductos no intencionales. Otro aspecto a destacar de esta sustancia es que su coeficiente de partición octanol-agua es inferior al de muchos otros POPs, lo que indica que son más propensos a seguir ciclos de transporte que, por ejemplo, los PCBs (Barber et al. 2005).

El HCB se introdujo por primera vez en 1933 como fungicida, y el uso agrícola dominó sus emisiones durante los años 50 y 60. En Estados Unidos se prohibió su fabricación y aplicación con fines agropecuarios en 1984, mientras

que en Argentina esto ocurrió recién en el año 2000 a través de la Resolución N°750/2000 de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación. Posteriormente, se ha informado que el HCB es un contaminante traza en varios plaguicidas que contienen cloro: atrazina, simazina, picloram, pentacloronitrobenceno (PCNB), clorotalonil, tetraclorotereftalato de dimetilo (DCPA), lindano, HCH técnico, PCP y PCP-Na (G. Wang et al. 2010; Allende et al. 2016).

El HCB también se ha formulado para otros usos: como agente de conservación de la madera, como agente de control de la porosidad en la fabricación de ánodos de grafito, como aditivo en la producción de caucho nitroso y estireno para neumáticos, en la producción de balas pirotécnicas, como agente fundente en la fabricación de aluminio y como intermediario químico en la fabricación de tintes. El HCB fue utilizado en la fabricación de pirotecnia, pero éste disminuyó a principios de los setenta, y es probable que algunas de las otras aplicaciones hayan sido descontinuadas, aunque hay poca información disponible (Barber et al. 2005). Actualmente, no existen registros de usos del HCB como producto final en Argentina.

Finalmente, hay que tener en cuenta que todavía se genera HCB inadvertidamente como subproducto en varios procesos, especialmente de combustión incompleta a altas temperaturas, como lo son la incineración de distintas clases de residuos, la fabricación de cemento y ladrillos, y la producción de ferroaleaciones (Allende et al. 2016).

#### **2.3.1.6.3 PCBs**

Los bifenilos policlorados (PCBs) son compuestos orgánicos semivolátiles (SVOCs) que poseen excelentes propiedades aislantes. Son pobres conductores de la electricidad y son ignífugos. Han sido ampliamente utilizados desde 1930 en equipos eléctricos tales como transformadores y condensadores. En 1966, los PCBs se detectaron por primera vez en peces y aves marinas en muchas partes del planeta. Esto hizo evidente que el transporte de PCBs se estaba expandiendo en todo el mundo. La toxicidad de estos compuestos se conoció por primera vez como resultado del incidente de Yusho (Japón) en 1968. En ese

accidente industrial, los PCBs utilizados como medio de calentamiento se filtraron en el salvado de arroz durante el proceso de fabricación y las personas que lo consumieron sufrieron problemas de salud (Fiedler et al. 2016). En Estados Unidos, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) comenzó a regular la producción, distribución comercial y uso de PCBs en 1976, y finalmente prohibió su producción en 1977. Entre 1929 y 1989, 1.5 millones de toneladas (26 000 toneladas por año) de PCBs fueron producidos en todo el mundo. Incluso después de su prohibición en los Estados Unidos, la producción mundial continuó en 16 000 toneladas anuales de 1980 a 1984 y 10 000 toneladas anuales de 1984 a 1989. En Argentina, la gestión de PCBs ha sido regulada minuciosamente, a través de la Ley 25.670 de Presupuestos Mínimos de Protección Ambiental para la Gestión y Eliminación de los PCBs en el territorio nacional, del año 2002. Esta Ley indicó que, antes del año 2010, todos los aparatos que contuvieran PCBs, y que su poseedor quisiera mantener en operación, debieran ser descontaminados. Estableció, asimismo, que antes del año 2005 todo poseedor debiera presentar ante la autoridad de aplicación, un programa de eliminación o descontaminación de los aparatos que contengan PCBs, con el objetivo de que al año 2010 no quedasen en todo el territorio de la Nación equipos instalados conteniendo PCBs. (Jefatura de Gabinete de Ministros & Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable 2007).

Durante el período de su producción y uso, la emisión directa a la atmósfera fue la principal fuente y ruta de contaminación del aire, y el suelo fue el principal destino de PCBs. Pero con su prohibición en gran parte del mundo, las emisiones directas se redujeron significativamente y la contaminación residual en el suelo se considera ahora como la principal fuente atmosférica de PCBs. Aparte de esta resuspensión, se considera que hay otras fuentes continuas de PCBs a la atmósfera: liberación de PCBs comerciales mediante eliminación inadecuada o accidentes; tratamiento de aguas residuales municipales (por ejemplo, volatilización en lechos de secado de lodos); fabricación química de colorantes y pigmentos, y fuentes de combustión (residuos sólidos municipales, residuos médicos, neumáticos). Las zonas urbanas a menudo muestran niveles elevados de PCBs porque todavía hay equipos en uso que contienen estos

compuestos, o equipamiento en desuso que no ha sido correctamente almacenado o desechado (O'Sullivan & Sandau 2014).

#### **2.3.1.6.4 PBDEs**

Existe una amplia variedad de compuestos bromados que se fabrican comercialmente, la mayoría de los cuales se utilizan como retardantes de llama. Tal es el caso de los éteres bifenilos polibromados (PBDEs), que son añadidos a una amplia variedad de plásticos, espumas, polímeros y textiles en mobiliario (colchones, sofás y sillas de oficina), electrónica (televisores, computadoras, teléfonos celulares, etc) y vehículos para reducir la inflamabilidad de materiales combustibles. Como los PBDEs no están ligados químicamente a la matriz del polímero, son propensos a ser liberados de estos productos a lo largo de toda su vida útil.

Recientemente, los problemas ambientales relacionados con estas sustancias se han convertido en una cuestión de preocupación mayor. Una de las razones es el marcado aumento de los niveles de PBDEs observados en la leche humana en Suecia y Estados Unidos. Otra razón de preocupación es el reciente análisis de datos toxicológicos que han demostrado que estos compuestos tienen el potencial de causar efectos en la salud porque tienen actividades tiroideas y estrogénicas. Estos problemas son emergentes, ya que este tipo de sustancias han sido mucho menos estudiadas que los otros POPs, de hecho Estados Unidos, uno de los países pioneros en materia legislativa, prohibió el uso y fabricación de algunos congéneres de PBDEs recién en el año 2004. Igualmente, dichos congéneres continúan siendo encontrados en humanos y en el medio ambiente. Algunos informes indican incluso que los niveles siguen aumentando. Los artículos importados tratados con c-pentaBDE y c-octaBDE podrían ser una fuente de exposición humana y ambiental a estos congéneres. Por otra parte, el C-DecaBDE todavía se fabrica y se utiliza en los Estados Unidos, y hay información que sugiere que la desbromación (eliminación física o metabólica de los átomos de bromo) puede convertir decaBDE (cóngener que sí está permitido) a congéneres más tóxicos de PBDEs, contribuyendo aún más al riesgo potencial (Environmental Protection Agency 2017).

### 2.3.2 Metales

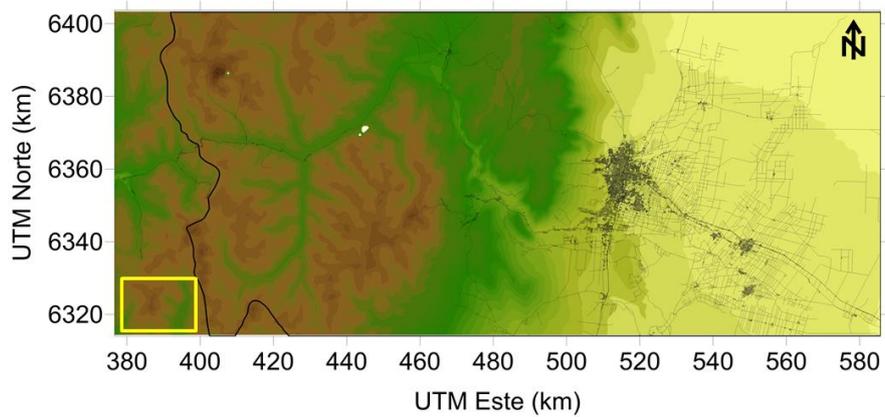
La mayoría de los metales son necesarios para la vida en pequeñas cantidades, ya que ayudan a desempeñar funciones vitales de los organismos (Bost et al. 2016; Rashad & Shalaby 2007). Sin embargo, en concentraciones elevadas pueden resultar tóxicos, y las actividades antrópicas se presentan como principales emisoras de estas sustancias, colaborando a aumentar los niveles en los ecosistemas (Kuoppamäki et al. 2014; Vasić et al. 2012). Es por esto que algunos de los metales traza, principalmente Cu; Pb y Zn, son considerados trazadores antropogénicos (Cereceda-Balic et al. 2012; Gabrielli et al. 2008; Veschambre 2006). Actualmente hay una tendencia mundial en generar información precisa sobre las emisiones y niveles de metales en la atmósfera y otros compartimientos ambientales para la evaluación de las perturbaciones de los ciclos geoquímicos de los metales en los ecosistemas y sus efectos ambientales y sobre la salud.

Los metales resultan tóxicos cuando no pueden ser metabolizados por el cuerpo y se acumulan en los tejidos blandos. Estas sustancias pueden entrar en el cuerpo humano por medio de alimentos, agua, aire o absorción a través de la piel. La exposición laboral representa una vía común para los adultos que trabajan en industrias, mientras que la ingestión es la vía de exposición más común en niños.

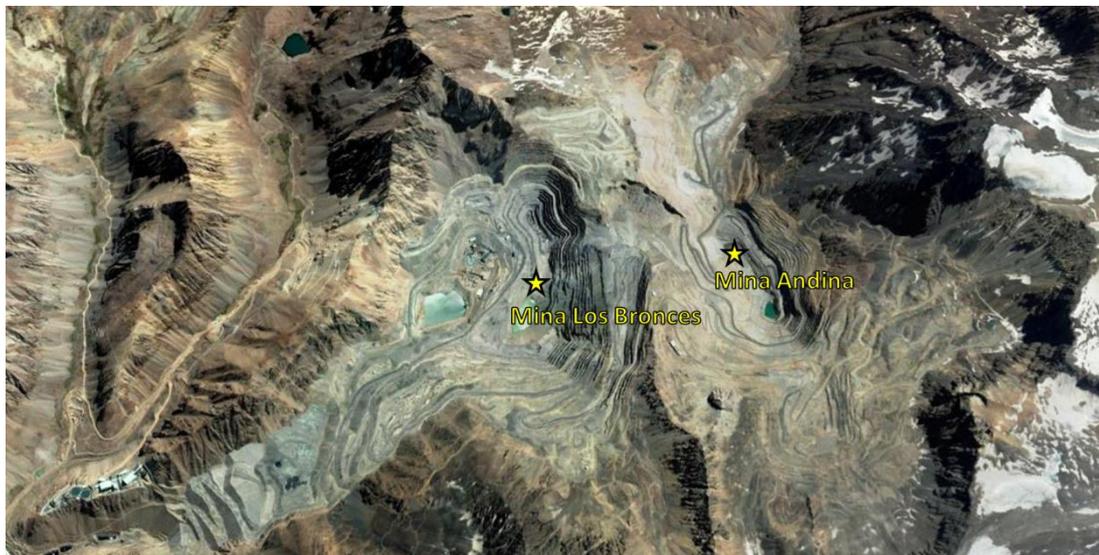
#### 2.3.2.1 Cu

El cobre (Cu) es un nutriente esencial en bajas concentraciones, pero es tóxico para los organismos vivos en concentraciones más altas. Además de los efectos agudos tales como mortalidad, la exposición crónica al cobre puede provocar efectos adversos sobre la supervivencia, el crecimiento, la reproducción y las alteraciones de la función cerebral, la actividad enzimática, la química sanguínea y el metabolismo de los seres vivos (EPA 2017). Se ha informado que altos niveles de Cu en serum sanguíneo representan un factor de riesgo independiente para la enfermedad cardiovascular en los estudios poblacionales de gran tamaño prospectivo (Bost et al. 2016).

Dentro de las fuentes de emisiones de cobre a la atmósfera, a nivel mundial se haya en primer lugar el tráfico vehicular. El cobre es emitido por esta actividad debido al desgaste de partes metálicas, especialmente en frenos. Otras fuentes de importancia resultan las industrias relacionadas con la fabricación de aleaciones que contienen este metal. Este metal es de particular interés en el área de estudio, debido a la presencia de dos grandes minas a cielo abierto del lado chileno, adyacentes al límite con Argentina (Cuadro amarillo en Figura 9, vista satelital en Figura 10)



**Figura 9. Detalle de la ubicación de las minas de cobre en el lado chileno de la cordillera (recuadro amarillo)**



**Figura 10. Vista satelital de las minas de cobre presentes en el área de estudio**

### 2.3.2.2 Pb

El plomo (Pb) es un metal categorizado dentro de los “metales pesados”, es decir aquellos metales que tienen una densidad al menos cinco veces mayor a la del agua. Su color es blanco plateado y al oxidarse se convierte en gris azulado. Es maleable y fácilmente fusible. Sus propiedades incluyen un bajo punto de fusión; alta densidad; baja resistencia mecánica; resistencia a los ácidos; reacción electroquímica con ácido sulfúrico; estabilidad química en aire, agua y tierra; y la capacidad de atenuar las ondas de sonido, la radiación atómica y la vibración mecánica.

El plomo, en su forma elemental o pura, rara vez ocurre en la naturaleza. Ocurre más comúnmente como el mineral galena (sulfuro de plomo PbS), y a veces se encuentra en otras formas minerales, que son de menor importancia comercial, como la anglesita (PbSO<sub>4</sub>) y cerusita (PbCO<sub>3</sub>).

Este metal, en su forma compuesta, tiene muchos usos industriales, principalmente como pigmento. Los compuestos de plomo se pueden clasificar en las siguientes categorías generales:

- Compuestos orgánicos de plomo: son aquellos con al menos un enlace de plomo-carbono. Solo dos tipos de estos compuestos han encontrado aplicaciones comerciales a gran escala: tetrametilo de plomo y tetraetilo de plomo, los cuales fueron usado históricamente como aditivos de la gasolina por sus características antidetonantes.
- Óxidos de plomo: El óxido de plomo es un término general e incluye al monóxido de plomo o "litargirio" (PbO); al tetróxido de plomo o "plomo rojo" (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>); y al óxido negro o "gris", que es una mezcla de 70% monóxido de plomo y 30% de plomo metálico. Los principales usos de los óxidos de plomo son en la industria eléctrica y electrónica por sus propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas, como pigmentos en pinturas y como catalizadores en la industria petroquímica.
- Sulfuros de plomo: El sulfuro de plomo (PbS) o galena es uno de los minerales de plomo más comunes. Es un eficiente conductor de calor

y tiene propiedades semiconductoras, por lo que es comúnmente usado en células fotoeléctricas. Además, el sulfuro de plomo se utiliza en cerámicas, detectores de radiación infrarroja y esmaltes cerámicos.

- Sales de plomo: La mayoría de las sales de plomo son blancas o incoloras y se usan comercialmente como pigmentos. El carbonato básico de plomo, el sulfato básico de plomo y los silicatos básicos de plomo son pigmentos blancos muy utilizados. El carbonato básico de plomo se usa como componente de esmaltes cerámicos, como agente de curado con peróxidos para formar un aislante de polietileno, como componente de cambio de color de tintas sensibles a la temperatura, en grasas lubricantes, y como parte de redes reforzadas con nylon hechas de fibras de cloruro de polivinilo (PVC). El sulfato básico de plomo ayuda a proporcionar estabilidad térmica al PVC. Se puede dispersar fácilmente y tiene excelentes propiedades de aislamiento eléctrico. También es un activador eficaz para agentes de expansión de la azodicarbonamida en espumas de vinilo. Los silicatos de plomo básicos son utilizados por la industria del vidrio, la cerámica, la pintura, el caucho y los plásticos industriales.

Desde el punto de vista ambiental, el Plomo ha sido uno de los metales más estudiados debido a su elevada toxicidad para los organismos vivos. Las principales vías de exposición son la inhalación de Pb atmosférico y la ingesta, generalmente a través de agua contaminada o alimentos que han estado en contacto con materiales que contienen plomo (esmalados, vidrios) produciendo una intoxicación denominada “plumbosis” o “saturnismo”. Una vez que el Pb ingresa al cuerpo por alguna de estas vías, se distribuye en órganos como el cerebro, los riñones, el hígado y los huesos. El cuerpo almacena el plomo en los dientes y huesos donde se acumula a través del tiempo, pero puede ser removilizado hacia la sangre de las mujeres durante el embarazo, exponiendo así al feto.

Los niños son el grupo etario de mayor riesgo, principalmente los muy pequeños (incluido el feto en desarrollo) y los malnutridos, porque sus cuerpos

absorben plomo si faltan otros nutrientes, como el calcio. Si los niveles de exposición son altos, el plomo ataca el cerebro y el sistema nervioso central causando coma, convulsiones e incluso la muerte. Los niños que sobreviven a una intoxicación grave pueden quedar con retraso mental y trastornos de conducta. A niveles más bajos de exposición, que no causan síntomas obvios, y que previamente se consideraban seguros, ahora se sabe que el plomo produce un espectro de lesiones en múltiples sistemas corporales. En particular, el plomo puede afectar el desarrollo del cerebro, lo que resulta en un coeficiente intelectual reducido, cambios de conducta tales como menor capacidad de atención y mayor comportamiento antisocial. La exposición al plomo también causa anemia, hipertensión, insuficiencia renal y toxicidad para los órganos reproductivos. Se cree que los efectos neurológicos y de comportamiento son irreversibles. Si bien no se conoce una concentración segura de plomo en la sangre, se sabe que, a medida que aumenta la exposición, también aumenta el alcance y la gravedad de los síntomas y efectos. Incluso concentraciones en la sangre tan bajas como 5 µg Pb/dL, alguna vez consideradas como un "nivel seguro", pueden estar asociadas con una disminución de la inteligencia en los niños, dificultades de comportamiento y problemas de aprendizaje. El Instituto de Métricas y Evaluación de la Salud (IHME por sus siglas en inglés) estimó que, según los datos de 2015, la exposición al plomo causó 494 550 muertes y la pérdida de 9.3 millones de años de vida ajustados por discapacidad (AVISA) debido a los efectos a largo plazo en la salud. Las mayores consecuencias se produjeron en los países de bajos y medianos ingresos. El IHME también estimó que la exposición al plomo causó el 12.4% de la discapacidad intelectual idiopática<sup>1</sup>, el 2.5% de enfermedades cardíacas isquémicas y el 2.4% de los accidentes cerebrovasculares a nivel mundial (World Health Organization 2017). En base a esta información, la OMS ha identificado al plomo como una de las diez sustancias químicas de mayor importancia para la salud pública, y ha expresado la que necesidad de medidas específicas por parte de los Estados Miembros para proteger la salud de su población, en especial los trabajadores, los niños y las mujeres en edad reproductiva.

---

<sup>1</sup> Idiopático: término usado en medicina para describir patologías de irrupción espontánea o de causa desconocida.

Teniendo en cuenta los riesgos que esta sustancia supone para la salud, sus fuentes de emisión han sido profundamente investigadas. Producto de estos estudios es que, en la década de 1970, se identificó a la combustión de gasolina aditivada con tetraetilo de plomo (el cual era agregado por sus propiedades antidetonantes) como uno de los principales procesos emisores de Pb a la atmósfera, y su uso fue prohibido progresivamente en todo el mundo, lo que resultó en una reducción del 98% en las emisiones de Pb desde 1970-1995. Las emisiones totales de Pb durante el período 1995-2008 disminuyeron un 77% adicional debido al paulatino desuso de este metal en otros ámbitos justamente por su elevada toxicidad. Actualmente, la actividad minera y metalífera de Pb y otros metales se presenta como aquella que más libera esta sustancia en la atmósfera.

Un estudio realizado por la EPA (U.S Environmental Protection Agency 2014) concluyó que, en el aire, el Pb esté principalmente unido a los aerosoles submicrométricos, aunque se observa una distribución bimodal de tamaño. El metal vinculado a la fracción fina del PM puede ser transportado por largas distancias, y ha sido detectado en áreas remotas. La dispersión atmosférica se puede modelar utilizando modelos de pluma gaussiana y modelos de transporte lagrangiano o euleriano. Los antecedentes han mostrado un buen acuerdo entre las mediciones y estos modelos. Por otro lado, los registros históricos de deposición atmosférica en suelo, sedimentos, turba, plantas, nieve y núcleos de hielo han proporcionado información valiosa sobre las tendencias y características del transporte atmosférico de Pb.

#### **2.3.2.3 Zn**

El zinc (Zn), al igual que el cobre, se presenta como un micronutriente para el correcto funcionamiento de los organismos vivos, pero en cantidades elevadas puede resultar tóxico, por lo que se ha incluido en la en la lista de "Sustancias químicas tóxicas sujetas a la Sección 313 de la Ley de planificación de emergencia y derecho a la información de la comunidad de 1986" elaborada por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. En lo que respecta a la ingesta, la dosis máxima recomendada por la FDA (Food and Drugs Administration) de este país es de 0.3 mg de Zn/ kg.día para el zinc basado en la

disminución de la superóxido dismutasa de los eritrocitos (un indicador sensible del estado del zinc en el cuerpo) y los cambios en la ferritina sérica en las mujeres que recibieron suplementos que contienen gluconato de zinc durante 10 semanas. Tiene un efecto similar al del Pb en el cuerpo, al tender a ocupar el lugar del hierro en las moléculas de hemoglobina (Agency for Toxic Substances and Disease Registry 2006).

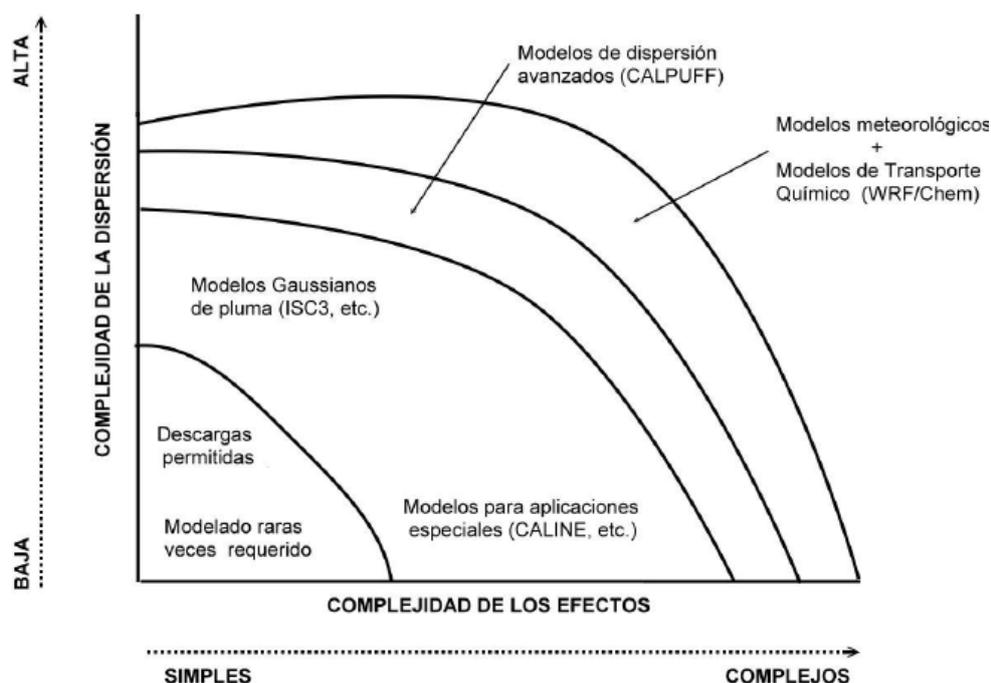
Las emisiones atmosféricas de zinc provienen en su mayoría del tráfico vehicular, por el desgaste de partes metálicas, especialmente del encordado de las cubiertas, y es considerado un trazador de esta actividad (Gunawardena et al. 2015).

## **2.4 MODELO DE DISPERSIÓN ATMOSFÉRICO CALPUFF**

### **2.4.1 Introducción a los modelo de calidad de aire**

Los modelos numéricos de fenómenos naturales representan una síntesis del entendimiento científico de sistemas complejos. También son una posibilidad de poner a prueba distintas hipótesis acerca de las interrelaciones entre las componentes de un sistema. Otra área de aplicación de los modelos numéricos es el estudio de posibles escenarios. El grado de complejidad de los modelos sigue una cierta proporción con la complejidad del sistema natural que se pretende modelar (Figura 11) (Gallardo Klenner 1997).

En este contexto, los modelos de calidad de aire (MCA) buscan representar la forma en que los contaminantes emitidos a la atmósfera se relacionan con ciertas variables y parámetros físicos para alcanzar una distribución espacial, teniendo en cuenta la fuerte correlación no lineal que existe entre los niveles de emisiones y las concentraciones atmosféricas en un lugar dado. Estos MCA constituyen una herramienta valiosa tanto científica como práctica. Desde el punto de vista científico, permiten entender los procesos de interacción entre la dinámica atmosférica y la química de los contaminantes emitidos. Desde el punto de vista práctico, permiten estimar el impacto de distintas fuentes de contaminantes atmosféricos sobre la calidad de aire en una determinada región, y en función de ello definir políticas que conduzcan a mitigar dicho efecto.



**Figura 11. Selección de un MCA en función de la complejidad de los efectos y la dispersión**

El campo del modelado de calidad de aire no es nuevo, sino que ha evolucionado constantemente desde los años 70. Esta evolución ha estado acompañada por un crecimiento en la capacidad de cálculo de los sistemas de cómputo, lo que ha permitido complejizar cada vez más los modelos. Por tratarse de un área del conocimiento en continuo desarrollo, ha sido necesario generar guías de trabajo que permitan estandarizar el uso de los MCA. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (U.S. EPA) emite periódicamente una serie de recomendaciones que cubren todos los aspectos del problema; desde la generación de inventarios de emisiones, hasta los modelos recomendados para cada caso de estudio (U.S. Environmental Protection Agency 2005). Siguiendo estos lineamientos, los miembros del Grupo GEAA han implementado distintos MCA (Allende 2011; S. E. Puliafito et al. 2011; Cremades et al. 2011; Salvador Enrique Puliafito et al. 2011; Mulena et al. 2011; Ruggeri et al. 2015; Fernandez et al. 2011; Ruggeri et al. 2016). Estos trabajos han permitido evaluar el impacto que tienen distintos contaminantes emitidos por diversas fuentes sobre la calidad de aire en Argentina. Para ello, se desarrollaron inventarios de emisiones antropogénicas para Argentina, con una desagregación detallada por tipo de fuentes y régimen

de actividad. Sin embargo, estos inventarios no incluyen las emisiones de POPs y metales que son tratadas en este trabajo.

Desde el punto de vista numérico, el planteamiento general de los MCA sigue el esquema de un modelo de procesos o fenómenos, es decir, consiste en aplicar un conjunto de ecuaciones a cada fenómeno que experimentan los contaminantes en la atmósfera, y sumar las contribuciones de todos los procesos en una sola ecuación de balance o conservación para cada propiedad considerada. El balance de contaminante en la atmósfera aplicable de forma general es (1):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial(u_j c_i)}{\partial x_j} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x_j \partial x_j} + R_i(c_1, \dots, c_n, T) + S(x, t) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

Donde el primer término a la izquierda representa la variación de concentración de contaminante  $i$  con el tiempo y el segundo, la entrada neta de contaminante asociada al flujo atmosférico (advección y turbulencia) en cada punto  $j$  del área geográfica. A la derecha de la igualdad, el primer expresa la variación de la concentración de contaminante debido a la difusión molecular; el segundo la velocidad de desaparición o aparición del contaminante por reacción química; y el quinto, la aparición de contaminante en el entorno considerado, proveniente de focos emisores en el propio entorno. Sin embargo, la resolución analítica de estas ecuaciones no es posible, puesto que no se conoce la forma de la función  $u_j c_i$  ni de la difusión turbulenta asociada. Además, hay que tener en cuenta que es necesario resolver las  $N$  ecuaciones diferenciales simultáneamente, para tener en cuenta la influencia de la concentración de un contaminante  $c_i$  en la velocidad de reacción  $R_i$  de los otros contaminantes y, por tanto, en su balance. Por ello, existen dos aproximaciones matemáticas generales a la resolución de este problema, la vía euleriana y la vía lagrangiana; y muchas soluciones particulares, especialmente para la vía lagrangiana.

Se dice que un MCA es *Euleriano* cuando el comportamiento de las especies se describe de forma relativa a un sistema fijo de coordenadas y la expresión de la ecuación de continuidad contiene explícitamente términos que describen el

efecto de advección de masa desde y hacia un punto fijo. Así, la ecuación de continuidad en un referente euleriano se expresa como (2):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot (c\mathbf{v}) + Q - S \quad (2)$$

$\partial c/\partial t$ : Variación local de la concentración de una especie respecto del tiempo.

$c$ : concentración [kg/m<sup>3</sup>]

$\mathbf{v}$ : vector velocidad [m/s]

$Q$ : Fuentes [kg/m<sup>3</sup>.s]

$S$ : Sumideros [kg/m<sup>3</sup>.s]

$\nabla$ : Variación respecto del espacio (tres direcciones independientes)

Sin embargo, esta expresión no es aplicable en la práctica dado que ni los modelos numéricos ni los instrumentos de medición resuelven todas las escalas. Por esto, se expresan las cantidades como la suma de las cantidades promedio (resueltas) y las desviaciones de ese promedio (no resueltas), en lo que se llama partición de Reynolds. Así, la ecuación (2), puede escribirse como (3):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -c\nabla \cdot \mathbf{v} - \mathbf{v}\nabla \cdot c - \nabla \cdot (\langle c'\mathbf{v}' \rangle) + Q - S \quad (3)$$

$-v\nabla \cdot c$ : Advección de masa por efecto del viento promedio.

$-\nabla \cdot (\langle c'\mathbf{v}' \rangle)$ : Divergencia del flujo turbulento del compuesto ( $\langle \rangle$  denota promedio y  $'$  fluctuaciones en torno al promedio)

Los modelos Eulerianos representan la clase más sofisticada de modelos de dispersión atmosféricos. En ellos la región a modelar se puede dividir en celdas, tanto horizontal como verticalmente. La concentración de los contaminantes en cada celda se estima a intervalos específicos de tiempo, tomando en cuenta la información sobre campos meteorológicos tridimensionales, así como las concentraciones iniciales de los contaminantes, las emisiones, el transporte, la dilución y las transformaciones químicas. La aplicación de estos modelos

resulta conveniente cuando existen patrones complejos de emisión (por ejemplo, numerosas y diversas fuentes de emisión, dispersas en un área geográfica amplia) y especialmente cuando los procesos de transformación química juegan un papel relevante en la generación y destino de los contaminantes. En general, estos modelos pueden aplicarse para evaluaciones detalladas de calidad del aire a nivel urbano o regional, cuando se cuenta con información suficientemente detallada sobre el inventario de emisiones, la calidad del aire y la meteorología (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. México 2014).

En cambio, se dice que un modelo es *Lagrangiano* cuando el cambio en las concentraciones es descrito de manera relativa al movimiento del fluido. En este caso, la ecuación de continuidad está expresada siguiendo a una parcela de aire y el efecto de advección de masa ya no es explícito (Seinfeld & Spyros 2006). La ecuación en este caso se escribe como (4):

$$\frac{dc}{dt} = -c\nabla \cdot \mathbf{v} - \nabla \cdot (\langle c' \mathbf{v}' \rangle) + Q - S \quad (4)$$

$dc/dt$ : Variación total en el tiempo de la concentración de un compuesto.

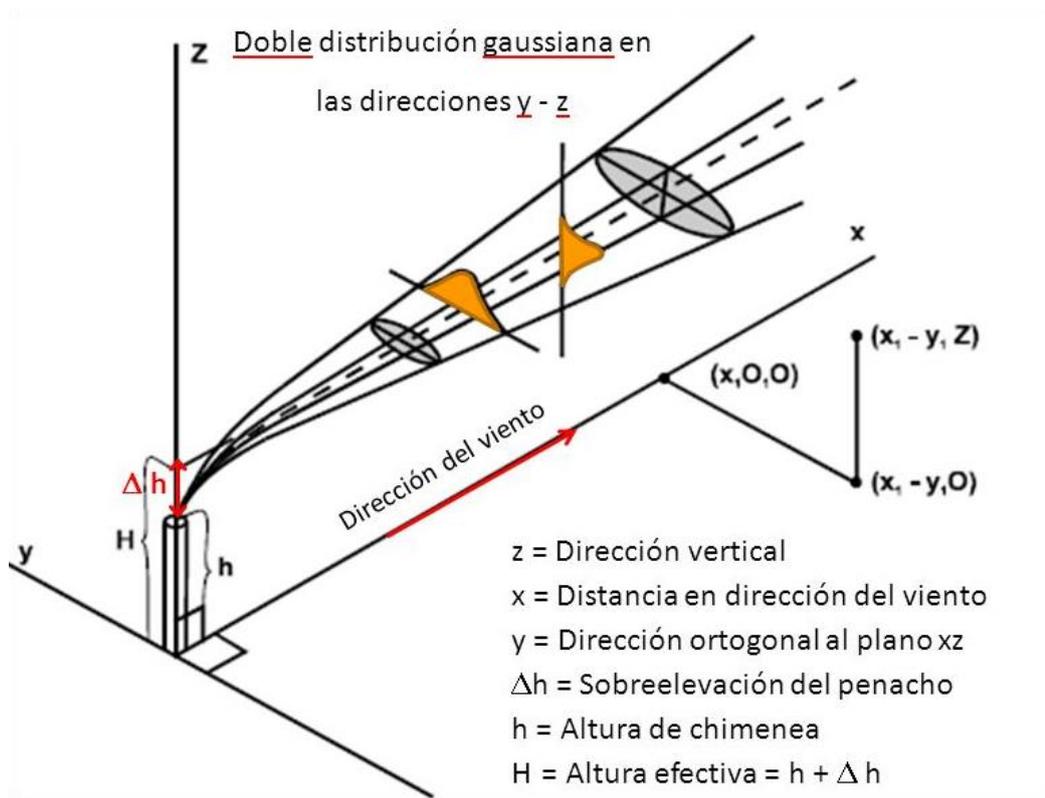
Los modelos Lagrangianos se caracterizan por hacer uso de un sistema de referencia que se ajusta al movimiento atmosférico. Es decir, las emisiones, reacciones, deposición y mezclado de los contaminantes se analizan para un volumen de aire que va cambiando su posición de acuerdo con la velocidad y dirección del viento, y no para una región entera como en los Eulerianos. Bajo este esquema general, los modelos Lagrangianos se pueden clasificar como modelos de trayectoria y modelos gaussianos, de acuerdo con la geometría del sistema de modelación. Los procesos antes mencionados se pueden simular para una columna hipotética de aire, como en los modelos de trayectoria, en tanto que cuando la simulación se hace para una pluma de emisión, continua o discreta (como paquetes comúnmente llamados “puffs”), se trata de modelos gaussianos.

En los modelos de trayectoria se define una columna hipotética de aire que se desplaza bajo la influencia de los vientos dominantes y se asume que no hay

intercambio de masa entre la columna y sus alrededores, excepto por las emisiones que ingresan a la columna por la base durante su recorrido (Seinfeld & Spyros 2006). La columna se mueve continuamente de tal forma que el modelo estima la concentración de los contaminantes en diferentes lugares y momentos a partir de las concentraciones iniciales, las emisiones y las transformaciones químicas. Su aplicación es recomendable en evaluaciones de calidad del aire que consideren el transporte a grandes distancias, para modelar el comportamiento de masas individuales de aire e incluso para evaluar la calidad del aire en casos en los que existan limitaciones de información para caracterizar las emisiones y la meteorología de una región completa.

Finalmente, en los modelos gaussianos se describe el transporte y mezcla de los contaminantes asumiendo que las emisiones presentan, en las direcciones horizontal y vertical, una distribución normal o de curva gaussiana con una concentración máxima en el centro de la pluma (Figura 12). Generalmente estos modelos se aplican para evaluar la dispersión de contaminantes provenientes de fuentes puntuales, aunque en ocasiones también se aplican para simular emisiones de fuentes de área y de línea. Otra característica de este tipo de modelos es que normalmente son aplicados para evaluar la dispersión de contaminantes primarios no reactivos, aunque existen versiones que incluyen en su formulación consideraciones especiales para poder simular procesos de deposición y transformación química.

Varios autores coinciden en que, aunque ambos tratamientos constituyen una descripción válida de la difusión turbulenta, el enfoque Euleriano es el más aplicado en los estudios de transporte de calor y masa de un fluido, mientras que la descripción Lagrangiana se suele aplicar para estudiar los cambios de concentración dentro del fluido (González Barrás 2002).



**Figura 12. Representación esquemática de una pluma Gaussiana**

Otra clasificación general de los MCA se refiere a la forma en que se relaciona el modelo de emisiones, transporte y difusión con el modelo meteorológico. Teniendo en cuenta estos aspectos, se tienen los modelos de tipo *off-line*, orientados a aplicaciones locales, en los que el modelo de emisiones, transporte y difusión y el modelo meteorológico que gobierna el destino final de los contaminantes, son independientes y no existe interacción entre ellos. Estos modelos resultan atractivos desde el punto de vista computacional puesto que a partir de los mismos datos meteorológicos se pueden simular múltiples casos en muy poco tiempo, para responder a distintas preguntas de investigación. Sin embargo, esta separación entre la meteorología y la química atmosférica limita la reproducción de fenómenos que están estrechamente relacionados, como el efecto de las emisiones en el balance de radiación en la superficie o la interacción de aerosoles con las nubes, resultando poco adecuados en casos en que es conocido el efecto de los contaminantes a tratar sobre estas variables. Incluso, los modelos *off-line* se ven limitados en aquellos procesos en los que la emisión depende de las condiciones meteorológicas o ambientales, como es el caso de las emisiones biogénicas o emisiones por quema de biomasa. Por otra

parte, orientado a aplicaciones de mayor escala, se tienen a los modelos de tipo *on-line*, en los que la meteorología y el transporte, dispersión y demás procesos que actúan sobre las especies emitidas se resuelven en simultáneo, afectándose mutuamente. Tienen la ventaja de utilizar la misma grilla computacional para resolver la dinámica atmosférica y los procesos de difusión, transporte y transformación química de las especies emitidas. Son capaces de tener en cuenta fenómenos que ocurren en intervalos de tiempo mucho menores o mayores que el tiempo de integración, como reacciones fotoquímicas y procesos de nucleación. Si bien esta aproximación ofrece una descripción más cercana a la realidad, el costo computacional es mucho más alto, y para algunas especies no se justifica (Cremades 2017).

#### **2.4.2 Modelo CALPUFF**

Dentro de los MCA propuestos por la US EPA para una variedad de aplicaciones (U.S. Environmental Protection Agency 2005), se seleccionó al modelo CALPUFF para simular la dispersión tanto de POPs como de metales en la región de estudio. Este modelo fue elegido debido a la capacidad superior del mismo para estimar dispersión en ambientes complejos, como lo es la zona montañosa de Los Andes Centrales. La mencionada guía sobre MCA de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos recomienda el uso de CALPUFF sobre otros modelos regulatorios para aplicaciones donde el terreno contiene variaciones en el relieve y donde la cobertura del suelo no es uniforme, tal como ocurre en este caso. Además, CALPUFF puede, a diferencia de los modelos Gaussianos como ISCS3, procesar condiciones de calma, evitando estimaciones de concentraciones muy altas poco realistas (U.S. EPA 1998).

CALPUFF es un modelo de dispersión Lagrangiano off-line, desarrollado por Exponent scientists, el cual está disponible en su página web para ser descargado sin costo (Exponent scientists 2017). Es un modelo por soplos Gaussianos, multicapa, de estado no estacionario diseñado para simular la dispersión de gases y partículas utilizando meteorología variable espacial y temporalmente, basándose en ecuaciones de similaridad, turbulencia, transformación y remoción por mecanismos de deposición seca y deposición

húmeda. A partir de la versión 6 el modelo incluye dos mecanismos químicos simples y la posibilidad de definir un mecanismo químico adaptado a la necesidad del usuario. El modelo puede simular cuatro tipos de fuentes de emisión (punto, área, línea y volumen), utilizando una formulación de soplo que incluye los efectos de elevación de la pluma, presencia de obstáculos y penetración parcial de la pluma por encima de la capa de inversión (Scire, Strimaitis, et al. 2000b).

El sistema de modelado incluye tres componentes principales: *CALMET*, *CALPUFF* y *CALPOST*; y un gran conjunto de programas de pre-procesamiento diseñados para interconectar el modelo con los conjuntos de datos meteorológicos y geofísicos habituales y disponibles rutinariamente (Figura 13). En términos simples, *CALMET* es un modelo meteorológico de diagnóstico que desarrolla campos de viento y temperatura en un dominio grillado tridimensional. En el archivo producido por *CALMET* también se incluyen campos bidimensionales asociados tales como altura de capa de mezcla, características de superficie y propiedades de dispersión. *CALPUFF* es un modelo de transporte y dispersión que produce la advección de "puffs" de material emitido a partir de fuentes modeladas, simulando procesos de dispersión y transformación a lo largo del camino. Al hacerlo, normalmente utiliza los campos generados por *CALMET* o, como opción, puede utilizar datos meteorológicos no grillados más simples, al igual que otros modelos de penachos existentes. Las variaciones temporales y espaciales en los campos meteorológicos seleccionados se incorporan explícitamente en la distribución de los puffs a lo largo de un período de simulación. Los archivos de salida primarios de *CALPUFF* contienen concentraciones o flujos de deposición evaluados en ubicaciones de receptores seleccionadas. *CALPOST* se utiliza para procesar estos archivos, produciendo tabulaciones que resumen los resultados de la simulación. Cada uno de estos programas tiene una interfaz gráfica de usuario. Además de estos componentes, existen otros procesadores que pueden usarse para preparar datos geofísicos (uso del suelo y terreno) en muchos formatos estándar, datos meteorológicos (de superficie, de altura, precipitación y flotabilidad) e interfaces con otros modelos, tales como el Modelo de

Mesoescala (MM5) de Penn State/NCAR, los modelos Eta/NAM y RUC de los Centros Nacionales de Predicción del Medio Ambiente (NCEP), y el modelo de Investigación y Pronóstico del Tiempo (WRF) (Exponent scientists 2017).

La resolución de la grilla utilizada en el sistema depende del caso de estudio y de los recursos computacionales disponibles, pero en general se utiliza una resolución entre 500 m y 1 km. El modelo está limitado a simular el impacto de los contaminantes en la superficie, por lo que sólo resuelve los procesos dentro de la capa límite planetaria (hasta 3km de altura por sobre la superficie, aproximadamente). La cantidad de niveles verticales se definen arbitrariamente, pero es habitual utilizar entre 8 y 10 niveles espaciados logarítmicamente de modo de garantizar mayor resolución vertical cerca de la superficie (Cremades 2017).

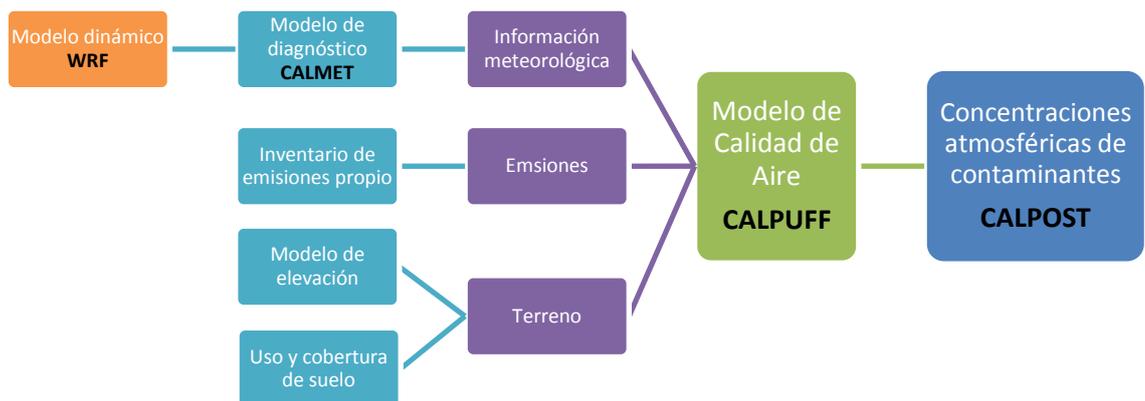


Figura 13. Esquema del sistema de modelado CALPUFF

## CAPITULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS

### 3.1 Modelo de dispersión de POPs y metales en el área de estudio

#### 3.1.1 Dominio y período de modelado

El dominio de modelado se organizó en una grilla de 210 x 90 km<sup>2</sup> con resolución de 1 km según se muestra en la Figura 14<sup>2</sup>. En la misma puede observarse el ejido urbano del Gran Mendoza al este, mientras que al oeste se observa una gran variación en la altura del terreno debido a la presencia de la Cordillera de Los Andes. La línea negra de mayor espesor al oeste representa el límite internacional entre Argentina y Chile.

El periodo de modelado fue elegido para cada grupo de sustancias por separado, para adecuarse a los períodos de muestreo de los mismos. Para metales el período de modelación fue de 30 días (Junio de 2015), para contemplar las variaciones temporales en un mes típico de invierno en la región, durante el cual se tomaron muestras. Para POPs se modeló el mes de febrero de 2011 (28 días) para coincidir también con el muestreo correspondiente.

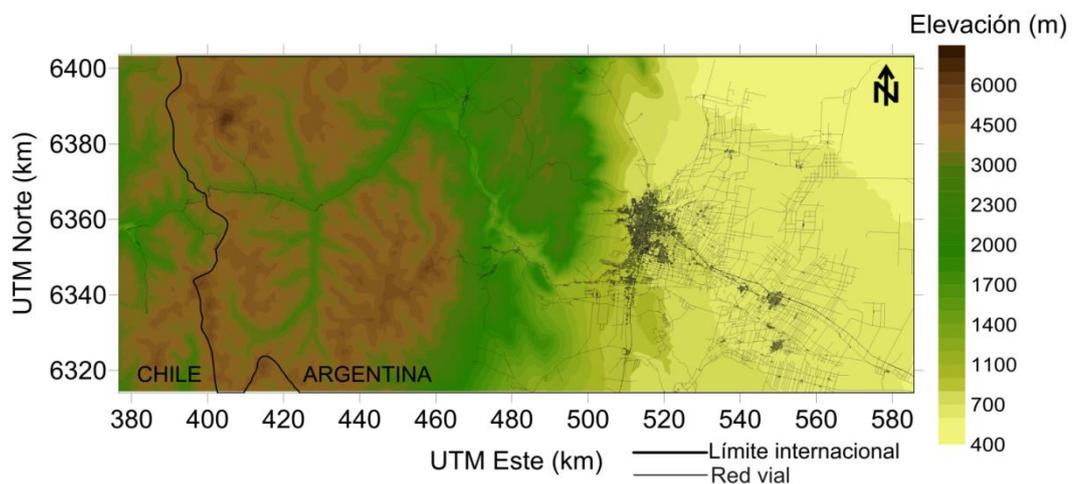


Figura 14. Dominio de modelado

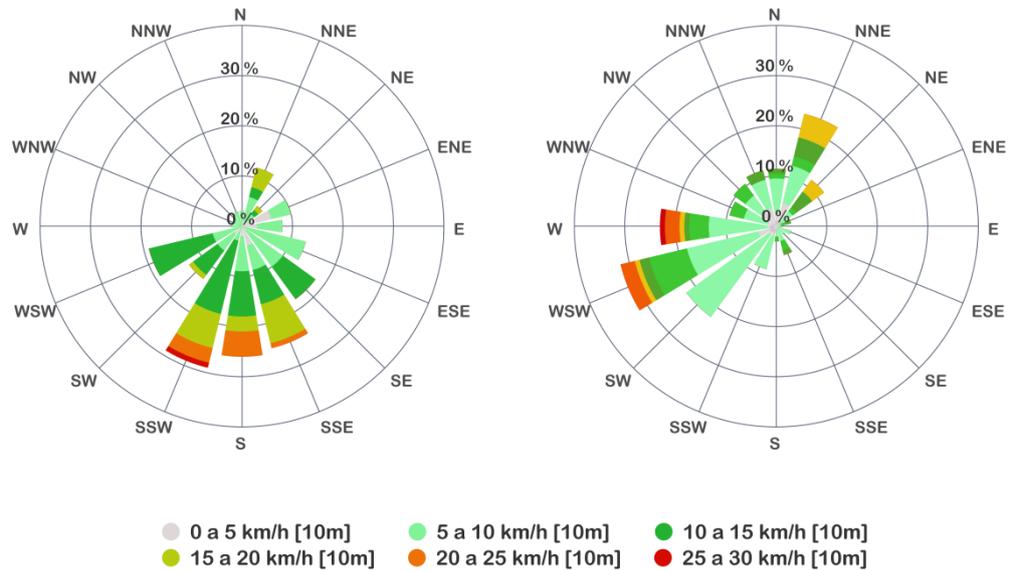
<sup>2</sup> El sistema de coordenadas mostrado en la figura es UTM (Universal Transverse Mercator) por ser el utilizado por el sistema de modelado.

### 3.1.2 Información meteorológica

#### 3.1.2.1 CALMET

El modelo CALPUFF requiere como entradas campos meteorológicos en superficie y altura. Debido a que no hay fuentes de datos meteorológicos permanentes con la resolución deseada, de 1 hora tanto de superficie como de altura, que sean representativos del área y por periodos largos de tiempo en la vecindad del sitio de estudio, se generaron datos con un modelo meteorológico de pronóstico para inicializar CALMET con campos como “aproximación inicial”. Se utilizó para ello el modelo Weather Research and Forecasting (WRF) para obtener campos 3D cubriendo el dominio y el período de modelado (Scire, Robe, et al. 2000). El procedimiento utilizado implica la utilización de salidas del modelo regional WRF como estimación inicial para CALMET. Para ello, se utilizó un preprocesador off-line llamado CALWRF (versión 1.4), que inicializa CALMET sustituyendo los valores horarios requeridos de parámetros de la capa superficial de la atmósfera requeridos por aquellos derivados de WRF. CALWRF deriva dichos parámetros para una determinada ubicación a partir de las salidas del modelo WRF (en formato netCDF) y crea una entrada compatible con el modelo CALMET, a través de la creación de un archivo del tipo 3D.DAT, evitando la necesidad de datos observacionales. Al utilizar este preprocesador, se obtienen directamente para cada celda de la grilla del dominio de modelado en escala urbana velocidad de fricción, Longitud de Monin-Obukhov, altura de capa de mezcla convectiva (planetary boundary layer PBL), flujo de calor superficial, velocidad y dirección de viento a 10 m de altura, temperatura a 2 m de altura, rugosidad superficial y albedo. Asimismo, esta opción permite las capturas de algunas características del flujo que no pueden ser simuladas con la sola inclusión de datos observacionales, debido a la baja densidad de estaciones de superficie y altura. Una evaluación con trazadores ha indicado que los campos horarios de un modelo de mesoescala mejoran el desempeño de los modelos de dispersión en escalas regionales (U.S Environmental Protection Agency (EPA) 1995). La Figura 15 muestra las rosas de vientos obtenidas, resumiendo los vientos horarios en diferentes momentos del día. La longitud de cada uno de los pétalos indica la frecuencia total de vientos desde la dirección

indicada, mientras que las porciones de las barbas de diferente ancho están asociadas a las categorías de velocidad de viento. Los periodos de calma no se incluyen en estos diagramas debido a que no están asociados a ninguna dirección de viento y se indican en porcentaje.



**Figura 15. Rosas de los vientos para el área de estudio en los periodos de modelado. Izquierda:Febrero 2011, Derecha: Junio 2015.**

### 3.1.2.2 WRF

Para la simulación de la meteorología se utilizó la versión 3.5 del modelo regional acoplado Weather Research and Forecasting (Skamarock et al. 2008). El mismo ya ha sido utilizado y validado previamente por el Grupo GEAA (S.E. Puliafito et al. 2015; Pascual Flores et al. 2016; Fernández et al. 2011; Fernandez et al. 2010; Mulena et al. 2016). WRF fue configurado con tres dominios anidados (Figura 16). Los dominios de modelado comprenden la parte central de Argentina y Chile, con una resolución espacial de 36, 12, 4 km respectivamente; cuya coordenada vertical es de 50 niveles, hasta una altura de 50 hPa, centrados en Latitud 34° 4'33.60"S y Longitud 68°32'38.40"O. El tamaño y ubicación de los dominios fue seleccionado de tal manera de incluir la región de Los Andes Centrales con las principales cuencas hidrográficas que forman parte de ésta y, además, parte del Océano Pacífico hacia el oeste para estimar la influencia del mismo sobre la humedad y precipitaciones regionales. La inicialización meteorológica y condiciones de contorno del modelo se introdujeron en el modelo por medio de datos globales de NCEP Global Final

Analysis of GFS con una resolución de 0.5 grados, y actualizaciones cada 6 horas. La descripción del terreno complejo del oeste de Argentina se incluyó por medio de datos de elevación digitales Shuttle Radar Topography Mission (SRTM3) proporcionados por el USGS Geo Data Center (<http://earthexplorer.usgs.gov/>), con una resolución aproximada de 90 m y que contiene una mejor descripción del área de estudio que la configuración por defecto. Asimismo, la clasificación de uso y cobertura del suelo por defecto en WRF fue actualizada con una adaptación de los datos del mapa de la European Space Agency (ESA) GLOBCOVER 2009 con resolución de 300 m, combinados con datos de luces permanentes del Operational Linescan System del programa DMSP - OLS para una mejor identificación de los centros urbanos, áreas cultivadas y zonas montañosas.

<b>PARAMETRIZACIÓN</b>	<b>ESQUEMA UTILIZADO</b>
<b>Elevación del terreno</b>	SRTM3 90 m
<b>Cobertura y uso de suelo</b>	GLOBCOVER+DMPS-OLS
<b>Condiciones iniciales</b>	Reanálisis NCEP GFS 0.5°
<b>Resolución temporal</b>	90 segundos
<b>Resolución espacial</b>	Tres dominios anidados: 36, 12, 4 (km)
<b>Periodo de modelado</b>	30 días (junio 2015 para metales) 28 días (febrero 2011 para POPs)
<b>Resolución vertical</b>	60 niveles ETA
<b>Esquema microfísica</b>	ETA microphysics
<b>Radiación onda larga</b>	RRTM
<b>Radiación onda corta</b>	Goddard Dudhia
<b>Superficie</b>	Noah land Surface model
<b>Niveles de superficie</b>	4
<b>Física de superficie</b>	Monin-Obukhov similarity Theory
<b>PBL</b>	YSU
<b>EPC</b>	Kain-Fritsch

Tabla 1. Configuración del modelo WRF para las simulaciones realizadas.

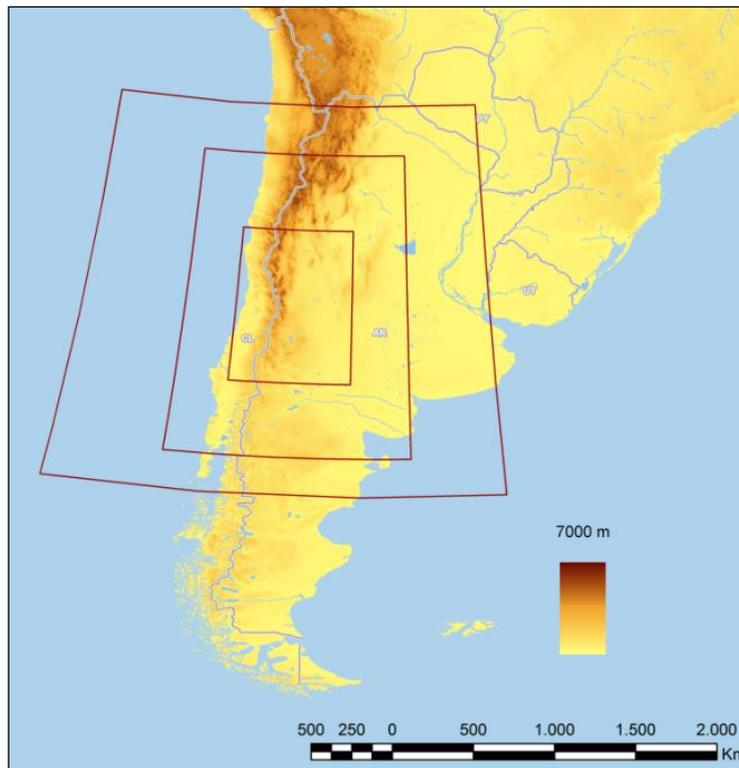


Figura 16. Dominios definidos para la simulación meteorológica utilizando WRF

### 3.1.3 Topografía y Uso y cobertura de suelo

El flujo de aire cerca de la superficie está gobernado por fenómenos meteorológicos de escala sinóptica, y parcialmente por la interacción entre la superficie terrestre y la atmósfera a través de la PBL. En regiones con topografía compleja, el flujo cerca de la superficie se desacopla del flujo sinóptico, forzado por inestabilidades dinámicas, efectos cinemáticos del terreno, la capa de inversión y algunas actividades antropogénicas. A fin de reproducir la distribución espacial y temporal de la dirección y velocidad del viento, los modelos numéricos intentan capturar los flujos de escala sinóptica como así también los procesos de desacople, es por ello que necesitan información topográfica dentro de la grilla de modelado. En este caso, las características del terreno fueron incorporadas usando datos de Shuttle Radar Topography Mission (SRTM), disponibles en una resolución de 1 segundos de arco (aproximadamente 30 m) proporcionados por el USGS Geo Data Center (<http://earthexplorer.usgs.gov/>). Los datos SRTM fueron procesados sobre el dominio de interés para obtener elevaciones de terreno con resolución de 500 m. Cremades (2017) presenta una comparación detallada de distintas bases de

datos donde se muestra que para el dominio de interés los datos SRTM muestran una representación adecuada a los fines deseados.

En cuanto a las características de uso y cobertura de suelo, el modelo requiere como parámetros de entrada: fracción verde de vegetación, resistencia estomatal, rugosidad del terreno, entre otros. Estos parámetros varían según el tipo de suelo y la vegetación. En CALPUFF, estas condiciones están representadas en la base de datos estática LULC (Land Use – Land Cover). En la misma se utilizan categorías para representar aproximadamente la situación del suelo. De modo que a cada punto de grilla corresponde un número entero que representa la categoría que corresponde dicha celda. Por defecto, CALPUFF admite varios sistemas de clasificación de uso de suelo. En este caso se utilizaron dos de ellos: Los Mapas de Vegetación del Global Land Cover 2000 Project (GLC 2000) para Sudamérica desarrollados por el U.S. Geological Survey (USGS), que contiene 24 categorías de uso de suelo; y los datos generados por el Departamento de Geografía de la Universidad de Maryland (UMD Global Land Cover Classification), con 13 categorías de LULC (Hansen et al. 1998).

#### **3.1.4 Inventarios de emisiones**

Como se muestra en la Figura 13, las emisiones son una de las tres entradas principales para el MCA CALPUFF. Estas emisiones no sólo deben ser cuantificadas, sino que también se precisa una descripción detallada de la fuente emisora y una distribución espacial a una escala adecuada.

Actualmente existen bases de datos globales, regionales o nacionales disponibles en diferentes formatos que pueden tomarse para ser implementadas en los MCA. Tal es el caso de EDGAR (Emissions Database for Global Atmospheric Research) (European Commission et al. 2016), que su formato más reciente presenta un inventario en forma de grilla de 0.1° longitud x 0.1° latitud de resolución espacial, para contaminantes como gases de efecto invernadero, material particulado y mercurio. En el ámbito de las organizaciones nacionales, por ejemplo, la Agencia Ambiental de Estados Unidos ha organizado su inventario nacional de emisiones a la atmósfera NEI

(<https://www.epa.gov/air-emissions-inventories>) por división geográfica (estados provinciales o regiones o ciudades), contaminantes criterio (PM10, CO, NOx, SO2, entre otros), sector productivo (agricultura, energía, procesos industriales, etc.) y por tipo de fuentes (puntual, de área, vehiculares, etc.). En forma similar otros países como el Reino Unido tiene su base de datos nacional organizada (NAEI: National Atmospheric Emission Inventory, <http://naei.defra.gov.uk/overview/>) donde compila la información relevante para la estimación de las emisiones que afectan la calidad del aire o gases de efecto invernadero. China ha desarrollado diversos inventarios de emisiones (MEIC: The Multi-resolution Emission Inventory for China, <http://www.meicmodel.org/>), compilados por la Tsinghua University, de Beijing. Para la zona de Sudamérica no existen muchos inventarios regionales completos, salvo los compilados por las bases de datos globales como EDGAR. En este sentido, en el Grupo GEAA se ha trabajado en el desarrollo de inventarios propios para las áreas de estudio locales. Por ejemplo, Puliafito et al. (2015) presentaron un inventario de actividades y emisiones vehiculares con una resolución de 9×9 km para Argentina, donde se mostraron discrepancias con el inventario EDGAR para la misma zona de estudio, especialmente debido a la desagregación espacial de la información usada de base. Posteriormente, este trabajo se amplió a otros sectores con iguales conclusiones (Puliafito et al. 2017).

Teniendo en cuenta esta información, y que las sustancias seleccionadas en este trabajo no forman parte de los inventarios globales, regionales o previamente desarrollados por el Grupo, se procedió a la elaboración de éstos según se detalla en las secciones subsiguientes.

Con el objeto de garantizar la precisión de las estimaciones realizadas, los inventarios fueron realizados a partir de dos metodologías principales, de acuerdo con la disponibilidad de datos. La metodología “Bottom-up” se utilizó en fuentes puntuales, como lo son las fuentes industriales; la disposición y tratamiento de residuos y los transformadores, para cuyo caso se contaba con los datos de los niveles de actividad o eran susceptibles de ser estimados con la información disponible. En cambio, la metodología “Top-down” se utilizó para

fuentes de área, entre ellas la aplicación de agroquímicos y el uso de equipamiento eléctrico con retardantes de llama bromados (BFRs), o las emisiones vehiculares de metales; para las cuales los datos disponibles se encuentran a escala regional y con un menor nivel de desagregación.

Las fuentes antrópicas emisoras de POPs y metales fueron identificadas para el área de estudio a partir de una detallada búsqueda bibliográfica y se describen en la Tabla 2. Para su categorización se siguió el Anexo C Parte II y Parte III del Convenio de Estocolmo (UNEP 2013), que si bien es específico para POPs también se aplicó a metales por ser similar a la categorización propuesta por otras agencias internacionales, como EMEP/CORINAIR o EPA (European Environment Agency 2013; U.S. Environmental Protection Agency 2017). El detalle de las fuentes en cada sector se describe posteriormente.

En todos los casos, el cálculo final de las emisiones (E) se realizó utilizando el procedimiento propuesto por el artículo 5 del Convenio de Estocolmo, según el cual un factor de emisión (F: emisión potencial de una sustancia dada por unidad de referencia de un producto o compuesto) y un nivel temporal de actividad (A: valores de consumo o producción) se utilizan para una fuente conocida, de acuerdo con la ecuación (UNEP 2013):

$$E = F \times A \quad (4)$$

En este trabajo sólo se estimaron las emisiones primarias de los POPs seleccionados, sin diferenciación de congéneres. Dado que la composición de los congéneres es normalmente muy variable y debido a la información limitada sobre los factores de emisión específicos correspondientes, se presentan emisiones totales a la atmósfera, en una base de suma.

Sector	Categoría de fuentes	POPs				Metales		
		PCBs	PBDEs	DDT	HCB	Cu	Pb	Zn
1. Incineración de residuos	c. Incineración de residuos patológicos	x			x	x	x	
2. Producción de metales ferrosos y no ferrosos	b. Producción de coque				x			
	d. Producción de cobre					x	x	
	f. Producción de baterías plomo-ácido						x	
	j. Producción de otros metales no ferrosos (Ferroaleaciones)	x			x			
3. Generación de calor y energía	a. Plantas de energía a combustibles fósiles	x	x			x	x	x
4. Fabricación de productos minerales	a. Producción de cemento				x	x	x	x
	c. Producción de ladrillos				x			
	d. Producción de vidrio						x	
5. Transporte					x	x	x	
6. Procesos de quema abierta	b. Quema de residuos y quemas accidentales	x	x		x	x	x	x
7. Producción y uso de químicos y bienes de consumo	e.1 Producción de Polipropileno		x					
	e.2 Producción de pinturas	x						
	e.3 Uso de BFRs en plásticos de vehículos		x					
	e.4 Uso de BFRs en plásticos de equipos eléctricos		x					
	f. Refinación de petróleo					x	x	x
9. Disposición de residuos y relleno sanitario	b. Tratamiento de aguas residuales		x					
	e. Tratamiento de aceites industriales usados	x						
10. Sitios contaminados	c. Aplicación de pesticidas y químicos			x	x			
	f.1 Transformadores en uso	x						
	f.2 Acopio de transformadores	x						
	l. Disposición de residuos de los grupos 1 a 9		x					

Tabla 2. Categorización de fuentes emisoras de POPs y metales

### 3.1.4.1 Incineración de residuos patológicos

En el área de estudio, la quema de residuos generados en farmacias, hospitales, centros de salud y consultorios se realiza en una planta ubicada al norte del centro urbano. Dichas instalaciones cuentan con un sistema de destrucción térmica pirolítica donde se incineran 4,5 t/día de residuos patológicos, lo que la convierte en una fuente de PCBs, HCB, Cu y Pb a la atmósfera.

Residuos patológicos incinerados [t/año] [A]	Especie emitida	Factor de emisión [ $\mu\text{g}/\text{t}$ residuo incinerada] [B]	Emisión [kg/año] [C]=[A]*[B]*1E-09	Referencia Factor de emisión
1485	PCBs	2.0E04	0.03	(EMEP/EEA 2009)
	HCB	1.0E05	0.15	(EMEP/EEA 2013)
	Cu	9.8E07	145.5	(EMEP/EEA 2013)
	Pb	6.2E07	92.1	(EMEP/EEA 2013)

**Tabla 3. Emisiones a la atmósfera debido a la incineración de residuos patológicos**

### 3.1.4.2 Producción de coque

Una refinería de petróleo, ubicada en el Polo Petroquímico, produce 1,88E06 t coque/año (Instituto Petroquímico Argentino, 2011). El coque se produce a partir de hulla o carbón por carbonización (calentamiento bajo vacío) en "hornos de coque" a aproximadamente 1000°C en ausencia de aire. Estas condiciones promueven la formación de HCB como un subproducto no intencional. La planta tiene equipos de postcombustión y remoción de polvo.

Producción de coque [t/año] [A]	Especie emitida	Factor de emisión [ $\mu\text{g}/\text{t}$ residuo incinerada] [B]	Emisión [kg/año] [C]=[A]*[B]*1E-09	Referencia Factor de emisión
1 881 000	HCB	0.6	1.1E-03	(UNEP 2013)

**Tabla 4. Emisiones a la atmósfera debido a la producción de coque**

### 3.1.4.3 Producción de cobre

En el sector de Los Andes chilenos, muy próximas al límite con Argentina, se encuentran dos minas de cobre a cielo abierto: "Andina" que produce 2.34E05 t/cobre fino al año, y "Los Bronces" que produce 2.0E05 t/cobre fino al año. En las minas, además de la extracción del mineral de la tierra, se lleva a cabo la producción primaria de cobre. El proceso de fundición que se utiliza es el llamado pirometalúrgico tradicional. Típicamente, el cobre se refina con fuego en un horno, se funde en y se refina electrolíticamente para la eliminación adicional de impurezas. En una de las etapas del proceso (electro-obtención) se utilizan ánodos de plomo que se van agotando, es por esto que se producen también grandes emisiones de Pb.

Mina	Producción de cobre [t/año] [A]	Especie emitida	Factor de emisión [ $\mu\text{g}/\text{t}$ cobre producido] [B]	Emisión [kg/año] [C]=[A]*[B]*1E-09	Referencia Factor de emisión
Andina	2.34E05	Cu	2.8E07	6552	(EMEP/EEA 2013)
		Pb	1.1E08	37440	(EMEP/EEA 2013)
Los Bronces	2.0E05	Cu	2.8E07	5600	(EMEP/EEA 2013)
		Pb	1.1E08	22000	(EMEP/EEA 2013)
TOTAL		Cu		12152	
		Pb		59440	

**Tabla 5. Emisiones a la atmósfera debido a la producción de cobre**

#### 3.1.4.4 Producción de baterías de Plomo-Ácido

Según datos presentados por la EPA (U.S. Environmental Protection Agency 1997), la producción de baterías de plomo-ácido es una de las principales fuentes de emisión de plomo a nivel mundial, debido a las grandes cantidades de compuestos de plomo que emplea y los altos volúmenes de fabricación.

En el Gran Mendoza se emplaza un establecimiento productor de este tipo de baterías, ubicado en el departamento de Las Heras, que produce 42000 baterías/año, a partir de óxido de plomo que es obtenido previamente en la misma planta.

Producción anual [baterías/año]	Factor de emisión Pb [kg/batería]	Emisión Pb [kg/año]
42000	7.5E-03	315.0

**Tabla 6. Emisiones a la atmósfera debido a la producción de baterías plomo-ácido**

#### 3.1.4.5 Producción de otros metales no ferrosos: Ferroaleaciones

En el área de estudio hay emisiones no intencionales de POPs (HCB y PCBs) debido a la producción y posterior tratamiento de ferroaleaciones (Antunes et al. 2012) en una planta ubicada en el polo petroquímico al sur del centro urbano donde se fabrican 25000 t/año, utilizando tecnología de hornos eléctricos de arco para el tratamiento de metales primarios y chatarra. Aunque los POPs emitidos están presentes en forma de trazas, este tipo de industria genera una gran cantidad de gases residuales, y las emisiones pueden ser significativas.

Producción de ferroaleaciones [t/año] [A]	Especie emitida	Factor de emision [µg/ t ferroaleación producida] [B]	Emisión [kg/año] [C]=[A]*[B]*1E-09	Reference emission factor
25000	HCB	3200	0.08	(Antunes et al. 2012)
	PCBs	0.66	2E-05	

Tabla 7. Emisiones a la atmósfera debido a la producción de ferroaleaciones

### 3.1.4.6 Plantas de energía a combustibles fósiles

En esta categoría se agrupan las emisiones de plantas de combustión (>50 MWh) para la generación de electricidad a partir de combustibles gaseosos o líquidos. En tal sentido, en el dominio considerado se encuentra la Central Térmica Luján de Cuyo, que es un conjunto de cinco plantas con un total de 540MW de potencia instalada y 150 t/h de producción de vapor, empleando como combustible gas natural, gas oil o fuel oil. Las fuentes se trataron como puntuales y se utilizaron datos de uso de combustible (desagregados por tipo) (CMMESA 2014). Para el caso de los POPs (PCBs y PBDEs) las emisiones se deben sólo a la combustión de Fuel Oil, mientras que los metales son emitidos por la combustión de todos los combustibles utilizados.

Combustible	Consumo anual	Energía producida [GJ/año] [A]	Factor de emisión [kg/GJ] [B]			Emisión [kg/año] [C]=[A]*[B]		
			Pb	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn
Gas Natural	7.3E08 [m³]	2.8E07	1.5E-09	7.6E-11	1.5E-09	4.3E-02	2.2E-03	4.3E-02
Gas oil	1.1E04 [Tn]	4.6E05	4.1E-06	2.7E-06	1.8E-06	1.9	1.2	0.8
Fuel oil	4.5E04 [Tn]	1.7E06	4.6E-06	5.3E-06	8.8E-05	8.9	9.9	163.5
<b>TOTAL</b>						<b>9.8</b>	<b>10.3</b>	<b>150.5</b>

Tabla 8. Emisiones de metales a la atmósfera debido a la generación de energía con combustibles fósiles

Fuel Oil utilizado [t/año] [A]	POP emitido	Factor de emisión [µgPOP/t Fuel Oil] [B]	Emisión [kg/año] [C]=[A]*[B]*1E-09	Referencia
45000	PCBs	3600	0.16	(Dyke et al. 2003)
	PBDEs	348	0.016	(Wang et al., 2010)

Tabla 9. Emisiones de POPs a la atmósfera debido a la generación de energía con combustibles fósiles

### 3.1.4.7 Producción de cemento

La producción de cemento puede representar una fuente no intencional de emisión de POPs y metales, debido a que el horno utiliza, además de gas y coque, residuos peligrosos como combustible, siendo este proceso la única forma de disposición de este tipo de desecho que existe en la provincia. En el

área de estudio existe una planta de elaboración de cemento situada al noroeste del centro urbano, que produce 736000 t/año.

Producción de cemento [t/año] [A]	Especie emitida	Factor de emisión [µg/t cemento producido] [B]	Emisión [kg/año] [C] = [A]*[B]*1E-09	Referencia
736000	HCB	170	0.13	(Bailey 2001)
	Cu	2.6E06	1914	(U.S. Environmental Protection Agency 1995)
	Pb	3.6E05	265	
	Zn	2.7E05	199	

Tabla 10. Emisiones a la atmósfera debido a la producción de cemento

### 3.1.4.8 Producción de ladrillos

Una técnica muy precaria y artesanal sigue siendo ampliamente utilizada en los países en desarrollo para la producción de ladrillos. En Mendoza, hornos intermitentes de muy baja eficiencia energética producen ladrillos de manera tradicional sin ninguna reducción de las emisiones. La producción promedio anual es de 60E06 ladrillos/año, lo que significa 1.32E05 t/año. El uso de leña procedente de bosques gestionados de forma insostenible, complementado con residuos de alto poder calorífico (aceite, neumáticos, plástico), promueve emisiones de HCB a la atmósfera.

Producción de ladrillos [t/año] [A]	Especie emitida	Factor de emisión [µg/t ladrillo producida] [B]	Emisión [kg/year] [C] = [A]*[B]*1E-09	Reference emission factor
132000	HCB	225	0.03	(Maiz et al. 2010)

Tabla 11. Emisiones a la atmósfera debido a la producción de ladrillos

### 3.1.4.9 Producción de vidrio

Tradicionalmente, algunos compuestos de plomo han sido usados como aditivos en la producción de vidrio debido a las propiedades que imparten a las piezas obtenidas: brillo, altos índices de refracción, temperaturas económicas de fundido, etc. (U.S. Environmental Protection Agency, 1997).

En el área de estudio se encuentra emplazada una planta de elaboración de envases de vidrio de gran volumen de producción (600 millones de envases, lo que equivale a 4.2E05 t/año de vidrio) que abastece casi en su totalidad a la industria vitivinícola provincial. Si bien los compuestos de plomo no suelen ser agregados en la producción de vidrio para envases de uso alimenticio, en la

fabricación de los mismos se introduce en el horno una alta proporción de vidrio a reciclar que contiene estas sustancias, por lo que se considera una fuente de emisión de Plomo a la atmósfera (European Environment Agency, 2013).

Producción vidrio [t/año] [A]	Factor de emisión [kg/t vidrio] [B]	Emisión [kg/año][C]=[A]*[B]
4.2E05	2.9E-03	1218

**Tabla 12. Emisiones a la atmósfera debido a la producción de vidrio**

### 3.1.4.10 Transporte

Si bien en muchas regiones las emisiones de metales debido a fuentes puntuales, como centrales térmicas o plantas industriales, representan la mayor contribución a los niveles atmosféricos registrados, en los centros urbanos el tráfico por carreteras suele ser la mayor fuente emisora de estas sustancias. La liberación a la atmósfera se produce al nivel del suelo principalmente debido al desgaste de los frenos, neumáticos, otros componentes mecánicos, pavimento de la carretera, resuspensión de polvo y también debido a las emisiones de escape (Johansson et al. 2009).

Para la estimación y distribución en alta resolución de las emisiones de todo el transporte carretero se utilizó un enfoque metodológico del tipo top-down detallado en Puliafito et al., (2015). En tal sentido, se utilizaron herramientas SIG asociadas con la siguiente información:

1. Datos puntuales: Mapas de localidades y censo de Tránsito Diario Medio Anual (TDMA) y venta de combustible por localidades.
2. Datos de área o polígonos: población, densidad poblacional y otros indicadores económico - sociales
3. Datos lineales: Mapas de calles y rutas clasificados en accesos, rutas troncales, rutas nacionales, rutas provinciales, primarias, secundarias y terciarias.
4. Datos satelitales: Imagen satelital Earth at night (NOAA-NGDC 2010).

En primer lugar, se redefinieron las áreas urbanas utilizando el mapa de luces nocturnas en combinación con los datos poblacionales por distrito en una

grilla de 2.5 km de resolución. Se asoció el consumo de combustible (naftas, gas-oil o GNC) en cada distrito, de forma proporcional a la densidad poblacional de cada centro urbano distribuyéndolo a partir de la convolución entre la información por grilla y una función filtro bi-gaussiana. Luego se determinó la actividad (VKT: vehículo km transportados) en cada celda de la grilla clasificando los segmentos en cada celda en jerarquías: accesos, troncales, calles primarias y caminos secundarios. Los vehículos diarios en cada segmento se determinan entonces dividiendo el VKT por la longitud de cada segmento. Este valor permite la comparación de estos resultados con las estadísticas de TDMA existentes. Finalmente, las emisiones grilladas para cada contaminante se estiman en función de los VKT para cada celda y un factor de emisión para cada metal (Johansson et al. 2009), sumando la contribución de todos los segmentos en cada grilla.

Distancia recorrida [vehículos.km/año]	Factor de emisión [kg/vehículos.km]			Emisión [kg/año]		
	Pb	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn
5.5E09	4.1E-08	5.4E-07	2.6E-07	224	2959	1420

**Tabla 13. Emisiones a la atmósfera debido al transporte carretero**

### ***3.1.4.11 Quema de residuos y quemas accidentales: Quema abierta de residuos sólidos urbanos (RSU)***

La quema abierta de RSU es una de las prácticas que posiblemente aporte en forma más significativa a la contaminación atmosférica en países en desarrollo y que sigue utilizándose como parte del manejo de los RSU en la región del Gran Mendoza, donde la generación promedio es de 1.18 kg RSU/habitante.día según informes oficiales locales. De acuerdo con el Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (Ipcc 2006), en América del Sur en promedio un 54% de los residuos generados llegan a sitios de disposición controlados, mientras que el resto se destina a vertederos clandestinos no controlados, de los cuales no se tiene ninguna información, por lo que no han sido tenidos en cuenta en este análisis. De los residuos que llegan a estos sitios controlados, hay una porción compuesta por papel; cartón; vidrio y metales, que es separada por trabajadores informales para su reúso. De lo que resta, una parte es quemada con el objeto de reducir volumen y evitar fuentes de infección, en un porcentaje del 60% (IPCC, 2006). La quema se realiza de forma abierta, sin el uso de

equipos adecuados ni control alguno sobre las emisiones. A partir de esta información, se calculó que se queman 355 t RSU/día (Tabla 14).

Dada la amplia gama de resultados experimentales a nivel mundial y la falta de datos locales, se utilizaron factores de emisión propios de los países en desarrollo para HCB, PCBs, Cu, Pb y Zn.

En el caso de los PBDEs, se utilizó una metodología ligeramente diferente porque sólo el material plástico que contiene BFRs emite este tipo de sustancias. En consecuencia, sólo se consideró la fracción correspondiente de RSU, que según estudios es del 30% del total de residuos plásticos (Pontificia Universidad de Valparaíso 2005) es decir, 16 t/día. Para la estimación de las emisiones, se utilizó el método propuesto por Sakai et al. (2006), en el cual las emisiones de todos los congéneres de PBDEs se calculan en base a DecaBDE. El factor de emisión utilizado en este caso se refiere únicamente a la cantidad de este congénere, y el importe total se calcula utilizando una relación DecaBDE/ $\Sigma$ PBDEs.

TIPO DE DESECHO	PORCENTAJE [%]	RSU generados [t/día]	RSU quemados en vertederos controlados [t/día]
Desechos alimenticios	43.23	600.59	194.59
Papeles y cartones	14.53	201.86	0
Plásticos	10.50	145.87	47.26
Residuos de poda y jardín	7.69	106.84	34.61
Vidrio	5.50	76.41	0
Pañales	4.33	60.16	19.49
Materiales textiles	3.95	54.88	17.78
Misceláneos menores a 25,4 mm	3.17	44.04	14.27
Material de construcción y demolición	1.81	25.15	8.15
Madera	1.60	22.23	7.20
Metales	1.18	16.39	0
Goma, cuero, corcho	1.01	14.03	4.55
Residuos peligrosos	0.40	5.56	1.80
Residuos patógenos	0.24	3.33	1.08
Medicamentos	0.18	2.50	0.81
Aerosoles	0.31	4.31	1.40
Material electrónico	0.21	2.92	0.95
Pilas	0.02	0.28	0.09
Otros	0.14	1.94	0.63
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>	<b>1389</b>	<b>355</b>

**Tabla 14. Composición de los RSU y porcentaje de quema de los mismos**

RSU quemados [t/año] [A]	Especie emitida	Factor de emisión [μg/t RSU quemados] [B]	Emisión [kg/año] [C]= [A]*[B]*1E-09	Referencia
129575	HCB	2900	0.38	(Bailey 2001)
	PCBs	5300	0.69	(EMEP/EEA 2009)
	Cu	9.3E04	12	(EMEP/EEA 2013)
	Pb	1.0E08	13463	
	Zn	9.0E05	117	

**Tabla 15. Emisiones a la atmósfera debido a la quema abierta de RSU**

RSU quemados [t/año] [A]	RSU que contienen PBDEs [t/año] [B]	Contenido de DecaBDE content [μg/t RSU que contiene PBDEs] [C]	Factor de emisión [μgPBDEs/μgDecaBDE] [D]	Emisión [kg/año] [E]= [B]*[C]*[D]*1E-09	Referencia
129575	5822	3.0E06	9.1E-02	1.6	(Sakai et al., 2006)

**Tabla 16. Emisiones a la atmósfera de PBDEs debido a la quema abierta de RSU**

### 3.1.4.12 Producción de polipropileno

En la zona de estudio se encuentra una planta de producción de polipropileno (120000 t/año) que utiliza mezclas comerciales de PBDEs en la fabricación de homopolímeros y copolímeros como aditivos retardantes de llama (Alaee et al. 2003). La estimación de las emisiones directas a la atmósfera en el sector de producción se realizó previamente calculando el stock de aditivos (1 g de aditivo/kg de polímero, según los informes del productor). Debido a la falta de información, se consideró el escenario más desfavorable en el que se supone que todo el aditivo está formado por PBDEs.

Producción de polipropileno [t/año] [A]	PBDEs usados en el polipropileno [kg/t] [B]	Factor de emisión [μgPBDEs/ kgPBDEs usado] [C]	Emisión [kg/año] [D]= [A]*[B]*[C]*1E-09	Referencia
1.2E05	1	140	0.017	(Sakai et al., 2006)

**Tabla 17. Emisiones a la atmósfera de PBDEs debido a la producción de polipropileno**

### 3.1.4.13 Producción de pinturas

Diversos estudios de pigmentos comerciales (Hu & Hornbuckle 2010) han encontrado trazas de PCBs, específicamente en azo y ftalocianinas, comúnmente utilizadas en la fabricación de pinturas, en una proporción que varía entre 20 y 200 ngPCBs/g de pigmento fresco. Las emisiones de PCBs a la atmósfera procedentes de dicha fuente se calcularon estimando el contenido de PCBs en las pinturas, considerando el límite de 180 ngPCBs/g de pigmento

establecido por normas de Estados Unidos. Además, se consideraron las proporciones promedio de pigmentos en los sólidos disueltos, la cantidad de sólidos en las pinturas comerciales y la proporción de pigmentos que son ftalocianinas (Diamond et al. 2010). Las emisiones se repartieron entre todos los fabricantes de pintura del área de estudio de Gran Mendoza, que tienen una producción total de 5.871 t/año.

Producción de pinturas [t/año] [A]	Fracción de sólidos en pinturas [B]	Fracción de pigmentos en los sólidos [C]	Fracción de ftalocianinas en los pigmentos [D]	PCBs en las ftalocianinas [ $\mu\text{gPCBs}/\text{t ftalocianinas}$ ] [E]	Factor de emisión [ $\mu\text{g}$ emitidos de PCBs/ $\mu\text{g PCBs}$ contenidos] [F]	Emisión [kg/year] [G] = [A]*[B]*[C]*[D] ]*[E]*[F]*1E-09	Reference emission factor
5875	0.3	0.35	0.7	1.8E05	5.0E-03	3.9E-04	(EMEP/EE A 2009)

Tabla 18. Emisiones a la atmósfera de PCBs debido a la producción de pinturas

### 3.1.4.14 Uso de BFRs en plásticos de vehículos

Entre la amplia gama de materiales que contienen BFRs, en los plásticos de los interiores de vehículos se han utilizado muy ampliamente. Para estimar el stock de PBDEs utilizados en automóviles, se tomaron estadísticas del número de vehículos desagregados por tipo en Argentina, según datos del Registro Nacional del Automotor de Argentina. El método sugerido por la UNEP (United Nations Environment Programme 2012) se utilizó como referencia para el cálculo de las emisiones, según el cual los automóviles fabricados o importados a partir de 2005 se consideran libres de PBDEs, ya que los BFRs no se utilizan en vehículos desde entonces. Aproximadamente el 63% de la flota de vehículos de Argentina en 2011 se registró antes del 2005 (Puliafito et al. 2014). Se estimó la cantidad de congéner de PentaBDE utilizada por tipo de vehículo, la cual fue afectada por un factor de uso dependiendo de la ubicación geográfica (0,05 para América Latina). Finalmente, se estimó la cantidad total de PBDEs contenidos en interiores de vehículos a través de la proporción de PentaBDE/ $\Sigma$ PBDEs.

Tipo de vehículo	Número total de vehículos [A]	Número total de vehículos anteriores a 2005 [B]	Contenido de PentaBDE [kg/vehículo] [C]	Cantidad de PBDEs [kg] [D]=[B]*[C]*0.05*100/58	Factor de emisión [µgPBDEs/kgPBDEs.año] [E]	Emisión [kg/año] [F]=[D]*[E]*1E-09	Referencia
pasajeros	676278	427408	0.16	5895.3	900	5.3E-03	(Sakai et al., 2006)
Servicio liviano	66152	41808	0.16	576.7		5.0E-04	
Servicio pesado	24038	15192	0.16	209.5		2.0E-04	
Buses	915	578	1	49.9		4.5E-05	
TOTAL						6.1E-03	

Tabla 19. Emisiones a la atmósfera de PBDEs debido al uso de BFRs en plásticos de vehículos

### 3.1.4.15 Uso de BFRs en plásticos de equipos eléctricos

La cantidad de PBDEs en equipos eléctricos en uso se estimó utilizando datos desagregados de aparatos eléctricos presentes en el Gran Mendoza (televisores, refrigeradores, teléfonos móviles, computadoras, teléfonos fijos) según las estadísticas del Censo Nacional de Argentina 2010 (Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC) 2010). Al igual que con los vehículos, se utilizó el método propuesto por la UNEP (United Nations Environment Programme 2012). La cantidad de plástico se determinó mediante un porcentaje en peso para cada tipo de equipo y la cantidad de congéner OctaBDE presente. Se consideró que el OctaBDE es el 35% de ΣPBDEs, cantidad a partir de la cual se calculó el total.

Tipo de equipamiento	Número total de unidades [A]	Masa de plástico por unidad [kg/equipo] [B]	Concentración de OctaBDE [kg/kg plastic] [C]	Cantidad de PBDEs [kg] [D]=[B]*[C]*100/35	Factor de emisión [µgPBDEs/kgPBDEs.año] [E]	Emisión [kg/año] [F]=[D]*[E]	Referencia
TV	741002	1.2	8.7E-04	2210.3	900	2.0E-03	(Sakai et al., 2006)
Heladeras	365496	30.6	1.5E-04	4793.2		4.3E-03	
Teléfonos móviles	1 682 338	0.029	1.5E-04	20.76		1.87E-05	
Teléfonos fijos	206220	0.1	1.5E-04	8.84		7.95E-06	
Computadoras	125509	1.2	2.54E-03	1093.0		9.8E-04	
TOTAL					7.3E-03		

Tabla 20. Emisiones a la atmósfera de PBDEs debido al uso de BFRs en plásticos de vehículos

### 3.1.4.16 Refinación de petróleo

La Refinería Luján de Cuyo es una de las tres plantas perteneciente a la empresa nacional YPF, siendo la de mayor conversión del país. Cuenta con una capacidad de refinación de 105500 barriles de crudo de petróleo por día, y un

Índice de Complejidad Solomon de 10.8. Se elaboran prácticamente todos los productos que la empresa comercializa en el país: gasoil, gasoil minero, gasoil agro, JP1, kerosene, nafta súper, nafta virgen, propano, propileno y butano, entre otros.

Producto de los procesos típicos de este tipo de industria (separación, conversión, tratamientos, blending, almacenamiento, manipulación, etc.) es que se producen emisiones fugitivas de metales a la atmósfera que deben ser tenidas en cuenta (European Environment Agency 2013).

Producción diaria [barriles/día]	Producción anual [Tn/año]	Factor de emisión [kg/Tn crudo]			Emisión [kg/año]		
		Pb	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn
105500	4.4E06	5.1E-03	5.1E-03	5.1E-03	22.6	22.6	22.6

**Tabla 21. Emisiones a la atmósfera de metales debido a la refinación de petróleo**

### 3.1.4.17 Tratamiento de aguas residuales

Varios estudios indican que las plantas de aguas residuales municipales pueden ser fuente de PDBEs a la atmósfera (Martellini et al. 2012). En el área considerada, existen 7 instalaciones de tratamiento de aguas residuales, con diferentes volúmenes de efluentes tratados, según la información proporcionada por la Agencia Reguladora Local, donde se trata un total de 234.000 m<sup>3</sup>/día. Para la estimación de las emisiones se consideró un nivel de contaminación de los efluentes con PBDEs de 29 µgPBDEs/m<sup>3</sup> de efluente (Martellini et al. 2012).

Volumen de aguas residuales tratadas [m <sup>3</sup> /año] [A]	Concentración de PBDEs [µgPBDEs/m <sup>3</sup> agua residual] [B]	Factor de emisión [µgPBDE/µgPBDE contenido] [C]	Emisión [kg/año] [D]=[A]*[B]*[C]*1E-09	Referencia
8.5E07	29	1.0E-04	2.5E-04	(Martellini et al. 2012)

**Tabla 22. Emisiones a la atmósfera de PBDEs debido al tratamiento de aguas residuales**

### 3.1.4.18 Tratamiento de aceites industriales usados

Existen normativas que exigen el tratamiento de aceites provenientes de equipos eléctricos que contengan PCBs en concentraciones de al menos 50 mg/kg, aunque el cumplimiento es particularmente escaso en Mendoza. Según datos de la Oficina de Medio Ambiente de la Provincia de Mendoza, la cantidad de aceite lubricante con PCBs que se descarta es de 122.6 t/año, y se trata en una planta ubicada al sur del centro urbano. Se asumió que la cantidad de PCBs

en el material era, teniendo una perspectiva conservadora, 50 mg PCB/ kg de aceite.

Cantidad de aceite tratada [t/año] [A]	Contenido de PCBs [g PCBs/t aceite] [B]	Factor de emisión [g emitidos PCBs/g contenidos PCBs] [C]	Emisión [kg/año] [D]=[A]*[B]*[C]*1E-3	Referencia
122.6	5.0	0.07	4.3E-02	(Fennely et al. 1984)

**Tabla 23. Emisiones a la atmósfera de PCBs debido al tratamiento de aceites industriales usados**

### 3.1.4.19 Aplicación de pesticidas y químicos

La estimación de las emisiones de POPs por aplicación de pesticidas organoclorados se realizó con una aproximación “top down” basada en un análisis sectorial de la aplicación de agroquímicos en el área de estudio, debido a que oficialmente no existe información desagregada de utilización de pesticidas organoclorados. Los datos oficiales genéricos permitieron determinar que solamente se utiliza Dicofol que contiene impurezas de DDT; y el PCNB y el Clorotalonil que contienen bajas proporciones de HCB (Muñoz-Arnanz & Jiménez 2011; Turgut et al. 2009; G. Wang et al. 2010).

La estimación final se realizó teniendo en cuenta las hectáreas cultivadas, las aplicaciones típicas para cada tipo de cultivo (vid, frutas, algunas hortalizas, en aplicaciones diferenciadas), la dosis recomendada, un número de aplicaciones máximas por cosecha, la concentración del POP en el principio activo y un factor de emisión que tiene en cuenta la volatilización en cada aplicación y el modo de uso.

Los promedios anuales de aplicación de pesticidas organoclorados estimados se verificaron con datos oficiales globales de agroquímicos, para garantizar la consistencia del inventario.

Compuesto active	Especie emitida	Area fumigada [Ha] [A]	Dosis recomendada [B]	Máximas aplicaciones por ciclo de cosecha [C]	Concentración de compuesto activo [D]	Concentración de POP en el compuesto activo [ppm] [E]	Factor de emisión [g POP emitido/g POP contenido] [F]	Emisión [kg/año] [G]=[A]*[B]*[C]*[D]*[E]*[F]*1E-03	Referencia
Dicofol	DDT	943.26	2.4 kg/ha	2	185 g/kg	1000	0.05	4.2E-02	(EMEP/EEA 2009)
PCNB	HCB	50.82	10 kg/ha	1	750 g/kg	500	0.5	9.5E-02	(EMEP/EEA 2009)
Chlorotalonil	HCB	339.72	2.5 l/ha	1	500 g/l	40	0.5	9E-03	(EMEP/EEA 2009)

Tabla 24. Emisiones a la atmósfera debido a la aplicación de pesticidas y químicos

### 3.1.4.20 Transformadores en uso

El uso de PCBs como aditivos de los aceites de transformadores eléctricos está prohibido en Argentina desde el año 2002. Según la información oficial brindada por la empresa distribuidora de energía eléctrica de la Provincia, para el año 2006 ya se habían retirado todos los transformadores que contenían PCBs. Sin embargo, existe un transformador en servicio que aún contiene esta sustancia. Debido a que los aceites minerales utilizados anteriormente en transformadores contenían entre 50 y 500 ppm de PCBs (Fennely et al., 1984), se consideró el peor caso y se tomó el valor superior.

Cantidad de aceite contenida en el transformador [kg] [A]	Contenido de PCBs [ $\mu$ gPCBs/kg aceite] [B]	Factor de emisión [ $\mu$ g PCBs emitidos/ $\mu$ g PCBs contenido] [C]	Emisión [kg/año] [D]=[A]*[B]*[C]*1E-09	Reference emission factor
310	5.0E05	6.0E-05	9.30E-06	(Kukharchyk & Kakareka, 2008)

Tabla 25. Emisiones a la atmósfera de PCBs debido a transformadores en uso

### 3.1.4.21 Acopio de transformadores

Con el objeto del tratamiento de transformadores con aceites contaminados con PCBs, temporalmente y hasta fines del año de referencia de este inventario, se acopiaron 30 000 litros de estas sustancias en un espacio físico ubicado en el Departamento de Godoy Cruz. De la misma forma que para los transformadores en uso, se asumió que el contenido de PCBs era de 500 ppm como peor caso (Fennely et al. 1984).

Cantidad de aceite acopiada [m <sup>3</sup> ] [A]	Densidad aceite [kg/m <sup>3</sup> ] [B]	Contenido de PCBs [kg PCBs/kg aceite] [C]	Factor de emisión [kg PCBs emitidos /kg PCBs contenidos] [D]	Emisión [kg/año] [E]=[A]*[B]*[C]*[D]	Referencia
30	843	5.0E-04	6.0E-05	7.6E-04	(Kakareka 2002)

Tabla 26. Emisiones a la atmósfera de PCBs debido al acopio de transformadores

### 3.1.4.22 Disposición de residuos de los grupos 1 a 9

Dentro de esta categoría se encuentra el reciclado de plásticos, particularmente de equipamiento electrónico, que es una práctica cada vez más habitual y que presenta riesgos ambientales por la reemisión de PBDEs incluidos en la matriz polimérica, durante el desmantelamiento y rotura (crushing). Las plantas de reciclado de plásticos en general (privadas y municipales) están identificadas como fuentes puntuales y la cantidad de material destinada a reciclado es conocida. El stock de PBDEs contenido en el material a reciclar depende del tipo de plástico y uso (Swiss Agency for the Environment; Forests and Landscape. 2003).

En cuanto a los Residuos electrónicos, en Mendoza hay una planta que trata 2 t/mes de este tipo de desechos. Se calculó la cantidad de PBDEs, considerando que sólo el 5% de los residuos electrónicos contienen BFRs como aditivo en una concentración promedio de 115g/kg (Swiss Agency for the Environment; Forests and Landscape. 2003), lo que significan 0.003 t/día de plásticos con BFRs son tratados en este sitio.

Los factores de emisión para todos los casos fueron considerados según los datos publicados por Sakai (S. chi Sakai et al. 2006), teniendo en cuenta si el proceso incluye sólo desmantelamiento o también crushing.

Planta	Plásticos reciclados [t/año] [A]	Concentración PBDEs [µg PBDEs/t Plástico] [B]	Factor de emisión [µg PBDEs/ µg PBDEs contenido] [C]	Emisión [kg/año] [D]=[A]*[B]*[C]*1E-09	Referencia
Reciclado privada	1460	5.0E10	4.0E-08	2.9E-03	(Sakai et al., 2006)
Reciclado Municipal	4599	5.0E10	4.0E-08	9.2E-03	
Basura electrónica	1.2	1.15E11	3.0E-08	4.1E-03	
TOTAL				1.2E-02	

Tabla 27. Emisiones a la atmósfera de PBDEs debido a la disposición de residuos de los grupos

### 3.1.4.23 Resumen del inventario

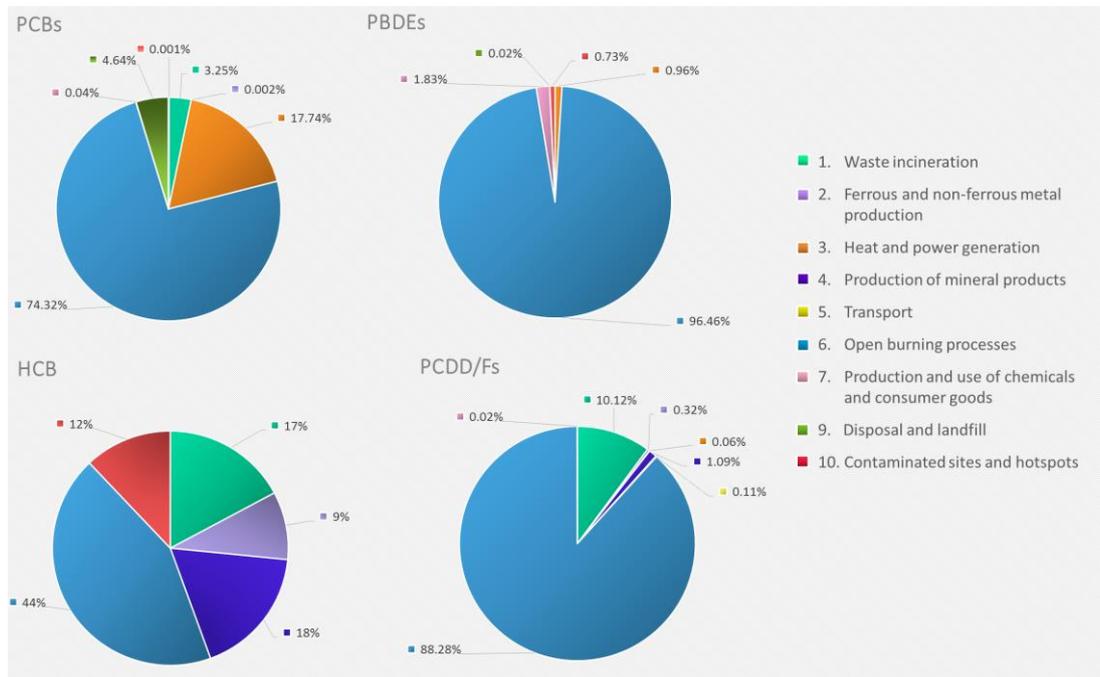


Figura 17. Contribuciones por fuente a las emisiones atmosféricas de POPs

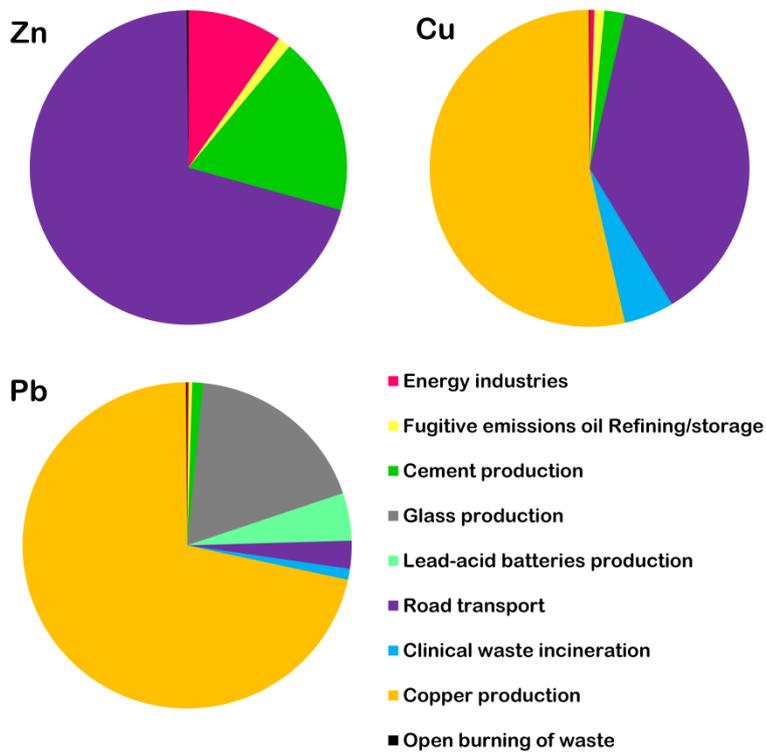


Figura 18. Contribuciones por fuente a las emisiones atmosféricas de metales

Sector	Categoría de fuentes	Emisión a la atmósfera (kg/año)						
		POPs				Metales		
		PCBs	PBDEs	DDT	HCB	Cu	Pb	Zn
1. Incineración de residuos	c. Incineración de residuos patológicos	0.03			0.15	145.5	92.1	
2. Producción de metales ferrosos y no ferrosos	b. Producción de coque				1.1E-03			
	d. Producción de cobre					12152	59440	
	f. Producción de baterías plomo-ácido						315	
	j. Producción de otros metales no ferrosos (Ferroaleaciones)	0.08			2.0E-05			
3. Generación de calor y energía	a. Plantas de energía a combustibles fósiles	0.16	1.6E-02			10.3	9.8	150.5
4. Fabricación de productos minerales	a. Producción de cemento				0.13	1914	265	199
	c. Producción de ladrillos				0.03			
	d. Producción de vidrio						1218	
5. Transporte					2959	224	1420	
6. Procesos de quema abierta	b. Quema de residuos y quemas accidentales	0.69	1.6		0.38	12	13463	117
7. Producción y uso de químicos y bienes de consumo	e.1 Producción de Polipropileno		1.7E-02					
	e.2 Producción de pinturas	3.9E-04						
	e.3 Uso de BFRs en plásticos de vehículos		6.1E-03					
	e.4 Uso de BFRs en plásticos de equipos eléctricos		7.3E-03					
	f. Refinación de petróleo					22.6	22.6	22.6
9. Disposición de residuos y relleno sanitario	b. Tratamiento de aguas residuales		2.5E-04					
	e. Tratamiento de aceites industriales usados	4.3E-02						
10. Sitios contaminados	c. Aplicación de pesticidas y químicos			4.2E-02	0.1			
	f.1 Transformadores en uso	9.3E-06						
	f.2 Acopio de transformadores	7.6E-04						
	l. Disposición de residuos de los grupos 1 a 9		1.2E-02					
<b>TOTAL</b>		<b>1.00</b>	<b>1.66</b>	<b>0.04</b>	<b>0.79</b>	<b>17215.4</b>	<b>75049.5</b>	<b>1909.1</b>

Tabla 28. Resumen de emisiones a la atmósfera de POPs y metales en el área de estudio

### 3.1.5 Inclusión de fuentes y especies en CALPUFF

Como se ha detallado anteriormente, las especies modeladas fueron PCBs, PBDEs, DDT y HCB dentro del grupo de los POPs; y Pb, Cu y Zn dentro del grupo de los metales. Debido a que ninguna de estas especies forma parte de la librería con la que cuenta CALPUFF por defecto, se incluyeron de forma manual. Para esto se consideró que los metales fueran modelados como material

particulado, ya que por sus características fisicoquímicas y sus fuentes de emisión siempre son liberados a la atmósfera asociados a otras partículas (Johansson et al. 2009; Pollard et al. 2015; Chang et al. 2000). Teniendo en cuenta esta información, se dividieron a las emisiones totales en tres diámetros aerodinámicos diferentes: PM10 (10  $\mu\text{m}$  o menos); PM2.5 (2.5  $\mu\text{m}$  o menos) y PM1 (1  $\mu\text{m}$  o menos). Para cada fuente emisora se tuvo en cuenta una distribución de tamaños característica (U.S Environmental Protection Agency 1995). Para el caso de los POPs se tuvo en cuenta que estas sustancias pueden ser emitidas a la atmósfera tanto de forma gaseosa como vinculadas al material particulado. Se procedió entonces de la misma forma que con los metales para modelar la fase particulada, mientras que para la fase gaseosa se crearon las especies teniendo en cuenta los parámetros fisicoquímicos que requiere el modelo (Tabla 29).

Especie	Difusividad [cm <sup>2</sup> /s]	Alpha Star (adim.)	Reactividad (adim.)	Resistencia Mesofilica [s/cm]	Constante de Ley de Henry (adim)
PCBs	0.03	1.0	0.0	100	5.13E-03
PBDEs	0.03	1.0	0.0	100	4.92E-04
HCB	0.0542	1.0	0.0	100	5.41E-02
DDT	0.0137	1.0	0.0	100	3.32E-04

**Tabla 29. Parámetros fisicoquímicos otorgados a los POPs para modelarlos en fase gaseosa**

Según su naturaleza las fuentes fueron clasificadas en fuentes puntuales (industrias e incineración de residuos patológicos) o de área (disposición y tratamiento de residuos, transformadores, uso de bienes con retardantes de llama, aplicación de pesticidas organoclorados, transporte carretero). Para la caracterización de las fuentes se utilizaron parámetros como altura y diámetro de chimenea, elevación de la base, velocidad de emisión y tasa de emisión; además de las correspondientes coordenadas geográficas (Scire, Strimaitis, et al. 2000a).

Los resultados del inventario fueron organizados bajo un entorno SIG para la posterior preparación de los archivos de entrada de emisiones, especialmente para algunas fuentes de área (vehiculares, aparatos eléctricos, cultivos), que debido a sus características requirieron la generación de archivos de datos de emisiones grilladas del tipo BAEMARB.DAT (Scire, Strimaitis, et al. 2000a).

Como este proceso no es trivial, se desarrollaron herramientas de software (scripts) para simplificarlo.

## 3.2 DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE METALES EN NIEVE

### 3.2.1 Muestreo

Las muestras de nieve fueron tomadas en dos puntos (Tabla 30, Figura 19) representativos de Los Andes Centrales en la Provincia de Mendoza, Argentina, durante tres temporadas invernales (2014, 2015, 2016). El primer sitio se localizó en Punta de Vacas (PV), perteneciente a la cordillera principal, junto a la ruta internacional, que une Argentina con el vecino país de Chile, de alto tránsito vehicular. El segundo punto se situó en Vallecitos (VLL), perteneciente a la cordillera frontal o precordillera, el cual fue históricamente un centro de ski, pero que en los últimos años no ha registrado dicha actividad. Este hecho, junto con el difícil acceso, hacen que la afluencia en este sitio sea baja.

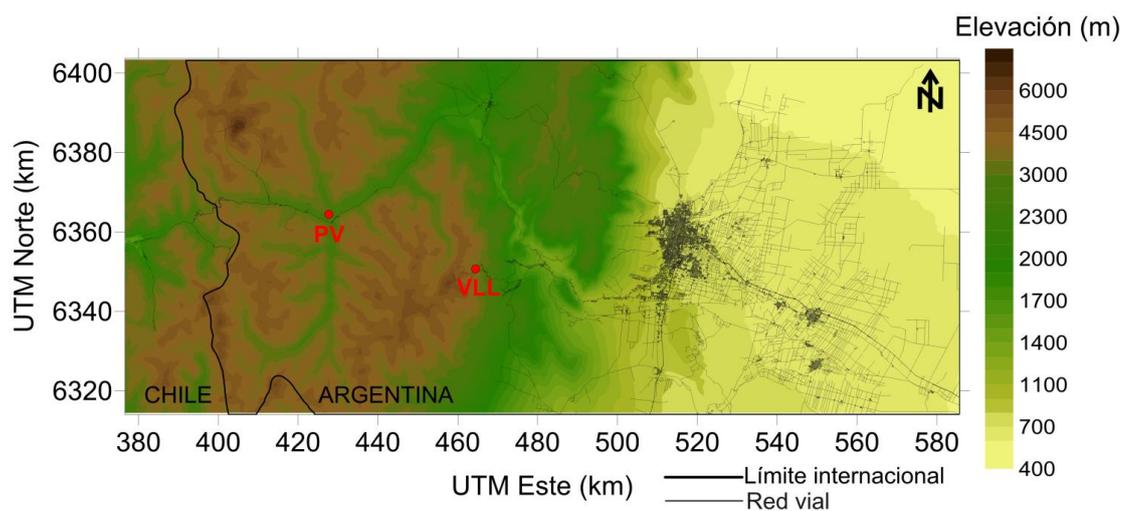


Figura 19. Ubicación de los puntos de muestreo en el área de estudio

El proceso de toma de muestras es de especial importancia en estos casos, donde las muestras contienen por su naturaleza cantidades muy bajas de las sustancias a medir, por lo que resultan muy propensas a ser contaminadas. Por tal motivo, el material a utilizar (frascos de PET y palas plásticas para determinar metales y frascos de vidrio y palas metálicas para la determinación de POPs) fue previamente lavado utilizando agua destilada ultra pura y  $\text{HNO}_3$  subboiled. En primer lugar, se realizó un enjuague con agua corriente para

extrear polvo, posteriormente se enjuagó con HNO<sub>3</sub> puro y finalmente se dejó en un baño de HNO<sub>3</sub> al 0.5% por 24 hs (Cereceda-Balic et al. 2012).

Una vez en el lugar de muestreo, se seleccionó un área en donde la nieve no hubiese sido perturbada y se tomaron muestras de la nieve superficial (primeros 10 cm), en triplicado para cada punto. Para la conservación de las muestras donde se medirán metales, se añadió ácido nítrico (en la proporción de 0.5 ml de HNO<sub>3</sub> al 68% (suprapur) a 100 ml de muestra). Inmediatamente, fueron trasladadas al laboratorio, para ser almacenadas a -10°C hasta el momento de ser analizadas.

Sitio	Ubicación	Imagen	Descripción
Punta de Vacas	-32.87° -69.76°		Ubicado junto a la ruta internacional n°7, por la cual circulan más de 2000 vehículos diariamente.
Vallecitos	-32.97° -69.36°		Ubicado a 80 km de la ciudad de Mendoza, al pie del Cordón del Plata a 3200 msnm. Es de difícil acceso para vehículos ya que gran parte del camino no está pavimentado, por lo que no es muy concurrido.

Tabla 30. Descripción de sitios de muestreo de nieve

### 3.2.2 Análisis de nieve mediante ICP para determinación de metales

Para determinar las concentraciones de metales, as muestras se dejaron fundir a temperatura ambiente y fueron acidificadas con HNO<sub>3</sub> subboiled hasta alcanzar una concentración de 2% v/v. Posteriormente, la solución obtenida se analizó por duplicado directamente por ICP-MS en un equipo Agilent technologies 7500 Series, perteneciente a los laboratorios del Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA) de la Universidad Nacional de San Martín, con la colaboración de la Dra. Paula Castesana. No se realizaron tratamientos previos para evitar contaminación (Cereceda-Balic et al. 2012). Para la cuantificación de los metales se utilizaron estándares internos con curva de calibración multiparamétrica.

## 3.3 DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE POPs EN AIRE

### 3.3.1 Muestreo

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

Los MAC son equipos que están conectados a una fuente de energía eléctrica para permitir la aspiración forzada de aire (de allí es que se llaman activos) y retener los POPs que están unidos al material particulado. Las partículas, clasificadas por su diámetro (partículas suspendidas totales, PST <100 µm; inhalables o respirables PM<sub>10</sub>; finas PM<sub>2.5</sub>; y ultrafinas, PM<sub>1</sub>) son capturadas con filtros de fibra de vidrio, teflón o cuarzo de diferente tamaño de malla (EPA, 1999). Entre los distintos MAC se encuentran los llamados de alto volumen, con capacidad de muestreo de 1-30 m<sup>3</sup>/h, especialmente usados en estudios de contaminación en ambientes externos; y los de bajo volumen con un rango de muestreo de entre 10-100 L/h (Astoviza 2014).

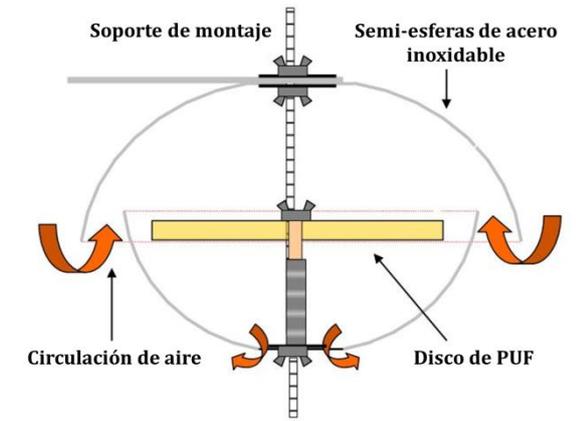
Todos los MAC presentan la limitación de no poder ser usados de forma continua por más de 24-48 hs (dependiendo de la concentración de partículas en aire) ya que los filtros se saturan de partículas y se quiebran. A su vez, la necesidad de una fuente de energía eléctrica impide su uso en locaciones remotas. Una alternativa para sortear estos inconvenientes son los MPA. Estos se caracterizan por no requerir de corriente eléctrica ni bombas, ya que el aire circula libremente por ellos hasta el medio colector que tiene una alta capacidad de retención de los contaminantes. Por su diseño y configuración, capturan mayoritariamente los POPs de la fase gaseosa, aunque una fracción no cuantificada de partículas (<100nm), pueden quedar retenidas en su interior (Hung et al. 2013). En la Tabla 31 se resumen comparativamente las ventajas y desventajas de los MAC y MPA.

	<b>Muestreador Activo (MAC)</b>	<b>Muestreador Pasivo (MPA)</b>
<b>VENTAJAS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volumen exacto de aire muestreado.</li> <li>• Muestreo de fase gaseosa y/o particulada según filtro utilizado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bajo costo.</li> <li>• No requiere energía eléctrica, potencial colocación en sitios remotos.</li> </ul>
<b>DESVENTAJAS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tiempo de muestreo limitado. Dependencia de energía eléctrica.</li> <li>• Manejo por personal especializado y entrenado.</li> <li>• Alto costo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requiere cálculos posteriores para determinar el volumen de aire muestreado.</li> <li>• Baja resolución temporal</li> </ul>

**Tabla 31. Ventajas y desventajas de los distintos tipos de muestreadores de POPs**

En este caso se utilizaron MPA con discos de espuma de poliuretano (PUFs) (Figura 20), que consisten en un disco de dicho material suspendido en el centro de una cámara metálica formada por dos casquetes semi-esféricos con una abertura entre ellos. El aire que ingresa por ese espacio, atraviesa el PUF dejando retenidos los POPs, y sale por los orificios inferiores. Debido a que son de muy bajo costo y pueden estar expuestos durante semanas/meses han sido elegidos, junto con los MPA rellenos de copolímeros de estireno/divinilbenceno (XAD), para el monitoreo de POPs en aire por el Convenio de Estocolmo (UNEP (United Nations Environment Programme) 2017). Los MPA

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



**Figura 20. Esquema de un medidor pasivo de discos de poliuretano (MPA-PUF)**

El programa de muestreo fue realizado por la Dra. Altamirano y la Dra. Lana, pertenecientes al Instituto Argentino de Nivología, Glaciología y Ciencias Ambientales (IANIGLA), en un lapso de tres meses durante el periodo Diciembre 2010 – Marzo 2011. Se colocaron un total de 13 MPA en la Provincia de Mendoza (Figura 21), considerando sitios con diferentes actividades antrópicas y disponibilidad de espacio. El detalle de los puntos de muestreo se muestra en la Tabla 32. Los muestreadores fueron montados en espacios abiertos sin la obstrucción del flujo de aire, a una altura aproximada de 5 m desde la base del suelo, excepto en el punto de muestreo A10 y A11 cuya altura de colocación del muestreador fue 28 y 43 m respectivamente. El punto de muestreo más remoto (A1) fue colocado en las instalaciones de la estación meteorológica del IANIGLA, Plaza de Mulas, Cerro Aconcagua, a 4300 m.s.n.m. El resto fueron colocados en zonas rurales y urbanas del oasis norte de la provincia de Mendoza. Para ello se utilizaron las instalaciones de edificios o construcciones como soporte de los equipos muestreadores.

Ref.	Coordenadas	Ubicación	Altura base (m.s.n.m)	Periodo de muestreo	Descripción	Altura de colocación (m)
<b>A1</b>	-32,65° -70,06°	Cerro Aconcagua	4300	21/12/2010- 26/03/2011	Área remota	<b>10-20</b>
<b>A2</b>	-32,88° -68,92°	Reserva Divisadero	1067	30/12/2010- 01/04/2011	Área Suburbana	<b>1-10</b>
<b>A3</b>	-32,90° -68,87°	Parque General San Martín	843	30/12/2010- 31/03/2011	Área Suburbana	<b>1-10</b>
<b>A4</b>	-32,96° -68,79°	Maipú Centro	821	30/12/2010- 31/03/2011	Área Urbana	<b>1-10</b>
<b>A5</b>	-33,04° -68,88°	Luján Centro	964	02/01- 05/04/2011	Área Urbana	<b>1-10</b>
<b>A6</b>	-32,75° -68,39°	Lavalle	596	05/01- 05/04/2011	Área rural	<b>1-10</b>
<b>A7</b>	-32,87° -68,73°	Corralitos, Guaymallén	651	05/01- 05/04/2011	Área Suburbana	<b>1-10</b>
<b>A8</b>	-33,09° -68,75°	Barrancas, Maipú	813	05/01- 05/04/2011	Área rural	<b>1-10</b>
<b>A9</b>	-32,94° -68,75°	Rodriguez Peña, Maipú	746	07/01- 08/04/2011	Área Urbana	<b>1-10</b>
<b>A10</b>	-32,92° -68,85°	Godoy Cruz Centro	791	07/01- 08/04/2011	Área Urbana	<b>&gt;20</b>
<b>A11</b>	-32,89° -68,80°	Villanueva, Guaymallén	735	07/01- 07/04/2011	Área Urbana	<b>&gt;20</b>
<b>A12</b>	-32,92° -68,82°	Dorrego, Guaymallén	792	07/01- 07/04/2011	Área Urbana	<b>1-10</b>
<b>A13</b>	-33,19° -68,93°	Ugarteche, Luján	952	15/01- 15/04/2011	Área rural	<b>1-10</b>

**Tabla 32. Localización y breve descripción de los puntos de muestreo de POPs**

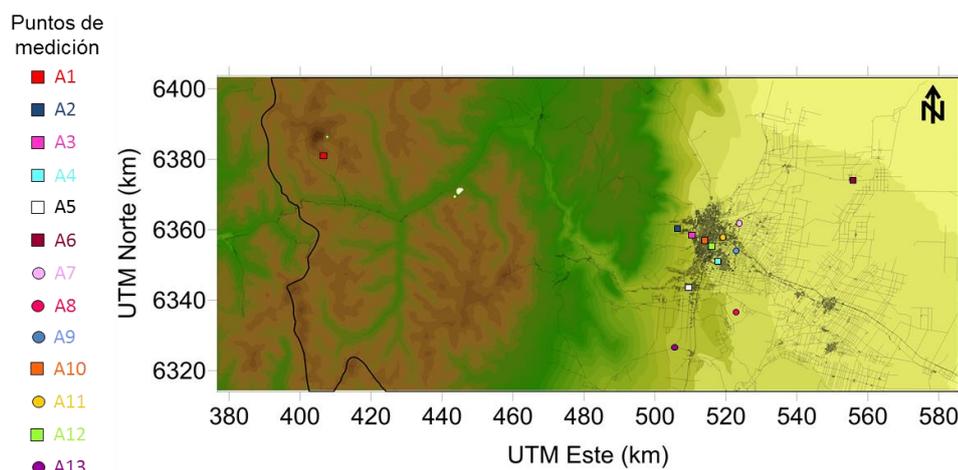


Figura 21. Ubicación de los puntos de muestreo de POPs en el área de estudio.

### 3.3.2 Análisis de PUF de MPA mediante GC-ECNI/MS para determinación de POPs

Previo a su exposición al aire, los discos de PUF fueron lavados con acetona (Merck, Darmstadt, Alemania), en un equipo soxhlet automatizado durante 24 hs.

Luego de su exposición, los discos fueron retirados y acondicionados para ser trasladados a los laboratorios del Centro Toxicológico de la Universidad de Amberes, Bélgica, donde fueron analizados.

Previo al proceso de extracción, se agregaron estándares internos (IS), los cuales contienen cantidades conocidas de las sustancias a determinar y se utilizaron con el fin de asegurar la calidad en de los procedimientos de extracción y clean-up (limpieza). Los mismos fueron preparados en el laboratorio según protocolos internos.

Para la extracción, los discos se colocaron dentro de un equipo automatizado soxhlet (Modelo B-811, Marca Büchi, Suiza) con una mezcla de hexano:acetona (3:1 v/v) durante 24 hs. El extracto obtenido fue evaporado hasta obtener un pequeño volumen (0.5-1 ml). Posteriormente, se procedió al clean-up de dicho extracto, añadiéndolo a una columna de Florisil® 500 mg – 3 ml (Varian Lake Forest, EUA). Se eluyó con una mezcla hexano:diclorometano (DCM) (1:1 v/v). La elución fue nuevamente evaporada hasta aprox. 0.5 ml y se realizó un

segundo clean-up en una columna de 3 ml con sílice (0,063–0,200 mm, Merck, Darmstadt) acidificada 44% con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, eluyendo nuevamente con hexano:DCM (1:1 v/v).

Una vez terminado el proceso de clean-up, la elución se evaporó hasta sequedad, se resolubilizó en 100 µL de iso-octano y se transfirió a vial de inyección.

Para el análisis cromatográfico se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC - 5973 MS operado en ionización negativa por captura de electrones (ECNI). Se utilizó una columna capilar DB-5ms (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm - J&W Scientific, Folsom, CA, USA). El gas transportador fue helio (pureza 99,999%) y metano como gas moderador.

## **CAPITULO 4: RESULTADOS**

### **4.1 Modelación con CALPUFF**

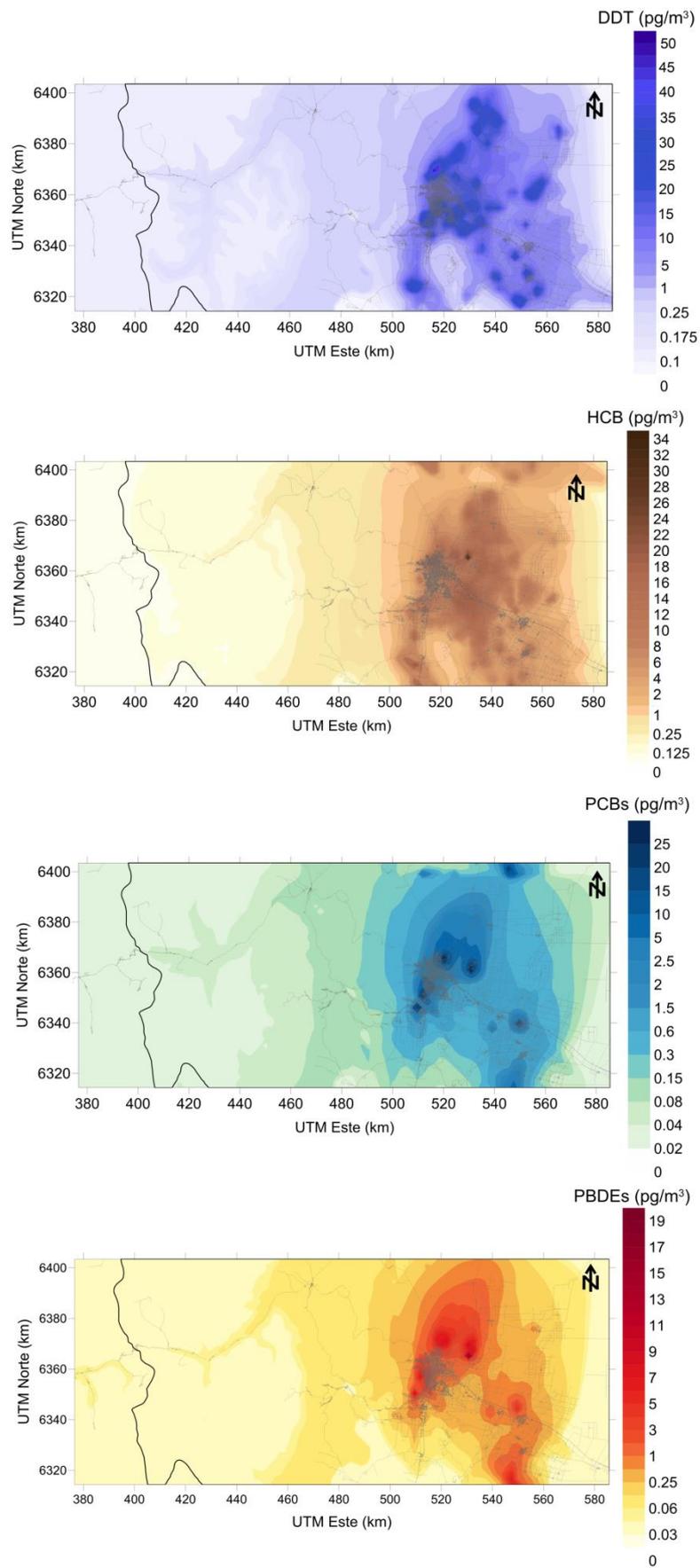
#### **4.1.1 Modelación de concentraciones atmosféricas de POPs**

Los mapas de concentraciones generados por el modelo CALPUFF (Figura 22) muestran un fuerte gradiente horizontal, donde las máximas concentraciones se dan en torno a las fuentes de emisión. Como puede observarse, las características del terreno (especialmente la presencia del cordón montañoso al oeste), conjuntamente con la dirección prevaleciente del viento producen una dispersión de los contaminantes hacia el noreste.

Las concentraciones modeladas muestran concordancia con las emisiones y el uso de suelo, aunque puede notarse que los sitios de Quema abierta de RSU presentan una gran relevancia al mostrar, para las especies emitidas en esta actividad, las mayores concentraciones en su periferia.

Para el HCB y el DDT, que como se describió anteriormente son utilizados como parte de la formulación de algunos agroquímicos, la dispersión está de acuerdo con el uso de suelo, alcanzando mayor distribución espacial debido a la gran proporción del área que presenta actividad agrícola.

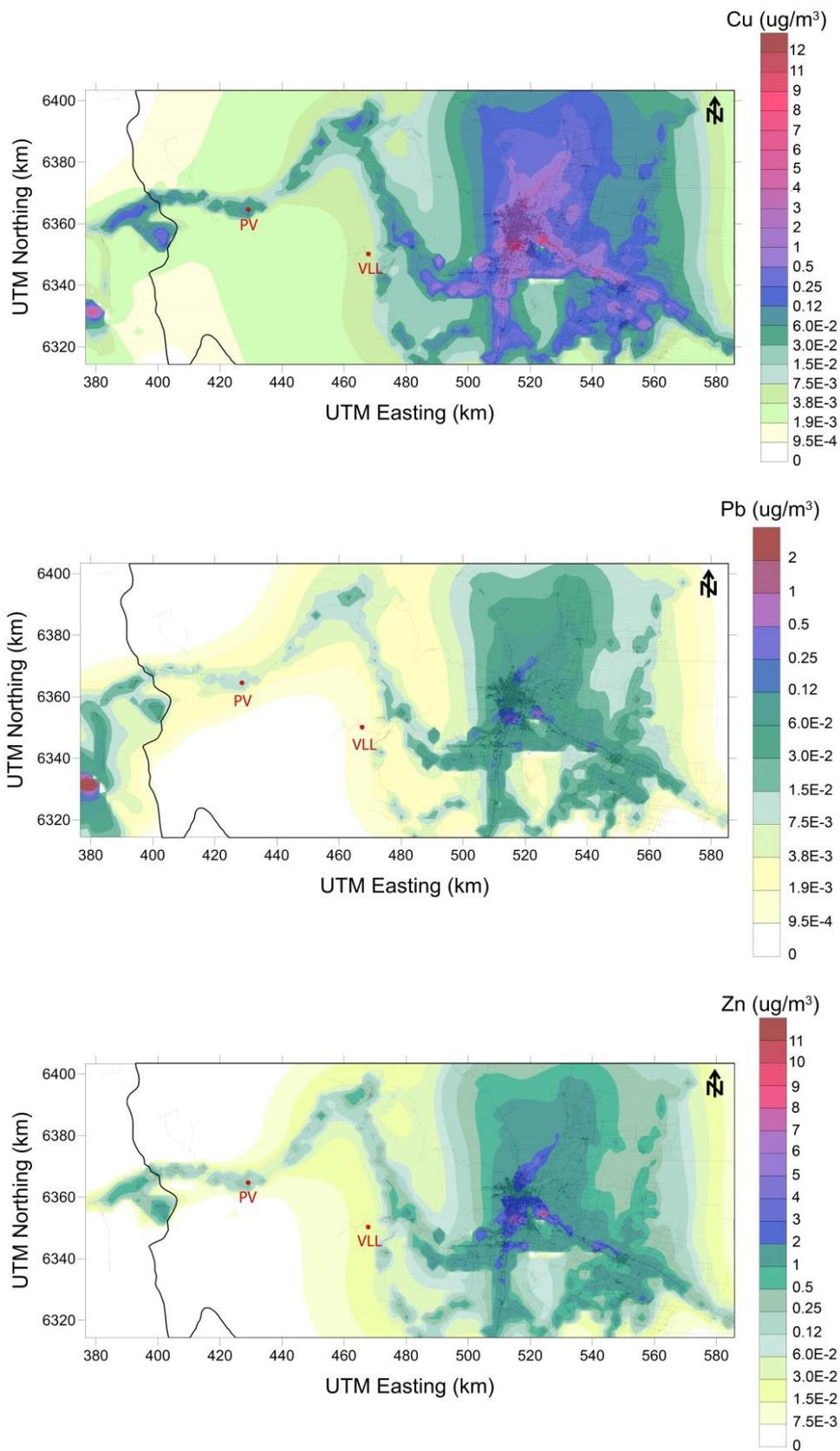
En lo que respecta al área de la cordillera, puede observarse que el modelo predice niveles muy bajos en todos los casos, lo que significaría que el impacto de las actividades antrópicas en las zonas circundantes tienen un impacto bajo en este ambiente de montaña.



**Figura 22. Concentraciones estimadas con CALPUFF [pg.m-3] para DDT, HCB, PCBs y PBDEs. Promedio de 28 días.**

#### 4.1.2 Modelación de concentraciones atmosféricas de metales

Al igual que ocurre con los POPs, los mapas de concentraciones generados por el modelo CALPUFF (Figura 23) también muestran un fuerte gradiente horizontal, donde las máximas concentraciones se dan en torno a las fuentes de emisión. Como puede observarse, las características del terreno hacia el oeste no permiten la dispersión de los contaminantes producidos sobre la carretera por el tráfico vehicular, generando una especie de cañadón en donde las sustancias quedan atrapadas. Cabe destacar la relevancia de las minas de cobre del lado chileno, en el extremo inferior izquierdo de los mapas correspondientes a Cu y Pb (Figura 23), tal y como se mostró en el inventario (Tabla 5). Puede notarse como la cordillera ejerce una barrera física que no permite un flujo elevado de los metales hacia el este de las estribaciones.



**Figura 23. Concentraciones atmosféricas de metales estimadas con CALPUFF. Promedio de 30 días.**

La implementación del modelo permitió realizar un análisis de la contribución relativa de las distintas fuentes a la calidad del aire en la zona de estudio, lo que resulta de especial importancia a la hora de evaluar si los niveles de contaminantes presentes en la atmósfera provienen principalmente de emisiones locales o si son transportados desde el centro urbano. La Figura 24 muestra la contribución porcentual de cada fuente a las concentraciones atmosféricas de metales simuladas en los sitios estudiados. Las fuentes emisoras se agruparon en tres categorías principales: fuentes urbanas, lo que incluye a las industrias y sitios de disposición de residuos sólidos urbanos; minería de cobre, que comprende a las dos minas ubicadas en la ladera occidental de la cordillera; y por último la categoría tráfico, que no diferencia entre tráfico del área urbana o tráfico en la zona de montaña. Las contribuciones fueron evaluadas a partir de corridas individuales del modelo CALPUFF para cada fuente, sobre el mismo dominio, para el mismo período, bajo las mismas condiciones meteorológicas. Para ambos sitios el tráfico se presentó como la fuente que contribuye en mayor medida para todos los metales (83% - 91%; 70% - 78%; 85% - 97%; Para Cu; Pb y Zn, en Vallecitos - Punta de Vacas respectivamente), sin embargo los perfiles presentan algunas diferencias. El aporte porcentual de las fuentes urbanas a las concentraciones totales fue mayor en Vallecitos para los tres metales (16% - 2%; 25% - 4%; 15% - 3%; Para Cu; Pb y Zn, en Vallecitos - Punta de Vacas respectivamente), debido a la mayor cercanía de este punto al centro urbano de Mendoza y a que no se encuentra tan expuesto a las emisiones vehiculares como es el caso de Punta de Vacas. Además, la dirección predominante del viento en la zona (Figura 15) favorece el transporte de sustancias generadas en la ciudad hacia el noroeste, alejándolas de la cordillera. Con respecto a la minería, se observa que en Punta de Vacas esta fuente resulta de mayor relevancia (1% - 7%; 5% - 18%; Para Cu y Pb en Vallecitos - Punta de vacas respectivamente. Esta actividad no emite Zn) debido principalmente a la menor distancia entre ambos sitios. Cabe destacar que si bien los resultados mostrados en la Figura 24 están de acuerdo con las emisiones calculadas (Tabla 28) este análisis permite resaltar el efecto ejercido por la topografía, debido a que, aunque las emisiones de las minas son significativamente mayores que el resto para los caso de Cu y

Pb, la dispersión atmosférica se ve dificultada por las montañas y el aporte de esta fuente en los sitios estudiados no resultó ser la más relevante.

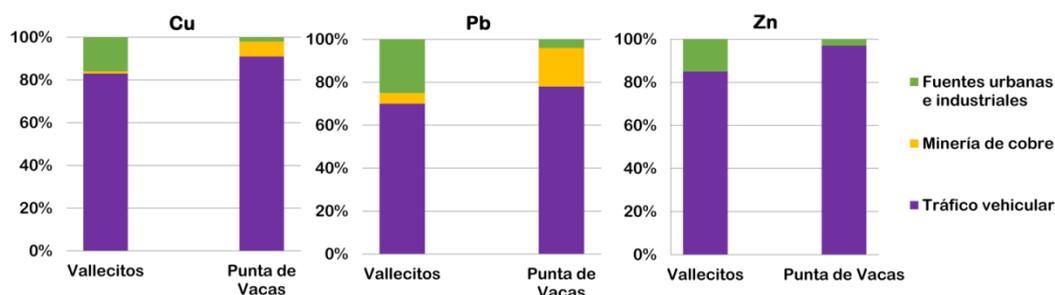


Figura 24. Contribución porcentual de cada fuente a los niveles atmosféricos simulados de metales en los sitios estudiados.

#### 4.2 Concentraciones de metales en nieve

A continuación se presentan los datos de las determinaciones de metales realizadas en nieve de Los Andes Centrales (Tabla 33). El valor promedio se corresponde con la media aritmética de todos los años relevados.

El primer punto a destacar es que las concentraciones de metales en Vallecitos dieron más bajas en todos los casos que en Punta de Vacas. Esto puede relacionarse con la cercanía a las fuentes de cada sitio, ya que Punta de vacas se encuentra mucho más próximo a la carretera y también a las minas de cobre en Chile. Al analizarse la Figura 23, se advierte que para las concentraciones atmosféricas simuladas también se da esta situación.

Puede notarse que los valores obtenidos están de acuerdo con aquellos publicados por Cereceda-Balic et al. (2012), los cuales han sido tomados en dos sitios también pertenecientes a Los Andes Centrales, pero del lado chileno. Por otra parte, se observa que las concentraciones en los dos puntos muestreados se corresponden en orden de magnitud con sitios urbanos y no con áreas remotas, lo que indica una clara influencia de las fuentes locales, tanto vehículos como minería.

SITIO	Concentraciones en nieve ( $\mu\text{g/L}$ ) Valor medio (mín-máx)			ZONA	REFERENCIA
	Cu	Pb	Zn		
<b>Vallecitos (Argentina)</b>	1.4 (1.1 - 1.9)	2.2 (1.5 - 3.7)	14.2 (3.7 - 27.1)	Semi-remota	Este estudio
<b>Punta de Vacas (Argentina)</b>	5.3 (0.8 - 12.9)	2.6 (0.7 - 4.7)	24.0 (4.1 - 58.0)	Semi-remota	Este estudio
<b>Cerro Colorado (Chile)</b>	33.3 (4.97 - 386.7)	19.5 (2.4 - 74.9)	29.6 (10.1 - 114.5)	Semi-remota	(Cereceda-Balic et al. 2012)
<b>Nevados de Chillán (Chile)</b>	3.6 (1.1 - 17.8)	9.2 (1.9 - 13.6)	14.9 (13.2 - 16.6)	Semi-remota	(Cereceda-Balic et al. 2012)
<b>Glaciar Lambert (Antártida)</b>	0.0012-0.018	0.0013-0.0096		Remota	(Hur et al. 2007)
<b>Tibbitt to Contwoyto Winter Road (Canadá)</b>	0.124 (<LD-0.227)	0.142 (0.073 - 0.229)	0.012 (<LD - 0.02)	Remota	(Zdanowicz et al. 2017)
<b>Novi Sad (Serbia)</b>	2.0 (1.0 - 3.8)	0.6 (0.4 - 1.3)	10.4 (1.0 - 29.2)	Urbana	(Vasić et al. 2012)
<b>Poznań (Polonia)</b>	2.03 (<LD - 13.7)	4.93 (0.42 - 34.1)	13.2 (<LD - 31.0)	Urbana	(Siudek et al. 2015)
<b>Lahti (Finlandia)</b>	6.3 (0.6 - 15.0)	0.5 (0.06 - 1.4)	12.6 (4.0 - 37.0)	Urbana	(Kuoppamäki et al. 2014)
<b>Ostrava (República Checa)</b>	1.18 (0.45 - 5.42)	2.97 (0.72 - 24.3)	11.9 (2.96 - 169)	Urbana	(Francova et al. 2017)

Tabla 33. Concentración de metales en nieve medidos en este estudio. Comparación con mediciones en otras partes del mundo.

La Figura 25 muestra la distribución de las concentraciones de los metales en los dos sitios de muestreo. Como puede observarse, la variabilidad es mayor en Punta de vacas, lo que es característico de locaciones muy cercanas a las fuentes de emisión. En cambio Vallecitos presenta una variabilidad muy pequeña, lo que propone que las concentraciones podrían ser de fondo, atribuibles a transporte atmosférico desde otras áreas, con una lejanía considerable de las fuentes.

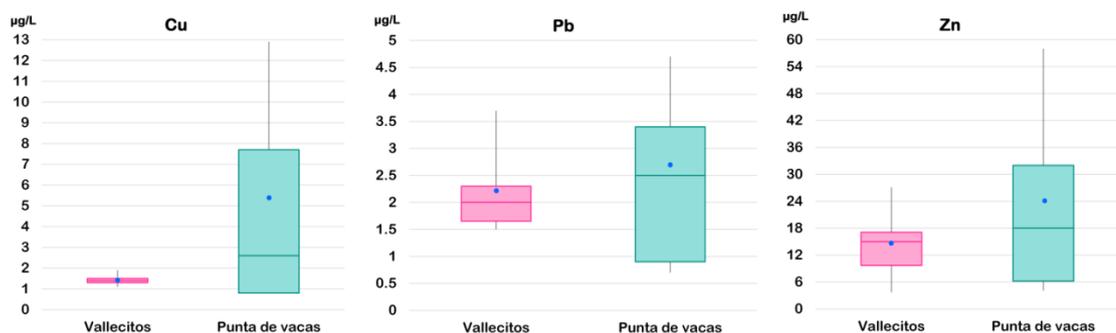


Figura 25. Gráficos de caja y bigotes que muestran la distribución de concentraciones en nieve de las áreas de muestreo en Vallecitos y Punta de vacas.

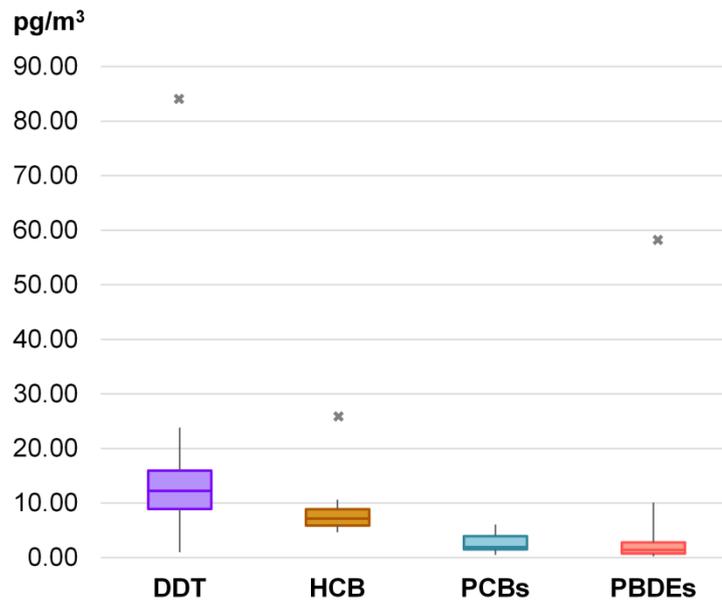
### 4.3 Concentraciones de POPs en aire

La Tabla 34 muestra los resultados obtenidos en las mediciones de POPs en el área de estudio, los cuales fueron detectados en todos los puntos en concentraciones variables.

Punto de medición	Coordenadas (UTM km)		Valores medidos (pg/m <sup>3</sup> )			
	x	y	DDT	HCB	PCBs	PBDEs
A01	400.112	6386.582	0.99	26.03	0.87	0.21
A02	507.159	6362.000	8.14	6.85	1.95	0.50
A03	511.701	6359.971	11.51	9.73	3.95	0.80
A04	518.874	6352.112	14.97	8.82	1.57	1.67
A05	510.675	6344.389	12.46	7.14	1.50	0.74
A06	556.604	6375.770	4.39	10.61	1.44	57.97
A07	525.408	6362.506	10.89	5.86	1.77	0.66
A08	523.486	6337.972	8.90	6.43	0.51	1.42
A09	523.639	6354.848	12.25	8.89	2.27	2.79
A10	514.410	6358.629	19.09	5.71	5.71	8.69
A11	518.662	6359.995	23.82	7.89	6.08	1.77
A12	516.365	6357.472	15.96	5.88	5.63	10.08
A13	506.185	6326.773	83.17	4.66	2.21	0.73

Tabla 34. Concentraciones medidas de los POPs estudiados en los distintos puntos de la Provincia de Mendoza.

La Figura 26 muestra la distribución de las concentraciones de POPs en el área de estudio. Puede notarse que tanto los niveles medidos como la variabilidad son notablemente mayores para el DDT que para el resto de los compuestos, lo que puede deberse a amplia distribución geográfica de las fuentes emisoras agrícolas, al igual que ocurre para el HCB. Las x mostradas representan los valores atípicos o “outliers”, que son datos numéricamente distantes del resto y se definen como aquellos que se encuentran por debajo o por sobre 1.5 veces el rango intercuartílico respecto del primer y tercer cuartil respectivamente.



**Figura 26. Gráficos de caja y bigotes que muestran la distribución de concentraciones en aire POPs en el área de estudio.**

Respecto a los niveles medidos en el punto A1, que se encuentra en la cordillera de Los Andes, para DDT, PCBs y PBDEs, el valor medido en este punto resulta el más bajo de cada serie, lo que resulta lógico teniendo en cuenta que es el punto de medición más alejado de las fuentes y que se encuentra a una altura sobre el nivel del mar considerable (4300 m.s.n.m), lo que dificultaría la dispersión desde las zonas más bajas, donde los compuestos son principalmente emitidos. Por otro lado, puede notarse que si bien los niveles en este sitio son menores, la diferencia con el resto de los puntos no excede de un orden de magnitud, lo que refuerza la hipótesis de que el transporte atmosférico es un aporte importante de estas sustancias en zonas remotas, lo que junto con las condiciones de bajas temperaturas favorecen su hallazgo en este tipo de ecosistemas, evidenciando el impacto de las actividades antrópicas a pesar de la distancia.

Para el HCB se observó que el valor medido en este punto A01 en la cordillera resultó ser el más alto de todos (26.03 pg/m<sup>3</sup>), que inclusive se presentó estadísticamente como un valor atípico extremo (Figura 26). Se investigaron las actividades realizadas en el área circundante, ya que allí se encuentra un campamento donde los andinistas realizan una parada en su camino de ascenso al cerro Aconcagua. Sin embargo, no parecen haber indicios

de la realización de acciones que puedan generar este compuesto (como podría ser la quema de residuos).

## 4.4 Análisis estadísticos

### 4.4.1 Metales

La concentración de metales traza en la nieve no solo se ve afectada por los niveles atmosféricos, sino también por el volumen de precipitación (Takeda et al. 2000). Por esta razón, se calculó la correlación lineal de Pearson para evaluar la relación entre (I) el valor medio de la concentración de metal para cada año  $C(ijk)$ , donde  $i$  es el metal,  $j$  el año y  $k$  el sitio, y (II) el valor correspondiente de nieve caída en los 30 días previos al muestreo en cada sitio  $S(jk)$ , tomados de información satelital provista por el Sistema GIOVANNI (NASA Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center 2017). Los análisis preliminares mostraron que la relación es lineal con todas las variables distribuidas normalmente, según lo evaluado por la prueba de Shapiro-Wilk ( $p < 0.05$ ), sin valores atípicos. Como resultado de este análisis, se encontró una fuerte correlación negativa entre todas las concentraciones de metales y los valores de nieve caída en cada sitio (ver Tabla 35), y en la mayoría de los casos se obtuvo una significación estadística aceptable para estas correlaciones ( $p < 0.10$  en todos los casos, excepto para Zn en Vallecitos,  $p = 0.25$ ). Esto indica que existiría una marcada dependencia de  $C(ijk)$  con  $S(jk)$ , lo que físicamente podría deberse a un conjunto de situaciones: En primer lugar, cuando nieva más los metales son diluidos en mayor cantidad de agua, por lo que presentan concentraciones más bajas. Además la precipitación genera una deposición húmeda que va limpiando la atmósfera haciendo decaer la cantidad de metales en ella, entonces cuando nieva durante un tiempo prolongado la nieve de las capas superficiales (que fue muestreada en estos casos) estaría menos contaminada que la nieve de capas más profundas que se corresponde con etapas iniciales de los eventos de precipitación (Osada et al. 2010; Moghadas et al. 2015; Takeda et al. 2000; Jeffries 1990). Finalmente, cuando las nevadas se tornan muy intensas suele procederse al cierre del paso internacional y a la suspensión del tránsito en la carretera por la zona de montaña, lo que produce entonces una disminución de las emisiones por parte

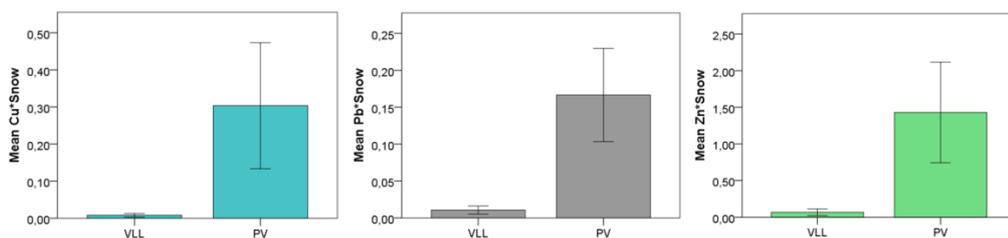
de una de las principales fuentes. Esta afirmación se ve reforzada por el hecho de que, en el área de Punta de Vacas, la variación de las concentraciones de metales con la cantidad de nieve precipitada es más fuerte por su cercanía a la ruta que en Vallecitos, donde los niveles atmosféricos no se verían tan afectados por las variaciones en los niveles de actividad del tráfico vehicular de la zona.

Año	Vallecitos			Punta de vacas				
	Nieve precipitada* (kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Cu (µg/L)	Pb (µg/L)	Zn (µg/L)	Nieve precipitada* (kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Cu (µg/L)	Pb (µg/L)	Zn (µg/L)
2014	7.3E-07	1.6	3.0	20.0	4.3E-05	10.3	4.1	45.0
2015	5.9E-06	1.5	2.2	17.1	9.6E-05	1.4	1.4	9.4
2016	9.3E-06	1.3	1.6	8.4	6.9E-05	6.1	3.1	25.0
Coef. de Pearson (r)		-0.9935	-0.9988	-0.9221		-0.9997	-0.9997	-0.9967

Tabla 35. Coeficiente de correlación (r) calculado para la concentración promedio de metal en la nieve  $C(ijk)$  y la nieve caída en los 30 días previos al muestreo  $S(jk)$  ( $i = \text{metal}$ ,  $j = \text{año}$ ,  $k = \text{sitio}$ )

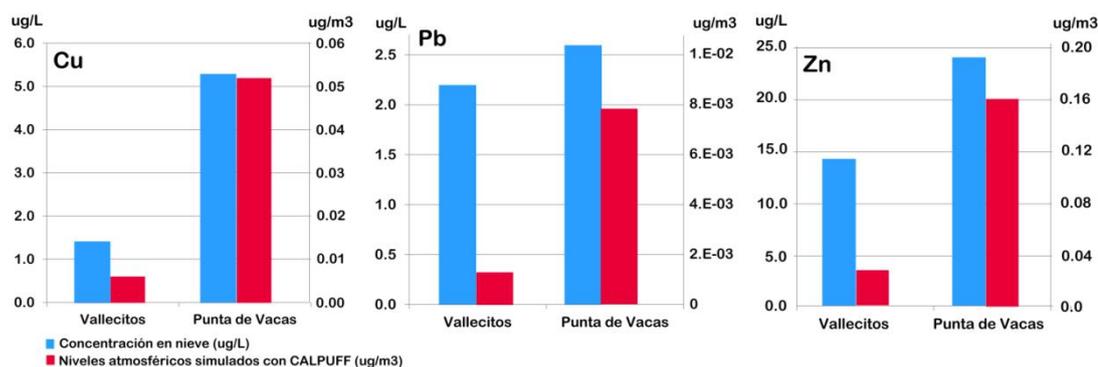
Con base en la importante correlación lineal encontrada entre  $C_{ijk}$  y  $S_{jk}$ , se agruparon ambas variables en una  $P_{ijk}$ , definida como el producto entre  $C_{ijk}$  x  $S_{jk}$  (ver Figura 27). Este tipo de asociación de variables ya se ha utilizado en el estudio de contaminantes en nieve para obtener una representación general de los procesos que influyen en la variabilidad espacial de las concentraciones obtenidas, cuando éstas dependen de más de un factor, permitiendo establecer relaciones de causa-efecto (Moghadas et al. 2015). A partir de esta nueva variable, se propuso una hipótesis nula ( $H_0$ ), indicando que no había diferencias entre los dos sitios, y luego se probó  $H_0$  considerando un nivel de significancia  $\alpha = 0.05$ . No hubo valores atípicos y los datos se distribuyeron normalmente para cada grupo, según se evaluó mediante gráfico de caja y la prueba de Shapiro-Wilk ( $p < 0,05$ ). Sin embargo, se violó la homogeneidad de las varianzas, según lo evaluado por el test de homogeneidad de varianza de Levene ( $p < 0,05$ ). Por esta razón, se realizó una prueba de ANOVA de Welch (en lugar de una prueba de ANOVA de un factor), que mostró diferencias estadísticamente significativas

para Pijk entre diferentes grupos de sitios, F de Welch (3, 14.574) = 14.821, p <0.0005; mostrando mayores valores en Punta de Vacas para todos los casos.



**Figura 27. Comparación de los valores medios de la variable Pijk, en [( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )], obtenido en Vallecitos (VLL) y Punta de Vacas (PV), para Cu (izquierda), Pb (centro) y Zn (derecha). Se presentan las barras de error correspondientes al nivel de confianza del 95%.**

Los niveles atmosféricos obtenidos con el modelo CALPUFF pueden ser cualitativamente comparados con las concentraciones de metales medidas en la nieve, teniendo en cuenta que si bien la naturaleza distinta de ambas variables no permite una comparación cuantitativa directa, se considera que el contenido de contaminantes en la nieve proviene de la atmósfera y ha sido captado por arrastre de la precipitación y por posterior deposición seca. En este sentido, es esperable que los patrones espaciales de ambas variables sean similares. La Figura 28 muestra dicha comparación, con las barras azules y el eje de la izquierda correspondientes con las mediciones en nieve, y las barras rojas y el eje de la derecha correspondientes a los valores atmosféricos simulados. Puede observarse que el modelo tiene la capacidad de predecir la distribución geográfica de los metales en la zona, ya que también para todos los casos las concentraciones calculadas resultaron mayores en Punta de Vacas que en Vallecitos. Si se analizan los valores en el aire predichos por el modelo para cada metal, puede notarse que presentan un gradiente mayor que las concentraciones halladas en nieve, esto puede deberse a que hay algunas características fisicoquímicas de estas sustancias, como la eficiencia de barrido y la solubilidad, que afectarían la remoción y deposición (Takeda et al. 2000), produciendo así una modulación en los valores captados por la nieve.



**Figura 28. Comparación entre las concentraciones de metales encontradas en la nieve y los niveles atmosféricos simulados, para cada sitio de muestreo. El eje izquierdo muestra las unidades para las mediciones en nieve, mientras que el eje derecho muestra las unidades para los niveles atmosféricos de metales.**

#### 4.4.2 POPs

Para el caso de los POPs, la información recopilada en el análisis de muestras tomadas con MPA y aquella generada por el modelo son de la misma naturaleza: concentraciones atmosféricas ( $\text{pg}/\text{m}^3$ ). Es por ello que a partir de estos datos se pudo proceder a la validación del modelo, lo cual constituye un paso fundamental para garantizar la confiabilidad del mismo y determinar el grado en el cual las simulaciones se corresponden con una adecuada representación del mundo real. Para tal fin es necesario utilizar medidas de rendimiento que comparan los datos simulados ( $C_s$ ) con las concentraciones medidas ( $C_o$ ). En la Tabla 36 se exponen dichos valores. Aquellos datos de las mediciones que aparecen resaltados en rojo fueron detectados como outliers y no serán tenidos en cuenta en las estadísticas, debido a que producirían una incorrecta interpretación de los análisis a realizar.

En primer lugar, se realizó un análisis estadístico preliminar para determinar si, en cada caso, existen diferencias estadísticamente significativas entre los set de valores medidos y los simulados. Para esto se aplicó primeramente la prueba de Shapiro-Wilk ( $p < 0.05$ ), la cual determinó que ninguno de los conjuntos de datos está distribuido normalmente. En consecuencia, se realizó la prueba de Kruskal-Wallis ( $p < 0.05$ ) que resulta adecuada para este caso donde se viola la presunción de normalidad y no es posible aplicar un test ANOVA. Dicha prueba determinó que no existen diferencias significativas entre los valores calculados por el modelo y aquellos medidos analíticamente, en ninguno de los cuatro casos estudiados (Tabla 37).

Punto	x	y	DDT		HCB		PCBs		PBDEs	
			C <sub>o</sub>	C <sub>s</sub>						
A01	400.112	6386.582	0.99	0.14	26.03	0.12	0.87	0.04	0.21	0.05
A02	507.159	6362.00	8.14	4.32	6.85	5.36	1.95	1.04	0.50	0.38
A03	511.701	6359.971	11.51	10.26	9.73	10.71	3.95	4.11	0.80	1.11
A04	518.874	6352.112	14.97	13.68	8.82	7.92	1.57	1.68	1.67	1.59
A05	510.675	6344.389	12.46	11.81	7.14	6.52	1.50	2.93	0.74	0.69
A06	556.604	6375.77	4.39	3.76	10.61	7.16	1.44	0.57	57.97	0.78
A07	525.408	6362.506	10.89	12.61	5.86	6.32	1.77	2.53	0.66	1.40
A08	523.486	6337.972	8.90	4.69	6.43	6.18	0.51	0.36	1.42	0.48
A09	523.639	6354.848	12.25	13.60	8.89	9.21	2.27	2.01	2.79	2.02
A10	514.41	6358.629	19.09	14.25	5.71	4.98	5.71	4.47	8.69	4.63
A11	518.662	6359.995	23.82	16.83	7.89	6.75	6.08	3.21	1.77	1.56
A12	516.365	6357.472	15.96	13.36	5.88	5.36	5.63	3.26	10.08	6.35
A13	506.185	6326.773	83.17	9.89	4.66	5.21	2.21	0.37	0.73	0.21

Tabla 36. Valores medidos (C<sub>o</sub>) y simulados (C<sub>s</sub>), en pg/m<sup>3</sup>, para los cuatros compuestos en los distintos puntos del área de estudio.

	DDT	HCB	PCBs	PBDEs
H	0.716	1.71	0.479	0.949
valor p	0.397	0.191	0.488	0.33
Diferencia signicativa	NO	NO	NO	NO

Tabla 37. Prueba de Kruskal-Wallis para determinar diferencias estadísticamente significativas entre los valores medidos y simulados.

Si bien la información proporcionada por esta prueba da indicios de un buen desempeño del modelo, no es suficiente para concluir que así sea. Por ello se procedió a seguir el método recomendado por Kumar (1993) para la validación de modelos ambientales. Se utilizaron cinco indicadores de rendimiento estadístico que fueron calculados para cada uno de los compuestos analizados:

- *Error de sesgo promedio* (Mean bias error, **MBE**): Calculado como el promedio de los errores, tiene las mismas unidades que la variable en tratamiento y su interpretación carece de universalidad y objetividad, al no estar definido cuáles valores de MBE resultan aceptables y cuáles no. Su utilidad reside entonces en el signo de este valor, ya que si  $MBE > 0$  significa que el modelo tiende a sobre-estimar los niveles, mientras que si  $MBE < 0$  se entiende que el modelo en general produce datos subestimados. El valor ideal sería  $MBE = 0$ .

$$MBE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_s - C_o) \quad (5)$$

- Sesgo fraccional (fraccional bias, **FB**): En este caso el sesgo es normalizado para obtener un indicador adimensional que puede ser evaluado en forma objetiva, independientemente de la magnitud de las variables tratadas. Puede oscilar entre +2 y -2, siendo FB=0 el valor ideal.

$$FB = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(C_s - C_o)}{\left(\frac{C_o + C_s}{2}\right)} \quad (6)$$

- Error cuadrático medio normalizado (Normalized mean square error, **NMSE**): Este estadístico enfatiza la dispersión en todo el conjunto de datos. La normalización con el producto en el denominador asegura que el NMSE no estará sesgado hacia modelos que predicen o subestiman. Los valores más pequeños de NMSE denotan un mejor rendimiento del modelo.

$$NSME = \frac{\overline{(C_s - C_o)^2}}{C_s \cdot C_o} \quad (7)$$

- Factor de dos (Factor of two, **Fa2**): El factor de dos (Fa2) se define como la fracción de las predicciones cuyo valor se haya dentro de un factor de dos respecto de los valores observados. El valor ideal para Fa2 es 1.

$$0.5 \leq \frac{C_s}{C_o} \leq 2 \quad (8)$$

- Coefficiente de correlación (**R**): Refleja la relación lineal entre dos variables. Mientras más cercano es el valor de R a uno, la relación entre las variables en cuestión presenta mayor linealidad. Si bien esta condición es necesaria para que un modelo resulte adecuado, no es suficiente.

$$R = \frac{\overline{(C_o - \bar{C}_o)(C_s - \bar{C}_s)}}{\sigma_o \sigma_s} \quad (9)$$

Estas medidas estadísticas son adecuadas para la evaluación de la performance de modelos cuando la diferencia típica entre las predicciones y las observaciones es menor o igual a un factor de dos (Rood 2014), como resulta en este caso.

En la Tabla 38 se muestran los valores obtenidos para los indicadores seleccionados en cada caso.

INDICADOR	DDT	HCB	PCBs	PBDEs
<b>MBE</b>	-2.00	-0.57	-0.42	-0.81
<b>FB</b>	0.18	0.08	0.29	0.38
<b>NMSE</b>	0.07	0.03	0.24	0.28
<b>Fa2</b>	0.91	1	0.85	0.83
<b>R</b>	0.91	0.78	0.75	0.97

**Tabla 38. Indicadores de rendimiento estadístico utilizados para la validación del modelo de dispersión atmosférico de POPs**

Para determinar la confiabilidad del modelo, se utilizaron los siguientes criterios sugeridos por Kumar (1993), los cuales proponen que el rendimiento de un modelo puede considerarse aceptable si:

$$NMSE \leq 0.5$$

$$-0.5 \leq FB \leq +0.5$$

$$Fa2 \geq 0.80$$

Para el modelo de dispersión atmosférico ejecutado en este caso, estas condiciones son cumplidas para todos los compuestos simulados, por lo que puede decirse que el modelo CALPUFF resulta adecuado para la simulación de POPs en el área de estudio. El ajuste de la modelación a la realidad resulta muy satisfactoria, teniendo en cuenta además los valores de R cercanos a la unidad que se obtuvieron para todos los casos. El MBE resultó menor que cero para los cuatro contaminantes, lo que significa que el modelo tiende a subestimar las concentraciones, lo que puede deberse a fuentes de emisión indocumentadas.

La Figura 29 muestra gráficamente este buen acuerdo obtenido entre los valores simulados y medidos, donde puede notarse que no existe una tendencia

del modelo a representar mejor los niveles más bajos o más altos, ya que la dispersión respecto de la recta se muestra uniforme. En la misma figura, en la columna de la derecha, puede apreciarse como la simulación fue capaz en todos casos de reflejar la tendencia espacial de los datos medidos, siguiendo el perfil mostrado por estos datos, en cuanto al aumento/disminución de los niveles al comparar un sitio con otro.

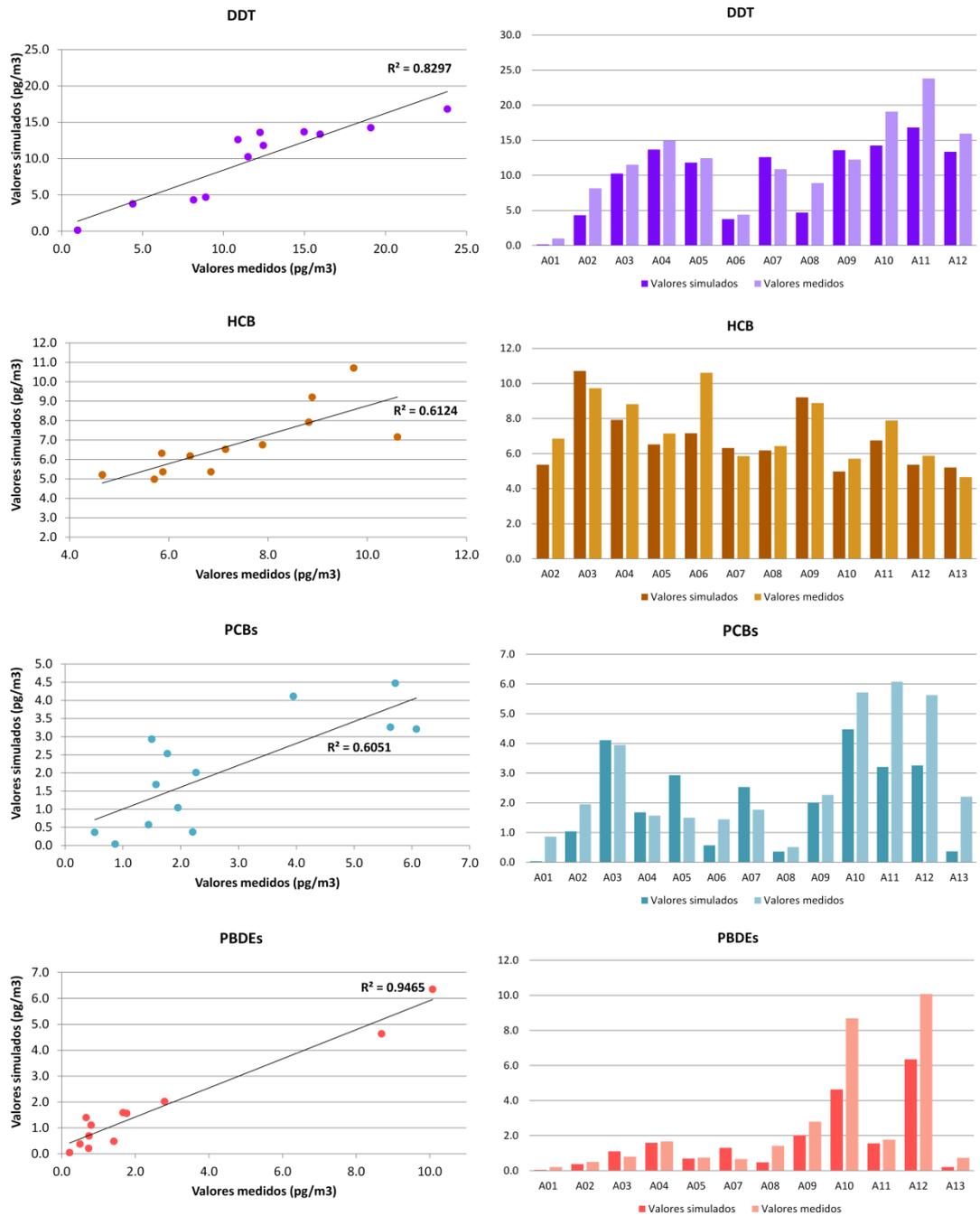


Figura 29. Gráficos de dispersión entre los valores medidos y simulados de los POPs estudiados (izquierda) y gráfico de barras para las mismas variables en cada punto de medición (derecha).

Si bien todo lo antes analizado muestra un buen desempeño general del modelo en el área, si se analiza sólo el punto A01, el cual representa en este caso a la cordillera de Los Andes, puede notarse que el modelo subestima los niveles medidos, siendo la diferencia de hasta un orden de magnitud. El caso del HCB en este sitio no ha sido evaluado debido a que, como se expuso en la sección anterior, el valor medido para esta sustancia resultó atípicamente alto. La subestimación de los niveles en esta zona por parte del modelo puede deberse, por un lado, a que sólo se han incluido en este caso emisiones primarias de POPs dentro del área de estudio, sin considerar un nivel de fondo producto del transporte atmosférico de largo alcance al que estas sustancias son proclives, lo que generaría entradas adicionales hacia el dominio de modelado. Por otro lado, es posible que CALUFF no sea capaz de reproducir adecuadamente el comportamiento fisicoquímico de estas sustancias en lo que respecta a la condensación a bajas temperaturas debido a que no cuenta con un módulo de química lo suficientemente sofisticado para predecir tales efectos.

## CAPITULO 5: DISCUSIONES FINALES

### Conclusiones, limitaciones y trabajo futuro

Los sistemas naturales son altamente complejos y dinámicos, conformados por numerosos componentes que interactúan dando como resultado un abanico de efectos. Desde hacen varias décadas, la comunidad científica ha dedicado sus mejores esfuerzos en estudiar estos componentes con resultados altamente confiables que pueden ser aplicados de forma universal. Tal es el caso del campo del modelado ambiental o de la química analítica. El profundo conocimiento de estas técnicas también ha permitido conocer sus limitaciones, en cuanto a su aplicación, pero sobre todo en cuanto a la validez de las conclusiones que pueden desprenderse de los resultados obtenidos. En este sentido, la combinación de las distintas disciplinas específicas parece ser el camino a seguir para superar dichas limitaciones y poder tomar decisiones de mayor rigor científico.

Teniendo esto en cuenta es que el presente trabajo describe un método para evaluar la calidad de aire de Los Andes Centrales, a partir de la combinación de mediciones en aire y nieve con la implementación de un MCA para dos grupos de sustancias de origen antrópico: POPs y metales. Se eligieron estos dos conjuntos de contaminantes porque si bien ambos son antropogénicos, proceden de diferentes fuentes y tiene características fisicoquímicas distintas.

La determinación analítica de estos contaminantes brindan un dato inequívoco de los niveles presentes ya sea en la nieve o en la atmósfera, pero  permite realizar afirmaciones acerca del origen de los mismos. Además, la representatividad tanto espacial como temporal de estas medidas no se conoce con exactitud, por lo que la toma de decisiones en base a esta información se ve limitada debido a la baja resolución en estos aspectos. Por otro lado, el modelo posee la ventaja de generar salidas de mayor resolución espacial y temporal, lo que cubriría las principales deficiencias de las mediciones, pero para su aplicación es mandatorio una validación del mismo, que garantice que los resultados obtenidos representan en un alto grado la realidad en cuestión. En este sentido, las determinaciones analíticas representan una de las formas más

aceptadas de validación. A través de estas relaciones se ve claramente el círculo virtuoso que se cierra entre ambos campos que generalmente son tratados por separado.

En este estudio, la implementación del modelo de dispersión atmosférico CALPUFF requirió la elaboración de inventarios de emisiones de alta resolución, lo que implicó un gran trabajo y supone un gran aporte al conocimiento de la calidad del aire local, ya que no se contaban con antecedentes en la región para los contaminantes estudiados en este caso. Por otro lado, los inventarios permiten evaluar la importancia relativa de las fuentes relevadas. De la elaboración de los mismos surge una alerta respecto a la importancia que tienen algunas actividades en la región y que normalmente no son tenidas en cuenta, como es el caso de la quema abierta de RSU, que se presentó como la principal fuente emisora de POPs y Pb en el área urbana y que significa un riesgo para la salud de la población de los sectores aledaños.

En lo que respecta a la zona de estudio en la cordillera de Los Andes, la implementación del modelo permitió identificar a las fuentes locales (tráfico vehicular y minería) como aquellas que más impactan sobre este ambiente en lo que respecta a metales, dejando para este caso al transporte atmosférico provenientes de las zonas urbanas circundantes en un segundo plano. Otro aspecto que permitió evaluar la modelación es que la dispersión y deposición no solo están influenciadas por las fuentes, sino también por la *topografía compleja* del área de estudio que define claramente las zonas afectadas. Esto genera un desafío desde el punto de vista del modelado y deja abierta la puerta para seguir investigando en esta línea. Cabe destacar además que el gradiente de concentraciones detectado en las mediciones de metales en nieve se observa también en las simulaciones, lo que indica que el sistema de modelado utilizado sería adecuado en este caso para predecir el impacto de las emisiones antropogénicas de metales en Los Andes Centrales, y que la nieve es un buen indicador de la calidad del aire de la región, siendo este el primer estudio que mide niveles de contaminantes en esta matriz ambiental. El análisis estadístico permitió identificar una relación entre la cantidad de metales hallados en la nieve y el volumen de precipitación, lo que evidencia la compleja dependencia

de los niveles de contaminantes con los procesos meteorológicos del área. Por otra parte se pudo establecer una diferencia estadísticamente significativa entre distintos puntos del área de estudio, lo que muestra la relevancia de las fuentes locales que se mencionó anteriormente.

En cuanto al caso de los POPs, el modelo mostró un buen desempeño general, sobre todo en el área urbana, mostrando gran acuerdo entre los valores simulados y medidos, pero no logró capturar los niveles atmosféricos presentes en la zona de la cordillera, tendiendo a la subestimación. Como ya se planteó, se presume que esto puede deberse a la falta de capacidad del modelo para simular las propiedades fisicoquímicas de estas sustancias, como así también a una entrada adicional de estos compuestos provenientes de áreas externas al dominio propuesto debido al transporte de largo alcance. En este sentido, dichas entradas deberían ser adicionadas a las fuentes locales de emisiones primarias.

El tratamiento de dos conjuntos diferentes de contaminantes permite afirmar que el impacto de las actividades antrópicas en áreas remotas no es una cuestión fácil de evaluar, ya que como se vio en este caso los distintos grupos de contaminantes se comportan en la atmósfera de maneras muy variadas, según sus fuentes de emisión y sus características fisicoquímicas. Para este estudio, en lo que respecta a metales, las fuentes locales mostraron mayor relevancia en esta área, mientras que para los POPs, si bien no se registran emisiones locales, los niveles medidos no resultaron tan bajos como el modelo predijo, lo que significa que el transporte atmosférico sería un aporte significativo. Esto puede deberse a que los POPs son emitidos principalmente en forma gaseosa por lo que no se depositan tan fácilmente, sino que viajan inalterados y se acumulan en las zonas más frías por condensación. En cambio, los metales, que están en su gran mayoría unidos al PM, suelen depositarse en las cercanías de las fuentes con más facilidad, siendo menos proclives al transporte atmosférico, por lo que normalmente el gradiente de concentraciones en aire entre zonas urbanas y remotas para metales suele ser más marcado que para POPs.

El *trabajo futuro* se plantea en relación con las limitaciones encontradas en este estudio, respecto a los aspectos metodológicos y las factibilidades. En primer lugar se plantea la necesidad de, una vez sentadas las bases a través de los avances presentados en esta tesis, pasar a un dominio espacial de mayor cobertura, donde se puedan incluir otras regiones de posible influencia, como por ejemplo algunas ciudades de Chile. Para esto es necesaria la ampliación de los inventarios de emisiones elaborados para este caso, pero sobre todo la implementación de otro modelo de dispersión de escala regional, como WRF/Chem. Además resultaría de gran interés adaptar mecanismos químicos que permitan predecir con mayor exactitud el transporte y condensación de POPs en zonas frías como la cordillera.

Por último, sería interesante continuar con la determinación analítica de las sustancias en cuestión, expandiendo los puntos de medición hacia aquellas zonas en que las salidas del modelo mostraron puntos de mayores niveles pero que en su momento no fueron incluidos en el plan de muestreo, lo que puede ocasionar que las mediciones no reflejen el gradiente real de concentraciones. Además, sería deseable obtener determinaciones analíticas de metales en aire, para poder validar el modelo de forma directa tal y como se hizo con los POPs mediante la utilización de muestreadores activos de aire, pero esto supone algunas cuestiones logísticas que resolver, especialmente el abastecimiento de energía eléctrica en zonas remotas.

## REFERENCIAS

- Ackerman, A. et al., 2000. Reduction of tropical cloudiness by soot. *Science (New York, N.Y.)*, 288(5468), pp.1042–7.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2006. *Toxicological profile of zinc and its compounds*, Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60-c8.pdf>.
- Alaee, M. et al., 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment international*, 29(6), pp.683–9. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12850087> [Accessed November 25, 2014].
- Allende, D. et al., 2016. Inventory of primary emissions of selected persistent organic pollutants to the atmosphere in the area of Great Mendoza. *Emerging Contaminants*, 2, pp.14–25.
- Allende, D. et al., 2015. Medición y caracterización de las fuentes de PM10, PM2.5 y PM1 en las áreas urbanas y suburbanas del Gran Mendoza y Gran San Juan. In D. G. Allende, S. E. Puliafito, & C. Panigatti, eds. *Contaminación Atmosférica E Hídrica En Argentina-Tomo III: Contribuciones de La V Reunión Anual PROIMCA Y III Reunión Anual PRODECA*. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Universidad Tecnológica Nacional, pp. 157–172.
- Allende, D.G. et al., 2013. Caracterización horaria y diaria de la concentración del número total de partículas en ambientes urbanos y suburbanos en Mendoza. In Puliafito, Salvador Enrique, D. G. Allende, & C. Panigatti, eds. *Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina-Tomo II: Contribuciones de la IV Reunión Anual PROIMCA y II Reunión Anual PRODECA*. Buenos Aires: Universidad Tecnológica Nacional, pp. 393–410.
- Allende, D.G., 2011. *Sistema de Modelado Ambiental Multimodo y Multiescala*. Universidad Nacional de Cuyo.
- Allende, D.G., Castro, F. & Puliafito, E., 2007. Modelado de emisiones vehiculares en el Gran Mendoza. In *V Congreso de Calidad de Aire AIDIS*. Santiago de Chile.
- Álvarez, A. et al., 2009. *El agua de Mendoza y su problemática ambiental*, Mendoza. Available at: <http://www.ina.gov.ar/pdf/INA-Cra-AguayProblematica-Ambien-Mendoza.pdf>.
- Andreae, M.O. et al., 2004. Smoking rain clouds over the Amazon. *Science (New York, N.Y.)*, 303(5662), pp.1337–42.
- Antunes, P. et al., 2012. Emission profiles of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like PCBs and hexachlorobenzene (HCB) from secondary metallurgy industries in Portugal. *Chemosphere*, 88(11), pp.1332–9.
- Astoviza, J.M., 2014. *Evaluación de la distribución de contaminantes orgánicos persistentes (COPs) en aire en la zona de la cuenca del Plata mediante muestreadores pasivos artificiales*. Universidad Nacional de La Plata.
- Bailey, R.E., 2001. Global hexachlorobenzene emissions. *Chemosphere*, 43(2), pp.167–82.
- Barbante, C. et al., 1997. Direct Determination of Heavy Metals at Picogram per Gram Levels in Greenland and Antarctic Snow by Double Focusing Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry †. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(September), pp.925–931.

- Barber, J.L. et al., 2005. Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes. *Science of The Total Environment*, 349(1–3), pp.1–44.
- Bindoff, N.L. et al., 2013. *WORKING GROUP I CONTRIBUTION TO THE IPCC FIFTH ASSESSMENT REPORT CLIMATE CHANGE 2013 : THE PHYSICAL SCIENCE BASIS Final Draft Underlying Scientific-Technical Assessment A report accepted by Working Group I of the IPCC but not approved in detail.*,
- Blais, J.M. et al., 2001. Fluxes of semivolatile organochlorine compounds in Bow Lake, a high altitude, glacier-fed, subalpine lake in the Canadian Rocky Mountains. *Limnology and Oceanography*, 46(8), pp.2019–2031.
- Bogdal, C. et al., 2013. Worldwide distribution of persistent organic pollutants in air, including results of air monitoring by passive air sampling in five continents. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 46, pp.150–161.
- Borrego, C. et al., 2015. Challenges for a New Air Quality Directive: The role of monitoring and modelling techniques. *Urban Climate*, 14, pp.328–341. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.uclim.2014.06.007>.
- Borys, R.D., Lowenthal, D.H. & Mitchell, D.L., 2000. The relationships among cloud microphysics, chemistry, and precipitation rate in cold mountain clouds. *Atmospheric Environment*, 34(16), pp.2593–2602.
- Bossi, R., Vorkamp, K. & Skov, H., 2016. Concentrations of organochlorine pesticides, polybrominated diphenyl ethers and perfluorinated compounds in the atmosphere of North Greenland. *Environmental Pollution*, 217, pp.4–10. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.026>.
- Bost, M. et al., 2016. Dietary copper and human health: Current evidence and unresolved issues. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 35, pp.107–115.
- Cámara de Turismo de la Provincia de Mendoza, 2017. El portal de Mendoza. *Perfil Económico de Mendoza*. Available at: <http://elportaldemendoza.com/blog/perfil-economico/> [Accessed July 11, 2017].
- CAMMESA, 2014. *Informe anual 2014*,
- Carson, R., 1962. *Silent Spring*, Boston: Houghton Mifflin Co.
- Castro, F., Allende, D.G. & Puliafito, E., 2009. Emisiones de PM10 en Mendoza, Argentina. In *V Encuentro de Investigadores y Docentes de Ingeniería EnIDI 2009*. Los Reyunos, Argentina: Universidad Tecnológica Nacional; Universidad Nacional de Cuyo, pp. 243–255.
- Cereceda-Balic, F. et al., 2012. Impact of Santiago de Chile urban atmospheric pollution on anthropogenic trace elements enrichment in snow precipitation at Cerro Colorado, Central Andes. *Atmospheric Environment*, 47, pp.51–57. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.045>.
- Chang, M. et al., 2000. Characteristics of heavy metals on particles with different sizes from municipal solid waste incineration. *Journal of Hazardous Materials*, 79(3), pp.229–239. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389400002776>.
- Cremades, P.G., 2017. *Modelado de emisiones por Quema de Biomasa y evaluación de impacto en la calidad de aire en escala regional y local*. Universidad Nacional de Cuyo.

- Cremades, P.G., Allende, D.G. & Puliafito, Salvador Enrique, 2011. Integración de modelos para la estimación del impacto en la calidad de aire de la quema de biomasa en el norte Argentino. In *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, Vol. 15*. Río Hondo, Argentina: ISSN 0329-5184, pp. 01.37–01.44.
- D'Amato, C., Torres, J.P.M. & Malm, O., 2002. DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano): Toxicidades e Contaminacao Ambiental-Uma Revisão. *Quimica Nova*, 25(6), pp.995–1002.
- Deshler, T., 2008. A review of global stratospheric aerosol: Measurements, importance, life cycle, and local stratospheric aerosol. *Atmospheric Research*, 90(2-4), pp.223–232.
- Dhar, P. et al., 2017. Atmospheric aerosol radiative forcing over a semi-continental location Tripura in North-East India: Model results and ground observations. *Science of the Total Environment*, 580, pp.499–508. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.200>.
- Diamond, M.L. et al., 2010. Estimation of PCB Stocks, Emissions, and Urban Fate: Will our Policies Reduce Concentrations and Exposure? *Environmental Science & Technology*, 44(8), pp.2777–2783.
- Diario Los Andes, 2017. Cruzar a Chile, una odisea: 4 horas de espera anoche y largas filas esta mañana. Available at: <https://new.losandes.com.ar/article/exodo-a-chile-otra-vez-hay-demoras-y-una-larga-fila-de-vehiculos-desde-las-cuevas>.
- Diario Los Andes, 2016. El paso a Chile, con récord histórico en tránsito de personas. Available at: <http://losandes.com.ar/article/record-historico-de-transito-en-el-cristo-redentor>.
- Duyzer, J. et al., 2015. Representativeness of air quality monitoring networks. *Atmospheric Environment*, 104, pp.88–101. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.067>.
- Dyke, P.H., Foan, C. & Fiedler, H., 2003. PCB and PAH releases from power stations and waste incineration processes in the UK. *Chemosphere*, 50(4), pp.469–80.
- EMEP/EEA, 2009. *EMEP/EEA Air Pollutant Emission Inventory Guidebook — 2009. Technical guidance to prepare national emission inventories*, Copenhagen.
- EMEP/EEA, 2013. *EMEP/EEA Emission Inventory Guidebook*,
- Engelhard, C. et al., 2007. Environmental impacts of urban snow management - The alpine case study of Innsbruck. *Science of the Total Environment*, 382(2-3), pp.286–294.
- Environmental Protection Agency, 2017. Polybrominated diphenylethers (PBDEs) Significant New Use Rules (SNUR). Available at: <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/polybrominated-diphenylethers-pbdes-significant-new-use>.
- EPA, 2017. Aquatic Life Criteria - Copper. Available at: <https://www.epa.gov/wqc/aquatic-life-criteria-copper>.
- European Commission, Joint Research Centre (JRC) & Netherlands Environmental Assessment Agency (PBL), 2016. *Emission Database for Global Atmospheric Research (EDGAR), release version 4.3.1*, Available at: <http://edgar.jrc.ec.europa.eu/overview.php?v=431>.
- European Environment Agency, 2013. *EMEP/EEA Emission Inventory Guidebook*,

- Exponent scientists, 2017. Official CALPUFF Modeling System. Available at: <http://www.src.com/>.
- Fennely, P.F. et al., 1984. *Environmental Characterization of Disposal of Waste Oils by Combustion in Small Commercial Boilers*, Cincinnati OH 45268.
- Ferek, R.J. et al., 2000. Drizzle Suppression in Ship Tracks. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 57(16), pp.2707–2728.
- Fernandez, R.P. et al., 2011. Ozono troposférico en Mendoza: Mediciones experimentales y Modelado Computacional. In *Encuentro de Investigadores y Docentes de Ingeniería 2011 - EnIDI 2011*. Los Reyunos, Argentina, pp. 98–113.
- Fernandez, R.P. et al., 2010. Sensitivity analysis of the spatial and altitude distributions of pollutants using the Weather Research and Forecasting Model with Chemistry (WRF/Chem). *Mecánica Computacional*, XXIX, pp.8087–8108.
- Fernández, R.P. et al., 2011. Modelación de un evento meteorológico de mesoescala utilizando el modelo WRF. In Salvador Enrique Puliafito, ed. *Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina*. Mendoza: Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Mendoza, pp. 289–298.
- Fiedler, H. et al., 2016. *Dioxin and Related Compounds - Special Volume in Honor of Otto Hutzinger*, Elsevier.
- Finizio, a et al., 2006. Variation of POP concentrations in fresh-fallen snow and air on an Alpine glacier (Monte Rosa). *Ecotoxicology and environmental safety*, 63(1), pp.25–32. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16040123> [Accessed April 16, 2015].
- Forster, 2007. *Climate Change 2007 : The Physical Science Basis : Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge; New York: Cambridge University Press.
- Francova, A. et al., 2017. Evaluating the suitability of different environmental samples for tracing atmospheric pollution in industrial areas. *Environmental Pollution*, 220, pp.286–297.
- Gabrielli, P. et al., 2008. Trace elements in winter snow of the Dolomites (Italy): A statistical study of natural and anthropogenic contributions. *Chemosphere*, 72(10), pp.1504–1509.
- Gallardo Klenner, L., 1997. *Modelos de dispersión de contaminantes atmosféricos*, Santiago de Chile.
- Garreaud, R.D., 2009. The Andes climate and weather. *Advances in Geosciences*, 22, pp.3–11. Available at: <http://www.adv-geosci.net/22/3/2009/>.
- Goktas, R.K. & MacLeod, M., 2016. Remoteness from sources of persistent organic pollutants in the multi-media global environment. *Environmental Pollution*, 217, pp.33–41.
- González Barrás, R.M., 2002. *Modelo Lagrangiano de Difusión de Partículas por el método Monte Carlo*. Universidad Complutense de Madrid.
- Grotti, M. et al., 2014. Chemosphere Year-round record of dissolved and particulate metals in surface snow at Dome Concordia ( East Antarctica ). *CHEMOSPHERE*. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.094>.

- Gu, Y. et al., 2010. Direct climate effect of black carbon in China and its impact on dust storms. *Journal of Geophysical Research*, 115, p.D00K14.
- Gunawardena, J. et al., 2015. Sources and transport pathways of common heavy metals to urban road surfaces. *Ecological Engineering*, 77, pp.98–102. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.01.023>.
- Hadley, O.L. & Kirchstetter, T.W., 2012. Black-carbon reduction of snow albedo. *Nature Climate Change*, 2(6), pp.437–440. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nclimate1433> [Accessed September 2, 2014].
- Hansen, J., Sato, M. & Ruedy, R., 1997. Radiative forcing and climate response. *Journal of Geophysical Research*, 102(D6), p.6831.
- Hansen, M. et al., 1998. *UMD Global Land Cover Classification, 1 Kilometer, 1.0e*, College Park, Maryland.
- Haywood, J. & Boucher, O., 2000. Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Reviews of Geophysics*, 38(4), pp.513–543.
- Hu, D. & Hornbuckle, K.C., 2010. Inadvertent polychlorinated biphenyls in commercial paint pigments. *Environmental science & technology*, 44(8), pp.2822–7.
- Hung, H. et al., 2013. Toward the next generation of air quality monitoring: Persistent organic pollutants. *Atmospheric Environment*, 80, pp.591–598. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.067>.
- Hur, S. Do et al., 2007. Seasonal patterns of heavy metal deposition to the snow on Lambert Glacier basin, East Antarctica. *Atmospheric Environment*, 41(38), pp.8567–8578.
- Insel, N., Poulsen, C.J. & Ehlers, T. a., 2010. Influence of the Andes Mountains on South American moisture transport, convection, and precipitation. *Climate Dynamics*, 35(7), pp.1477–1492.
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. México, 2014. Tipos de modelos atmosféricos. Available at: <http://www.inecc.gob.mx/calibre-herramientas-anali> [Accessed July 1, 2015].
- Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC), 2010. *Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas 2010.*, Available at: [http://www.indec.gov.ar/nivel4\\_default.asp?id\\_tema\\_1=2&id\\_tema\\_2=41&id\\_tema\\_3=135](http://www.indec.gov.ar/nivel4_default.asp?id_tema_1=2&id_tema_2=41&id_tema_3=135).
- Ippcc, 2006. Solid Waste Disposal. *2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Volume 5: Waste*, pp.1–40.
- Jefatura de Gabinete de Ministros & Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable, 2007. *PLAN NACIONAL DE APLICACIÓN DEL CONVENIO DE ESTOCOLMO: ARGENTINA*,
- Jeffries, D.S., 1990. Snowpack Storage of Pollutants , Release during Melting , and Impact on Receiving Waters.
- Johansson, C., Norman, M. & Burman, L., 2009. Road traffic emission factors for heavy metals. *Atmospheric Environment*, 43(31), pp.4681–4688. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.024>.

- Jones, K.C. & de Voogt, P., 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution*, 100(1–3), pp.209–221.
- Kakareka, S. V, 2002. Sources of persistent organic pollutants emission on the territory of Belarus. *Institute for Problems of Natural Resources Use & Ecology*, 36, pp.1407–1419.
- Kallenborn, R., 2006. Persistent organic pollutants (POPs) as environmental risk factors in remote high-altitude ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63(1), pp.100–107.
- Kalluri, R.O.R. et al., 2016. Direct radiative forcing properties of atmospheric aerosols over semi-arid region, Anantapur in India. *Science of the Total Environment*, 566-567, pp.1002–1013. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.056>.
- Kukharchyk, T.I. & Kakareka, S. V, 2008. Polychlorinated biphenyls inventory in Belarus. *Journal of environmental management*, 88(4), pp.1657–62.
- Kumar, A., Luo, J. & Bennett, G.F., 1993. Statistical evaluation of Lower Flammability Distance (LFD) using four hazardous release models. *Process Safety Progress*, 12(1), pp.1–11.
- Kuoppamäki, K. et al., 2014. Urban snow indicates pollution originating from road traffic. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 195, pp.56–63. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749114003583>.
- Li, Q.Q. et al., 2006. Persistent organic pollutants and adverse health effects in humans. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 69(21), pp.1987–2005.
- Li, Y.F. & Macdonald, R.W., 2005. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on {HCH} trends in biota: a review. *Science of The Total Environment*, 342(1–3), pp.87–106.
- Liou, K.-N. & Ou, S.-C., 1989. The role of cloud microphysical processes in climate: An assessment from a one-dimensional perspective. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 94(D6), pp.8599–8607.
- Macdonald, R.W. et al., 2000. Contaminants in the Canadian Arctic : 5 years of progress in understanding sources , occurrence and pathways. *The Science of the total environment*, 254, pp.93–234.
- Maiz, P. et al., 2010. PCDD/F , PCB and HCB emissions from artisanal brick production in developing countries. A case study in Mexico. *Organohalogen Compounds*, 72(1), pp.1507–1510.
- Martellini, T. et al., 2012. The contribution of waste water treatment plants to PBDEs in ambient air. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 169, pp.242–7. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22632787> [Accessed February 27, 2015].
- McCormick, R.A. & Ludwig, J.H., 1967. Climate Modification by Atmospheric Aerosols. *Science*, 156(3780), pp.1358–1359.
- Melymuk, L. et al., 2011. Evaluation of passive air sampler calibrations: Selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air. *Atmospheric Environment*, 45(10), pp.1867–1875. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.01.011>.

- Michelangeli, D. V., Allen, M. & Yung, Y.L., 1989. El Chichon volcanic aerosols: Impact of radiative, thermal, and chemical perturbations. *Journal of Geophysical Research*, 94(D15), p.18429.
- Moghadas, S. et al., 2015. Accumulation of Traffic-Related Trace Metals in Urban Winter-Long Roadside Snowbanks. *Water, Air, and Soil Pollution*, 226(12), pp.1–15.
- Morselli, M. et al., 2014. Evaluating the temporal variability of concentrations of POPs in a glacier-fed stream food chain using a combined modeling approach. *Science of the Total Environment*, 493, pp.571–579. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.150>.
- Mulena, G.C. et al., 2016. Examining the influence of meteorological simulations forced by different initial and boundary conditions in volcanic ash dispersion modelling. *Atmospheric Research*, p.-.
- Mulena, G.C., Allende, D.G. & Puliafito, Salvador Enrique, 2011. Resultados preliminares de la modelación de aerosoles volcánicos. Caso de estudio: volcán Puyehue. In *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente. Vol. 15*. Río Hondo, Argentina: ISSN 0329-5184, pp. 01.133–01.139.
- Muñoz-Arnanz, J. & Jiménez, B., 2011. New DDT inputs after 30 years of prohibition in Spain. A case study in agricultural soils from south-western Spain. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 159(12), pp.3640–6.
- NASA Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center, 2017. Geospatial Interactive Online Visualization ANd aNalysis Infrastructure (Giovanni) system. Available at: <https://giovanni.gsfc.nasa.gov/giovanni/>.
- NOAA-NGDC, 2010. Version 4 DMSP-OLS Nighttime Lights Time Series.
- Novak, M. et al., 2016. Cu-Zn isotope constraints on the provenance of air pollution in Central Europe: Using soluble and insoluble particles in snow and rime. *Environmental Pollution*, 218, pp.1135–1146. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749116309897>.
- O’Sullivan, G. & Sandau, C., 2014. *Environmental Forensics for Persistent Organic Pollutants*, Amsterdam: Elsevier.
- Ohashi, Y. & Kida, H., 2002. Local Circulations Developed in the Vicinity of Both Coastal and Inland Urban Areas: A Numerical Study with a Mesoscale Atmospheric Model. *Journal of Applied Meteorology*, 41(1), pp.30–45.
- Osada, K. et al., 2010. Deposition processes of ionic constituents to snow cover. *Atmospheric Environment*, 44(3), pp.347–353. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.10.031>.
- Papadimas, C.D. et al., 2012. The direct effect of aerosols on solar radiation over the broader Mediterranean basin. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(15), pp.7165–7185.
- Pappalardo, G. et al., 2003. One year of tropospheric lidar measurements of aerosol extinction and backscatter. *ANNALS OF GEOPHYSICS*, 46(2).
- Pascual Flores, R.M. et al., 2016. Desempeño de distintas parametrizaciones de esquemas de cúmulos en la simulación de precipitaciones convectivas en Los Andes Centrales. In *XXXIX*

*Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Medio Ambiente.* ASADES, pp. 53–64.

- Pollard, A.S. et al., 2015. Integrating dispersion modelling and lichen sampling to assess harmful heavy metal pollution around the Karabash copper smelter, Russian Federation. *Atmospheric Pollution Research*, 6(6), pp.939–945. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apr.2015.04.003>.
- Pontificia Universidad de Valparaiso, C. de A.T., 2005. *Informe Final: Estudio de caracterización de Residuos Sólidos Domiciliarios en la Región Metropolitana*,
- Pope, C.A., 2000. Review: Epidemiological Basis for Particulate Air Pollution Health Standards. *Aerosol Science and Technology*, 32(1), pp.4–14.
- Pozo, K. et al., 2017. Persistent organic pollutants (POPs) in the atmosphere of coastal areas of the Ross Sea, Antarctica: Indications for long-term downward trends. *Chemosphere*, 178, pp.458–465.
- Puliafito, Salvador Enrique, Castro, Fernando Horacio & Allende, D.G., 2011. Air quality impact of PM10 emission in urban centres. *International Journal of Environment and Pollution*, 46(3/4), pp.127–143.
- Puliafito, E. & Allende, D.G., 2007. Calidad de aire en ciudades intermedias. *Revista Proyecciones-UTN-FRBA*, 2, pp.33–52.
- Puliafito, S.E. et al., 2015. Evaluation of the WRF Model Configuration for Zonda Wind Events in a Complex Terrain. *Atmospheric Research*, 166, pp.24–32.
- Puliafito, S.E. et al., 2013. Green Areas and Microscale Thermal Comfort in Arid Environments: A Case Study in Mendoza, Argentina. *Atmospheric and Climate Sciences*, 3(3), pp.372–384.
- Puliafito, S.E. et al., 2015. High resolution inventory of GHG emissions of the road transport sector in Argentina. *Atmospheric Environment*, 101, pp.303–311. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231014009054> [Accessed March 3, 2015].
- Puliafito, S.E. et al., 2017. High-resolution atmospheric emission inventory of the argentine energy sector. Comparison with edgar global emission database. *Heliyon*, 3(12), p.e00489. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00489>.
- Puliafito, S.E. et al., 2014. Mitigation of road transport carbon emissions in Argentina. *International Journal of Environment and Pollution*, 56(1/2/3/4), pp.129–152.
- Puliafito, S.E. et al., 2011. New Approaches for Urban and Regional Air Pollution Modelling and Management. In F. Nejadkoorki, ed. *Advanced Air Pollution*. pp. 429–454.
- Qu, B. et al., 2014. The decreasing albedo of Zhadang glacier on western Nyainqentanglha and the role of light-absorbing impurities. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 14(9), pp.13109–13131. Available at: <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/14/13109/2014/>.
- Raju, M.P. et al., 2016. Atmospheric abundances of black carbon aerosols and their radiative impact over an urban and a rural site in SW India. *Atmospheric Environment*, 125, pp.429–436. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.023>.

- Ramanathan, V. et al., 2001. Indian Ocean Experiment: An integrated analysis of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D22), pp.28371–28398.
- Rashad, M. & Shalaby, E. a, 2007. Dispersion and Deposition of Heavy Metals Around Two Municipal Solid Waste (MSW) Dumpsites, Alexandria, Egypt. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.*, 2(3), pp.204–212.
- Rood, A.S., 2014. Performance evaluation of AERMOD, CALPUFF, and legacy air dispersion models using the Winter Validation Tracer Study dataset. *Atmospheric Environment*, 89, pp.707–720. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.02.054>.
- Rosenfeld, D., 2000. Suppression of Rain and Snow by Urban and Industrial Air Pollution. *Science*, 287(5459), pp.1793–1796.
- Ruggeri, M.F. et al., 2016. DISEÑO DE UNA RED DE MONITOREO PARA METALES EN EL GRAN MENDOZA BASADO EN UN INVENTARIO DE EMISIONES Y MODELADO DE DISPERSIÓN ATMOSFÉRICA EN ALTA RESOLUCIÓN. In Asociación Argentina de Energías Renovables y Ambiente, ed. *Acta de la XXXIX Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Medio Ambiente*. La Plata, Buenos Aires, Argentina.
- Ruggeri, M.F. et al., 2017. Evaluación preliminar de la exposición humana a pm10 en el gran mendoza. In Universidad Nacional de Bahía Blanca, ed. *VI Congreso Bianual PROIMCA*. Bahía Blanca.
- Ruggeri, M.F. et al., 2015. Modelado de dispersión atmosférica de compuestos orgánicos persistentes seleccionados en el Gran Mendoza. In *Acta de la XXXVIII Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Medio Ambiente*. Asociación Argentina de Energías Renovables y Medio Ambiente, pp. 1–11.
- Sakai, S. et al., 2006. Brominated Compounds - Sources and environmental levels EMISSIONS INVENTORY OF POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS ( PBDEs ) ON A HOMOLOGUE BASIS Organohalogen Compounds Vol 68 ( 2006 ) Brominated Compounds - Sources and environmental levels Organohalogen Comp. , 68, pp.1828–1831.
- Sakai, S. chi et al., 2006. Emission inventory of deca-brominated diphenyl ether (DBDE) in Japan. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 8(1), pp.56–62. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s10163-005-0146-1> [Accessed December 1, 2014].
- Schlink, U. et al., 1999. Ozone-monitoring in Mendoza, Argentina : Initial results. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49(1), pp.82–87. Available at: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=1635658>.
- Scire, J.S., Robe, F.R., et al., 2000. *A User's Guide for the CALMET Meteorological Model*,
- Scire, J.S., Strimaitis, D.G. & Yamartino, R.J., 2000a. *A User ' s Guide for the CALPUFF Dispersion Model*,
- Scire, J.S., Strimaitis, D.G. & Yamartino, R.J., 2000b. *A User's Guide for the CALPUFF Dispersion Model*,
- Seinfeld, J.H. & Spyros, N.P., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics*, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Shepherd, J.M. & Burian, S.J., 2003. Detection of Urban-Induced Rainfall Anomalies in a Major Coastal City. *Earth Interactions*, 7(4), pp.1–17.

- Shindell, D. & Faluvegi, G., 2009. Climate response to regional radiative forcing during the twentieth century. *Nature Geoscience*, 2(4), pp.294–300.
- Sitio Andino, 2016. Durante 2016, el paso a Chile estuvo cerrado casi tres meses. Available at: <http://www.sitioandino.com.ar/n/220823/>.
- Siudek, P., Frankowski, M. & Siepak, J., 2015. Trace element distribution in the snow cover from an urban area in central Poland. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(5), pp.1–15.
- Skamarock, W.C. et al., 2008. A Description of the Advanced Research WRF Version 3. *Mesoscale and Microscale Meteorology Division, National Center for Atmospheric Research*.
- Swiss Agency for the Environment; Forests and Landscape., 2003. *Selected Polybrominated flame Retardants. PBDEs and TBBPA*, Berne.
- Takeda, K. et al., 2000. Three-year determination of trace metals and the lead isotope ratio in rain and snow depositions collected in Higashi–Hiroshima, Japan. *Atmospheric Environment*, 34(26), pp.4525–4535.
- Telmer, K. et al., 2004. The atmospheric transport and deposition of smelter emissions : Evidence from the multi-element geochemistry of snow , Quebec , Canada. , 68(14), pp.2961–2980.
- Trombotto, D., 2017. Definición de Criosfera. *Enciclopedia web Cricyt*. Available at: <http://www.cricyt.edu.ar/enciclopedia/terminos/Criosfera.htm> [Accessed June 16, 2017].
- Turgut, C., Gokbulut, C. & Cutright, T.J., 2009. Contents and sources of DDT impurities in dicofol formulations in Turkey. *Environmental science and pollution research international*, 16(2), pp.214–7.
- U.S Environmental Protection Agency, 1995. Appendix B.2 Generalized Particle Size Distributions. *Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume I: Stationary Point and Area Sources, AP-42*, 90, pp.1–22.
- U.S Environmental Protection Agency, 2014. *Integrated Science Assessment for Lead*,
- U.S Environmental Protection Agency (EPA), 1995. *Testing of meteorological and dispersion models for use in regional air quality modeling*, Concorde, MA.
- U.S. Environmental Protection Agency, 2017. Basic Information of Air Emissions Factors and Quantification. Available at: <https://www.epa.gov/air-emissions-factors-and-quantification/basic-information-air-emissions-factors-and-quantification>.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1997. *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Lead and Lead Compounds*,
- U.S. Environmental Protection Agency, 1995. *Portland Cement Manufacturing*, Available at: <http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch11/final/c11s06.pdf>.
- U.S. Environmental Protection Agency, 2005. Revision to the guideline on air quality models: Adoption of a preferred general purpose (flat and complex terrain) dispersion model and other revisions. *Federal Register*, 70(216), pp.68218–68261.
- U.S. EPA, 1998. *A comparison of CALPUFF with ISC3*, Research Triangle Park, NC 27711.

- UNEP, 2013. *Toolkit for identification and quantification of releases of dioxins, furans and other unintentional POPs*,
- UNEP (United Nations Environment Programme), 2017. Stockholm Convention. Available at: <http://chm.pops.int/Home/tabid/2121/Default.aspx>.
- United Nations Environment Programme, 2012. *Orientaciones para el inventario de éteres de bifenilos polibromados ( PBDEs ) enunciados en el Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes*,
- United Nations Environment Programme, 2009. *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)*, Stockholm, Sweden.
- Vasić, M.V. et al., 2012. Metal contamination of short-term snow cover near urban crossroads: Correlation analysis of metal content and fine particles distribution. *Chemosphere*, 86(6), pp.585–592.
- Vecchiato, M. et al., 2015. Persistent Organic Pollutants (POPs) in Antarctica: Occurrence in continental and coastal surface snow. *Microchemical Journal*, 119, pp.75–82. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X14001969> [Accessed April 16, 2015].
- Veschambre, S., 2006. *Caractérisation et quantification des Eléments Traces Métalliques dans les dépôts et les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe - Mise en place d'indicateurs de la Qualité de l'Air*. UNIVERSITE DE PAU ET DE PAYS DE L'ADOUR.
- Veysseyre, A. et al., 2001. Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys , French Alps : initial results. *Atmospheric Environment*, 35, pp.415–425.
- Wang, G. et al., 2010. Hexachlorobenzene sources, levels and human exposure in the environment of China. *Environment international*, 36(1), pp.122–30.
- Wang, L.C. et al., 2010. Emission estimation and congener-specific characterization of polybrominated diphenyl ethers from various stationary and mobile sources. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 158(10), pp.3108–15. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20656384> [Accessed December 1, 2014].
- Wilson, R. & Spengler, J.D., 1996. *Particles in Our Air: Concentrations and Health Effects*, Harvard School of Public Health.
- World Health Organization, 2017. Lead poisoning and health - fact sheet. Available at: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/en/>.
- Zdanowicz, C. et al., 2017. Mercury and other trace metals in the seasonal snowpack across the subarctic taiga-tundra ecotone, Northwest Territories, Canada. *Applied Geochemistry*, 82, pp.63–78. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883292717302147>.