

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales

Tesis Doctoral



**Monitoreo de la contaminación atmosférica a
través del empleo de bioindicadores y modelos
de dispersión de contaminantes**

Autora: Lic. Gabriela Alejandra Abril

Directora: Dra. María Luisa Pignata

Mayo de 2014



UNC

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA
Facultad de Cs. Exactas, Físicas y Naturales

ACTA DE EXAMENES

Libro: 00001

Acta: 02516

Hoja 01/01

LLAMADO: 1

22/05/2014

CATEDRA - MESA:

DI002 TESIS DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

| NUMERO | APELLIDO Y NOMBRE | DOCUMENTO INGRESO COND. | NOTA | FIRMA |
|----------|---------------------------|-------------------------|------------|-------|
| 31449017 | ABRIL, GABRIELA ALEJANDRA | DNI: 31449017 2009 T | A Aprobado | |

REYNA, Santiago M. - PULIAFITO, Salvador - PORTA, Atilio - MONTORO, Marcos Alexis - CARRO PEREZ, Mag:

Observaciones:

Córdoba, 22/05/2014

Certifico que la/s firma/s que ha/n sido puesta/s en la presente Acta pertenece/n a:

| | | | | |
|------------|----------|------------|------------------|------------------|
| 1 | — | 1 | — | 1 |
| Inscriptos | Ausentes | Examinados | Reprobados (0-3) | Aprobados (4-10) |
| 06/05/2014 | 09:10:19 | | | |

Libro/Acta: 0000102516

Hoja: 01/01

Monitoreo de la contaminación atmosférica a través del empleo de bioindicadores y modelos de dispersión de contaminantes

por
Lic. Gabriela Alejandra Abril

Dra. María Luisa Pignata
Directora

Comisión Asesora

Dra. María Luisa Pignata
FCEFyN - UNC

Dr. Franco Matías Francisca
FCEFyN - UNC

Dr. Eduardo Daniel Wannaz
FCEFyN - UNC

Esta Tesis fue enviada a la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba para cumplimentar los requerimientos de obtención del grado académico de Doctor en Ciencias de la Ingeniería.

Córdoba, Argentina
Mayo de 2014

AGRADECIMIENTOS

A mi Directora, Dra. María Luisa Pignata por abrirme las puertas y permitirme formar parte de su grupo de trabajo, y por su dedicación, críticas constructivas y consejos a lo largo del desarrollo de esta Tesis Doctoral.

Al Doctorado en Ciencias de la Ingeniería por el seguimiento y apoyo constante en estos cinco años.

A los miembros de la Comisión Asesora de Tesis, Dr. Eduardo D. Wannaz y Dr. Franco M. Francisca por su dedicado seguimiento, contribuciones y correcciones de gran valor.

A los miembros del Tribunal de Tesis, Dr. Santiago M. Reyna, Dr. Enrique Puliafito y Dr. Atilio A. Porta por sus valiosas correcciones que permitieron enriquecer este trabajo de Tesis.

A CONICET, Universidad Nacional de Córdoba, FONCyT y SECyT por el aporte económico brindado a través de becas y subsidios que hicieron posible la realización de esta Tesis.

A Eduardo Wannaz por invitarme a formar parte del grupo de trabajo, por sus críticas constructivas, charlas y consejos a lo largo de estos años; a Hebe Carreras, Ana Amarillo y Gustavo Argüello, por permitir el uso de sus muestreadores de material particulado; a Carolina Mateos, por su apoyo y compañía en el desarrollo de esta Tesis y por la amistad tan especial que hicimos; a Rene Schreiber, por su ayuda e incondicional compañía; a Natalia Podio por las enseñanzas acerca del uso del Espectrofotómetro de Absorción Atómica de llama; a Rita Plá y Rodrigo Invernizzi por las determinaciones de metales y elementos traza por Análisis de Activación Neutrónica en la Comisión Nacional de Energía Atómica; a Julio Zygadlo y Alicia Lamarque por permitirme realizar las determinaciones de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en sus instalaciones; a Sebastián Diez, por los aportes, buena predisposición y trabajos en conjunto realizados en modelación; a Ernesto Abril, por proveer datos topográficos; a Ana Gómez e Igor Baptista de Araújo, por proveer datos meteorológicos; a Gustavo Gudiño, por el diseño de figuras de esta Tesis; a Dennis Larrea, María Sosa, Iván Felsztyna, Pablo Huais, Tiziana Franciosi y Gabriel Capello por toda la ayuda brindada en el laboratorio.

A mis compañeros y amigos de trabajo: Carolina Mateos, Ana Amarillo, Eduardo Wannaz, René Schreiber, Julieta Salazar, Judith Rodríguez, Gustavo Gudiño, Sebastián Diez, Carlos Harguinteguy, Hebe Carreras, Gonzalo Bermúdez, Fernanda García, Claudia González, Florencia Tames, Carolina Vergara Cid, Iván Tavera y Andrés Blanco por la compañía, amistad, charlas, consejos y buenos momentos compartidos.

A mis padres y mi hermano por apoyarme y ayudarme en todo momento a lo largo de esta Tesis y por el cariño que siempre me brindaron. A toda mi familia, y en especial a mi Abuelo, por ser mi ejemplo a seguir. A mis amigas del alma, por estar siempre.

Al amor de mi vida, Gaby, por ser mi compañero a lo largo de estos años y esperar a llegar a este momento juntos. La distancia no significa nada cuando alguien significa todo. ¡Te amo!

Y a todos aquellos que han hecho posible el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

¡Muchas gracias!

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| ABREVIATURAS | 1 |
| RESUMEN | 4 |
| ABSTRACT | 6 |
| RESUMO | 8 |
| INTRODUCCIÓN | 10 |
| Contaminantes atmosféricos | 10 |
| Fuentes de emisión | 13 |
| Factores que afectan el transporte, la dispersión y el destino de los contaminantes atmosféricos | 15 |
| Efectos de la contaminación atmosférica | 19 |
| Monitoreo de la calidad atmosférica: estudios de biomonitoreo | 20 |
| Monitoreo de la calidad atmosférica: modelos de dispersión de contaminantes | 22 |
| Motivación científica y contribución original del trabajo | 33 |
| PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN | 34 |
| HIPÓTESIS | 34 |
| OBJETIVO GENERAL | 34 |
| Objetivos específicos | 35 |
| Organización de la Tesis | 35 |
| Publicaciones derivadas de la Tesis | 36 |
| CAPÍTULO I- ÁREA DE ESTUDIO | 37 |
| 1.1. Análisis del área de estudio | 37 |
| 1.1.1. Estudio de caso: localidad de Malagueño | 37 |
| 1.1.2. Actividad económica | 39 |
| 1.1.3. Clima | 39 |
| 1.1.4. Relieve | 39 |
| 1.1.5. Usos del suelo | 40 |
| 1.2. Problemática ambiental en el área de estudio | 43 |
| 1.2.1. Afectación de la cobertura vegetal | 43 |
| 1.2.2. Contaminación del agua y suelo | 43 |
| 1.2.3. Modificación del paisaje natural | 43 |
| 1.2.4. Contaminación sonora | 44 |
| 1.2.5. Ocurrencia de incendios en el área de estudio | 44 |
| 1.2.6. Contaminación atmosférica en el área de estudio | 44 |
| 1.3. Antecedentes de estudios ambientales en el área de estudio | 48 |
| CAPÍTULO II- MATERIALES Y MÉTODOS | 49 |
| 2.1. Red de monitoreo (biomonitores y muestreadores pasivos) implementada en el área de estudio | 49 |
| 2.1.1. Biomonitoreo activo | 49 |
| 2.1.2. Muestreadores pasivos de deposición atmosférica total | 50 |
| 2.1.3. Subáreas de muestreo | 50 |
| 2.2. Modelo de dispersión aplicado en el área de estudio | 53 |
| 2.2.1. Sitios de monitoreo de material particulado | 53 |

| | |
|---|-----|
| 2.2.2. Descripción del proceso de fabricación de cemento y de fuentes de emisión de material particulado a la atmósfera | 55 |
| 2.2.3. Estimación de tasas de emisión de TSP procedentes de chimeneas, canteras, y pilas de almacenamiento de material y concentraciones de fondo | 57 |
| 2.2.4. Datos meteorológicos utilizados en la aplicación y validación del modelo de dispersión AERMOD | 58 |
| 2.2.5. Ingreso de datos al modelo de dispersión AERMOD | 61 |
| 2.2.6. Métodos estadísticos: aplicación de herramientas de validación para el modelo de dispersión aplicado y para los datos meteorológicos modelados. | 62 |
| 2.3. Riesgo de exposición humana a contaminantes emitidos en el área de estudio | 65 |
| 2.3.1. Cálculo de índices de riesgo de exposición de las poblaciones de Yocsina y Malagueño a HAPs | 65 |
| 2.4. Integración de estudios de biomonitorio y aplicación de modelos de dispersión | 68 |
| 2.4.1. Análisis cualitativos y cuantitativos | 68 |
| 2.5. Ensayos | 70 |
| 2.5.1. Muestreos semestrales en biomonitores: determinación de metales pesados y elementos traza | 70 |
| 2.5.2. Muestreos trimestrales en biomonitores: determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) y parámetros fisiológicos | 71 |
| 2.5.3. Muestreos trimestrales en colectores de deposición atmosférica total: determinación de metales pesados | 74 |
| 2.5.4. Muestreos diarios en filtros de fibra de vidrio: determinación de material particulado total en suspensión (TSP) y HAPs | 76 |
| CAPÍTULO III- CARACTERIZACIÓN DE FUENTES DE EMISIÓN DE METALES PESADOS Y ELEMENTOS TRAZA UTILIZANDO TRASPLANTES DE <i>T. CAPILLARIS</i> Y COLECTORES DE DEPOSICIÓN ATMOSFÉRICA TOTAL | 77 |
| 3.1. Introducción | 77 |
| 3.2. Resultados y discusión | 78 |
| 3.2.1. Influencia de la meteorología en el estudio de monitoreo atmosférico | 78 |
| 3.2.2. Influencia de la topografía en el estudio de monitoreo atmosférico | 80 |
| 3.2.3. Contenido de metales pesados y elementos traza en el biomonitor <i>T. capillaris</i> y en muestras de deposición atmosférica total. | 82 |
| 3.2.4. Análisis de correlación entre la concentración en <i>T. capillaris</i> y la deposición atmosférica total de metales pesados. | 91 |
| 3.2.5. Diferencias entre las subáreas y períodos de muestreo: Biomonitorio | 91 |
| 3.2.6. Diferencias entre las subáreas y períodos de muestreo: Deposición atmosférica total de metales pesados. | 93 |
| 3.2.7. Factores de enriquecimiento con respecto a muestras basales (“ <i>EB ratio</i> ”) | 93 |
| 3.2.8. Análisis de componentes principales: identificación y caracterización de fuentes | 98 |
| 3.3. Conclusiones | 106 |
| CAPÍTULO IV- CARACTERIZACIÓN DE FUENTES DE EMISIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS UTILIZANDO TRASPLANTES DE <i>T. CAPILLARIS</i> Y ANÁLISIS DE RESPUESTAS QUÍMICO-FISIOLÓGICAS | 108 |
| 4.1. Introducción | 108 |
| 4.2. Resultados y discusión | 110 |
| 4.2.1. Contenido de HAPs en hojas del biomonitor <i>T. capillaris</i> | 110 |
| 4.2.2. Factor de enriquecimiento con respecto a muestras basales (“ <i>EB ratios</i> ”) | 118 |

| | |
|--|-----|
| 4.2.3. Análisis de componentes principales: identificación y caracterización de fuentes | 123 |
| 4.2.4. Parámetros fisiológicos medidos en <i>T. capillaris</i> | 133 |
| 4.3. Conclusiones | 142 |
| | |
| CAPÍTULO V- APLICACIÓN Y VALIDACIÓN DEL MODELO DE DISPERSIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS AERMOD PARA LAS EMISIONES DE MATERIAL PARTICULADO PROVENIENTES DE DOS PLANTAS PRODUCTORAS DE CEMENTO | 144 |
| 5.1. Introducción | 144 |
| 5.2. Resultados y discusión | 146 |
| 5.2.1. Emisiones de TSP procedentes de zonas industriales y no industriales | 146 |
| 5.2.2. Validación de los datos meteorológicos modelados y del modelo de dispersión aplicado en el área de estudio | 151 |
| 5.2.3. Aplicación del modelo Gaussiano de dispersión de contaminantes atmosféricos (AERMOD) | 158 |
| 5.3. Conclusiones | 162 |
| | |
| CAPÍTULO VI- ANÁLISIS DE RIESGO AMBIENTAL POR EXPOSICIÓN A MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO E HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS | 163 |
| 6.1. Introducción | 163 |
| 6.2. Resultados y discusión | 164 |
| 6.2.1. Contenido de TSP y HAPs | 164 |
| 6.2.2. Riesgo ambiental para la población de las localidades de Yocsina y Malagueño por exposición a HAPs | 184 |
| 6.3. Conclusiones | 188 |
| | |
| CAPÍTULO VII- APLICACIÓN CONJUNTA DE BIOMONITOREO Y MODELOS DE DISPERSIÓN PARA LA EVALUACIÓN DE CALIDAD ATMOSFÉRICA | 189 |
| 7.1. Introducción | 189 |
| 7.2. Resultados y discusión | 190 |
| 7.2.1. Biomarcadores identificados en <i>T. capillaris</i> para las emisiones provenientes de la planta de cemento | 190 |
| 7.2.2. Análisis cualitativo y cuantitativo de las concentraciones de TSP modeladas a partir de la aplicación del modelo de dispersión AERMOD y las respuestas (de acumulación y efecto) de los biomonitores trasplantados en el área | 191 |
| 7.2.3. Complementación de estudios de biomonitoreo con modelos de dispersión | 204 |
| 7.2.4. Recomendaciones para la aplicación óptima de ambas herramientas | 208 |
| 7.3. Conclusiones | 210 |
| | |
| CONCLUSIONES GENERALES DE LA TESIS | 211 |
| RECOMENDACIONES EN EL ÁREA DE ESTUDIO | 212 |
| TRABAJOS FUTUROS | 214 |
| | |
| ANEXO A- MATERIALES Y MÉTODOS | 215 |
| ANEXO B- CAPÍTULO III | 227 |
| ANEXO C- CAPÍTULO IV | 251 |
| ANEXO D- CAPÍTULO V | 267 |
| ANEXO E- CAPÍTULO VI | 271 |
| | |
| REFERENCIAS | 279 |

ABREVIATURAS

| | |
|-------------------|--|
| AAN | Análisis Instrumental por Activación Neutrónica |
| ACN | acenafteno |
| ACP | análisis de componentes principales |
| ANOVA | análisis de la varianza |
| ANT | antraceno |
| BaA | benzo[a]antraceno |
| BaP | benzo[a]pireno |
| BaPEQ | equivalente cancerígeno en relación con BaP |
| BbF | benzo[b]fluoranteno |
| BghiP | benzo[g,h,i]perileno |
| BkF | benzo[k]fluoranteno |
| C | subárea de muestreo en inmediaciones de la planta de cemento Yocsina |
| C _f | factor de emisión para flota vehicular |
| Carot | carotenos |
| CE | conductividad eléctrica |
| CEC | chimenea del enfriador de clinker |
| CHP | chimenea del horno principal |
| CHR | criseno |
| Cl-a | clorofila a |
| Cl-b | clorofila b |
| CMC | chimenea del molino de cemento |
| CMCr | chimenea del molino de crudo |
| CNEA | Comisión Nacional de Energía Atómica |
| COVs | compuestos orgánicos volátiles |
| CV% | coeficiente de variación porcentual |
| DBA | dibenzo[a,h]antraceno |
| DCM | diclorometano |
| DE | desvío estándar |
| DEM | modelo de elevación de terreno |
| DO | densidad óptica |
| E | subárea de muestreo ubicada al este del área de estudio/dirección de viento este |
| EAA | Espectrofotometría de Absorción Atómica de llama |
| EB ratio | (<i>exposed-to-basal ratio</i>) factor de enriquecimiento con muestras basales |
| EE | error estándar |
| EF _{TSP} | factor de emisión de TSP |
| ER | reducción de emisión |
| E _{TSP} | tasa de emisión de TSP |
| FAC2 | factor de dos |
| FB | sesgo fraccional |
| Feof-a | feofitina a |
| Feof-b | feofitina b |
| FLN | fluoreno |

| | |
|-----------------------------------|---|
| FLT | fluoranteno |
| g | gramo |
| HAPs | hidrocarburos aromáticos policíclicos |
| HCl | ácido clorhídrico |
| HMW HAPs | HAPs de alto peso molecular |
| HNO ₃ | ácido nítrico |
| HPDC | hidroperoxidienos conjugados |
| HPLC | Cromatografía Líquida de Alta Resolución |
| HR | humedad relativa |
| IDF | índice de daño foliar |
| IOA | índice de ajuste |
| k | constante empírica |
| K | grados kelvin |
| kg | kilogramo |
| km ² | kilómetro cuadrado |
| L | litro |
| LMW HAPs | HAPs de bajo peso molecular |
| LSD | (<i>Least Significant Difference</i>) mínima diferencia significativa |
| m | metro |
| M% | porcentaje de humedad |
| m/s | metros por segundo |
| m ³ | metro cúbico |
| MCR | material certificado de referencia |
| MDA | malondialdehído |
| MEF | factor de equivalencia tóxica para mutagenicidad |
| MG | media geométrica |
| mg | miligramo |
| Mg(NO ₃) ₂ | nitrate de magnesio |
| mg.g ⁻¹ | miligramo por gramo |
| MgSO ₄ | sulfato de magnesio |
| min | minuto |
| mL | mililitro |
| mm | milímetro |
| msnm | metros sobre el nivel del mar |
| MW | megavatio |
| N | dirección de viento norte |
| NAP | naftaleno |
| NE | subárea de muestreo ubicada al este del área de estudio/dirección de viento noreste |
| ng.g ⁻¹ | nano gramo por gramo |
| nm | nanómetro |
| nmol.g ⁻¹ | nano mol por gramo |
| NMSE | error cuadrático medio normalizado |
| NNE | dirección de viento nor-noreste |

| | |
|---|---|
| ns | no significativo |
| O | subárea de muestreo ubicada al oeste del área de estudio/dirección de viento oeste |
| P | número de días con precipitaciones de al menos 0,254 mm |
| PF | peso fresco |
| pH | potencial de hidrógeno |
| PHE | fenantreno |
| PM | (<i>particulate matter</i>) particulado atmosférico |
| ppb | partes por billón |
| PS | peso seco |
| PS/PF | relación peso seco/peso fresco |
| QRA | evaluación cuantitativa del riesgo |
| r | coeficiente de correlación |
| rpm | revoluciones por minuto |
| s | porcentaje de contenido de limo en la superficie del suelo |
| S | dirección de viento sur/contenido de azufre |
| Σ | sumatoria |
| s/d | sin datos |
| SMN | Servicio Meteorológico Nacional |
| SO | subárea de muestreo ubicada al suroeste del área de estudio/ dirección de viento del suroeste |
| SW | Shapiro-Wilk |
| t | tonelada |
| T | temperatura |
| TBA | ácido tiobarbitúrico |
| TCA | ácido tricloroacético |
| TEF | factor de equivalencia tóxica para carcinogenicidad |
| TF | todas las fuentes modeladas |
| TSP | (<i>total suspended particulate</i>) material particulado total en suspensión |
| UR | unidad de riesgo |
| W | peso vehicular promedio |
| WRF | Weather Research and Forecasting model |
| μg | microgramo |
| $\mu\text{g}\cdot\text{g}$ | microgramo por gramo |
| $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ | microgramo por metro cuadrado por día |
| $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ | microgramo por metro cúbico |
| μL | microlitro |
| μm | micrómetro |
| μmol | micromol |
| μS | microsiemens |
| % V/V | por ciento volumen/volumen |
| $^{\circ}\text{C}$ | grados celcius |

RESUMEN

Evaluar la calidad atmosférica en sitios que no propician un ambiente seguro para los habitantes inmediatos, por medio de técnicas poco costosas aunque veraces y exactas, implica una provechosa oportunidad para países y regiones que por el momento carecen de medios para realizar análisis instrumentales. Ejecutar estudios de biomonitorio y aplicar modelos de dispersión generan un efecto de “sinergia” a la hora de evaluar la calidad atmosférica, dado que el biomonitorio permite obtener información de la condición atmosférica de un lugar, en términos de “efectos” sobre seres vivos; y los modelos de dispersión posibilitan conocer la magnitud y comportamiento que tienen las fuentes analizadas sobre la calidad del aire de la zona bajo estudio. De esta manera, usando ambas herramientas se logra obtener más información, que la que se hubiese obtenido con cada una por separado. Ambos métodos pueden ser utilizados como herramientas complementarias viables y efectivas, logrando así realizar estudios ambientales y obtener registros en el tiempo en áreas donde resulta prioritario el monitoreo ambiental. La evaluación de esta nueva herramienta de diagnóstico de la calidad atmosférica, desarrollada a partir de la conjunción de métodos químicos, biológicos y de modelado matemático, fue realizada en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba, donde funcionan dos plantas productoras de cemento (y una de ellas incinera residuos industriales). Para ello, una red de monitoreo fue implementada utilizando individuos de la especie biomonitora *Tillandsia capillaris* los cuales fueron trasplantados y expuestos en el área para evaluar la respuesta químico-fisiológica y la acumulación de metales pesados, elementos traza e hidrocarburos aromáticos policíclicos, con el objetivo de caracterizar las diferentes fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos, y su grado de importancia en la calidad atmosférica del área de estudio, teniendo como centro de interés las emisiones de una de las plantas de cemento (Planta Yocsina). Con respecto a la implementación de modelos de dispersión, se estimaron tasas de emisión de las principales fuentes de material particulado total en suspensión (TSP), identificadas como las dos plantas productoras de cemento y otras fuentes de emisión fugitivas de fondo, suponiendo que en este material viajan adsorbidos los contaminantes atmosféricos (metales pesados, elementos traza e hidrocarburos aromáticos policíclicos) emitidos en el área. Una vez obtenidas las tasas de emisión y recopilada más información referida al funcionamiento de las plantas, fue aplicado el modelo de dispersión de contaminantes atmosféricos AERMOD para evaluar el transporte y dispersión de TSP, identificando zonas de máxima concentración. Posteriormente, los datos obtenidos en el modelo fueron validados con datos en campo de TSP, los que fueron contrastados y evaluados estadísticamente con los datos predichos. De esta manera, se logró validar la performance del

modelo para su aplicación en el área de estudio. Luego, se calcularon índices de riesgo ambiental a exposición a hidrocarburos aromáticos policíclicos de la población de la localidad de Malagueño, y se realizaron análisis estadísticos que permitieron establecer la procedencia de esos compuestos. Finalmente, se evaluó la concordancia entre los resultados obtenidos con el biomonitor (mediante los biomarcadores identificados para la fuente planta de cemento) y los resultados obtenidos con los modelos de dispersión. A través de un análisis de correlación para cada sitio de muestreo de los biomonitores, georreferenciados en el modelo, se realizó un análisis del grado de ajuste entre estas dos herramientas de monitoreo atmosférico. Los hallazgos presentados en este estudio permiten definir la utilidad y practicidad de ambas herramientas empleadas en conjunto para lograr estudios de calidad atmosférica de mayor precisión con costos reducidos y lograr una evaluación en profundidad de las fuentes de emisión de contaminantes y su dispersión y transporte.

Palabras claves: biomonitoreo; modelos de dispersión de contaminantes atmosféricos; metales pesados y elementos traza; daño fisiológico; hidrocarburos aromáticos policíclicos; material particulado total en suspensión; riesgo ambiental.

ABSTRACT

To assess air quality by means of inexpensive but faithful and accurate techniques in places where a safe environment is not provided for immediate residents, implies a useful opportunity for countries and regions that to date have no access to instrumental analysis. Biomonitoring studies and the application of atmospheric dispersion models generate a "synergy" effect for air quality assessment, since biomonitoring studies provide information regarding the atmospheric condition of a place, in terms of "effects" on living beings, with dispersion models allowing the magnitude and behavior of identified sources on the air quality of the area under study to be determined. Thus, using both tools it is possible to obtain more information than with each one separately. Both methods can be used as viable and effective diagnostic tools, therefore permitting environmental studies to be performed and records obtained over time in areas where environmental monitoring is a priority. The evaluation of this new air quality diagnostic tool, developed from a combination of chemical, biological and mathematical modeling methods, was conducted in the town of Malagueño province of Córdoba, in which two cement plants operate (with one of these incinerating industrial waste). To carry this out, a monitoring network was implemented using individuals of the biomonitoring species *T. capillaris* which were transplanted and exposed in the area to assess chemical-physiological responses and the accumulation of heavy metals, trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons, in order to characterize the different sources of emissions of air pollutants and their degrees of importance in the air quality of the study area, with particular attention paid to the possible emissions from one of the cement plants (Yocsina Plant). With regard to the implementation of atmospheric dispersion models, the emission rates of the principal sources of total suspended particulate matter (TSP), identified as the two cement plants and other background fugitive dust emission sources, assuming that in this material atmospheric pollutants travel adsorbed (heavy metals, trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons). Once the emission rates were obtained and more information was collected regarding the operation of the plants and their emission sources, the the dispersion model AERMOD was applied in order to assess transport and dispersion of TSP, thereby identifying areas of maximum concentration. Subsequently, the data obtained in the model was validated with field data of TSP, which were compared and statistically evaluated with predicted data. In this way, it was possible to validate the performance of the model for its application in the study area. Environmental risk indices were then calculated of population exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in the town of Malagueño, and statistical analyses were applied that permitted the origin of these compounds to be

determined. Finally, we evaluated the correlation between the results obtained with the biomonitor (with biomarkers identified for the cement plant source) and the results from dispersion models. Through correlation analysis for each biomonitoring sampling site mapped in the model, we performed an analysis of the degree of fit between these two atmospheric monitoring tools. The findings presented in this study allowed us to define the usefulness and practicality of both tools used together in order to achieve more precise air quality studies at reduced costs, and to obtain a thorough assessment of emission sources of pollutants and their dispersion and transport.

Keywords: biomonitoring; atmospheric dispersion models, heavy metals and trace elements; physiological damage; polycyclic aromatic hydrocarbons; total suspended particulate matter; environmental risk.

RESUMO

Para avaliar a qualidade da atmosfera em locais que não são conducentes a um ambiente seguro para os habitantes imediatos através de técnicas de baixo custo, mas exatos e precisos, implica uma oportunidade proveitosa para os países e as regiões que atualmente não dispõem dos meios para a análise instrumental. Realizar estudos de biomonitoramento e aplicar modelos de dispersão gera um efeito de "sinergia" na hora de avaliar a qualidade da atmosfera, posto que o biomonitoramento permita obter informação da condição atmosférica de um lugar, em termos de "efeitos" sobre os seres vivos; e os modelos de dispersão, conhecer a magnitude e o comportamento que têm as fontes analisadas sobre a qualidade do ar da área em estudo. Assim, com ambas as ferramentas conseguiram mais informação da que teria sido obtida com cada uma separadamente. Ambos os métodos podem ser utilizados como ferramentas complementares viáveis e eficazes, conseguindo estabelecer estudos ambientais e obter registros ao longo do tempo em áreas onde o monitoramento ambiental é uma prioridade. A avaliação desta nova ferramenta de diagnóstico para a qualidade do ar, desenvolvido a partir de uma combinação de métodos químicos, biológicos e de modelagem matemático, foi realizado na cidade de Malagueño, província de Córdoba, na qual funcionam duas fábricas de cimento (uma delas queima resíduos industriais). Para fazer isso, uma rede de monitoramento foi implementada usando indivíduos da espécie biomonitora *Tillandsia capillaris* que foram transplantadas e expostas na área para avaliar a resposta química fisiológica e a acumulação de metais pesados, elementos traço e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, com o objetivo de caracterizar as diferentes fontes de emissão de poluentes atmosféricos, e seu grau de importância na qualidade da atmosfera na área de estudo, sendo o centro de interesse as emissões de uma das fábricas de cimento (Fábrica Yocsina). Em relação à implementação de modelos de dispersão, foram estimadas taxas de emissão das principais fontes de material particulado total em suspensão (TSP), identificadas como as duas fábricas de cimento e fontes de emissão, fugitivas de fondo, supondo que nesse material viajam absorvidos os poluentes atmosféricos (metais pesados, elementos traço e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos). Conseguidas as taxas de emissão e reunida mais informação sobre a operação das fábricas, foi aplicado o modelo de dispersão de poluentes atmosféricos AERMOD para avaliar o transporte e dispersão de TSP, identificando áreas de alta concentração. Logo após, os dados obtidos no modelo foram validados com os dados em campo da TSP, os quais foram contrastados e avaliados estatisticamente com os dados preditos. Assim, foi possível validar o desempenho do modelo para sua aplicação na área de estudo. Em seguida, os índices de exposição ao risco ambiental a hidrocarbonetos aromáticos

policíclicos da população da cidade de Malagueño foram calculados, e realizaram as análises estatísticas, as quais permitiram estabelecer a origem desses compostos. Finalmente, a concordância entre os resultados obtidos com o biomonitor (mediante os biomarcadores identificados para a fonte de fábrica de cimento) e os resultados obtidos com os modelos de dispersão. Através de uma análise de correlação para cada local de amostragem dos biomonitores, georreferenciados no modelo, realizou-se uma análise do grau de ajuste entre essas duas ferramentas de monitoramento atmosférico. Os resultados apresentados neste estudo para definir a utilidade e praticidade de ambas as ferramentas utilizadas em conjunto para obter estudos de qualidade da atmosfera de maior precisão e conseguir uma avaliação em profundidade das fontes de emissão de poluentes e sua dispersão e transporte na cidade de Malagueño.

Palavras-chave: biomonitoramento, modelagem de dispersão de poluentes do ar, metais pesados e elementos traço; dano fisiológico, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, material particulado total em suspensão; risco ambiental.

INTRODUCCIÓN

Las actividades humanas, en general, liberan una gran variedad de sustancias a la atmósfera, afectando como consecuencia la calidad del aire. La contaminación atmosférica es reconocida, así, como un efecto no deseado asociado principalmente con zonas urbanas, industriales, agrícolas y mineras (NRC, 2009) y que puede afectar la salud humana y los ecosistemas, tanto en países en desarrollo como desarrollados de todo el mundo. En una escala global, se emiten a la atmósfera grandes cantidades de partículas y gases potencialmente nocivos, que a largo plazo dañan los recursos y el desarrollo sostenible del planeta (OMS, 2004).

Contaminantes atmosféricos

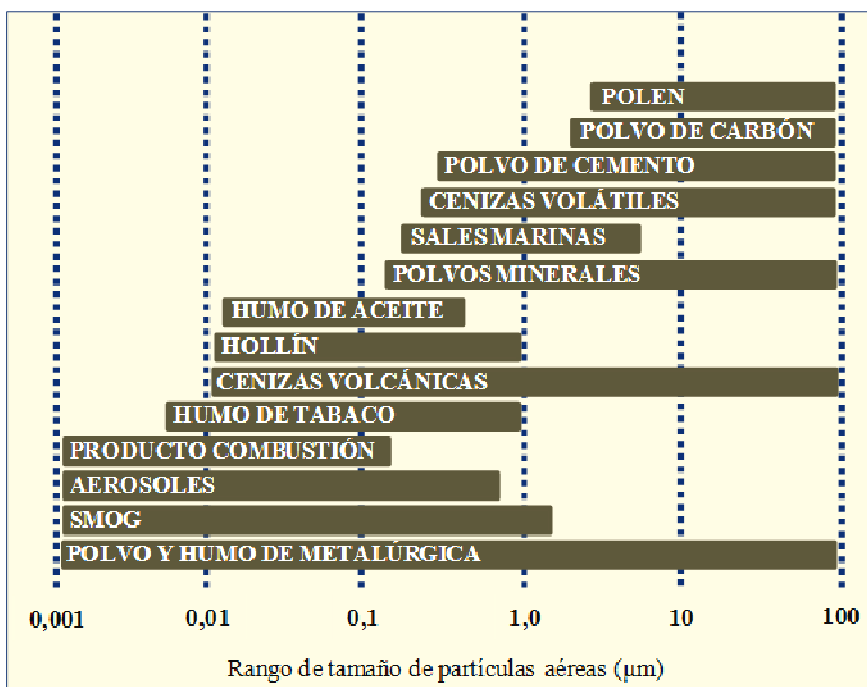
Un contaminante atmosférico puede definirse como cualquier sustancia emitida al aire desde una fuente biogénica, geogénica o antropogénica, que, o bien no es parte del ambiente natural o está presente en mayores concentraciones que las naturales, pudiendo causar efectos adversos en un corto o largo plazo al ser humano, los animales, las plantas o las tierras, así como perturbar el bienestar o el uso de los bienes (Seinfeld, 1978; Daly y Zannetti, 2007). Los contaminantes atmosféricos pueden ser clasificados de numerosas maneras, si bien consideraremos específicamente el estado físico, los mecanismos de formación y los riesgos asociados a su exposición.

De acuerdo al *estado físico* en que se encuentran, los contaminantes atmosféricos pueden clasificarse en gases o material particulado. Los gases presentan propiedades de difusión y son fluidos normalmente sin forma que cambian al estado líquido o sólido sólo por un efecto combinado del aumento de la presión y de la disminución de la temperatura (Altwicker et al., 1999). Los contaminantes gaseosos incluyen compuestos de azufre (SO_2 , SO_3), compuestos de nitrógeno (NO , NO_2 y NH_3), ozono (O_3), monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos (hidrocarburos, compuestos orgánicos volátiles (COVs), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), aldehídos, etc.), compuestos halogenados (floruro de hidrógeno (HF) y cloruro de hidrógeno (HCl)) y especies volátiles de los metales (metilados, etilados, etc.). Estos contaminantes son emitidos tanto por fuentes naturales como antropogénicas, y para el caso de las antropogénicas, se encuentran fuentes estacionarias, como las centrales termoeléctricas, fundiciones, calderas industriales y refinerías de petróleo, así como fuentes móviles como el tránsito vehicular. Dentro de este extenso grupo de contaminantes, muchos

pueden causar daños a los ecosistemas y organismos, agravar las enfermedades respiratorias y reducir la visibilidad, así como provocar daño a materiales afectando edificaciones y patrimonios culturales (Richards, 2000). La contaminación por material particulado aerotransportado, partículas en suspensión o aerosoles atmosféricos, está representada por una mezcla compleja de sustancias en estado sólido y/o líquido suspendidas en el medio gaseoso atmosférico (Fernández Camacho, 2011). Estas partículas varían en tamaño, mecanismos de formación, composición química, fuentes y efectos de exposición (USEPA, 1996). En la atmósfera, el material particulado (PM) presenta diámetros de partícula que van aproximadamente desde 0,002 μm hasta 100 μm . Por su tamaño, éste puede ser clasificado en: partículas totales en suspensión (incluyen todo el material particulado en suspensión con un diámetro aerodinámico menor a aproximadamente 50-100 μm , denominadas TSP) (Fernández Camacho, 2011); partículas gruesas (diámetro aerodinámico entre 2,5 y 10 μm , denominadas PM_{10}); finas (diámetro aerodinámico entre 0,1 y 2,5 μm , denominadas $\text{PM}_{2,5}$) y ultrafinas (diámetro aerodinámico menor a 0,1 μm , denominadas $\text{PM}_{0,1}$), siendo estas dos últimas por su relación superficie/volumen, las que provocan un efecto adverso mayor sobre la salud (Pope y Dockery, 2006; OPS, 2007). El PM puede ser originado a partir de fuentes naturales, como la resuspensión de polvo por erosión del viento, el rocío del mar y la actividad volcánica (Mugica et al., 2011), o a partir de fuentes antropogénicas, tales como los procesos industriales (minería, fabricación de cemento, la construcción y la producción de ladrillos), tránsito vehicular y numerosos procesos que implican combustión (combustión doméstica, incineradores industriales, centrales eléctricas, etc.) (Figura I; Kiely, 1999). Una parte sustancial del TSP y la fracción gruesa (PM_{10}) comprenden principalmente polvo atmosférico que ha sido suspendido por la turbulencia mecánica del material granular, como el arrastre de arena y polvo de caminos, la construcción y procesos agrícolas, industriales y naturales. Debido al tiempo limitado en suspensión, la distancia de transporte del TSP y las partículas gruesas desde sus fuentes de emisión es relativamente corta (Canadian Characterization Guidelines, 2001). La mayoría de las partículas pertenecientes a la fracción fina ($\text{PM}_{2,5}$) se relacionan con la combustión, y suelen ser más representativas del aerosol regional, ya que su tiempo de permanencia en la atmósfera puede ser desde días hasta semanas. Éstas se producen principalmente a partir de partículas ultrafinas por condensación de vapores y procesos de formación de nubes (UFIPOLNET, 2007). Las partículas en el rango de ultrafinas o nanométricas ($\text{PM}_{0,1}$) se generan principalmente de la combustión, la conversión de gas a partícula, los procesos de nucleación o de los procesos fotoquímicos. Algunos de éstos son de naturaleza primaria y otros, secundaria (Raes et al., 2000). Básicamente, las partículas consisten en un núcleo cuya composición depende de la fuente que las produce y un gran

número de sustancias adsorbidas, tales como metales pesados (Pb, As, Cd, Hg) y compuestos orgánicos, los que comprenden: compuestos orgánicos volátiles o semi-volátiles (HAPs), material de origen biológico, como esporas de hongos, y también iones (sulfato, nitrato), gases reactivos (ozono, peróxidos, aldehídos) y componentes minerales (SiO_2 , Fe_2O_3 y Al_2O_3) (Valavanidis et al., 2006). Esta facilidad de las partículas de adsorber como así también absorber diferentes sustancias, en ciertas ocasiones da lugar a efectos sinérgicos de los contaminantes atmosféricos que forman parte de su composición (Galán, 1999; USEPA, 2004).

Figura I. Distribución de tamaño de partículas aéreas (μm) según las diferentes fuentes de emisión.



Según sus *mecanismos de formación*, los contaminantes atmosféricos pueden ser clasificados como primarios o secundarios. Los contaminantes primarios son aquellas sustancias emitidas a la atmósfera directamente desde sus fuentes. Entre los contaminantes atmosféricos primarios más frecuentes se encuentran:

- Compuestos de carbono: principalmente CO , CO_2 , CH_4 , y COVs.
- Compuestos de nitrógeno: principalmente NO , N_2O , y NH_3 .
- Compuestos de azufre: principalmente H_2S y SO_2 .
- Compuestos halogenados: principalmente cloruros, bromuros y fluoruros.
- Material particulado, ya sea en forma sólida o líquida.

Los contaminantes atmosféricos primarios, luego de su ingreso a la atmósfera, entran a participar en procesos complejos de transporte, mezcla y transformaciones químicas que dan lugar a una distribución variable de su concentración, tanto en el espacio como en el tiempo (Sanz Sá, 1991), promoviendo la formación de contaminantes secundarios. Los contaminantes gaseosos pueden generar un gran número de contaminantes secundarios por reacciones entre ellos y con los componentes normales de la atmósfera. Entre los contaminantes atmosféricos secundarios más frecuentes se encuentran:

- NO_2 formado a partir de NO y N_2O .
- O_3 formado por reacciones fotoquímicas de la atmósfera a partir de radiación solar, óxidos de nitrógeno y COVs.
- H_2SO_4 formado a partir de SO_2 y H_2O , y HNO_3 y formado a partir de NO_2 y H_2O .
- Sulfatos y nitratos (por ejemplo, sulfato ácido de amonio y nitrato de amonio) formados a partir de reacciones de los respectivos ácidos con bases presentes en la atmósfera, como NH_3 gaseoso.
- Aerosoles orgánicos formados a partir de COVs en reacciones de nucleación, condensación y conversión de gases a partículas.

No obstante, existen compuestos que pueden ser considerados al mismo tiempo contaminantes primarios y secundarios, según sea su origen. El formaldehído es un ejemplo de ellos, ya que puede ser un contaminante primario emitido desde motores de vehículos o usos industriales, o un contaminante secundario formado a partir de la oxidación atmosférica de COVs (NRC, 2009).

Ciertos contaminantes identificados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) como “*contaminantes criterio*” son objeto de mediciones continuas en el aire de las ciudades, con el objetivo de establecer sistemas de control y proteger la salud de la población. Actualmente el término “contaminantes criterio” ha sido adoptado por muchos países, y para la USEPA (2011) éstos son: PM, O_3 , CO, NO_x , SO_2 y Pb, y para cada uno de ellos se han desarrollado guías que fijan los métodos de medición y las normas de aplicación.

Fuentes de emisión

Las fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos pueden ser clasificadas de diferentes maneras, según: el origen; el alcance espacial; alcance temporal y el comportamiento de las mismas.

Según su *origen*, las fuentes de emisión de contaminantes pueden ser naturales o antropogénicas. Las fuentes naturales son aquellas que emiten contaminantes atmosféricos en ausencia de actividades humanas, como por ejemplo la emisión y dispersión de sales marinas, de cenizas y gases provenientes de la actividad volcánica, el polvo en regiones desérticas, los incendios forestales y la emisión de terpenos de los bosques (Rao, 2006). La mayoría de los contaminantes del aire tienen algún nivel de base natural, aunque ciertas sustancias, como algunos Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs), tienen un origen exclusivamente antrópico (NRC, 2009). Las emisiones antropogénicas son aquellas asociadas a las actividades humanas, como por ejemplo el tránsito vehicular, la producción de energía, las industrias, la agricultura, la minería y los procesos de combustión, entre otros (Sportisse, 2010). Asimismo, la actividad antrópica puede magnificar la ocurrencia y los efectos de las fuentes naturales de contaminación, como por ejemplo, la resuspensión de polvo de suelos por la circulación de vehículos o por el uso de prácticas agrícolas que fomenten la erosión.

Según su *alcance espacial y temporal* las fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos pueden tener efectos a escala pequeña, local, regional y global, ya que una vez emitidos, éstos pueden ser dispersados y transportados. El alcance de sus efectos en el espacio y en el tiempo (considerando constantes las variables duración y caudal de las emisiones) está determinado por sus características fisicoquímicas (estabilidad) y por las condiciones meteorológicas, las que inciden sobre el transporte y la dispersión. A pequeña escala (en el orden del kilómetro), predominan los impactos inmediatos de la emisión y el comportamiento de los contaminantes a la salida de chimeneas o escapes de vehículos. Los efectos en esta escala son percibidos durante minutos u horas a partir de su emisión. A escala local (también denominada urbana), los impactos de las emisiones son percibidos durante horas o aún varios días. Son episodios puntuales como los que caracterizan a las grandes ciudades o a la sumatoria de emisiones provenientes de diferentes fuentes presentes en una localidad. A escala regional, los fenómenos se explican por la dispersión y reactividad química de los contaminantes en la atmósfera. Por ejemplo, en la lluvia ácida o en casos en que los precursores y los ácidos pueden llegar a transportarse a miles de kilómetros de distancia y viajar días antes de depositarse. A escala global, los fenómenos se asocian con los impactos a largo plazo de las emisiones de contaminantes de múltiples fuentes y múltiples procesos (reactividad, transporte, dilución, transformación, etc.). Por ejemplo, los contaminantes que producen la disminución de la capa de ozono son percibidos por semanas o meses desde su emisión (Moussiopoulos et al., 1996).

Según el *comportamiento*, las fuentes pueden clasificarse en estacionarias (puntuales o de área) o móviles. Las estacionarias son aquellas que emiten contaminantes desde una localización fija. Dentro de ésta, las puntuales son definidas por sitios identificables de emisión de contaminantes a la atmósfera, siendo el ejemplo más claro las emisiones desde chimeneas. Las fuentes puntuales son causantes de la degradación de ecosistemas, y pueden ser controladas a partir de la medición, caracterización y modelización de sus emisiones. Las fuentes no puntuales (de área o difusas) están representadas por las zonas agrícolas, canteras mineras, la resuspensión de suelos y la lluvia ácida. Generalmente cubren extensas áreas y suelen ser más difíciles de evaluar y controlar (Jining y Yi, 2009). Las principales fuentes móviles de contaminación atmosférica corresponden a los vehículos con motor de combustión interna, los aviones, y en general, todo medio de transporte que funcione a combustión. Las emisiones a partir de fuentes móviles o vehiculares se producen tanto a través del escape, como por la abrasión de las piezas del motor, neumáticos, frenos, etc., por pérdidas de combustible por volatilización y como parte de la resuspensión del material depositado en las calles, si bien ésta representa una fuente indirecta (Amato et al., 2011).

Factores que afectan el transporte, la dispersión y el destino de los contaminantes atmosféricos

El fenómeno de la contaminación atmosférica puede ser representado mediante un sistema integrado por tres componentes fundamentales: las fuentes de emisión, la atmósfera y los receptores. Una vez que los contaminantes primarios son emitidos a la atmósfera, éstos se transforman, reaccionan y dispersan, formando contaminantes secundarios. Tanto unos como otros finalmente impactan en los receptores (seres vivos, suelos, aguas superficiales y materiales) (Mijić et al., 2010a). Si bien la atmósfera actúa como sumidero de los contaminantes emitidos, ésta presenta limitaciones debido a que tiene una determinada capacidad para alejar (a través del *transporte*), mezclar y diluir (a través de la *dispersión*) y remover (a través de la *deposición*) los contaminantes emitidos. Los contaminantes emitidos en la atmósfera están expuestos a procesos que varían geográficamente y en el tiempo, los que pueden tener lugar conjuntamente o por separado. Por otra parte, los tipos de fuentes, sus características y tasas de emisión, así como la topografía, las edificaciones y las condiciones meteorológicas, afectan en gran medida el comportamiento de los contaminantes emitidos.

Dispersión vertical de los contaminantes: estabilidad atmosférica

Los contaminantes se diluyen en la atmósfera luego de ser emitidos debido a su mezcla con el aire, generando plumas que un tiempo después de su emisión y, en la mayoría de los casos, son paralelas al nivel del suelo (Alemany y López Jiménez, 2004). El concepto de estabilidad atmosférica es útil para determinar si los contaminantes se elevarán (y consecuentemente diluirán y dispersarán) o si se acumularán cerca de las fuentes de emisión. La estabilidad atmosférica se determina a partir del gradiente vertical de temperatura entre una porción de aire (en este caso contaminada) y el aire circundante. Una atmósfera inestable propicia el movimiento vertical de los contaminantes logrando concentraciones más bajas de éstos al ser dispersados en un volumen notablemente mayor de aire mediante la turbulencia. Una atmósfera estable es aquella que inhibe el movimiento vertical de los contaminantes y conduce a concentraciones marcadamente altas a nivel del suelo, mientras que una atmósfera neutra es aquella en la que la masa de aire contaminada no asciende ni desciende, manteniéndose a la altura a la que los contaminantes son emitidos (NAQMP, 2008).

Dispersión horizontal y transporte de los contaminantes: dirección y velocidad de vientos

El movimiento del aire en sentido horizontal es una función de la velocidad y dirección del viento. Si la dirección del viento es relativamente fija (considerando constantes las variables duración y caudal de las emisiones), una misma área estará continuamente expuesta a niveles relativamente altos de contaminación. Por otra parte, cuando la dirección del viento es cambiante, los contaminantes serán dispersados sobre un área mayor y las concentraciones en las inmediaciones del sitio de emisión resultarán relativamente menores. La velocidad del viento también desempeña un papel significativo en el transporte y dilución de los contaminantes. Cuando su velocidad aumenta, es mayor el volumen de aire que se desplaza por unidad de tiempo, también en la zona donde están localizadas las fuentes de emisión. En consecuencia, la concentración disminuye si la emisión es constante. La velocidad del viento, por lo tanto, afecta el tiempo de transporte de los contaminantes desde la fuente a los receptores (Altwicker et al., 1999; Venegas y Mazzeo, 2012). Cuando los contaminantes son emitidos desde fuentes fijas, la elevación de los mismos también estará afectada por la velocidad del viento, y generalmente se acepta que cuanto mayor es la intensidad del viento, menor será la concentración de contaminantes en el aire en las inmediaciones de la fuente. Esta relación se verifica, generalmente, cuando la fuente está ubicada próxima al nivel del suelo. Sin embargo, las concentraciones máximas de contaminantes emitidos desde chimeneas con empuje térmico e impulso vertical, pueden no verificar esta “relación inversa” con la velocidad del viento (Alemany y López Jiménez, 2004).

Efecto de la topografía y edificaciones en la dispersión de contaminantes

Si bien la topografía puede generar turbulencias térmicas y mecánicas benéficas para la mezcla, por lo general representa una barrera que dificulta la circulación vertical del aire, al potenciar condiciones de inversión térmica. En las zonas cercanas a las laderas de las montañas en noches frías se produce inversión térmica debido a que el aire frío desplaza al aire caliente de la cuenca provocando un gradiente positivo de temperatura. El aire frío más denso, queda atrapado en las capas inferiores limitando la dispersión de contaminantes. Junto con la topografía, la presencia de edificios y árboles generan fenómenos de fricción afectando el efecto de dispersión provocado por el viento. Estos fenómenos actúan cerca de la superficie terrestre llegando a altitudes aproximadas de 500 a 1.000 m (esta sección de la atmósfera se denomina capa límite planetaria o atmosférica). Por encima de esta capa, la fricción deja de influir en la masa de aire en movimiento. Por consiguiente, los vientos superficiales se comportan de manera diferente a los vientos en altura, debido principalmente a las fuerzas de fricción que actúan en proximidad de la superficie terrestre. Mientras más accidentada sea la superficie terrestre, mayor será la influencia de la fricción (Altwicker et al., 1999; Alemany y López Jiménez, 2004; Sportisse, 2010).

Transformaciones químicas y fotoquímicas

Los cambios en concentración de los contaminantes en el aire también resultan de la química de la atmósfera, lo cual da lugar a la formación de contaminantes secundarios. Estos cambios están dados por reacciones químicas, tales como la oxidación y los cambios de temperatura, que condensan ciertos gases y vapores para producir niebla y gotas. Luego de una larga permanencia de algunos gases contaminantes en la atmósfera, éstos se convierten en sustancias sólidas, finamente dispersas. Un proceso básico de química en la atmósfera es la oxidación de sustancias por el oxígeno atmosférico. Por ejemplo, el dióxido de azufre (SO_2) se oxida a trióxido de azufre (SO_3), y el monóxido de nitrógeno (NO) a dióxido de nitrógeno (NO_2). Del mismo modo, muchas sustancias orgánicas se oxidan, por ejemplo, los aldehídos a ácidos orgánicos e hidrocarburos insaturados. Además, la humedad y las precipitaciones pueden favorecer la aparición de contaminantes secundarios, como por ejemplo la lluvia ácida (Altwicker et al., 1999). Por otra parte, la radiación solar es el factor que mayor efecto tiene sobre las reacciones fotoquímicas, participando en la formación y la destrucción de diversos compuestos (Melas et al., 2000). La disociación fotoquímica en la atmósfera puede ser considerada como un proceso de dos pasos: la energía de disociación de un fotón por una molécula hace que sea en un estado excitado, y luego el producto excitado se disocia en nuevos productos que pueden ser altamente reactivos (Wark y Warner, 2004). Un estado

excitado es muy inestable, por lo que la segunda reacción ocurre rápidamente, y los nuevos productos producen una cadena de reacciones. Un ejemplo característico es la formación de ozono en las capas bajas de la atmósfera (tropósfera), que es uno de los componentes característicos de los contaminantes oxidantes que contribuyen al smog fotoquímico. El smog fotoquímico tiene su origen en reacciones fotoquímicas complejas promovidas por la luz solar, los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos (procedentes principalmente de los motores de combustión interna), dando lugar a la formación de una serie de contaminantes secundarios de elevada toxicidad (ozono, aldehídos, peroxiácidos, etc.). Las tasas de reacción fotoquímicas son sensibles a la temperatura, por lo que el aumento de la temperatura en la troposfera estimula una serie de reacciones interrelacionadas que contribuyen a la formación de ozono. Asimismo, los efectos del smog se acentúan notablemente en condiciones de inversión térmica (Altwicker et al., 1999).

Dinámica de aerosoles

La evolución de la distribución del tamaño y la composición química de los aerosoles está determinada por diversos procesos. La formación de los aerosoles más pequeños está relacionada con la agregación de moléculas gaseosas, proceso denominado *nucleación*. Las agrupaciones resultantes, cuando alcanzan estados termodinámicamente estables, consisten de partículas con diámetros menores a aproximadamente 0,08 μm (también denominadas partículas ultrafinas). La coagulación representa el fenómeno interpartículas más importante, y ocurre cuando las partículas colisionan unas con otras debido al movimiento relativo entre ellas, adhiriéndose y formando partículas de mayor tamaño (entre 0,08 y 2 μm). La *condensación* representa el principal método de formación de los aerosoles y el más importante proceso de transferencia de masa entre fases gaseosas y particuladas. Este proceso requiere generalmente de un vapor sobresaturado y se inicia por la presencia de partículas pequeñas conocidas como núcleos de crecimiento o iones que actúan como sitios de formación de partículas. Y la materia condensada puede también *evaporarse* desde la fase particulada a la fase gaseosa (Jacobson, 2005; Sportisse, 2010)

Deposición

Luego de la emisión, transporte y transformaciones fisicoquímicas en la atmósfera, los contaminantes pueden impactar y/o ser eventualmente depositados en receptores (aguas, suelos superficiales y seres vivos) por deposición seca o húmeda. La deposición seca es el proceso mediante el cual las partículas y aerosoles se depositan desde la atmósfera sobre una determinada superficie. En cambio, la deposición húmeda implica la presencia de agua a

través de la lluvia, nieve, o por medio de la condensación en pequeñas gotas de niebla (Garnaud et al., 1999; Azimi et al., 2003; Cong et al., 2010). Las precipitaciones pueden tener un efecto beneficioso ya que limpian el aire arrastrando contaminantes. Sin embargo, como se mencionó previamente, la humedad y las precipitaciones también pueden favorecer la aparición de contaminantes secundarios (García Martínez, 2007).

De esta manera, los procesos de remoción de contaminantes de la atmósfera incluyen (Rao, 2006):

Material particulado atmosférico:

- Deposición húmeda (precipitación “*wash-out*”)
- Deposición seca (sedimentación, nucleación, impactación y difusión)

Gases:

- Deposición húmeda (precipitación “*rain-out*”)
- Reacciones químicas y fotoquímicas en la atmósfera, generando aerosoles con la consecuente remoción de la atmósfera.
- Absorción por receptores y todo tipo de superficies.

El lavado atmosférico (“*scavenging*”) comprende los procesos de *rain-out* y *wash-out* (García Martínez, 2007).

Efectos de la contaminación atmosférica

Ocasionalmente, la mezcla compleja de contaminantes descargados a la atmósfera desde las diferentes fuentes de emisión puede presentar concentraciones de éstos que superen la capacidad de autodepuración de la atmósfera. Como consecuencia, se observará un impacto en los receptores expuestos, el que podrá ser evaluado. En lo que respecta a humanos, la exposición a contaminantes no afecta de igual manera a todos los miembros de una población, teniendo mayor incidencia en grupos de riesgo o susceptibles, en particular niños, ancianos e individuos con enfermedades respiratorias previas (Pope, 2000). Los efectos de la contaminación atmosférica sobre la vegetación, se manifiestan a través de cambios fisiológicos, distintos tipos de daño en hojas y otras partes de la planta, y reducción en el crecimiento que, en muchos casos, puede conducir a la muerte de la planta (Bell y Treshow, 2002; Buse et al., 2003). El daño fisiológico depende del tipo de contaminante, de su concentración, de factores climáticos, así como también de la especie vegetal sobre la cual inciden (Wannaz, 2008). Cuando los contaminantes se depositan sobre la vegetación, el impacto puede relacionarse con cambios visibles, tales como daño en hojas manifestado como clorosis, senescencia temprana y necrosis. El tipo de lesiones y la extensión, provocada por un

determinado contaminante sobre especies vegetales, está influenciado por factores meteorológicos tales como la humedad, las precipitaciones, la radiación solar, la temperatura, la turbulencia del aire, además de otros como son la humedad del suelo y el contenido de nutrientes (Bell y Treshow, 2002; Wannaz 2008).

Monitoreo de la calidad atmosférica: estudios de biomonitoreo

La meta de los programas de gestión de la calidad del aire y de la mayor parte de los estudios de dispersión de contaminantes en la atmósfera, es procurar que la calidad del aire permanezca en niveles que protejan la salud humana, pero también la de los ecosistemas, animales, plantas (cultivos, bosques y vegetación natural), materiales y factores estéticos tales como la visibilidad. A fin de controlar la contaminación, deben establecerse las relaciones causa-efecto y la previsión de las condiciones futuras de la calidad del aire a tener en cuenta, para la toma de decisiones en lo referente al establecimiento de máximos permisibles de cada contaminante en la atmósfera en una determinada región (OMS, 2004).

Las mediciones instrumentales de la concentración de los contaminantes atmosféricos por métodos fisicoquímicos son efectivas y de gran utilidad, sin embargo no permiten obtener conclusiones sobre los efectos que algunos de éstos pueden tener sobre los seres vivos. Si lo que se pretende es determinar el impacto ecotoxicológico, es decir, la interacción entre un agente tóxico y el sistema biótico receptor, estos receptores podrán emplearse como herramienta de diagnóstico y evaluación (Walker et al., 1996). El uso de bioindicadores constituye en estos casos una herramienta valiosa para estimar el riesgo que representa la contaminación ambiental sobre los ecosistemas y la salud humana (Nimis et al., 2000).

Un *bioindicador* es un organismo (o una parte de un organismo o una comunidad de ellos) que aporta información sobre la calidad del ambiente (o una parte de éste). Un *biomonitor*, por otro lado, es un organismo (o una parte de un organismo o una comunidad de ellos) que aporta información cuantitativa de la calidad del ambiente. La diferenciación entre bioindicación y biomonitoreo, utilizando un enfoque cualitativo/cuantitativo, hace que el biomonitoreo sea comparable a los sistemas de medición instrumentales. Tales efectos cuantificables en el uso de los bioindicadores pueden incluir cambios en su estructura morfológica, en sus procesos metabólicos, bioquímicos (incluyendo las tasas de acumulación) y en el comportamiento o la estructura de su población (Markert, 2007). El biomonitoreo es entonces, el uso de las propiedades de un organismo para obtener información cuantitativa de los efectos de los contaminantes presentes en un lugar determinado (Sloof, 1993), permitiendo estimar la calidad atmosférica mediante comparación de rangos o en relación a un nivel

considerado de base (Clement et al., 1995). Así, los biomonitores brindan una medida del efecto relacionado con niveles elevados de un contaminante y proveen una herramienta válida para realizar un diagnóstico a una escala espacio-temporal generalmente mayor que la que permite el monitoreo instrumental de los contaminantes presentes en el ambiente en términos de su impacto sobre sistemas biológicos. Las respuestas biológicas a los tóxicos son las que proveen una medida del riesgo ambiental por exposición y, a veces, del efecto tóxico de una mezcla de ellos abarcando efectos sinérgicos, aditivos y antagónicos (Walker et al., 1996). Debido al alto costo del monitoreo instrumental, los biomonitores son herramientas válidas cuando se pretende abarcar áreas extensas. Éstos permiten realizar evaluaciones preliminares o estimaciones de base, las que resultan predictivas y orientadoras del monitoreo instrumental. También son útiles para realizar el seguimiento de una situación ambiental ya comprometida y controlar la evolución de las sucesivas etapas de un plan de remediación (Conti y Cecchetti, 2000). Los estudios de biomonitoreo pueden ser de gran utilidad para evaluar la calidad atmosférica en sitios donde existen múltiples fuentes de emisión de contaminantes, permitiendo determinar el impacto de los contaminantes sobre los ecosistemas, con la finalidad de establecer medidas para la protección ambiental (Fraenzle, 2003).

Biomonitoreo de calidad atmosférica utilizando líquenes, musgos y plantas epífitas vasculares

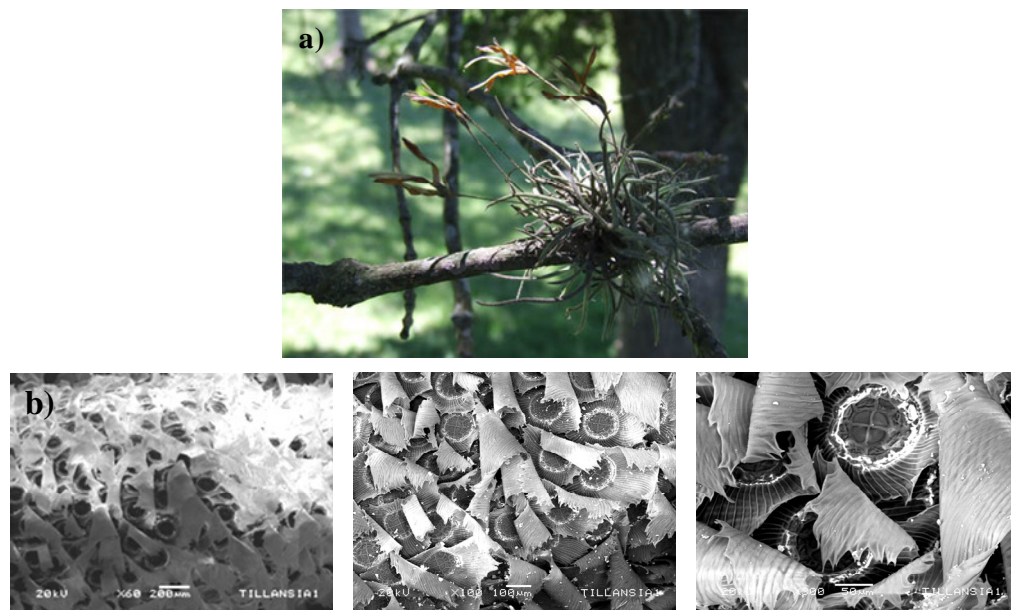
A nivel mundial, se han estudiado especies de plantas sensibles que responden con síntomas específicos y visibles a la contaminación del aire (Tonneijck et al., 2002). Líquenes, musgos y plantas epífitas han sido empleados en estudios de biomonitoreo de la contaminación atmosférica, ya sea como bioindicadores de respuesta fisiológica o como bioacumuladores de contaminantes (Conti y Cecchetti, 2000). Los organismos epífitos, al no poseer raíces funcionales (Wolterbeek, 2002), incorporan los minerales y nutrientes (entre éstos los contaminantes) a partir del aire, del agua de lluvia o de la humedad presente en la atmósfera, lo cual permite establecer que los elementos acumulados por éstos reflejen la composición atmosférica de una región (Coria et al., 2001).

Especie biomonitora Tillandsia capillaris

La familia de las plantas vasculares bromeliáceas está constituida principalmente por especies epífitas, siendo el género *Tillandsia* uno de los más estudiados para su empleo como biomonitores (Pignata et al., 2002). Distintas especies del género *Tillandsia* (normalmente encontradas en el hemisferio sur) han sido utilizadas en estudios de la calidad del aire debido a sus características morfológicas y fisiológicas (Pignata et al., 2002; Vianna et al., 2011;

Wannaz et al., 2011). Su morfología consta de tricomas en la superficie de las hojas (Figura IIb), estructuras que permiten la absorción de nutrientes y agua desde la atmósfera (Benz y Martin, 2006). Por ser epífitas, tienen una fuerte independencia del suelo; siendo la única función de las raíces la de adherirse al sustrato (troncos de árboles, cables, etc.) (Papini et al., 2010). Según diversos autores, *Tillandsia capillaris* (Figura IIa) ha mostrado comportarse como un eficiente biomonitor de la calidad atmosférica tanto por su respuesta fisiológica como por su capacidad para acumular metales pesados y contaminantes orgánicos (Pignata et al., 2002; Wannaz et al., 2006; Abril y Bucher, 2009; Rodríguez et al., 2010; Wannaz et al., 2013; Abril et al., 2014a, 2014b).

Figura II. a) Imagen de la especie biomonitora *Tillandsia capillaris* y b) diferentes grados de magnificación de hojas de *Tillandsia usneoides* donde se observan los tricomas foliares (imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido).



Monitoreo de la calidad atmosférica: modelos de dispersión de contaminantes

Los modelos de dispersión constituyen una herramienta para analizar el impacto de las fuentes de emisión de contaminantes a la atmósfera en un área determinada. Así, permiten estimar la distribución espacio-temporal de la concentración de contaminantes (Venegas y Martín, 2004) logrando predecir, con cierta precisión, dónde se encuentran los mayores niveles de éstos debido al impacto de la caída de las plumas de emisión de una o varias fuentes consideradas. A pesar de la relación no lineal entre las emisiones y las concentraciones de un contaminante

en un punto, dada por la dinámica compleja de los procesos que tienen lugar en la atmósfera (Pérez Camaño, 2004), los modelos de dispersión permiten aproximar esta correspondencia con aceptable exactitud, más aún si la información suministrada es representativa del escenario que se intenta evaluar. Así, deben considerarse las características de las fuentes, las tasas de emisión, la ubicación de receptores, los datos meteorológicos y la topografía del terreno, entre otros (Ghenai y Lin, 2006). Frente a la falta de estudios de la composición atmosférica (mediciones) en Argentina y a la necesidad de contar con herramientas de predicción para la toma de decisiones que tengan por finalidad proteger la salud humana, la aplicación de los modelos de dispersión atmosférica representa un valioso instrumento (Seinfeld, 1986).

Ecuación de advección-difusión de contaminantes

Las concentraciones de contaminantes cambian de un punto a otro y también en el tiempo. La ecuación clásica que rige el transporte atmosférico y la dispersión de un determinado tipo de contaminante en un volumen en el espacio y en un tiempo dado surge como una consecuencia del principio de conservación de la masa ($dC/dt = 0$); es decir, la tasa (dC/dt) de cambio de la masa total C dentro de un sistema cerrado es cero si no hay fuentes o sumideros. En coordenadas Cartesianas, donde la masa C se distribuye localmente, $C(x_i, t)$ puede cambiar localmente como una función tanto de espacio de coordenadas x_i en tres dimensiones como de tiempo t . De esta manera, si se considera a C como la concentración de un contaminante dado, podemos suponer que es una función del espacio y del tiempo (Hanna et al., 1982; Turner, 1994; Alemany y Jiménez, 2004).

$$C = C(x, y, z, t)$$

Donde x, y, z corresponden a las coordenadas de un punto y t al tiempo. Si se considera además el aporte de fuentes emisoras que descargan en el interior del volumen (Q) y el sumidero o remoción de contaminantes (R), la ecuación de conservación de masa pasa a ser de la siguiente manera:

$$\frac{dC}{dt} = Q - R$$

Esto establece que la masa de material (por ejemplo contaminante) en un volumen (por ejemplo concentración) del fluido siguiendo el movimiento de fluidos, sólo cambia debido a

las acciones de fuentes o sumideros dentro del volumen (Hanna et al., 1982; Turner, 1994; Alemany y Jiménez, 2004). Esto es conocido como la forma *Langrangiana* de conservación de la masa.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\partial C}{\partial t} + u_i \frac{\partial C}{\partial x_i} = Q - R$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u_i \frac{\partial C}{\partial x_i} + Q - R$$

$$(1) \quad (2)$$

Donde

u_i : la componente 3D de velocidad de viento.

(1): *tasa local de cambio de masa* (o concentración) como una función del tiempo en un determinado punto en el espacio.

(2): *advección* (transporte) por el viento.

Esto es conocido como la forma *Euleriana* de conservación de la masa o concentración.

Con el objetivo de describir el comportamiento de la concentración media \bar{C} y, posiblemente, obtener una medida de la desviación estadística de la media C' en una ubicación específica, se expresa la concentración instantánea y la velocidad instantánea del viento como un valor medio \bar{u}_i y una fluctuación (desviación) u'_i de ese valor medio (Hanna et al., 1982; Turner, 1994; Alemany y Jiménez, 2004).

$$C = \bar{C} + C' \quad u_i = \bar{u}_i + u'_i$$

Donde, por definición, la media de los valores fluctuantes es cero.

$$\bar{C}' = 0 \quad \bar{u}'_i = 0$$

La forma Euleriana de conservación de masa o de concentración se convierte en:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = -\bar{u}_i \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} (\overline{u'_i C'}) + Q - R$$

$$(1) \quad (2) \quad (3) \quad (4) \quad (5)$$

Esta es conocida como la *ecuación de advección-difusión*, donde:

(1): *tasa local de cambio de masa media* (o concentración media) como una función del tiempo en un determinado punto en el espacio.

(2): *advección* (transporte) por el viento promedio.

(3): flujo turbulento o *difusión turbulenta*.

(4): *aporte* de fuentes emisoras que descargan en el interior del volumen.

(5): *remoción* de contaminante, por transformaciones y otros procesos.

La combinación de los términos de advección y difusión turbulenta son usualmente referidos como *dispersión*. Al utilizar (x, y, z) para las coordenadas horizontal y vertical y (u, v, w) para las correspondientes componentes de viento:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} - v \frac{\partial C}{\partial y} - w \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial x}(\overline{u'C'}) - \frac{\partial}{\partial y}(\overline{v'C'}) - \frac{\partial}{\partial z}(\overline{w'C'}) + Q - R$$

(1) (2) (2) (2) (6) (7) (8) (4) (5)

Los términos (6), (7) y (8) se refieren a “*difusión turbulenta*”. Esta ecuación es la base de todos los modelos para calcular el transporte y dispersión de los contaminantes en la atmósfera. Cada uno de los términos de la ecuación representa fenómenos complejos, cuya descripción detallada requiere de gran cantidad de información sobre los movimientos de la atmósfera, los niveles de turbulencia, las reacciones químicas, etc. (Hanna et al., 1982; Turner, 1994; Alemany y Jiménez, 2004).

Tipos de modelos de dispersión

Una serie de organismos internacionales se han dedicado a la tarea de impulsar el uso de modelos de dispersión de contaminantes atmosféricos. A partir de 1970, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) ha desarrollado una serie de programas regulatorios para la modelización de la calidad del aire, clasificando los modelos de dispersión en las siguientes categorías: Gaussianos, Numéricos, Estadísticos, Físicos y de Caja. La Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA) señala, además de las categorías anteriores, los modelos de dispersión de contaminantes Eulerianos, Lagrangianos, y de Receptores.

Modelos Gaussianos

El modelo Gaussiano fue desarrollado a partir de investigaciones sucesivas de Turner (1964, 1970), Gifford (1960) y Pasquill (1974) entre otros, llegando a su derivación matemática con las siguientes suposiciones:

- emisión continua y sin variación en el tiempo,
- conservación de masa durante el transporte del contaminante,
- condiciones meteorológicas constantes durante el transporte, y
- distribución Gaussiana vertical y lateral de la concentración.

Modelos Numéricos (matemáticos)

Este tipo de modelos es utilizado cuando los contaminantes analizados están reaccionando y formando contaminantes secundarios. Si bien son más apropiados que los modelos Gaussianos para el análisis de fuentes urbanas cuando están involucrados contaminantes reactivos, éstos requieren de bases de datos extensas y complejas, por lo cual no son ampliamente utilizados. Sus aplicaciones más comunes son para la formación de ozono y en el estudio de la conversión de SO_2 y NO_x para formar sulfatos y nitratos que contribuyen a la lluvia ácida (Hanna et al., 1982; Srivastava y Rao, 2011).

Modelos Estadísticos (empíricos)

Las técnicas estadísticas o empíricas son frecuentemente empleadas en aquellos casos en los que los procesos químicos y físicos no poseen una clara interpretación científica, o en situaciones donde no se cuenta con una fiable y completa base de datos, los cuales hacen impráctico el uso de modelos Gaussianos o numéricos (Barratt, 2001). Están basados en técnicas estadísticas o semi-empíricas para analizar tendencias, relaciones de la calidad del aire, las mediciones atmosféricas y para predecir la evolución de situaciones de contaminación de corto plazo. Lo anterior se hace utilizando análisis de distribución de frecuencias, análisis de series de tiempo y otros métodos estadísticos. Poseen limitaciones por cuanto no se pueden establecer relaciones causa-efecto; sin embargo son muy útiles para realizar predicciones de corto plazo en tiempo real en donde se cuenta con información de concentraciones y sus tendencias (Srivastava y Rao, 2011).

Modelos de Caja

El modelo de caja es el más simple de los modelos de dispersión. Asume que los contaminantes emitidos a la atmósfera son químicamente estables y que se mezclan uniformemente en un volumen o caja de aire de dimensiones finitas, utilizando esta suposición para estimar las concentraciones de contaminantes promedio en cualquier lugar

dentro de la cuenca atmosférica. La ventaja del modelo de caja es que la meteorología de entrada simplificada permite incluir esquemas de reacción química más detallados y un tratamiento de la dinámica de aerosoles, los cuales permiten representar mejor la química y física de partículas de la atmósfera. Sin embargo, no es adecuado para modelar y evaluar las concentraciones de contaminantes en un entorno local, ya que no considera que las concentraciones y dinámicas de los contaminantes emitidos están altamente influenciados por cambios locales del campo de viento y las emisiones (Holmes y Morawska, 2006; Srivastava y Rao, 2011). Tienen aplicación como una primera aproximación a la estimación de la variación temporal de la concentración media en una región con múltiples fuentes. También son utilizados para estudiar de forma particular el comportamiento de los contaminantes para un determinado mecanismo químico (Holmes y Morawska, 2006; Sportisse, 2010).

Modelos Físicos

Los modelos físicos involucran el uso de túneles de viento u otros medios para modelar fluidos. Esta clase de modelo requiere un alto nivel técnico especializado, así como el acceso a los recursos necesarios. Pueden ser muy útiles para simular situaciones de flujo complejo, con terrenos muy irregulares, donde se presentan edificaciones o sobre alturas del terreno sobresalientes. Son aplicables a un grupo de fuentes agrupadas en unos pocos kilómetros cuadrados. Esta es la mejor técnica y la más aproximada a la realidad, sin embargo es poco utilizada por los recursos que se requieren (Barratt, 2001).

Modelos Eulerianos

Los modelos eulerianos representan la clase más sofisticada de modelos atmosféricos. En ellos las ecuaciones que describen el movimiento y la transformación química de los contaminantes en la atmósfera se resuelven considerando un sistema fijo de coordenadas, y la región a modelar se puede dividir en celdas o cajas, 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 más conveniente cuando existen patrones complejos de emisión (por ejemplo, numerosas y diversas fuentes de emisión, dispersas en un área geográfica amplia) y/o cuando los procesos de transformación química juegan un papel relevante en la generación y destino de los contaminantes (por ejemplo, para contaminantes secundarios). En general, cuando se cuenta con información suficientemente detallada sobre el inventario de emisiones, la calidad del aire

y la meteorología, estos modelos pueden aplicarse para evaluaciones detalladas de calidad del aire a nivel urbano o regional (Srivastava y Rao, 2011).

Modelos Lagrangianos

Los modelos lagrangianos se caracterizan por hacer uso de un sistema de referencia que se ajusta al movimiento atmosférico. Es decir, las emisiones, reacciones, mezcla y deposición 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* (Flores Román, 2010). 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 (Holmes y Morawska, 2006; Seinfeld y Pandis, 2008; Sportisse, 2010). 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 donde existan limitaciones de información para caracterizar las emisiones y la meteorología de una región completa (Flores Román, 2010).

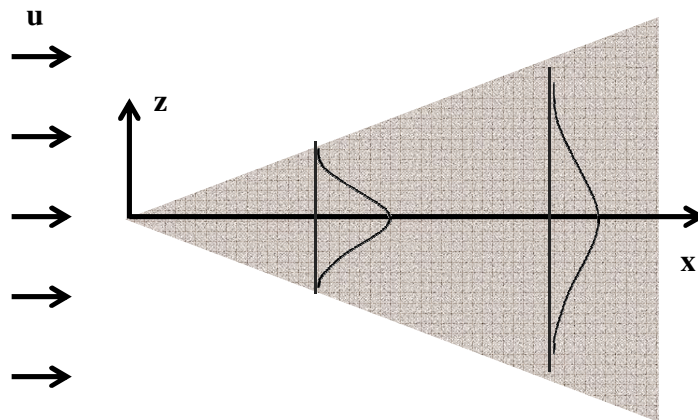
Modelos de Receptores

En contraste con los modelos de dispersión (que calculan la contribución de una fuente a un receptor como el producto de la proporción de la emisión multiplicado por un coeficiente de dispersión), los modelos de receptores parten de concentraciones observadas en un receptor y se basan en la identificación de los denominados *perfiles* de las fuentes de emisión y su relación con las concentraciones halladas en un punto determinado, sin considerar los patrones de dispersión de contaminantes. En este caso se supone que las concentraciones de las sustancias químicas que componen al material particulado se encuentran asociadas con las fuentes generadoras del mismo, y están basados en balances de masa (Hopke, 2003; Srivastava y Rao, 2011).

Aplicación de modelos Gaussianos de dispersión atmosférica de contaminantes

Los principios básicos de los modelos Gaussianos son los más comúnmente utilizados para describir el movimiento de los contaminantes en el atmósfera (Barratt, 2001). Los modelos de dispersión Gaussianos son uno de los primeros modelos que aún son ampliamente utilizados para calcular el máximo impacto de plumas de emisión a nivel del suelo y la distancia de impacto máximo de fuentes (Srivastava y Rao, 2011). Estos modelos son utilizados para contaminantes no reactivos, proporcionando una aproximación matemática a la dispersión de estos contaminantes. Asumen que el material proveniente de una fuente es continuamente transportado en dirección del vector de velocidad del viento, estando las concentraciones más altas en el centro de la pluma, y las más bajas en los extremos (Figura III). Es decir, asumen que la concentración de contaminantes en una pluma, a cada distancia de la fuente en dirección favorable al viento (eje x), posee una distribución Gaussiana o normal, independiente horizontal (eje y) y verticalmente (eje z) (Wark y Warner, 1996; García Lozada, 2006).

Figura III. Diagrama de pluma en dos dimensiones originada desde una fuente que emite continuamente contaminantes a la atmósfera.



Donde u: velocidad del viento; x: eje de dirección favorable al viento; y: eje horizontal de dispersión.

Los parámetros de dispersión dependen de la distancia de la fuente emisora y del nivel de turbulencia de la atmósfera. La concentración en un punto del espacio, $C(x, y, z)$, suponiendo que no existe límite en la dispersión de contaminantes, está dada por la siguiente expresión básica:

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right)$$

Donde:

C : concentración del contaminante [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]

x : distancia del receptor a sotavento [m]

y : distancia del receptor, perpendicular al eje de simetría de la pluma [m]

z : altura del receptor [m]

Q : tasa de emisión [g/s]

u : velocidad del viento a la altura de la emisión [m/s]

σ_y, σ_z : coeficientes de dispersión lateral y vertical.

La expresión anterior es válida cuando la emisión se produce en un punto del espacio, localizado en el origen del sistema de coordenadas (0,0,0). Para evaluar las emisiones generadas a través de una chimenea, la expresión para determinar la concentración de una sustancia contaminante en un punto cualquiera del espacio, considerando que la emisión se produce a una distancia (0,0, H_{ef}), cambia de la siguiente forma (Alemany y Jiménez, 2004; USEPA, 2005):

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \left[\exp\left(-\frac{(z - H_{ef})^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z + H_{ef})^2}{2\sigma_z^2}\right) \right]$$

Donde:

C : concentración del contaminante [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]

x : distancia del receptor a sotavento [m]

y : distancia del receptor, perpendicular al eje de simetría de la pluma [m]

z : altura del receptor [m]

Q : tasa de emisión [g/s]

u : velocidad del viento a la altura de la emisión [m/s]

H_{ef} : altura efectiva de la chimenea [m]

σ_y, σ_z : coeficientes de dispersión lateral y vertical.

Los gases calientes que salen de chimeneas, hornos y de otros procesos de combustión, tienden a elevarse por efecto del empuje térmico, originando un aumento de la altura efectiva del penacho (Figura IV). La altura efectiva de la chimenea está dada por la siguiente expresión:

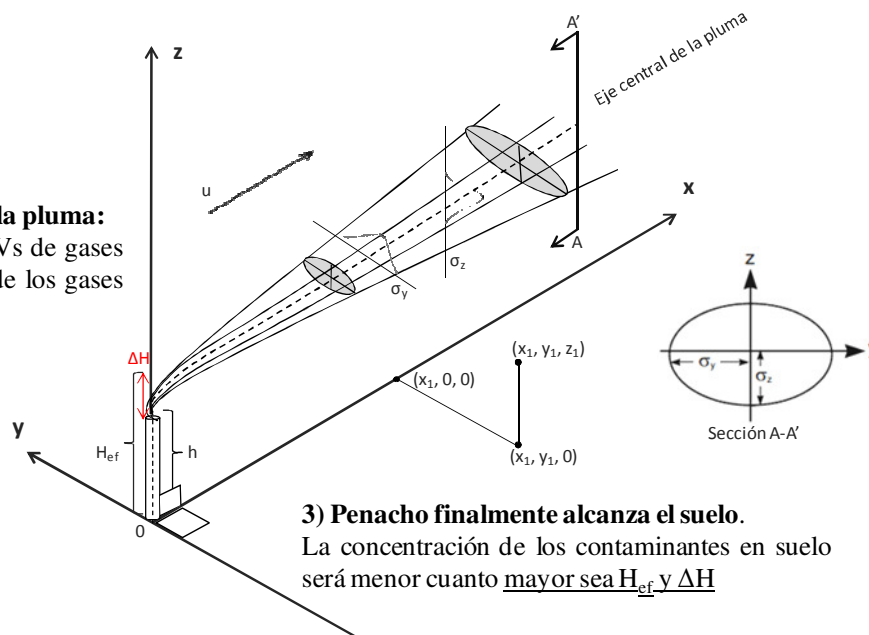
$$H_{ef} = h + \Delta H$$

Donde h corresponde a la altura geométrica de la chimenea y ΔH es la elevación del penacho producto de la temperatura caliente de los gases de salida con respecto a la temperatura de la atmósfera. Esta elevación adicional depende de parámetros como la temperatura de los gases de salida, las dimensiones de la chimenea, la temperatura de la atmósfera, la velocidad del viento, velocidad de salida de los gases a través de la chimenea, entre otros (USEPA, 2005).

Figura IV. Sistema de coordenadas que muestra la distribución Gaussiana en los ejes horizontal y vertical e indica el comportamiento de una pluma de emisión de chimenea.

2) Luego adopta forma de **pluma horizontal**, arrastrado por el viento y dispersado en dirección del movimiento del aire.

1) Sobrelevación de la pluma:
Debido a efectos de V_s de gases y Flotación si la T° de los gases $> T^\circ$ del aire



Adaptado de Turner, 1970

Donde: V_s : velocidad de salida de gases; T° : temperatura; h : altura de chimenea; H_{ef} : altura efectiva de chimenea; ΔH : sobrelevación de la pluma; u : velocidad del viento; σ_y, σ_z : coeficientes de dispersión de la pluma en las direcciones z e y .

Los parámetros de dispersión se determinan una vez que se ha definido el nivel de turbulencia de la atmósfera. Este nivel de turbulencia define la capacidad de la atmósfera para diluir más o menos la contaminación que está siendo generada por una fuente puntual en un momento dado. Para definir el nivel de turbulencia, lo que se hace en la práctica es trabajar con la estabilidad de la atmósfera a través de un concepto cualitativo denominado “categorías de

estabilidad”. El concepto más utilizado son las categorías de estabilidad de Pasquill. Una vez definida la categoría de estabilidad, se determinan los parámetros de dispersión, los cuales también dependen de la distancia a la fuente emisora (Alemany y Jiménez, 2004).

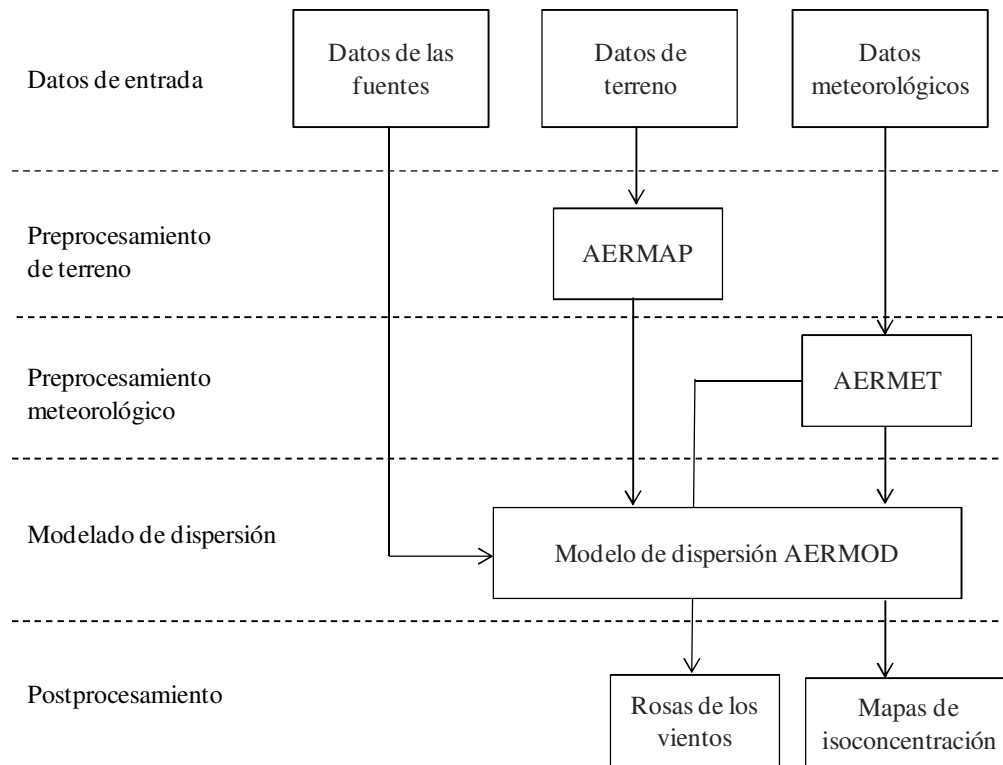
Modelo Gaussiano AERMOD

La mayoría de los modelos recomendados por la USEPA son modelos Gaussianos (García-Díaz y Gonzalvez-Zafrilla, 2012). Una de las propuestas más difundidas es el uso del modelo Gaussiano AMS/EPA Regulatory Model (AERMOD) para fuentes industriales, modelo de regulación recomendado por la USEPA el cual ha reemplazado al Industrial Source Complex (ISCST3) para la evaluación de impacto en la calidad del aire de contaminantes de origen industrial (Kumar, 2004). AERMOD utiliza un enfoque Gaussiano y bi-Gaussiano en sus modelos de dispersión; es ampliamente utilizado para contaminantes no reactivos; su alcance es de escala local; y como resultado genera valores de concentración/deposición de contaminantes atmosféricos diarios, mensuales y anuales. El modelo maneja una variedad de fuentes de contaminantes en una amplia variedad de entornos, como terrenos rurales y urbanos, y planos y complejos (USEPA, 2002). Una de las principales mejoras que aporta AERMOD es su capacidad para caracterizar la capa límite planetaria (PBL) a través de la ponderación de las capas atmosféricas superficiales y de mezcla (Kumar, 2004). El modelo AERMOD contiene numerosos algoritmos nuevos o mejorados en comparación con el modelo ISCST3. Algunos de estos son:

- Dispersión tanto en las capas límite convectivas y estables.
- Elevación de la pluma y flotabilidad.
- Ingreso de la pluma en inversiones elevadas.
- Tratamiento de fuentes elevadas, cercanas a la superficie, sobre el nivel de la superficie.
- Cálculo de perfiles verticales de viento, turbulencia, y temperatura.
- Tratamiento de receptores en todo tipo de terreno (desde la superficie hasta por encima de la altura de la pluma) y cálculos complejos de modelado del terreno.
- Incorporación de mejoras al modelo de elevación de la pluma (PRIME) con algoritmos para determinar el efecto de flujo descendente aerodinámico por la presencia de edificios.

AERMOD es un sistema de modelado con tres componentes separados (Figura V): AERMOD (Modelo de Dispersión AERMIC), AERMAP (AERMOD preprocesador de terreno), y AERMET (AERMOD preprocesador meteorológico).

Figura V. Flujo de datos en la aplicación del modelo de dispersión AERMOD. Adaptado de Seangkiatiyuth et al. (2011)



Motivación científica y contribución original del trabajo

La principal motivación que inspiró este trabajo de tesis doctoral tiene que ver con la situación ambiental actual en la República Argentina, puntualmente en materia de calidad atmosférica. Por un lado, es llamativa la falta de políticas a largo plazo en relación a programas de mediciones y control para procurar la salud y el bienestar de la población. Por otra parte, a la fecha no se cuenta con estándares propios de calidad atmosférica y la legislación actual pertinente (puntualmente en la provincia de Córdoba) se encuentra desactualizada. Sumado a esto, la inaccesibilidad a la información referida al funcionamiento de fuentes e inventarios de emisiones dificultan aún más la posibilidad de realizar estudios ambientales certeros, y como consecuencia de todo esto, en la actualidad se desconoce la calidad atmosférica de zonas prioritarias o de riesgo.

Es así que hoy por hoy, en nuestro país, es necesario evaluar la calidad atmosférica, en regiones que por el momento carecen de medios para realizar análisis instrumentales, por medio de técnicas poco costosas y que a la vez resulten ser veraces y precisas. Evaluar la

calidad atmosférica en áreas complejas desde una perspectiva ambiental (por el tipo y cantidad de fuentes de emisión, por el tipo de contaminantes, así como por la cercanía de centros poblados y zonas agrícolas) representó un desafío que nos llevó estudiar la aplicabilidad y el tipo de información que brindan en su empleo simultáneo dos herramientas ya desarrolladas para el estudio de la contaminación atmosférica, pero que corresponden a diferentes enfoques: el biomonitoreo y el uso de modelos de dispersión asociado al monitoreo químico e instrumental de material particulado atmosférico.

La contribución original del trabajo es que brinda una herramienta de diagnóstico de la calidad atmosférica desarrollada a partir de la conjunción de métodos químicos, biológicos y de modelado matemático. Más aún, el empleo conjunto de biomonitoreo y modelos de dispersión permite obtener datos complementarios a la hora de evaluar la calidad atmosférica. De esta manera, el estudio desarrollado pone de manifiesto la eficiencia de la sinergia propuesta, ya que permite obtener información fidedigna sobre la calidad atmosférica y detectar el impacto de numerosas fuentes de emisión sobre ésta y sobre el ecosistema.

PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN

¿De qué modo pueden emplearse herramientas que se utilizan individualmente asociadas al monitoreo instrumental, realizando una intercalibración entre ellas, a fin de predecir el origen y destino de los contaminantes emitidos en ambientes complejos?

HIPÓTESIS

La calidad atmosférica en áreas complejas desde una perspectiva ambiental, puede ser evaluada mediante el desarrollo de una técnica que combina e intercalibra estudios de biomonitoreo y modelos de dispersión, logrando predecir el origen y destino de los contaminantes emitidos.

OBJETIVO GENERAL

Sobre la base de la problemática expuesta, el objetivo general de la presente tesis es desarrollar una nueva herramienta para la evaluación de la calidad atmosférica basada en la combinación de modelos de dispersión de contaminantes atmosféricos, el empleo de biomonitores y el análisis de material particulado atmosférico, seleccionándose como área de estudio una zona industrial próxima a la ciudad de Córdoba, Argentina.

Objetivos específicos

- a) Caracterizar fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos mediante la implementación de una red de monitoreo y biomonitoreo a escala espacial y temporal en el área de estudio escogida.
- b) Evaluar la respuesta químico-fisiológica, la acumulación de metales pesados, elementos traza e hidrocarburos aromáticos policíclicos en el biomonitor *Tillandsia capillaris*.
- c) Aplicar y validar el modelo de dispersión AERMOD para evaluar las emisiones provenientes de dos plantas productoras de cemento ubicadas en el área de estudio escogida.
- d) Analizar el riesgo ambiental por exposición a material particulado total en suspensión y a hidrocarburos aromáticos policíclicos en el área de estudio.
- e) Analizar el grado de concordancia entre los modelos de dispersión aplicados y las respuestas de acumulación/efecto en el biomonitor *Tillandsia capillaris*, a fin de proponer una nueva herramienta válida para el monitoreo de la calidad atmosférica en zonas industriales.

Organización de la Tesis

En relación al primer y segundo Objetivos Específicos, en los **Capítulos III y IV**, se evaluaron la respuesta químico-fisiológica y la acumulación de metales pesados, elementos traza e hidrocarburos aromáticos policíclicos en plantas de la especie biomonitora *Tillandsia capillaris* trasplantada y expuesta en numerosos puntos de muestreo del área de estudio escogida, con el objetivo de identificar preliminarmente el impacto sobre el biomonitor tomando como centro del área de estudio una planta de cemento que incinera residuos industriales. Para la asignación de diferentes contaminantes a sus fuentes (identificación de biomarcadores de fuentes de contaminación) fue utilizado el Análisis de Componentes Principales, herramienta estadística de análisis multivariado empleada generalmente en estudios de calidad de aire que aplican modelos de receptores.

En relación al tercer objetivo específico, en el **Capítulo V**, se estimaron las tasas de emisión (a partir del método de factores de emisión) de las diferentes fuentes de material particulado total en suspensión (TSP) identificadas en relación a la planta de cemento, bajo el supuesto de que en este material están adsorbidos los contaminantes atmosféricos emitidos en el área de estudio (metales pesados, elementos traza e hidrocarburos aromáticos policíclicos) o son parte de él. Una vez obtenidas las tasas de emisión a partir de la recopilación de información referida al funcionamiento de las plantas de cemento y sus emisiones, fue aplicado un modelo

de dispersión de contaminantes atmosféricos AERMOD que permite evaluar el transporte y dispersión de TSP, identificando zonas de máxima concentración. Posteriormente, los datos obtenidos en el modelo fueron validados con datos en campo de TSP, los cuales fueron evaluados estadísticamente con los datos predichos. De esta manera, se logró validar la performance del modelo para su aplicación en el área de estudio.

En el **Capítulo VI**, se calcularon índices de riesgo ambiental de la exposición de la población del área de estudio escogida a partir del análisis de concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos y TSP en filtros de material particulado, conjuntamente con la interpretación del modelo de dispersión.

En el **Capítulo VII**, se evaluó la concordancia entre los resultados obtenidos con el biomonitor (empleando los biomarcadores identificados para la fuente planta de cemento) y los resultados obtenidos por los modelos de dispersión. A través de un análisis de correlación para cada sitio de muestreo y georreferenciados en el modelo, se realizó un análisis del grado de ajuste entre estas dos herramientas de monitoreo atmosférico y se propuso una metodología de aplicación conjunta de ambas herramientas y la nueva información generada de la sinergia.

Publicaciones derivadas de la Tesis

Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral han sido publicados parcialmente en:

Abril, G.A.; Wannaz, E.D; Mateos, A.C.; Pignata, M.L. 2014. Biomonitoring of airborne particulate matter emitted from a cement plant and comparison with dispersion modelling results. *Atmospheric Environment* 82: 154-163 (Reino Unido).

Abril, G.A.; Wannaz, E.D; Mateos, A.C.; Invernizzi, R.; Plá, R.R; Pignata, M.L. 2014. Characterization of atmospheric emission sources of heavy metals and trace elements through a local-scale monitoring network using *T. capillaris*. *Ecological Indicators* 40: 153-161 (Países Bajos).

Abril, G.A.; Wannaz, E.D; Pignata, M.L. 2014. Source characterization and seasonal variations of atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at an industrial and semi-urban area through a local-scale biomonitoring network using *T. capillaris*. *Microchemical Journal* 116: 77-86 (Estados Unidos).

CAPÍTULO I- ÁREA DE ESTUDIO

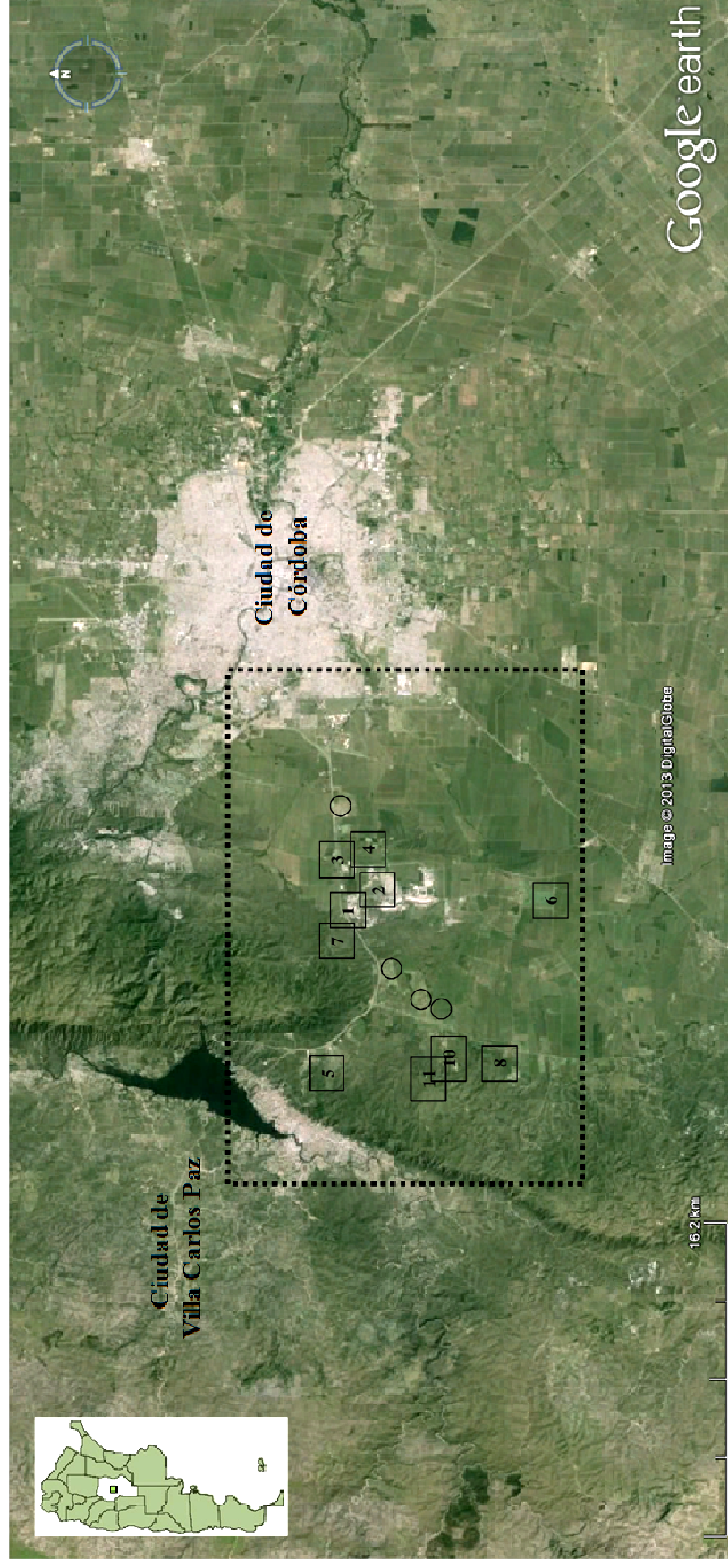
Para el desarrollo de esta técnica que combina estudios de biomonitorio y modelos de dispersión, se escogió como estudio de caso la localidad de Malagueño, en la provincia de Córdoba. Esta zona presenta un polo industrial (conformado principalmente por dos plantas productoras de cemento) y otras fuentes de emisión de diferentes contaminantes atmosféricos, los cuales son emitidos y dispersados en una región que presenta topografía compleja; donde se hallan diversas áreas residenciales que pueden estar expuestas a estos contaminantes.

1.1. Análisis del área de estudio

1.1.1. Estudio de caso: localidad de Malagueño

El área de estudio escogida se ubica en la localidad de Malagueño, Departamento de Santa María, a 17 km en dirección Oeste de la Ciudad de Córdoba (31°28'24,66''S y 64°21'25,67''O) (Figura 1.1). El ejido municipal de Malagueño comprende los barrios de Yocsina, Central Malagueño, La Perla y Ampliación La Perla, Villa San Nicolás y las zonas rurales de La Lagunilla, La Ochoa, Falda de Cañete, Sierras de Oro, Punta de Agua y La Juanita, con un total de 35132 hectáreas, y contando con aproximadamente 13000 habitantes (Censo Provincial, 2008). La característica principal de estos barrios es su alejamiento del núcleo urbano central (el cual se encuentra aproximadamente 2 kilómetros al sur de la Ruta Nacional 20) y las distancias relativamente extensas que separan unos de otros (Sincich y Maggi, 2008).

Figura 1.1. Ubicación del área de estudio en la provincia de Córdoba, Argentina.



Se identifican los barrios de: Yocsina [1], Central Malagueño [2], La Perla [3] y Ampliación La Perla [4], Villa San Nicolás [5] y las zonas rurales de: La Lagunilla [6], La Ochoa [7], Falda de Cañete [8], Sierras de Oro [9], Punta de Agua [10] y La Juanita [11]. Los íconos circulares identifican a los barrios privados.

1.1.2. Actividad económica

La localidad de Malagueño es predominantemente industrial, dedicada principalmente a la explotación minera de la cal, actividad iniciada a principios del siglo XIX. En el área se encuentra la empresa más importante de la provincia dedicada a la explotación de canteras contando con dos plantas: Planta Yocsina y Planta Malagueño. La localidad de Malagueño se conformó como población en torno a dos grandes canteras que se explotan en la actualidad, y el barrio de Yocsina lo hizo alrededor de una de las plantas de cemento (Planta Yocsina) (Abril y Diez, 2012). En lo que hace a la actividad primaria, se desarrolla tanto la cría de ganado bovino y caprino como asimismo la cría y explotación de aves para la producción de huevos. En la zona rural se pueden observar principalmente cultivos de soja y maíz, y cría de animales para consumo (Diez, 2012).

1.1.3. Clima

Las características climáticas de la región corresponden a un clima templado de tipo mediterráneo, con las correspondientes variaciones generadas por el relieve montañoso. El período lluvioso se extiende desde Octubre a Marzo, con un valor promedio de precipitaciones anuales de aproximadamente 750 mm. La principal causa de éstas es la irrupción de masas de aire frío desde el sur, característica de la circulación general de la atmósfera para la región, la cual hace ascender las masas de aire cálido y húmedo del noreste, las que condensan y generan precipitaciones (Zaventtor y Ravelo, 2011). La temperatura máxima media anual es de 16,6°C, con valores medios de temperatura máxima de 23,2°C para el mes de Enero, y con valores medios de temperatura mínima de 9,8°C para el mes de Julio; siendo la amplitud térmica media anual de 13,4°C. Estos valores señalan una tendencia a la continentalidad en los registros térmicos (Dalmaso et al., 1997; Zaventtor y Ravelo, 2011). Los vientos dominantes, tienen un predominio norte-sur, siempre modificados por el relieve. A partir del mes de Septiembre, predominan los vientos del norte, cálidos y húmedos, derivando en precipitaciones (Capitanelli, 1979; Zaventtor y Ravelo, 2011).

1.1.4. Relieve

El área de estudio presenta un relieve heterogéneo con cambios abruptos de altitud, identificándose en la misma, paisajes de planicies y montañas. La planicie comprende la zona llana de la región serrana entre 500 y 700 m.s.n.m (Barbeito et al., 2006), con un relieve suave de bajos desorganizados de fondo plano-cóncavo con pendientes medias menores al 1%

(Peralta y Liborio, 2010). Los usos antrópicos del suelo registrados en las planicies son predominantemente agropecuarios con aplicación de agroquímicos, así como ganaderos, con la presencia alternada de urbanizaciones, cementerios e instalaciones industriales. El relieve de montaña, se corresponde con la vertiente oriental tendida de la Sierra Chica y sus prolongaciones de la Sierra de La Cruz y Sierra de Malagueño. Son macizos cristalinos que conforman un paisaje que presenta la vertiente occidental escarpada y la oriental tendida. Los afloramientos de calizas cristalinas se localizan en la franja oriental de las Sierras de Córdoba, en donde se destacan tres grupos alineados longitudinales: Malagueño, La Calera y El Sauce. En Malagueño, el afloramiento se dispone en sentido norte-sur con una longitud de 4 km aproximadamente (Capitanelli, 1979). El relieve es fuertemente accidentado, con pendientes entre 12-20% y 20-35% dominantes en crestas (Peralta y Liborio, 2010) con presencia de urbanización en sus laderas; desmotes; incendios; pastoreo y actividad minera de extracción de piedra caliza.

1.1.5. Usos del suelo

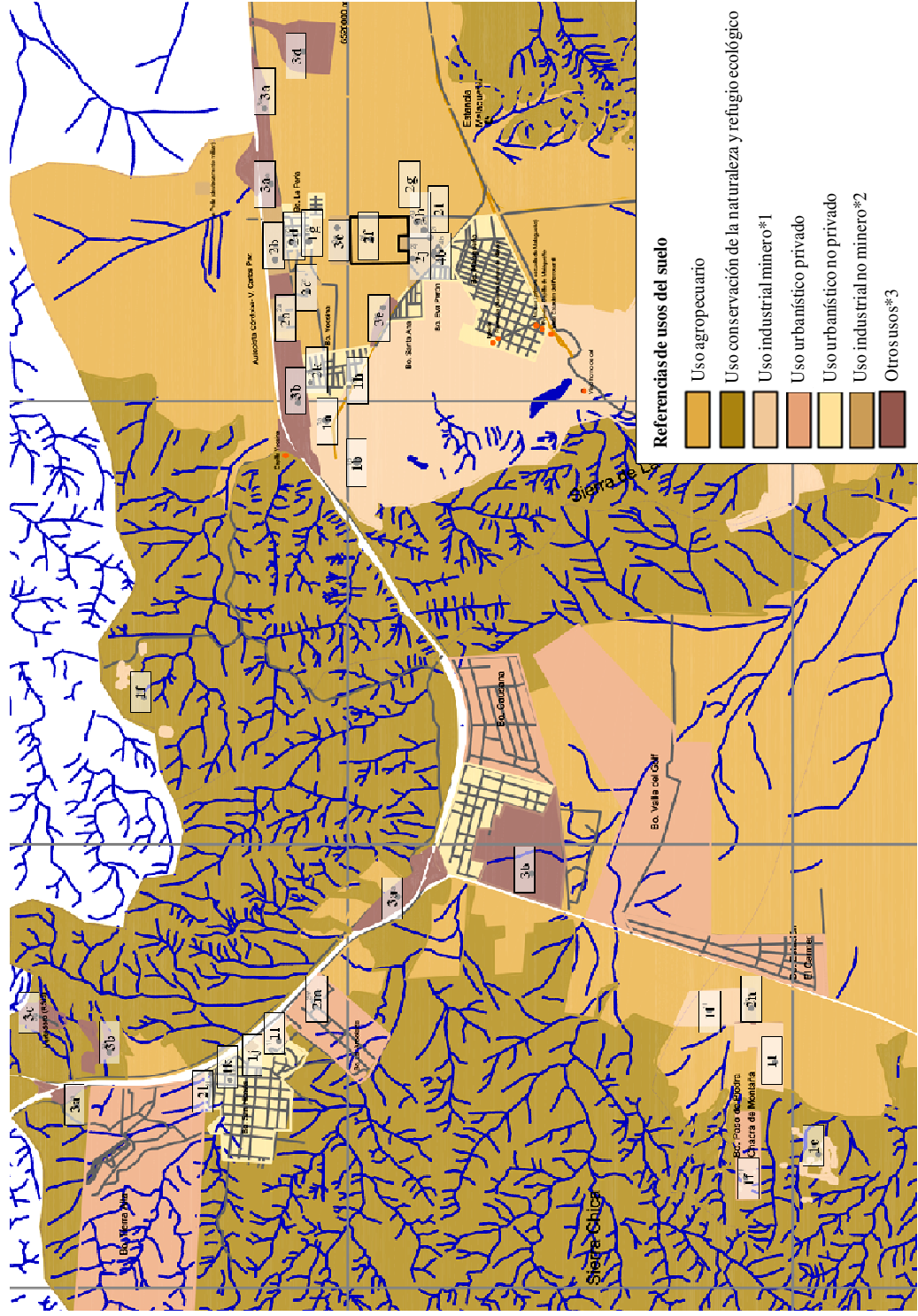
Se trata de un territorio donde se desarrolla una fuerte competencia entre los distintos usos productivos del suelo, con manifiestos problemas ambientales y con políticas de urbanización débiles o inexistentes en cuanto a la preservación del sistema en su totalidad. Esto se debe a que, en general, este ordenamiento se ha tratado por separado, según se estuviera en presencia de territorios rurales, de explotación minera o urbanos (Peralta y Liborio, 2010). Ocampo (2008) realizó un estudio geoambiental del área de estudio, en el cual logró identificar distintos usos del suelo (Figura 1.2):

- *Agropecuario*, el más difundido, abarca aproximadamente un 50% del área total de la región.
- *Natural*, el cual puede clasificarse como de conservación de la naturaleza y refugio ecológico, el cual abarca aproximadamente un 37% del área total y se distribuye principalmente en el área serrana.
- *Urbanístico no privado*, abarca una pequeña porción del área (aproximadamente 2%).
- *Industrial minero*, donde la principal industria minera debido al área afectada, volumen de material extraído y comercializado, es la cementera Holcim. Malagueño tiene yacimientos y canteras de rocas carbonáticas de calizas cristalinas con interstratificaciones de gneises y anfibolitas, lo cual los hace ideales para su utilización en fábricas de cemento (Ponce y Gambaudo, 2005). Esta empresa se dedica tanto a la producción de cementos como de áridos. Obtiene materia prima de canteras de su

propiedad, situadas en el flanco oriental de la sierra de La Cruz (sector nororiental) (Ocanto, 2008). El área de canteras de Malagueño se ha duplicado desde 1997, afectando el arroyo y zonas urbanas aledañas por las escombreras y lixiviados, así como a todo el sector este y sudeste por el impacto de numerosos caminos de acceso a la misma (Peralta y Liborio, 2010). Esta industria emite gran cantidad de material particulado al aire debido a las detonaciones, triturado y molienda de los materiales rocosos, el que es luego transportado por el viento a las inmediaciones, recubriendo las superficies de campos, viviendas y vegetación existente (Abril y Diez, 2012). Dentro del área, se encuentra también una empresa que acondiciona residuos industriales que son utilizados como combustible alternativo en los hornos de cemento. Otras industrias mineras de menor envergadura dispuestas en el área de estudio corresponden a canteras de áridos y triturados pétreos, minas de cuarzo (actualmente inactivas), moliendas de cuarzo, calizas y yeso y hornos de ladrillos (Ocanto, 2008).

- *Industrial no minero*, corresponde a otras industrias localizadas en el sector.
- *Otros usos* involucran las siguientes categorías: espacios verdes (de autopista), áreas de desmonte, vertedero de residuos sólidos urbanos, cementerio parque y municipal (Ocanto, 2008).

Figura 1.2. Mapa de usos del suelo de la localidad de Malagueño, provincia de Málaga, realizado por Ocampo (2008)



De la Figura 1.2 se identifican: *1: 1a y 1b (Plantas Yocsina y Ecoblend); 1c (Planta malagueño); 1d (cantera de triturados pétreos); 1e (mina de cuarzo); 1f (minas inactivas); 1g (Minera CEMA SAICyF); 1h (molienda cuarzo); 1i (cantera de áridos y trit. pétreos); 1j (triturados pétreos-inactivo); 1k (molienda de caliza y yeso); 1l (hornos de ladrillos); 1m (cantera triturados pétreos). *2: 2a (Mercado San Miguel); 2b (Sociedad Rural Córdoba); 2c (frigorífico-inactivo); 2d (fábrica de ladrillos refractarios); 2e (Obrador Camino de las Sierras); 2f (Parque Industrial Malagueño); 2g (Fábrica de bloques de hormigón); 2h (taller mecánico); 2i (metalúrgica); 2j (empresa de transporte minero); 2k (empresa transportista); 2l (fábrica de calderas termotanques industriales); 2m (avícola). *3: 3a (espacios verdes-autopista); 3b (áreas desmontadas); 3c (vertedero de residuos sólidos urbanos); 3d (cementerio Parque); 3e (cementerio municipal).

1.2. Problemática ambiental en el área de estudio

1.2.1. Afectación de la cobertura vegetal

La vegetación original del sector ha experimentado diferentes grados de modificación debido esencialmente a factores antrópicos como deforestación, tala, movimiento de suelos, incendios forestales y distintos usos del suelo, que han alterado la dinámica y estructura del bosque, acabando con especies como los renovales del bosque (Cabido et al., 2003; Ocanto, 2008).

1.2.2. Contaminación del agua y suelo

El cambio en los usos del suelo, los procesos de compactación; el incremento de procesos erosivos y/o eliminación de horizontes de suelo por prácticas agrícolas, desmonte, movimiento de tierras (urbanizaciones, minería, cortaderos de ladrillos) son agentes causales de la modificación de las propiedades físico-químicas y/o pérdida de suelos en el sector. Las sierras del área de estudio presentan suelos con limitantes de gran magnitud para su uso, que sólo deberían ser zonas utilizadas como refugio de fauna. Estos suelos y aguas superficiales se ven afectados por: la aplicación y deriva de agroquímicos; efluentes industriales (generados por las industrias del sector); lixiviados de residuos sólidos domiciliarios (relacionados con el vertedero de residuos sólidos urbanos) y efluentes de tipo domiciliarios (relacionados con actuales y futuros usos urbanísticos) (Ocanto, 2008; Sacchi, 2011).

1.2.3. Modificación del paisaje natural

En la zona de estudio la geología y la geomorfología han sido modificadas esencialmente por actividades tales como: minería, trazados viales, líneas férreas y urbanizaciones. En el sector se asientan varias industrias extractivas, si bien la más importante (por su envergadura) es la

fábrica de cemento. Esta industria ha generado modificaciones en el paisaje, debido a que utiliza como materia prima el recurso geológico. El proceso extractivo de rocas en la cantera modificó la geomorfología original de la zona, generando relieves negativos (pozos) en las áreas de explotación (canteras), y positivos (montículos) en las zonas de acopio de materiales estériles y de destape (Ocanto, 2008).

1.2.4. Contaminación sonora

La contaminación sonora en el área de estudio es importante y puede atribuirse al intenso tránsito vehicular en la autopista Córdoba-Carlos Paz, a las plantas de cemento, a las explosiones en zonas de canteras, al transporte de material, la molienda, el uso de maquinaria pesada y el funcionamiento de los hornos.

1.2.5. Ocurrencia de incendios en el área de estudio

La provincia de Córdoba se caracteriza por tener una estación seca, desde comienzos de invierno hasta fines de primavera. La presencia de abundante material vegetal seco, aporta el combustible para la ocurrencia y propagación de incendios. En el período que abarca los meses de agosto a septiembre, la presencia de fuertes vientos agrava la dispersión del fuego. Los departamentos Punilla y Santa María están localizados dentro de la denominada *Zona 1 de alto riesgo de incendio* por el gobierno de la provincia de Córdoba. La *Zona 1* o *Invernal* define la estación de fuego relacionando la coincidencia de los picos de bajas temperaturas del invierno térmico con la carencia de precipitaciones que se registran desde mayo hasta agosto (PPMF, 2007). El riesgo se concentra fundamentalmente en los bosques serranos, pastizales y bosquescillos de altura, pudiendo incluso alcanzar el carácter de fuego de interfase, ya que se trata de zonas con poblaciones urbanas y peri-urbanas. A partir de datos provistos por el Cuartel de Bomberos de Villa Carlos Paz, una de las causas de inicio de los incendios en la zona montañosa es, precisamente, la creciente urbanización en las laderas (Pignata et al., 2011). También se han registrado en reiteradas ocasiones incendios en el basural de Villa Carlos Paz (localizado en el área de estudio), los cuales suelen descontrolarse, extendiéndose el humo en gran parte del sector.

1.2.6. Contaminación atmosférica en el área de estudio

Las fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos identificadas en el área de estudio (Figura 1.3) son:

a. Fuentes estacionarias

Se encuentran las dos plantas de cemento (Plantas Yocsina y Malagueño) y la empresa Ecoblend, encargada del acondicionamiento fisicoquímico de ciertos residuos procedentes de la actividad industrial (*Blending*), con la finalidad de emplearlos como combustibles alternativos y así disminuir los costos del uso significativo de gas y coque en el proceso de elaboración del cemento (Patiño y Virga, 2000). Ambas plantas son de gran importancia en lo referido al aporte de material particulado (polvo de cemento) que generan por emisiones directas y fugitivas. Sin embargo, el interés en el presente estudio se centró en la Planta Yocsina, debido a las posibles emisiones de metales pesados a raíz de que ésta emplea combustibles alternativos provenientes de la planta de acondicionamiento de residuos industriales. Se cree que las tecnologías obsoletas y la falta de mantenimiento y control de los sistemas de filtros, así como la ausencia de medidas de mitigación en la propagación de polvo, generaron numerosos conflictos socioambientales en el pasado debido al disconformismo de la población por numerosos casos de enfermedades respiratorias detectadas en la región, los que adjudicaron al mal funcionamiento de ambas plantas.

Otra fuente de contaminantes atmosféricos en el sector es el vertedero a cielo abierto de RSU de la localidad de Villa Carlos Paz, donde se realiza la quema periódica con el propósito de minimizar el volumen de residuos. Si bien está localizado en un predio habilitado y controlado por la Municipalidad de Villa Carlos Paz, la disposición final de los residuos no es la adecuada, ya que éstos son dispuestos a cielo abierto, quedando expuestos a la lixiviación por contacto con el agua de lluvia, o a la acción del fuego mediante el cual atraviesan un proceso de combustión incompleta, emitiéndose compuestos orgánicos volátiles (VOCs) dioxinas y furanos. La falta de control de la composición y caracterización de los residuos que ingresan al basural implicaría además la emisión de metales pesados a la atmósfera (Pignata et al., 2011).

En el sector suroeste del área de estudio, a la altura del barrio privado Estación del Carmen, se ubican varios hornos de ladrillos, que extraen la materia prima en las proximidades (Ocanto, 2008) y operan mediante procesos de combustión incompleta y con chimeneas de baja altitud, implicando un riesgo para los trabajadores y los habitantes de las zonas más próximas.

b. Fuentes móviles y difusas

Se registró un elevado tránsito vehicular a lo largo de la autopista Córdoba-Carlos Paz, la cual atraviesa al área de estudio (Peralta, 2011). En el proceso de elaboración del cemento, se emite material particulado desde pilas de almacenamiento de material, pilas de

almacenamiento de residuos industriales en la planta de acondicionamiento, por el tránsito de camiones, a partir de los silos de cemento, entre otros, representando fuentes de tipo difusas. Otras fuentes difusas de contaminación atmosférica importantes son la resuspensión de polvo depositado en el suelo y la deriva de agroquímicos aplicados en los campos de cultivo dentro del área.

Figura 1.4. Identificación de fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos en el área de estudio, Malagueño, provincia de Córdoba.



Se identifican las siguientes fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos: a) Plantas de cemento Yocsina (rojo) y Malagueño (amarillo); b) tránsito vehicular, puntualmente hacia la ciudad de Córdoba; c) vertedero a cielo abierto de residuos sólidos urbanos de la localidad de Villa Carlos Paz; d) hornos de elaboración de ladrillos; e) resuspensión de suelo erosionado por el viento; f) deriva de agroquímicos.

1.3. Antecedentes de estudios ambientales en el área de estudio

En un estudio de biomonitorio de la contaminación atmosférica a escala regional realizado por Carreras y Pignata (2002) en la provincia de Córdoba, se hallaron niveles significativos de calcio (Ca), cobre (Cu), níquel (Ni), plomo (Pb), y zinc (Zn) en líquenes trasplantados a tres sitios de muestreo en inmediaciones de la Planta Yocsina en la localidad de Malagueño. En otro estudio similar realizado por Rodríguez et al. (2011), se hallaron valores significativos de Ca y Cu en hojas de *T. capillaris* trasplantada a tres sitios cercanos a la Planta Yocsina en relación a zonas alejadas de la misma. Bermúdez et al. (2009) realizaron un estudio a escala local midiendo el contenido de metales pesados y elementos traza en suelos superficiales, a lo largo de una transecta NE-SO en función a la dirección de vientos predominantes a fin de analizar la dispersión de los contaminantes procedentes de la Planta Yocsina en suelos. Los resultados mostraron que los elevados niveles de bario (Ba) y cromo (Cr) podrían estar causando daños sobre la salud de la población y de la biota. Además, Bermúdez et al. (2012) hallaron niveles elevados de Ca, hierro (Fe) y Ni en dos sitios ubicados en inmediaciones de esta planta de cemento en muestras de deposición atmosférica total. En un estudio realizado por Wannaz et al. (2013) en un sitio de Malagueño, se estableció que las elevadas concentraciones de Benzo[a]antraceno (BaA) en hojas de *T. capillaris* y en muestreadores pasivos de aire, se asociaron con las emisiones provenientes del uso de gas natural en la Planta Yocsina.

CAPÍTULO II- MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Red de monitoreo (biomonitores y muestreadores pasivos) implementada en el área de estudio

Una red de monitoreo fue diseñada con la finalidad de estimar la calidad atmosférica del área de estudio, evaluando los contaminantes atmosféricos emitidos y sus efectos. En cada sitio de muestreo se expusieron biomonitores por tres y seis meses de duración, y en algunos de estos sitios se colocaron además muestreadores pasivos para coleccionar la deposición total de material particulado atmosférico por tres meses de duración.

Los biomonitores fueron expuestos por 4 períodos trimestrales consecutivos para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y de parámetros indicadores de daño químico-fisiológico. También fueron expuestos por 3 períodos semestrales consecutivos para la determinación de metales pesados y elementos traza. Los frascos colectores de deposición de material particulado atmosférico total fueron colocados a lo largo de 5 períodos de muestreo trimestrales consecutivos para la determinación de metales pesados.

2.1.1. Biomonitorio activo

Plantas de *Tillandsia capillaris* Ruiz & Pav. f. *capillaris* fueron coleccionadas en el Dique la Quebrada, provincia de Córdoba, situado a 38 km en dirección NO de la ciudad de Córdoba. Esta reserva natural se considera un sitio no contaminado, en donde la composición de los parámetros químicos de referencia en estas plantas ha permanecido prácticamente sin cambios durante los últimos cinco años. La recolección de las plantas de los árboles se llevó a cabo utilizando guantes de plástico con el fin de evitar cualquier tipo de contaminación, y las muestras se colocaron inmediatamente en bolsas de papel según el procedimiento descrito por Sloof (1993). Para el biomonitorio activo (trasplante de ejemplares de *T. capillaris* al área de estudio) bolsas de red conteniendo 8-10 plantas fueron preparadas de acuerdo con Wannaz y Pignata (2006) y se trasplantaron al área de estudio (n = 3 bolsas/sitio). Las bolsas con ejemplares de *T. capillaris* se colocaron a un altura de 2 a 2,5 m sobre el nivel del suelo (Figura 2.1).

Figura 2.1. Individuos de *T. capillaris* recolectados, embolsados y trasplantados al área de estudio.



2.1.2. Muestreadores pasivos de deposición atmosférica total

En cada sitio de muestreo se colocaron dos muestreadores de deposición atmosférica total (“*bulk deposition*”) a una altura de 2,5 m sobre el suelo. Se utilizaron frascos de vidrio de 3 L de capacidad y 10 cm de diámetro protegidos con red de nailon a fin de evitar la incorporación de elementos extraños, y pintados de color negro en el exterior a fin de minimizar el crecimiento de algas (Figura 2.2). Los muestreadores fueron ubicados en los mismos sitios donde se ubicaron los biomonitores, y fueron reemplazados cada tres meses, para determinar si existen correlaciones entre los niveles depositados de cada metal y lo acumulado por *T. capillaris*.

Figura 2.2. Colectores de deposición atmosférica total empleados en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.



2.1.3. Subáreas de muestreo

Diferentes subáreas dentro del área de estudio fueron escogidas para realizar el presente estudio de monitoreo (Figura 2.3) abarcando un área total de aproximadamente 300 km².

C (inmediaciones a Planta Yocsina): El diseño de muestreo tuvo como centro de interés esta planta de cemento, para luego evaluar las distintas posibles dispersiones de las emisiones de esta fuente en el área de estudio.

E (transecta en dirección Este): Hacia el Este del área de estudio (E) se encuentra uno de los accesos principales a la ciudad de Córdoba (Circunvalación), el que presenta un intenso tránsito vehicular. El interés de seleccionar esta transecta fue evaluar el impacto de la cementera sobre la ciudad de Córdoba.

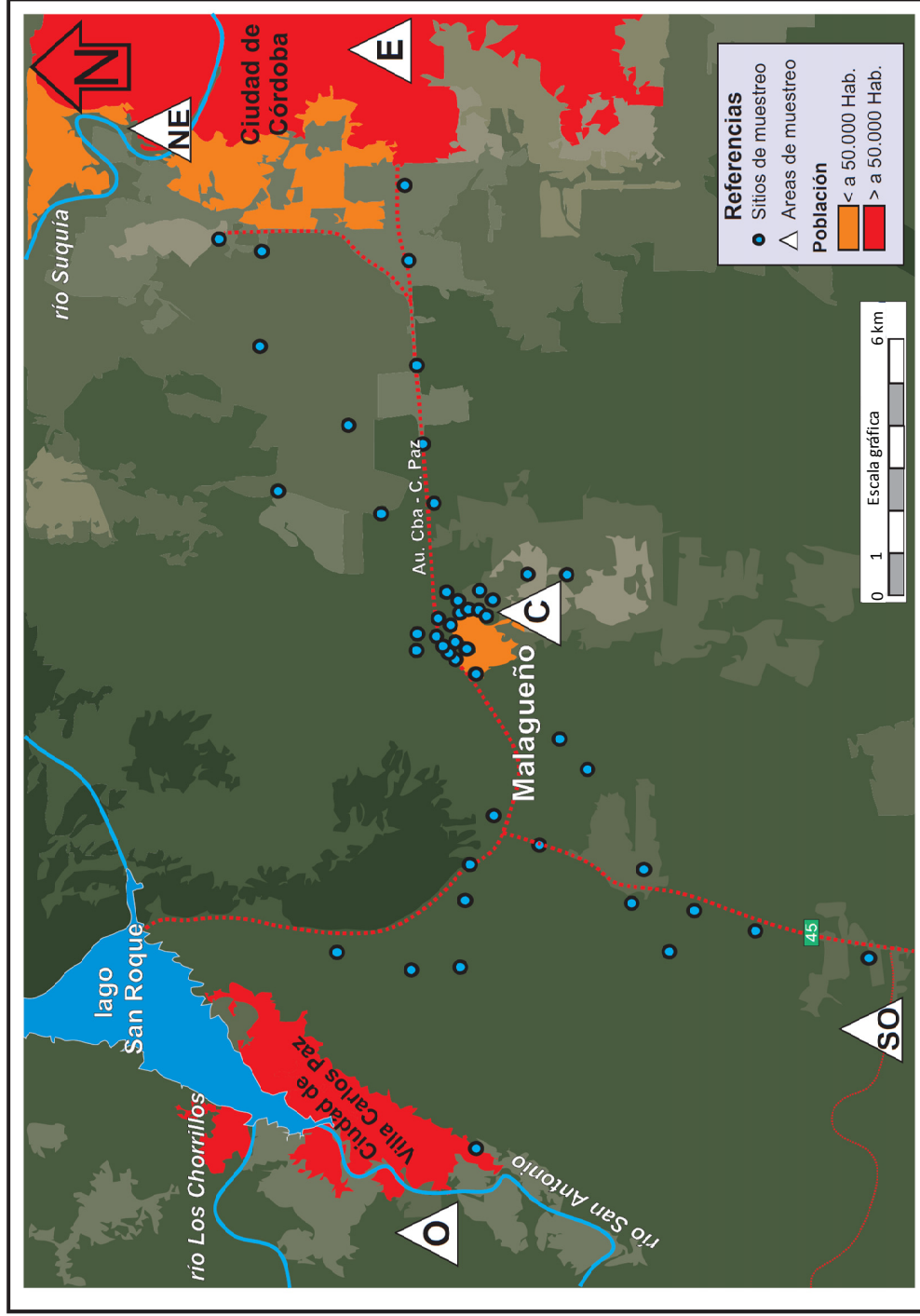
NE (transecta hacia el Noreste): En la dirección Noreste de la planta de cemento (NE), se desarrolla actividad agrícola, siendo la soja y el trigo los principales cultivos en esta zona. La transecta finaliza en otro de los accesos a la ciudad de Córdoba, presentando también un intenso tránsito vehicular (zona del Tropezón). El interés de seleccionar esta transecta fue evaluar el impacto de la cementera sobre esta zona agrícola.

SO (transecta hacia el Suroeste): La dirección Suroeste desde la planta de cemento (SO) conduce a las canteras de piedra caliza, más allá de las cuales se encuentran zonas residenciales, campos de cultivo y hornos de ladrillos. El interés de analizar esta transecta fue evaluar el efecto de la dirección de vientos predominantes sobre la dispersión de las emisiones de la cementera.

O (transecta hacia el Oeste): La dirección Oeste desde la planta de cemento (O) conduce a la Ciudad de Villa Carlos Paz, situada al principio de una formación geológica (cordón montañoso de las Sierras Chicas) que puede representar una barrera topográfica en la zona de estudio. El interés por esta transecta fue evaluar el impacto de un cordón montañoso como factor topográfico que afecta la dispersión de contaminantes (material particulado) en el área de estudio.

Las subáreas de muestreo fueron elegidas con distribución radial rodeando la planta de cemento (C) y con distribuciones lineales para evaluar los efectos de los vientos predominantes del noreste (NE) que se dirigen hacia el suroeste (SO), así como la influencia del área de estudio sobre las ciudades de Córdoba y Villa Carlos Paz (E y O, respectivamente). Debido a los resultados obtenidos en los primeros estudios de biomonitorio, los muestreos posteriores fueron rediseñados reemplazando los sitios ubicados hacia el E y ubicando nuevos sitios hacia el O y SO, ya que éstos mostraron resultados que indicaban que debían ser analizados con mayor profundidad.

Figura 2.3. Identificación de los sitios de muestreo y diferentes subáreas dentro del área de estudio.



2.2. Modelo de dispersión aplicado en el área de estudio

Considerando la importancia de las plantas de cemento como emisoras de material particulado y, en el caso de la planta Yocsina de ciertos contaminantes tóxicos, se propuso evaluar el impacto producido por la dispersión de material particulado atmosférico mediante la aplicación y validación del modelo de dispersión AERMOD. Si bien se modela la dispersión de material particulado, se presupone que en ese particulado viajan adsorbidos otros contaminantes de mayor peligrosidad que también son emitidos en el área de estudio, debido a la tendencia de los gases conteniendo estos contaminantes a condensarse sobre la superficie del material particulado.

2.2.1. Sitios de monitoreo de material particulado

El modelo de dispersión de contaminantes atmosféricos AERMOD fue aplicado en un área total de aproximadamente 40 km² circunscribiendo las dos plantas de elaboración de cemento ubicadas en la localidad de Malagueño. Se escogieron dos sitios de monitoreo ubicados próximos a las dos plantas de cemento y a dos km de distancia unos de otros (Figura 2.4) para la recolección diaria de muestras de material particulado total en suspensión (TSP) y la posterior determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs).

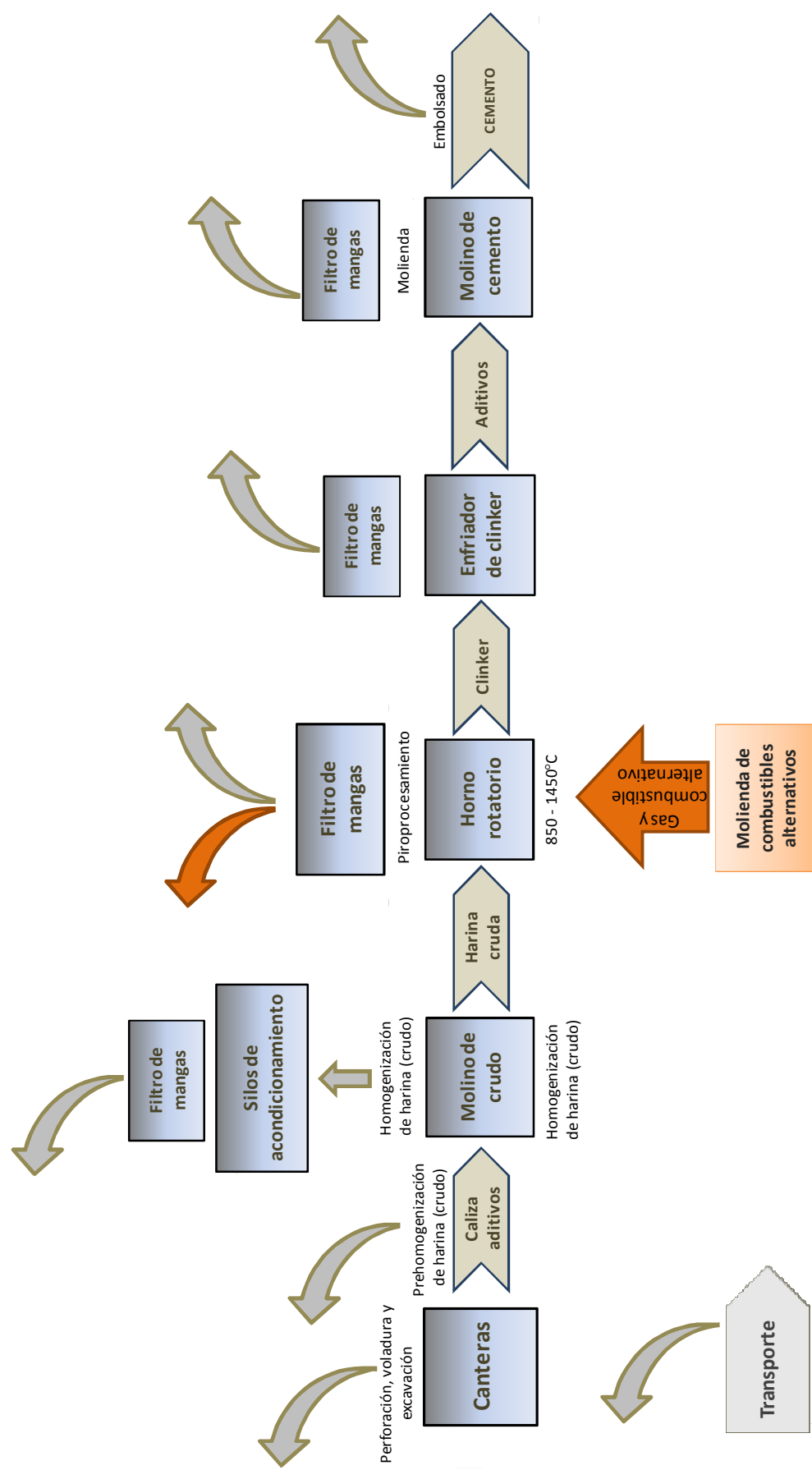
Figura 2.4. Delimitación del área modelada y ubicación de las estaciones de monitoreo instrumental de material particulado total en suspensión en el área de estudio.



2.2.2. Descripción del proceso de fabricación de cemento y de fuentes de emisión de material particulado a la atmósfera

El complejo industrial presente en el área de estudio está compuesto por dos plantas, separadas entre sí por aproximadamente cuatro kilómetros. Las principales materias primas para la elaboración del cemento (caliza, arcilla, arena y yeso) se extraen de canteras (ubicadas próximas a ambas plantas de cemento) mediante perforación, voladura y excavación. Otras materias primas, tales como minerales de hierro o arenas de fundición, se obtienen a través de fuentes externas. Una vez extraído el material, éste pasa por una trituración primaria, para luego ser transportado a la planta para su almacenaje. En esta etapa, mediante el mezclado, la trituración y el tamizado, se acondicionan los materiales que vienen de la cantera (Huntzinger y Eatmon, 2009). En la etapa de molienda, un equipo de básculas dosificadoras controla las proporciones de los distintos materiales (caliza, esquisto, caolín, mineral de hierro y fluorita) que se incorporan al molino. El mismo gira a aproximadamente 15 rpm y contiene en su interior sistemas que, por impacto y trituración, reducen el tamaño del material hasta obtener un producto fino e impalpable, al cual se lo denomina “harina cruda”. Luego, esta “harina cruda” es transportada a los silos de stock y homogeneización, cuya función es la de almacenar el material y, mediante generadores sopladores de aire, mezclarlo de manera de contar con un producto de composición homogénea (González Carletto, 2002). Una vez homogeneizado, el material ingresa a un horno rotativo de alta temperatura (850-1450°C) alimentado a gas, y para el caso de la Planta Yocsina, incorpora también residuos industriales acondicionados (75% gas, 25% combustible alternativo, Carreras y Pignata, 2002). En este horno, el material se seca, precalienta, calcina y sinteriza para producir clinker, producto intermedio básico del cemento. Los gases de salida del horno se pasan a través de un dispositivo de depuración (filtro de mangas) para la separación del polvo antes de que se emitan a la atmósfera por la chimenea principal. El clinker es enviado al enfriador, en donde se recupera parte del calor para devolverlo al proceso, reduciendo así la temperatura del mismo a un nivel apto para su manipulación posterior. Luego se mezcla el clinker con los aditivos deseados (por ejemplo yeso) y se muele en el molino de cemento. De aquí parte el producto final, el cual puede ser expedido a granel o bien embolsado (Navia et al., 2006; Huntzinger y Eatmon, 2009). En los procesos anteriormente descriptos, las principales fuentes de emisión de TSP (NPI, 2008) incluyen: la extracción en canteras, el transporte, la trituración y almacenamiento de caliza, la molienda de crudo, la clinkerización y posterior enfriamiento de clinker y la molienda de cemento (Figura 2.5).

Figura 2.5. Etapas en el proceso de producción de cemento. Las emisiones provenientes de la combustión se indican con las flechas naranjas, las emisiones del proceso se indican con las flechas grises.



2.2.3. Estimación de tasas de emisión de TSP procedentes de chimeneas, canteras, y pilas de almacenamiento de material y concentraciones de fondo

Por lo general, los datos obtenidos en los ensayos de las emisiones específicas de las fuentes o de los monitoreos continuos de emisiones son preferidos para la estimación de las emisiones de una fuente, ya que estos datos proporcionan la mejor representación de la fuente evaluada. Sin embargo, debido a las dificultades para acceder a la información ambiental de este complejo industrial, se utilizó el método de los factores de emisión para estimar las emisiones de material particulado total en suspensión (TSP) tanto de fuentes puntuales como difusas. Un factor de emisión es una herramienta que se utiliza para estimar las emisiones al ambiente, que relaciona la cantidad de sustancias emitidas desde una fuente en función de alguna actividad común asociada con esas emisiones. Los factores de emisión se expresan normalmente como el peso de una sustancia emitida por el peso de la unidad, el volumen, la distancia, o la duración de la emisión de la sustancia (NPI, 2008).

La ecuación general para el cálculo de emisiones es:

$$E_{TSP} = EF_{TSP} \cdot A \cdot \left(1 - \frac{ER}{100}\right)$$

Donde E_{TSP} es la tasa de emisión de TSP [kg/año]; EF_{TSP} es el factor de emisión de TSP [kg/t], A es la tasa de actividad [t/año]; y ER es la reducción de la emisión. La reducción de las emisiones sólo se aplica si hay métodos de control para reducir las emisiones (por ejemplo, riesgo periódico de caminos).

Para la estimación de las emisiones, se tomó como referencia la guía AP-42 “Recopilación de factores de emisión de contaminantes” de la USEPA (1997). Esta guía proporciona los procedimientos y métodos recomendados para la estimación de emisiones en instalaciones dedicadas a la fabricación de cemento y para tránsito vehicular, siendo las tasas de emisión obtenidas los datos de entrada para el modelado con AERMOD. Los cálculos de dispersión obtenidos para las emisiones de TSP se consideraron constantes a lo largo de cada día, dado que las plantas de fabricación de cemento sólo suelen detener sus actividades para tareas de limpieza y mantenimiento de los hornos rotatorios (USEPA, 2008a), y el tiempo de operación anual de éstos se estimó en 8040 horas. Las tasas de emisión fueron estimadas para: fuentes puntuales (8 chimeneas) y fuentes difusas (3 canteras, 13 pilas de almacenamiento de material, 18 campos agrícolas y 182 tramos de caminos pavimentados y no pavimentados).

2.2.4. Datos meteorológicos utilizados en la aplicación y validación del modelo de dispersión AERMOD

La validación de la performance del modelo AERMOD aplicado en el área de estudio fue realizada en el período del 25/06/2012 al 25/08/2012, ubicando en el modelo dos receptores (correspondientes a los sitios 1 y 2 de monitoreo de TSP). Se utilizaron por un lado, datos meteorológicos horarios medidos (provenientes del Servicio Meteorológico Nacional (SMN) - estación Aeropuerto de Córdoba) y por el otro, datos meteorológicos horarios modelados (utilizando el modelo numérico de predicción meteorológica Weather Research and Forecasting model (WRF)), ya que si bien la estación Aeropuerto de Córdoba es la más cercana que dispone de datos meteorológicos horarios continuos para poder aplicar el modelo de dispersión, ésta se encuentra a aproximadamente 15 km de distancia del área de estudio, y además allí no se registran datos meteorológicos en altura.

El modelo WRF incluye la predicción operacional del tiempo atmosférico, estudio y desarrollo de sistemas de asimilación de datos, investigaciones de parametrización física, simulaciones climáticas a escala regional, acoplamiento océano-atmósfera y simulaciones idealizadas (Skamarock et al., 2008). Se utiliza para cambios de escala en la modelización de tiempo atmosférico y clima, a partir de una escala global hacia escalas menores en áreas limitadas, siendo además útil para derivar parámetros meteorológicos requeridos por los modelos de calidad atmosférica. De esta manera, el modelo WRF ha probado ser una herramienta para la comunidad científica, dado que utiliza una configuración de grilla anidada que permite que la simulación meteorológica se enfoque sobre una región de interés, mejorando los resultados del dominio más fino, siendo que las grillas más finas permiten simular el efecto de la topografía y circulaciones atmosféricas en una escala local (Rincón De Hoyos, 2012).

2.2.4.1. *Datos meteorológicos medidos en superficie*

Con respecto a los datos meteorológicos medidos en superficie, las variables temperatura, humedad relativa, presión, dirección y velocidad de vientos, nubosidad total y altura de base de nubes fueron obtenidas del Servicio Meteorológico Nacional (SMN, estación Aeropuerto de Córdoba) y también de la Administración Oceánica y Atmosférica de los Estados Unidos (NOAA). Las opciones de rugosidad superficial, albedo y relación de Bowen fueron seleccionadas en el preprocesador meteorológico de AERMOD: AERMET, según el tipo de uso de la tierra, y luego AERMET utiliza estas mediciones meteorológicas representativas del dominio de modelación para calcular parámetros de la capa límite planetaria (Caputo et al.,

2003; Cabrera Vivas, 2008). La interfase interna de AERMOD usa estos parámetros calculados para generar perfiles de viento, temperatura y turbulencia (USEPA, 1998).

2.2.4.2. Datos meteorológicos modelados en altura y en superficie

Con respecto a los datos meteorológicos modelados en altura y en superficie resultantes de la aplicación del modelo WRF, éstos fueron solicitados a la consultora ambiental Quality Environmental Consulting (Espíritu Santo, Brasil, www.qualityamb.com.br). A continuación se presentan las opciones seleccionadas y los diferentes esquemas que permiten parametrizar los diferentes fenómenos físicos que se tienen en cuenta para las simulaciones atmosféricas utilizado WRF.

Período seleccionado para realizar la simulación meteorológica: desde el 25 de junio a las 00 h, hasta el 26 de agosto a las 00 h, de 2012.

- *Datos de reanálisis:* Datos provistos por NCEP/NCAR (National Centers for Environmental Prediction/National Center for Atmospheric Research). La resolución del modelo global de reanálisis es de grillas de $1^\circ \times 1^\circ$ (~111 km x 111 km) con 28 niveles verticales tipo “sigma”. Los resultados están disponibles cada 6 horas.
- *Dynamical Downscaling:* Se definen tres dominios espaciales: $D_1= 27$ km x 40 puntos, $D_2= 9$ km x 46 puntos y $D_3= 3$ km x 46 puntos de resolución. El centro de todos los dominios se ubica en Yocsina, con coordenadas aproximadas de longitud -64.3713 y latitud -31.4453.
- *Tamaño de grilla:* $D_1= 40$ x 40 puntos (en 27 km); $D_2= 46$ x 46 puntos (en 9 km); $D_3= 46$ x 46 puntos (en 3 km).
- *Usos del suelo:* Los datos de uso del suelo para la etapa de pre-procesamiento se basaron en la interpolación de las 24 categorías de uso suelo de la U.S. Geological Survey (USGS) a 30 segundos de arco, con una resolución espacial de 10m, 5m y 2m, para los dominios 1, 2 y 3, respectivamente.
- *Categoría de suelos:* Se utilizaron 16 categorías de tipos de suelos superficiales, con una resolución espacial de 10m, 5m y 2m, para los dominios 1, 2 y 3, respectivamente.
- *Campos de altura:* Modelo de elevación de terreno GTOPO30 desarrollado (USGS) de 30 segundos de resolución.

Las opciones de física del modelo WRF se presentan a continuación:

- *Microfísica (mp_physics):* proporciona tendencias de calentamiento (incluyendo calor latente) y de humedad atmosférica, cambios microfísicos, procesos de crecimiento, agregación, acreción y precipitación superficial de partículas y lluvia no convectiva. Los

esquemas tienen diferentes niveles de complejidad cuya selección, en parte, está asociada a la capacidad de cómputo (Guerrero Molina, 2013).

mp_physics= 27 km (New Thompson et al., 2004); 9 km (WRF Single-Moment 6-class); 3 km (WRF Single-Moment 6-class).

- *Parametrización de cumulus (cu_physics)*: Los esquemas de cúmulos son útiles para las columnas de la malla que contienen completamente nubes convectivas. Además redistribuyen el aire en la columna con flujos hacia arriba y hacia abajo en ciertos momentos y velocidades, que son determinados por el esquema en particular, y proporcionan lluvia convectiva (Guerrero Molina, 2013).

cu_physics= 27 km (Grell 3D), 9 km (Betts-Miller-Janjic), 3 km (Betts-Miller-Janjic)

- *Parametrización de la capa límite planetaria (PBL, bl_pbl_physics)*: Su propósito es distribuir los flujos superficiales con los flujos de remolino de la capa límite y permitir el crecimiento de la capa límite planetaria (PBL por Planetary Boundary Layer) por ingreso de aire. Existen dos tipos de esquemas: predicción de la energía cinética turbulenta y diagnóstico no local. Sobre la PBL, todos los esquemas realizan difusión vertical debida a la turbulencia. Estos esquemas pueden usarse para la mayoría de tamaños de malla siempre y cuando los flujos superficiales estén presentes (Guerrero Molina, 2013).

bl_pbl_physics= en los 3 dominios se utilizó el esquema Yonsei University.

- *Modelo de superficie terrestre (sf_surface_physics)*: Un modelo de superficie predice la temperatura del suelo y la humedad a través de varias capas.

sf_surface_physics= modelo Noah Land Surface Model (LSM). Predice la temperatura y la humedad del suelo en cuatro capas, la humedad de la cubierta (canopy) y proporciona flujos de calor y de humedad a la capa límite planetaria (Guerrero Molina, 2013).

- *Radiación*: La radiación solar es uno de los principales elementos para la dinámica de la capa límite planetaria (Rincón De Hoyos, 2012).

Radiación de onda larga (ra_lw_physics): comprende los flujos ascendentes y descendentes de radiación, principalmente radiación infrarroja, así como la emisividad de la superficie.

ra_lw_physics = Rapid Radiative Transfer Model (RRTM) scheme.

Radiación de onda corta (ra_sw_physics): los esquemas de radiación de onda corta contabilizan los flujos solares en cielo abierto y nublado, que es fundamental en el balance energético (Guerrero Molina, 2013).

ra_sw_physics= Dudhia.

Una vez obtenidos los datos meteorológicos medidos y modelados, estos fueron ingresados a AERMET para obtener archivos de entrada (en superficie y en altura) en los formatos .PFL y .SFC para ser ingresados a AERMOD.

2.2.5. Ingreso de datos al modelo de dispersión AERMOD

En la Tabla 2.1 se resumen las opciones de modelado seleccionadas en el presente trabajo y en la Figura 2.6 se exponen los diferentes tipos de fuentes de emisión de TSP ingresadas al modelo discriminadas por color.

Tabla 2.1. Datos de entrada al modelo AERMOD aplicado en el área de estudio

| Opciones de modelado | |
|-----------------------------|--|
| General | Área total: 40 km ² Zona rural Tiempo promedio de concentración de TSP: 24 h 32 edificios |
| Fuentes | 224 fuentes: 8 chimeneas, 3 canteras, 13 pilas de almacenamiento, 18 campos agrícolas y 182 tramos de caminos pavimentados y no pavimentados (Figura 2.6) Tasas de emisión constantes |
| Receptores | 2 receptores para validación Receptores ubicados cada 150 m (grilla) y 50 m (subgrilla) 1491 receptores ubicados a 1,5 m del nivel del suelo |
| Meteorología | Datos meteorológicos horarios (observados y modelados) |
| Terreno | Terreno complejo DEM con 90 m de resolución |

Figura 2.6. Fuentes de emisión de TSP ingresadas al modelo AERMOD para el área de Malagueño.



Se identifican en colores las diferentes fuentes modeladas: fuentes de área (amarillo), caminos pavimentados y no pavimentados (rojo), canteras (naranja) y chimeneas (rojo), y edificios (azul).

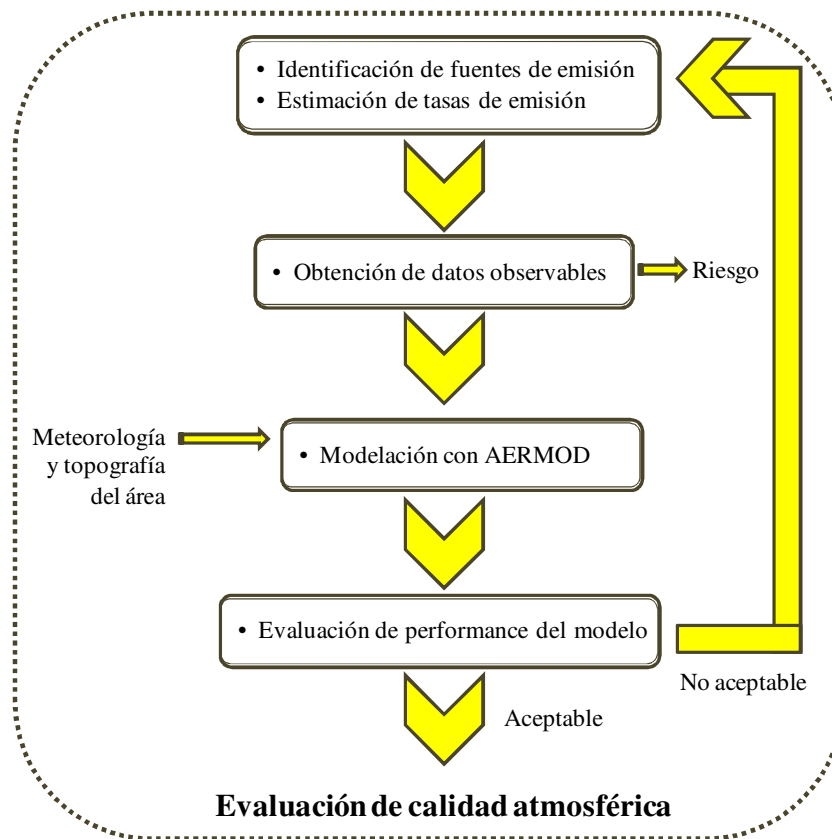
2.2.6. Métodos estadísticos: aplicación de herramientas de validación para el modelo de dispersión aplicado y para los datos meteorológicos modelados.

2.2.6.1. Validación del modelo de dispersión AERMOD aplicado.

Para evaluar la calidad atmosférica de una región mediante la aplicación de modelos de dispersión de contaminantes atmosféricos, deben llevarse a cabo una serie de etapas sintetizadas en la Figura 2.7. En primer lugar, deben identificarse las fuentes de emisión de los contaminantes de interés y, de no contar con los datos reales de las tasas de emisión, estas deben ser estimadas a partir del método de factores de emisión. Posteriormente, es necesario obtener datos observables a partir de mediciones en tiempo real en el área, para luego ser contrastados con los datos modelados. Una vez obtenidas las tasas de emisión y los datos observables, se procede a la aplicación del modelo, utilizando datos meteorológicos locales e

incluyendo la topografía del área. Los datos modelados (o predichos) son contrastados con los datos reales (u observables) aplicando herramientas estadísticas de validación. Si los resultados obtenidos se encuentran dentro de los valores esperables o aceptables, el modelo puede ser utilizado para evaluar la calidad atmosférica para esa región de interés. En caso contrario, deben revisarse y corregirse las fuentes identificadas y las tasas de emisión calculadas.

Figura 2.7. Etapas correspondientes al proceso de validación del modelo de dispersión atmosférica AERMOD



El rendimiento del modelo aplicado fue evaluado mediante la comparación de los resultados predichos y los resultados medidos durante los estudios de validación. Se emplearon además una serie de medidas de rendimiento utilizadas para la evaluación de los modelos de dispersión. Estos incluyen la media, desviación estándar, sesgo fraccional (FB), el sesgo de la media geométrica (GM), el índice de ajuste (IOA), el factor de dos (FAC2) y el error cuadrático medio normalizado (NMSE) (Singh et al, 2006.; Kumar et al., 2006). El rendimiento del modelo fue evaluado mediante la comparación de estas medidas de las observaciones a campo con la de los valores modelados.

El sesgo fraccional (FB) es una medida lineal de la diferencia entre los valores observados (O) y los predichos (P).

$$FB = \frac{\bar{O} - \bar{P}}{\frac{(\bar{O} + \bar{P})}{2}}$$

Donde $FB = 0$ indica que no hay diferencias; $FB > 0$ indica una sobreestimación en las concentraciones predichas y $FB < 0$ indica una subestimación.

Un sesgo de la media geométrica (MG) mayor a 1 implica que el modelo está subestimando los datos observados, y menor a 1 que el modelo los sobreestima.

$$MG = \exp(\overline{\ln O} - \overline{\ln P})$$

El FB y la MG son medidas de sesgo medio y sólo indican los errores sistemáticos que conducen a subestimar o sobrestimar los valores medidos.

El índice de ajuste (IOA) evalúa el grado en que las magnitudes de los valores medios observados están relacionadas con las desviaciones predichas sobre ellas. Es una medida estandarizada del grado de error de predicción del modelo y varía entre 0 y 1. Un valor de 1 indica un ajuste perfecto y 0 indica que no hay acuerdo en absoluto (Willmott, 1984).

$$IOA = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (O - P)^2}{\sum_{i=1}^n [|P - \bar{O}| + |O - \bar{O}|]^2}$$

El factor de dos (FAC2) es la fracción de los datos que satisfacen y debe estar dentro del intervalo siguiente:

$$0,5 \leq \frac{P}{O} \leq 2,0$$

El error cuadrático medio normalizado (NMSE) es una medida normalizada general del error en las comparaciones entre los valores observados y predichos. Una partida de datos exacta daría un error de cero.

$$\text{NMSE} = \frac{\overline{(O - P)^2}}{O * P}$$

Se aplicaron estas medidas de desempeño en la evaluación del modelo, ya que cada una de ellas tiene ventajas y desventajas, y no hay una que sea universalmente aplicable a todas las condiciones (Chang y Hanna, 2004).

2.2.6.2. Validación de la modelización meteorológica con WRF

También fueron validados los datos meteorológicos modelados (utilizando WRF) con los medidos (obtenidos del SMN) aplicando los mismos estadísticos utilizados en la evaluación de performance del modelo AERMOD. Dado que no se dispuso de datos meteorológicos medidos en altura, dentro de las metodologías disponibles para la evaluación de modelos meteorológicos, se seleccionó el enfoque clásico de comparación de los resultados del modelo con las mediciones de Gilliam et al. (2006), el cual en su mayoría está basado en comparación con datos de superficie. Si bien los datos meteorológicos medidos en superficie fueron obtenidos de la estación meteorológica perteneciente al Aeropuerto de Córdoba, y los datos meteorológicos modelados en superficie fueron obtenidos de la aplicación del modelo Weather Research and Forecasting model (ubicándose la estación meteorológica “ficticia” en Yocsina) se procedió a aplicar estadísticos para evaluar la calibración de los datos meteorológicos modelados en superficie.

2.3. Riesgo de exposición humana a contaminantes emitidos en el área de estudio

2.3.1. Cálculo de índices de riesgo de exposición de las poblaciones de Yocsina y Malagueño a HAPs

La estimación del riesgo humano por exposición a HAPs es compleja, ya que existen insuficientes estudios epidemiológicos, y además estos compuestos son susceptibles de inducir cáncer en humanos a través de diversos mecanismos. Los HAPs han sido clasificados de acuerdo a la capacidad de provocar cáncer utilizando factores de equivalencia tóxica (TEF) que también se utilizan para dibenzo-p-dioxinas, dibenzofuranos (Nisbet y Lagoy, 1992) y ciertos pesticidas. Para ello, debe utilizarse un compuesto lo suficientemente caracterizado que pueda servir como sustituto o de referencia para todos los compuestos de la misma clase, que para el caso de HAPs, es Benzo[a]pireno (BaP) (Boström et al., 2002). Como se

mencionó anteriormente, el BaP es el HAP más estudiado, y el enfoque adoptado por la USEPA (1980, 1984), como base para la evaluación del riesgo, consiste en aplicar un factor a la curva construida a partir del número de casos de cáncer derivados de diversos ensayos biológicos sobre el BaP a la subclase de HAPs cancerígenos. Nisbet y Lagoy (1992) propusieron una escala relativa donde asignan al BaP, por su carácter carcinogénico comprobado, el valor unitario, y los demás compuestos son referidos en relación a éste. En la actualidad, la evaluación del TEF es el método más utilizado para identificar la toxicidad de HAPs (Boström et al., 2002; Lee y Vu, 2010; Ramírez et al., 2011). También se ha evaluado la capacidad mutagénica de HAPs en relación con BaP mediante el factor de equivalencia mutagénico (MEF), propuesto por Durant et al. (1996, 1999). La actividad mutagénica, aunque no tan uniformemente asociada con el cáncer (Zeiger, 1998) puede tener implicaciones en otros efectos adversos sobre la salud no cancerígenos, como las enfermedades pulmonares (Seagrave et al., 2002; DeMarini et al., 2004). Los valores de TEF y MEF, en combinación con concentraciones de HAPs medidas en aire, han sido utilizados para el cálculo de los equivalentes cancerígenos (TEQ, expresado en ng.m^{-3}) y mutagénicos (MEQ, expresado en ng.m^{-3}) en muestras ambientales en relación con BaP (Nielsen et al., 1996; Boström et al., 2002; Ohura et al., 2004; Jung et al., 2010; Ramírez et al., 2011; Slezakova et al., 2013).

En el presente estudio, los valores de BaP-TEQ y BaP-MEQ para la suma de 7 HAPs no volátiles ($\Sigma_7\text{HAPs}$) se calcularon de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} (\text{BaPTEQ})_{\Sigma_7\text{HAP}} &= [\text{BaA}] \times 0,1 + [\text{CHR}] \times 0,01 + [\text{BbF}] \times 0,1 + [\text{BkF}] \times 0,1 \\ &+ [\text{BaP}] \times 1 + [\text{DBA}] \times 5 + [\text{BghiP}] \times 0,01 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{BaPMEQ})_{\Sigma_7\text{HAP}} &= [\text{BaA}] \times 0,082 + [\text{CHR}] \times 0,017 + [\text{BbF}] \times 0,25 + [\text{BkF}] \times 0,11 \\ &+ [\text{BaP}] \times 1 + [\text{DBA}] \times 0,29 + [\text{BghiP}] \times 0,19 \end{aligned}$$

Donde:

$\text{BaPTEQ}_{\Sigma_7\text{HAP}}$: equivalente cancerígeno para la suma de 7 HAPs no volátiles en muestras de material particulado atmosférico en relación con BaP.

$\text{BaPMEQ}_{\Sigma_7\text{HAP}}$: equivalente mutagénico para la suma de 7 HAPs no volátiles en muestras de material particulado atmosférico en relación con BaP.

[BaA]: concentración promedio de Benzo[a]antraceno en muestras de material particulado atmosférico (ng.m^{-3}); [CHR]: concentración promedio de Criseno en muestras de material

particulado atmosférico (ng.m^{-3}); [BbF]: concentración promedio de Benzo[b]fluoranteno en muestras de material particulado atmosférico (ng.m^{-3}); [BkF]: concentración promedio de Benzo[k]fluoranteno en muestras de material particulado atmosférico (ng.m^{-3}); [BaP]: concentración promedio de Benzo[a]pireno en muestras de material particulado atmosférico (ng.m^{-3}); [DBA]: concentración promedio de Dibenzo[a,h]antraceno en muestras de material particulado atmosférico (ng.m^{-3}); [BghiP]: concentración promedio de Benzo[g,h,i]perileno en muestras de material particulado atmosférico (ng.m^{-3}).

La aplicación de TEF y MEF combinados con la metodología de evaluación cuantitativa del riesgo (QRA) de la OMS (2000) puede ser utilizada para estimar el riesgo de cáncer de pulmón en tiempo de vida (*Lifetime lung cancer*), debido a la exposición a HAPs. Esta metodología ha sido utilizada en numerosos países para establecer valores de referencia a la exposición a HAPs y diseñar políticas ambientales (Morello-Frosch et al., 2000; Ramírez et al., 2011). La unidad de riesgo de la OMS (UR) es de 8,7 casos por cada 100.000 personas con exposición crónica por inhalación de 1 ng.m^{-3} de BaP ($\text{UR} = 8,7 \times 10^{-5}$) sobre un promedio de vida de 70 años (OMS, 2000). Esta unidad incluye un coeficiente específico de cada compuesto que se utiliza para calcular o derivar las estimaciones de riesgo de cáncer y se obtiene a partir de los datos científicos sobre el potencial carcinogénico de un compuesto, los que están disponibles en diferentes tipos de estudios (USEPA, 2008b).

El riesgo de desarrollar cáncer de pulmón por lo tanto se puede calcular como:

$$\text{QRA} = \text{BaPEQ} \times \text{UR}$$

Donde:

BaPEQ: equivalente cancerígeno en relación con BaP.

UR: Unidad de riesgo de la OMS.

Con la finalidad de evaluar los niveles estimados de riesgo de cáncer, la OMS (1996) establece un límite para QRA de 1×10^{-5} (límite superior) y la USEPA un límite de 1×10^{-6} (límite inferior) (Robson y Toscano, 2007).

Para la evaluación del riesgo de desarrollar cáncer de pulmón en el área de estudio, se estimó el número de casos anuales de cáncer de pulmón en las poblaciones de Malagueño y Yocsina localizadas en inmediaciones a las plantas de cemento, y que podría atribuirse a la exposición a HAPs, de la siguiente manera:

$$\text{N}^\circ \text{ de casos anuales} = \frac{n \times \text{QRA}}{a}$$

Donde:

n: población expuesta (número de habitantes). Las poblaciones expuestas para este estudio fueron: Malagueño (6404) y Yocsina (1336), considerados los dos centros poblados más cercanos a esta industria.

QRA: riesgo de cáncer de pulmón en tiempo de vida.

a: años de exposición (70 años).

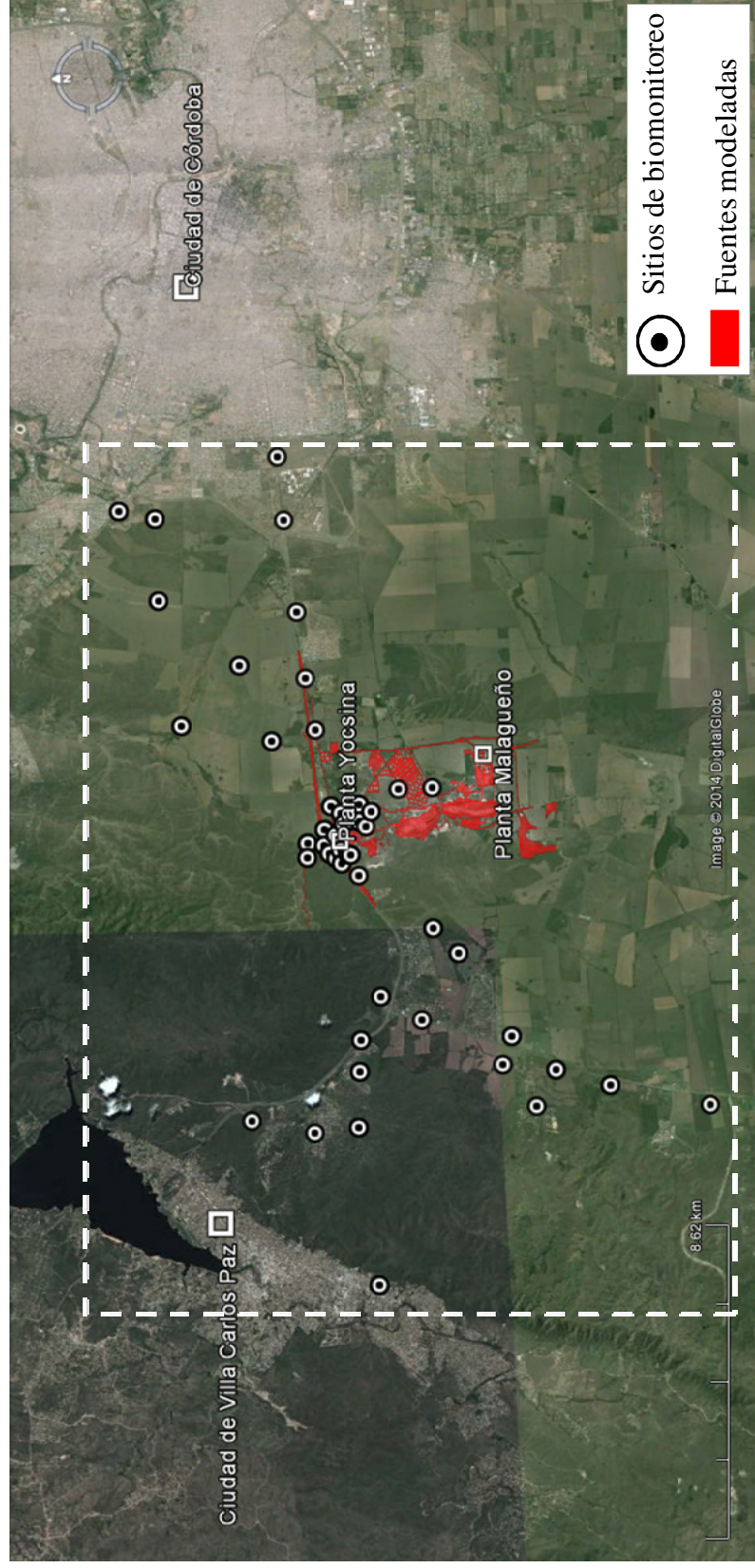
2.4. Integración de estudios de biomonitoreo y aplicación de modelos de dispersión

2.4.1. Análisis cualitativos y cuantitativos

Se realizó un análisis de correlación de los valores de TSP modelados para la planta de cemento Yocsina con los valores de acumulación (de metales pesados y HAPs) y daño fisiológico medidos en el biomonitor *T. capillaris* (marcadores de las emisiones de esta planta de cemento). Para esto, se emplearon los períodos de exposición trimestrales y semestrales de los biomonitores, ubicando estos sitios en el modelo AERMOD (Figura 2.8). Complementariamente, se interpretaron y compararon mapas de isoconcentración obtenidos para las respuestas medidas en los biomonitores y los valores de TSP modelados utilizando AERMOD.

Luego, se analizó la complementación del método de biomonitoreo con los modelos de dispersión, obteniendo nuevos resultados que surgen de la utilización conjunta de estas herramientas. Finalmente, se diseñó un protocolo, estableciendo en el mismo la información con que se debe contar y las recomendaciones a seguir para lograr una utilización efectiva y sinérgica de ambas herramientas.

Figura 2.8. Delimitación del área de estudio, identificándose en íconos blancos los sitios donde se trasplantaron biomonitores de *T. capillaris*, y en rojo las fuentes ingresadas al modelo de dispersión AERMOD (pertenecientes a las plantas de cemento y otras fuentes fugitivas de emisión de polvo)



2.5. Ensayos

2.5.1. Muestreos semestrales en biomonitores: determinación de metales pesados y elementos traza

Plantas de *Tillandsia capillaris* Ruiz & Pav. f. *capillaris* (Figura 2.1) fueron expuestas por tres períodos semestrales consecutivos durante un año y medio (Tabla 2.2) en el área de estudio (Figura 2.3). Transcurridos los 6 meses de exposición, el material vegetal de *T. capillaris* fue llevado a peso constante en una estufa a 45 ° C y éste luego fue empleado para las determinaciones de metales pesados y elementos traza.

Tabla 2.2. Número de sitios, subáreas de muestreo y períodos de trasplante para la determinación del contenido de metales pesados y elementos traza en individuos *T. capillaris* expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| Períodos de muestreo | Estaciones | N° de sitios | Subáreas de muestreo |
|----------------------------------|------------------|--------------|----------------------|
| I: Septiembre-Marzo, 2009/2010 | Primavera-verano | 27 | C, NE, E, O, SO* |
| II: Marzo-Septiembre, 2010 | Otoño-invierno | 28 | C, NE, O, SO* |
| III: Septiembre-Marzo, 2010/2011 | Primavera-verano | 29 | C, NE,O, SO* |

*Se incluyeron muestras basales y controles para cada período de muestreo.

2.5.1.1. Determinación de metales pesados mediante espectrofotometría de absorción atómica de llama (EAA)

La determinación de metales pesados en hojas de *T. capillaris* se llevó a cabo para la cuantificación de Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb por espectrometría de absorción atómica de llama (EAA, Perkin-Elmer AA3110). Teniendo en cuenta que esta técnica no digiere silicatos, los resultados presentados aquí en adelante refieren a los metales "pseudo-totales" o "EAA". La metodología, reactivos y procedimientos de limpieza son detallados en la **sección A1** (Anexo "A") y el control de calidad en la **sección A3**.

2.5.1.2. Determinación de metales y elementos traza mediante análisis por activación neutrónica (AAN)

La determinación de metales y elementos traza en hojas de *T. capillaris* se llevó a cabo para la cuantificación de Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb y Zn por Análisis de Activación Neutrónica (AAN). Esta técnica mide el contenido total de metales, por lo tanto los resultados presentados aquí en adelante refieren a "contenido total de metales" o "AAN". La metodología es detallada en la **sección A2** (Anexo "A") y el control de calidad en la **sección A3**.

2.5.2. Muestreos trimestrales en biomonitores: determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) y parámetros fisiológicos

Plantas de *Tillandsia capillaris* Ruiz & Pav. f. *capillaris* (Figura 2.1) fueron expuestas por cuatro períodos trimestrales consecutivos durante un año (Tabla 2.3) en el área de estudio (Figura 2.3). Transcurridos los 3 meses de exposición, parte del material de *T. capillaris* se separó para determinar pH, conductividad eléctrica (CE), estrés hídrico y contenido azufre, mientras que el resto fue almacenado a -15 ° C en la oscuridad para luego ser empleado en las determinaciones de HAPs y otros parámetros fisiológicos.

Tabla 2.3. Número de sitios, subáreas de muestreo y períodos de trasplante para la determinación del contenido de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y de parámetros fisiológicos en individuos de *T. capillaris* expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| Períodos de muestreo | Estaciones | Nº de sitios | Subáreas de muestreo |
|--------------------------------|------------|--------------|----------------------|
| I: Septiembre-Diciembre, 2009 | Primavera | 15 / 30 | C, NE, E, O, SO* |
| II: Septiembre-Marzo 2009-2010 | Verano | 25 / 36 | C, NE, E, O, SO* |
| III: Marzo-Junio, 2010 | Otoño | 21 / 32 | C, NE, O, SO* |
| IV: Junio-Septiembre, 2010 | Invierno | 11 / 33 | C, NE, O, SO* |

*Se incluyeron muestras basales y controles para cada período de muestreo.

2.5.2.1. Determinación de HAPs

La determinación de HAPs en hojas de *T. capillaris* se llevó a cabo aplicando la metodología propuesta por Sanz-Landaluze et al. (2010). En el presente estudio, fueron analizados un total

13 HAP's recomendados por la USEPA para su seguimiento ambiental por Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC): acenafteno (ACN), fluoreno (FLN), fenantreno (PHE), antraceno (ANT), fluoranteno (FLT), pireno (PYR), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (CHR), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), dibenzo[a,h]antraceno (DBA) y benzo[g,h,i]perileno (BghiP). La metodología, control de calidad, reactivos y procedimientos de limpieza son detallados en la **sección A4** (Anexo "A").

2.5.2.2. Cuantificación de parámetros fisiológicos: pigmentos fotosintéticos (clorofilas, carotenoides, feofitinas)

La cuantificación de pigmentos fotosintéticos (clorofilas a y b, carotenoides, feofitinas) en hojas de *T. capillaris*, fue realizada según el método de Wintermans y De Mots (1965) y se especifica en la **sección A5.1** (Anexo "A").

2.5.2.3. Cuantificación de parámetros fisiológicos: biomarcadores de estrés oxidativo y daño de membranas celulares (hidroperoxidienos conjugados, malondialdehído, pH y conductividad eléctrica).

Con respecto a la cuantificación de biomarcadores de estrés oxidativo y daño de membranas celulares en hojas de *T. capillaris*, para hidroperoxidienos conjugados (HPDC) fue realizada siguiendo la metodología propuesta por Levin y Pignata (1995); para malondialdehído (MDA) según Heath y Packer (1968); y para la medición de Conductividad eléctrica (CE) (y simultáneamente pH), según Pearson (1985). Más información se encuentra en la **sección A5.2** (Anexo "A").

2.5.2.4. Cuantificación de parámetros fisiológicos: estrés hídrico (relación Peso Seco/Peso Fresco)

La determinación del estrés hídrico (relación peso seco/peso fresco) fue llevada a cabo según el método presentado por Cañas et al. (1997). Información más detallada se encuentra en la **sección A5.3** (Anexo "A").

2.5.2.5. Cuantificación de parámetros fisiológicos: contenido de azufre

La cuantificación del contenido de azufre en hojas de *T. capillaris* fue realizada según el método propuesto por González y Pignata (1994). La descripción de la técnica se encuentra en la **sección A5.4** (Anexo "A").

2.5.2.6. Índice de daño foliar

Se calculó un índice de daño foliar (IDF), que combina las variaciones de ciertos parámetros químicos individuales (biomarcadores) para evaluar el daño fisiológico en el biomonitor debido a la contaminación atmosférica (Pignata et al., 2002).

$$\text{IDF} = [(\text{Cl-b}/\text{Cl-a}) + (\text{S}/\text{S}_b)] \times [(\text{MDA}/\text{MDA}_b) + (\text{HPDC}/\text{HPDC}_b)] \times (\text{PS}/\text{PF})$$

Donde:

Cl-b: Concentración de clorofila b en mg.g^{-1} PS

Cl-a: Concentración de clorofila a en mg.g^{-1} PS

S: Concentración de azufre en mg.g^{-1} PS

MDA: Concentración de malondialdehído en nmol.g^{-1} PS

HPDC: Concentración de hidropoxidienos conjugados en $\mu\text{mol.g}^{-1}$ PS

PS/PF: Relación Peso Seco/Peso Fresco en $\text{g PS.g}^{-1}\text{PF}$

El subíndice *b* corresponde al promedio de los valores determinados en las muestras basales.

2.5.2.7. Métodos estadísticos en la determinación de metales pesados, elementos traza, HAPs y parámetros fisiológicos en *T. capillaris*

Los supuestos de normalidad y homocedasticidad de los datos obtenidos se realizaron mediante el análisis de Shapiro-Wilks (SW) y las pruebas de Levene, respectivamente. Sin embargo, dado que no todas las variables cumplieron con estos supuestos, fueron transformadas a Log_{10} antes de realizar las pruebas paramétricas, y fueron re-transformadas para expresar los resultados. Se realizó un análisis de la varianza (ANOVA) a un factor para los criterios de clasificación “subáreas de muestreo” y “períodos de muestreo” para metales pesados, elementos traza, HAPs y parámetros fisiológicos. El nivel de significancia se estableció como $\alpha = 0,05$, y cuando el valor de *p* fue menor, se realizó la prueba a posteriori de comparaciones múltiples LSD Fisher (*Least Significant Difference*) para contrastes no planeados de datos desbalanceados.

Se utilizó la relación de las concentraciones para cada uno de los metales pesados, elementos traza e HAPs en las muestras expuestas con su concentración en muestras basales (relación expuesta-a-basal, “*EB ratio*”) según lo descrito por Frati et al. (2005), con la finalidad de expresar y analizar comparativamente la acumulación.

El estudio de contaminación atmosférica implica el tratamiento de bases de datos muy extensas que necesariamente requieren de herramientas auxiliares para su interpretación y

manejo (Adalpe y Flores, 2005). Teniendo en cuenta que a una escala local los contaminantes son dispersados ampliamente en un área de estudio, y que las distintas fuentes de emisión de contaminantes identificadas pueden emitir compuestos similares aunque varían en la asociación de éstos, se considera que en esta escala de trabajo los análisis de componentes principales (ACP) brindan resultados más precisos sobre los contaminantes asociados a fuentes. Es por ello que la identificación y caracterización de fuentes fue determinada por este método estadístico multivariado. El ACP se basa en la interrelación entre las variables buscando aspectos comunes entre ellas, y el parámetro estadístico apropiado para ser utilizado es la dispersión o variación de los datos, ya que ésta mide las posibles similitudes entre las variables. Al analizar los autovalores y autovectores de la matriz de covarianza, se determina que los autovectores con los mayores autovalores corresponden a las dimensiones que tienen las correlaciones más fuertes en el conjunto de datos. Luego del ACP se realizó una rotación de los ejes aplicando el método de varianza máxima (Varimax), el cual consiste en efectuarla bajo la restricción de que la varianza del cuadrado de los factores sea maximizada durante el proceso. El resultado más importante de la rotación es formar grupos de variables (perfiles) con características comunes asociadas a cada factor. De esta manera, al aplicar este proceso a los datos sobre contaminación atmosférica, los elementos contaminantes se agrupan de acuerdo a sus características comunes en torno a una componente principal o fuente. Sin embargo, los perfiles de elementos identificados en cada estudio no necesariamente coinciden del todo con aquellos proporcionados en la literatura, ya que fuentes semejantes pueden diferir de una región a otra en su composición. Por ello, los perfiles deben ser analizados para cada situación en particular (Adalpe y Flores, 2005). Posteriormente, se representaron gráficamente los valores de los componentes en el espacio para cada sitio de muestreo en cada uno de los componentes calculados en el ACP, para reconocer grupos de muestras con un comportamiento similar y la correlación existente entre las variables originales (Wang, et al., 2005) y asociarlos a posibles fuentes de emisión de contaminantes en el área de estudio (Wannaz et al., 2008).

2.5.3. Muestreos trimestrales en colectores de deposición atmosférica total: determinación de metales pesados

Frascos de deposición del material particulado atmosférico total (Figura 2.2) fueron expuestos por cinco períodos trimestrales consecutivos de muestreo durante un año y tres meses (Tabla 2.4) en el área de estudio (Figura 2.3). Transcurridos los 3 meses de exposición, el material particulado depositado fue empleado para la determinación del contenido de metales pesados.

Tabla 2.4. Número de sitios, subáreas de muestreo y períodos de exposición para la determinación del contenido de metales pesados en colectores de deposición atmosférica total (“*bulk deposition*”) expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| Períodos de muestreo | Estaciones | Nº de sitios | Subáreas de muestreo |
|--------------------------------|------------|--------------|----------------------|
| I: Septiembre-Diciembre, 2009 | Primavera | 14 | C, NE, SO* |
| II: Septiembre-Marzo 2009-2010 | Verano | 14 | C, NE, SO* |
| III: Marzo-Junio, 2010 | Otoño | 24 | C, NE, SO* |
| IV: Junio-Septiembre, 2010 | Invierno | 20 | C, NE, SO* |
| V: Septiembre-Diciembre, 2010 | Primavera | 25 | C, NE, SO* |

*Se incluyeron blancos y controles para cada período de muestreo.

2.5.3.1. Determinación de metales pesados mediante espectrofotometría de absorción atómica de llama (EAA)

La determinación de metales pesados en frascos colectores de deposición atmosférica total se llevó a cabo para la cuantificación de Ca, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb por espectrometría de absorción atómica de llama (EAA, Perkin-Elmer AA3110). La metodología, reactivos, procedimientos de limpieza y control de calidad son detallados en la **sección A6** (Anexo “A”).

2.5.3.2. Métodos estadísticos en la determinación de metales pesados en colectores de deposición atmosférica total

Los supuestos de normalidad y homocedasticidad de los datos obtenidos se realizaron mediante el análisis de Shapiro-Wilks (SW) y de Levene, respectivamente. Sin embargo, dado que no todas las variables cumplieron con estos supuestos, fueron transformadas a Log_{10} antes de realizar las pruebas paramétricas, y re-transformadas luego para expresar los resultados. Se realizó un análisis de la varianza (ANOVA) a un factor para los criterios de clasificación “subáreas de muestreo” y “períodos de muestreo” para metales pesados depositados. El nivel de significancia se estableció como $\alpha = 0,05$, y cuando el valor de p fue menor, se realizó la prueba a posteriori de comparaciones múltiples LSD Fisher (*Least Significant Difference*) para contrastes no planeados de datos desbalanceados. Con el objetivo de analizar relaciones entre la deposición de metales y la concentración de éstos en *T. capillaris*, se calcularon los coeficientes de correlación de Pearson comparando los valores obtenidos en ambos tipos de muestreos.

2.5.4. Muestreos diarios en filtros de fibra de vidrio: determinación de material particulado total en suspensión (TSP) y HAPs

2.5.4.1. *Análisis gravimétrico de TSP*

Se recolectaron un total de 124 muestras diarias de 24 horas de duración utilizando dos muestreadores de medio volumen para TSP en invierno (del 25/06/2012 al 25/08/2012) en dos estaciones de monitoreo (Figura 2.4) próximas a las dos plantas de cemento y a dos km de distancia unos de otros. La metodología y control de calidad son detallados en la **sección A7** (Anexo “A”).

2.5.4.2. *Determinación de HAPs en muestras de TSP*

La determinación de HAPs en muestras de TSP fue llevada a cabo siguiendo la metodología propuesta por Ohura et al. (2005). En el presente estudio, fueron analizados un total 14 HAP's, recomendados por la USEPA para su seguimiento ambiental por Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC): naftaleno (NAP), acenafteno (ACN), fluoreno (FLN), fenantreno (PHE), antraceno (ANT), fluoranteno (FLT), pireno (PYR), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (CHR), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), dibenzo[a,h]antraceno (DBA) y benzo[g,h,i]perileno (BghiP) (Tabla A6 -Anexo “A”). La metodología, reactivos, procedimientos de limpieza y control de calidad son detallados en la **sección A8** (Anexo “A”).

2.5.4.3. *Métodos estadísticos en la determinación de HAPs en muestras de TSP*

Los supuestos de normalidad y homocedasticidad de los datos obtenidos se realizaron mediante el análisis de Shapiro-Wilks (SW) y las pruebas de Levene, respectivamente. Sin embargo, dado que las variables no cumplieron con estos supuestos, fueron transformadas a Log_{10} antes de realizar las pruebas paramétricas, y re-transformadas para expresar los resultados. Para identificar las fuentes de HAPs en las muestras de TSP, se realizaron análisis de componentes principales (ACP). Para analizar la variabilidad espacial y temporal de TSP y HAPs, se realizaron análisis de la varianza (ANOVA) a un factor para los criterios de clasificación: “sitios”, “humedad relativa”, “temperatura”, “velocidad de vientos” y “días de semana”. El nivel de significancia se estableció como $\alpha = 0,05$, y cuando el valor de p fue menor, se realizó la prueba a posteriori de comparaciones múltiples LSD Fisher (*Least Significant Difference*).

CAPÍTULO III- CARACTERIZACIÓN DE FUENTES DE EMISIÓN DE METALES PESADOS Y ELEMENTOS TRAZA UTILIZANDO TRASPLANTES DE *T. CAPILLARIS* Y COLECTORES DE DEPOSICIÓN ATMOSFÉRICA TOTAL

3.1. Introducción

El objetivo de los estudios de calidad atmosférica llevados a cabo en una escala local, es identificar y caracterizar las fuentes de emisión responsables de los aportes de ciertos contaminantes y diagnosticar cuál es la calidad del aire en un lugar determinado. Esto resulta esencial en regiones donde no existen estudios de monitoreo de contaminantes en el aire, ni supervisión o control de las fuentes de emisión, incrementándose, de esta manera, el grado de incertidumbre de sus efectos sobre la salud de la población (OMS, 2010b). En los países subdesarrollados, los estudios de la calidad atmosférica son escasos, en parte porque son costosos y difíciles de ejecutar.

Los estudios de biomonitoreo de la calidad atmosférica a escala regional, utilizan bioindicadores calibrados para establecer redes que permiten evaluar los patrones de distribución espacial de los contaminantes (Carreras y Pignata, 2002; Pignata et al., 2002; Wannaz et al., 2006; Wannaz et al., 2012). Los estudios de biomonitoreo a escala local, se utilizan particularmente para analizar la distribución de ciertos contaminantes en los alrededores de instalaciones industriales (por ejemplo, plantas geotérmicas, plantas de cloro-álcali, centrales térmicas, acerías, fundiciones de metales, fábricas de cemento, etc.) con el objetivo de describir el grado y la intensidad de la contaminación, así como los patrones espaciales de distribución a pequeña escala (Türkan et al., 1995; Brümelis et al., 1999; Ceburnis et al., 2002; Fernández et al., 2007; Abril et al., 2014a, c). Por otra parte, el estudio de la composición de la deposición atmosférica total ("*bulk deposition*"), que incluye el aporte de la deposición húmeda y seca de material particulado, ha sido ampliamente utilizado en diversos países para la detección de fuentes de contaminación atmosférica tanto a escala regional como local (Garnaud et al., 1999; Azimi et al., 2005, 2003; Pandey y Pandey, 2009; Rossini et al., 2010; Bermúdez et al., 2012).

Los metales pesados, presentes en la atmósfera aún en pequeñas cantidades, pueden suponer un grave riesgo para la salud humana. Dentro de la Comunidad Europea, los 13 elementos de mayor preocupación son As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti y V

(Zevenhoven y Kilpinen, 2004). Los metales pesados y elementos traza se liberan a la atmósfera tanto de fuentes naturales como antropogénicas, ya sea por la resuspensión de polvo, la quema de combustibles fósiles en industrias y por tránsito vehicular, entre otros.

En los estudios de monitoreo de la calidad atmosférica se pretende no sólo identificar las fuentes de emisión, sino caracterizar químicamente estas emisiones provenientes a veces de uno o múltiples focos de emisión, los cuales generan patrones de distribución espacial, y pueden estar afectados por la topografía o por la dinámica de los vientos presentes en el lugar. Este escenario es el que se encuentra en el área de estudio escogida (localidad de Malagueño), donde la presencia de múltiples fuentes de emisión aporta diferentes contaminantes, cuya distribución y concentración puede estar influenciada por la topografía y la meteorología que caracterizan el área.

Por lo anteriormente mencionado, los principales objetivos de este capítulo fueron:

(1) Analizar la variabilidad espacial y temporal de metales pesados y elementos traza emitidos por múltiples fuentes presentes en el aire del área de estudio escogida, a través de estudios de monitoreo utilizando trasplantes de la especie *T. capillaris* y frascos de deposición atmosférica total, evaluando la influencia de la meteorología y la topografía.

(2) Identificar y caracterizar fuentes de emisión de estos contaminantes a la atmósfera y sus grados de importancia en la calidad del aire del área de estudio.

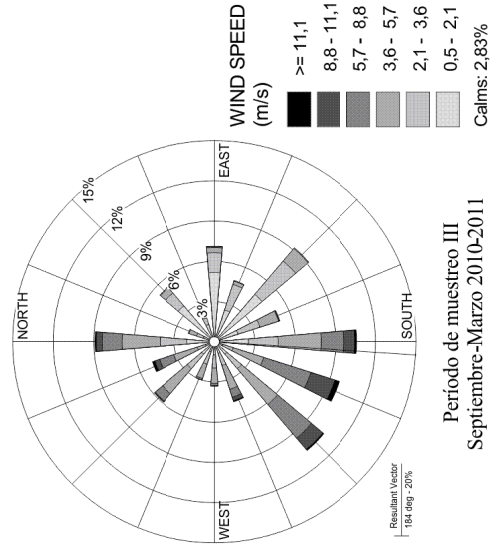
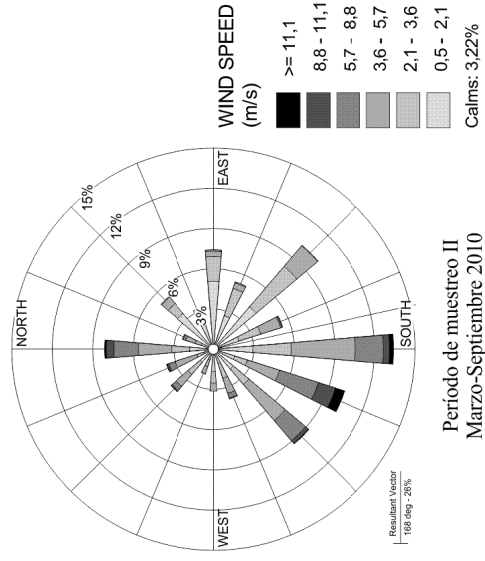
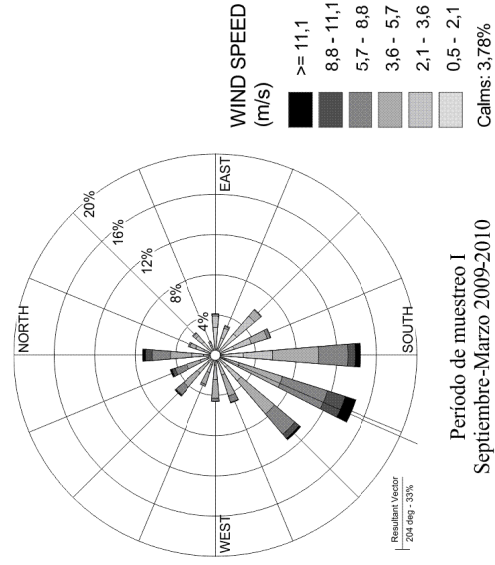
(3) Evaluar el grado de correspondencia entre la acumulación de metales en *T. capillaris* y la deposición de éstos en frascos colectores de deposición atmosférica total.

3.2. Resultados y discusión

3.2.1. Influencia de la meteorología en el estudio de monitoreo atmosférico

Se elaboraron rosas de los vientos para ilustrar vectores de flujo (*flow vector*) para los tres períodos de muestreo semestrales, utilizando datos facilitados por el Servicio Meteorológico Nacional (2012), estación aeropuerto de Córdoba (Figura 3.1). Si bien esta estación meteorológica es la más cercana que dispone de datos meteorológicos horarios continuos para poder elaborar las rosas de los vientos, ésta se encuentra a aproximadamente 15 km de distancia del área de estudio, con lo cual pueden haber ciertas variaciones en la dirección y velocidad de vientos. En la Figura 3.1 se observa que para los tres periodos de muestreo los principales vectores de flujo se dirigieron hacia las direcciones S y SSO, indicando que los vientos soplaron principalmente desde las direcciones N y NNE, aunque también se detectaron vientos provenientes de las direcciones S, O y NO.

Figura 3.1. Rosas de los vientos elaboradas para los tres períodos de muestreo semestrales utilizando trasplantes de *T. capillaris*. Datos provistos por el Servicio Meteorológico Nacional, estación aeropuerto de Córdoba.

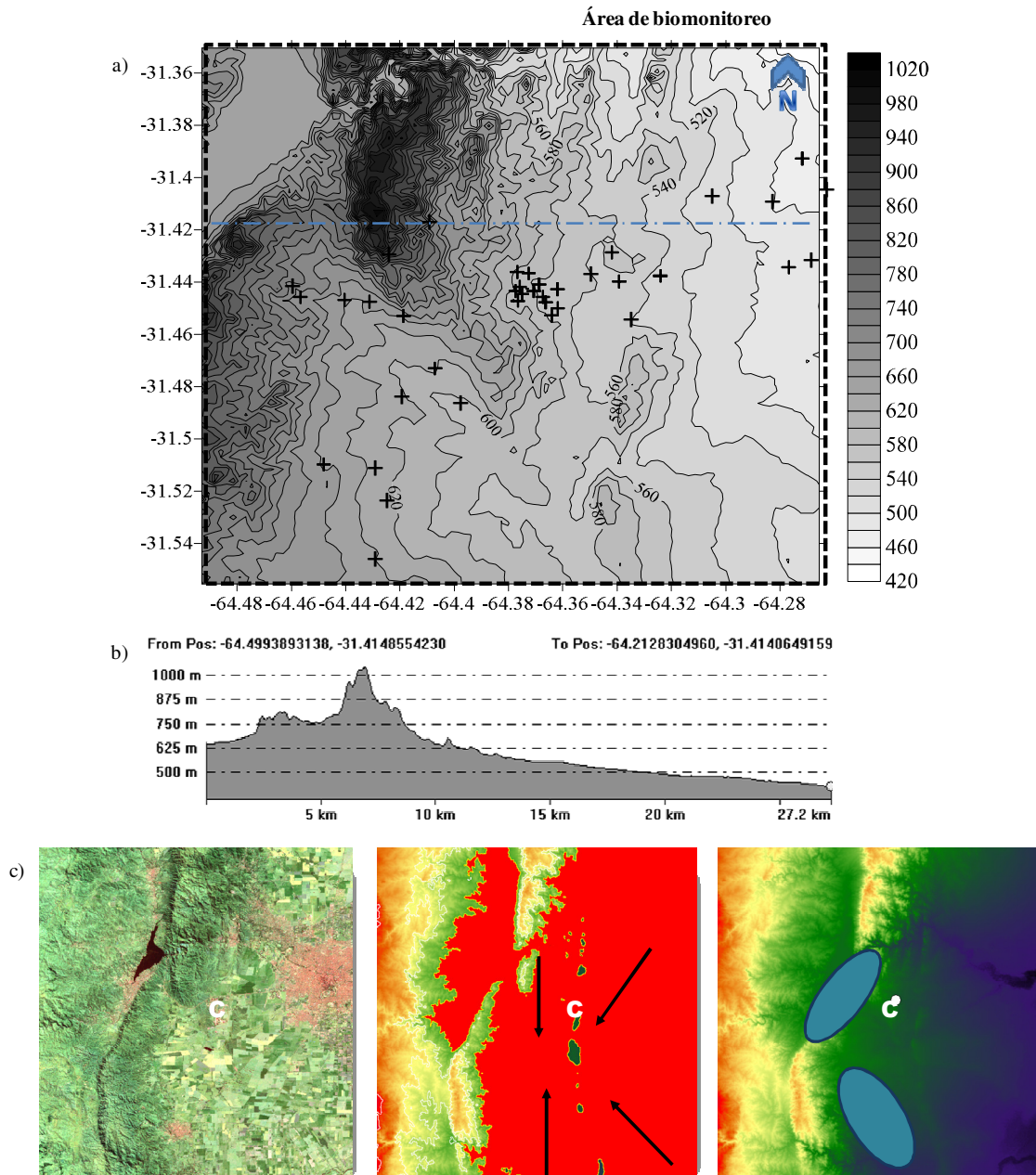


3.2.2. Influencia de la topografía en el estudio de monitoreo atmosférico

Un modelo de elevación del terreno y un perfil topográfico fueron elaborados para analizar el relieve del área de estudio y evaluar de qué manera la topografía puede influenciar la dinámica de los vientos y la consecuente dispersión de los contaminantes emitidos en la región. Para ello, se utilizaron los softwares Surfer 11.0 y Global Mapper. Por otra parte, se analizaron imágenes satelitales para identificar corredores de viento.

El modelo de elevación de terreno (a), perfil topográfico (b) e imágenes identificando corredores de viento (c) en el área de estudio son presentados en la Figura 3.2. Si bien la topografía del área total es bastante irregular (con altitudes que van desde 420 hasta 1020 msnm), la zona donde se localizan las dos plantas de cemento es relativamente regular y llana (aproximadamente 580 msnm). Por otra parte, puede observarse que hay puntos de muestreo hacia la subárea Oeste (Figura 3.2 a) que están separados de los sitios localizados en cercanías de la planta cementera Yocsina por una barrera topográfica. Por otra parte, pueden identificarse corredores de viento en dirección N, S, NE y SE.

Figura 3.2. Modelo de Elevación de Terreno (a), perfil topográfico (b) e imágenes identificando corredores de viento en el área de estudio (c). Los íconos en (a) representan la localización de los sitios de muestreo con biomonitores, el recuadro de línea punteada negra delimita el área comprendida en los estudios de biomonitoreo y la línea punteada azul representa la línea de corte del perfil topográfico (b). La letra “C” identifica la ubicación de la Planta Yocsina (c).



3.2.3. Contenido de metales pesados y elementos traza en el biomonitor *T. capillaris* y en muestras de deposición atmosférica total.

En la **sección 2.5.1** del Capítulo II y en las **secciones A1** y **A2** (Anexo “A”) se detallan la metodología, reactivos, procedimientos de limpieza y control de calidad en la determinación de metales pesados y elementos traza en *T. capillaris*. En la **sección 2.5.3** del Capítulo II y en la **sección A6** (Anexo “A”) se detallan la metodología, reactivos, procedimientos de limpieza y control de calidad en la determinación de metales pesados en muestras de deposición atmosférica total.

Los valores medios, mínimos y máximos de las concentraciones de metales pesados y elementos traza ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) medidos por EAA y AAN en las muestras de *T. capillaris* trasplantadas al área de estudio se presentan en la Tabla B1 (Anexo “B”) y los valores medios, mínimos y máximos de la deposición de metales pesados ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) medidos por EAA en frascos de deposición de particulado atmosférico total (fracción lábil, extraídos con HNO_3 , $\text{pH}=1$) se presentan en la Tabla B2. Los valores obtenidos se compararon con estudios anteriores realizados en Córdoba y otras regiones utilizando diferentes especies bioindicadoras (Tabla 3.1) y utilizando muestreadores pasivos (Tabla 3.2). Por otra parte, los valores basales de *T. capillaris* se presentan en la Tabla B3.

Tabla 3.1. Metales pesados y elementos traza ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) acumulados en la especie biomonitora *T. capillaris* y en otras especies, utilizadas en este estudio de biomonitorio (períodos de muestreo I, II y III) y en distintas regiones del mundo. En aquellos casos que los autores presentaron valores medios \pm desvío estándar, éstos fueron transformados a rangos.

| Metales | Malagueño -este estudio- | Malagueño ¹ | Industria Córdoba ² | Córdoba ³ | Córdoba ⁴ | Malagueño ⁵ | Italia ⁶ | Italia ⁷ | San Pablo ⁸ | Portugal ⁹ | Nigeria ¹⁰ | España ¹¹ |
|---------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| Cu* | 4,09 - 29,70 | 5,33 - 5,91 | | 3928 - 20003 | 10,50 - 12,90 | 2,76 - 32,94 | 10,9 - 15,7 | 3,94 - 9,17 | | | | |
| Ni* | 3,67 - 23,89 | 7,24 - 8,08 | | 6,61 - 39,34 | 0,91 - 1,29 | 4,87 - 6,04 | | 1,03 - 8,00 | | | | |
| Pb* | 0,32 - 22,70 | 17,56 - 19,98 | | 754 - 6896 | 0,81 - 1,02 | 7,02 - 8,67 | 19,0 - 19,4 | 0,68 - 11,20 | | | | |
| Mn* | 28,97 - 236,8 | 61,94 - 67,46 | 101,9 - 134,3 | | 293,7 - 317,4 | 153,0 - 237,8 | | | | | | |
| Co* | 0,29 - 1,86 | 0,50 - 0,54 | | | 0,30 - 0,39 | 1,29 - 2,16 | | | | | | 0,02 - 0,08 |
| Cd* | 0,03 - 1,64 | 0,29 - 0,39 | | | | | 1,93 - 2,23 | 0,06 - 0,69 | | | 0,001 - 0,130 | 0,00 - 0,06 |
| Zn* | 2,55 - 44,50 | 16,05 - 17,17 | 39,27 - 75,23 | | 18,70 - 25,50 | 28,01 - 37,99 | 93 - 109 | 25,90 - 57,70 | | | | |
| Fe* | 1122 - 8116 | 435,1 - 499,7 | 1644 - 2014 | 3928 - 20003 | 441,7 - 581,4 | 5207 - 8737 | 722 - 752 | | | | | |
| Ca | 9507 - 95686 | | | 6,61 - 39,34 | | 21408 - 37100 | | | 2241 - 4442 | 25000 | | |
| Br | 5,25 - 13,28 | 5,81 - 6,29 | | 754 - 6896 | | 8,60 - 12,34 | | | 4,20 - 10,40 | | | |
| Ni | 867 - 5154 | 627 - 751 | | | | | | | 84 - 3200 | | | |
| Sm | 0,01 - 3,83 | 1,60 - 1,72 | | 0,017 - 1,201 | | | | | | | | |
| Lu | 0,00 - 0,15 | 0,042 - 0,056 | | 0,008 - 0,081 | | | | | | | | |
| U | 0,08 - 1,12 | 0,31 - 0,35 | | 0,096 - 0,596 | | | | | | | | |
| Yb | 0,08 - 0,96 | 0,29 - 0,39 | | 0,084 - 0,497 | | | | | | | | |
| Ba | 25,42 - 177,7 | 19,7 - 24,9 | | 22,23 - 110,9 | | | | | 6,70 - 42,00 | | | |
| As | 0,53 - 6,76 | 1,75 - 1,95 | | 0,565 - 3,525 | | | | 0,12 - 1,27 | 0,10 - 0,48 | | | |
| Sb | 0,09 - 0,74 | 0,18 - 0,24 | | 0,069 - 0,864 | | | | | 0,07 - 0,63 | | | |
| La | 1,61 - 26,10 | 4,22 - 4,76 | | 0,883 - 6,144 | | | | | 0,40 - 1,46 | | | |
| Zn | 9,85 - 76,68 | 23,3 - 30,1 | | 11,84 - 108,38 | | | | | 21,4 - 175 | | | |
| Se | 0,07 - 1,78 | 0,26 - 0,28 | | 0,131 - 0,529 | | | | | 0,25 - 0,57 | | | |
| Ce | 2,88 - 51,84 | 7,60 - 9,12 | | 1,451 - 11,459 | | | | | 0,66 - 2,50 | | | |
| Th | 0,44 - 8,01 | 0,95 - 1,11 | | 0,236 - 2,270 | | | | | | | | |
| Cr | 4,86 - 52,83 | 3,43 - 3,89 | | 1,219 - 7,644 | | | 38,1 - 40,5 | | 0,48 - 2,41 | | | |
| Hf | 0,16 - 3,19 | 0,14 - 0,26 | | 0,142 - 0,868 | | | | | | | | |
| Cs | 0,43 - 3,70 | 0,51 - 0,59 | | 0,265 - 1,931 | | | | | | | | |
| Tb | 0,04 - 0,56 | 0,14 - 0,16 | | 0,039 - 0,125 | | | | | | | | |
| Sc | 0,42 - 4,15 | 0,466 - 0,474 | | 0,275 - 1,987 | | | | | | | | |
| Rb | 8,05 - 40,48 | 21,70 - 24,70 | | 4,97 - 22,20 | | | | | | | | |
| Fe | 1309 - 15061 | 1121 - 1321 | | 851 - 5442 | | | | | 440 - 1227 | | | |
| Co | 0,93 - 5,39 | | | 0,457 - 2,901 | | | | | | | | |
| Ta | 0,04 - 0,38 | 0,06 - 0,08 | | 0,027 - 0,196 | | | | | 0,23 - 2,51 | | | |
| Eu | 0,06 - 0,67 | 0,15 - 0,17 | | 0,025 - 0,161 | | | | | | | | |

*Elementos extraídos con HNO₃ y medidos por EAA. ¹Bermudez (2012); ²Bermudez et al. (2009); ³Wannaz et al. (2008); ⁴Wannaz et al. (2012); ⁵Rodriguez et al. (2011); ⁶Loppi et al. (1998);

⁷Bargagli et al. (2002); ⁸Figureado et al. (2006); ⁹Branquinho et al. (2008); ¹⁰Princewill y Adamma (2011); ¹¹Schuhmacher et al. (2009).

Tabla 3.2. Tasas de deposición ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) de metales pesados a través de la deposición atmosférica total en este estudio (períodos de muestreo I -V) y en otras regiones del mundo. En aquellos casos que los autores presentaron valores medios \pm desvío estándar, éstos fueron transformados a rangos.

| Metales | Malagueño -este estudio- | Córdoba ¹ | Córdoba ² | Italia ³ | Serbia ⁴ |
|---------|-----------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| Ca | 7133 - 531578 | 0,03 - 151,84 | | | |
| Cu | 5,94 - 177,64 | 7,35 - 317,59 | 28,6 - 30,82 | 4,5 - 159 | |
| Ni | 5,52 - 297,38 | 0,32 - 10,86 | 7,49 - 7,95 | 2,4 - 179 | 65,8 |
| Pb | 9,62 - 339,14 | 2,47 - 63,11 | 13,77 - 22,93 | 2,3 - 523 | 90,1 |
| Co | 4,53 - 78,56 | 0,60 - 19,60 | 18,52 - 36,92 | | |
| Cd | 0,00 - 17,83 | 0,03 - 1,52 | | 7,3 - 105 | 0,80 |
| Zn | 50,96 - 738,9 | 12,74 - 808,2 | 756 - 839 | 148 - 2833 | 155,5 |
| Fe | 849 - 35838 | 0,67 - 15,40 | 1044 - 2102 | 16,7 - 5347 | 2753 |

¹Bermudez et al (2012); ²Wannaz y Pignata (2006); ³Rossini et al. (2010); ⁴Mijic et al. (2010).

As

La principal fuente de As en la atmósfera es la combustión de carbón. El As y algunos de sus compuestos son fácilmente volatilizados y generalmente escapan a la fases de aerosol y gas durante la combustión del carbón (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). Sin embargo, en Argentina y en el caso particular de Córdoba, la contaminación por arsénico en una extensa zona de la provincia tiene origen natural, siendo considerado el material litogénico como el factor más importante que afecta el contenido de arsénico en suelos (Hopenhayn-Rich et al., 1998; Pignata et al., 2007; Francisca y Carro Pérez, 2009).

Bioacumulación. Los rangos de acumulación de As en este estudio (de 0,53 a 6,76 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) mostraron máximos mayores a las concentraciones halladas en *Tillandsia capillaris* recolectada en la provincia de Córdoba (0,57-3,53 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS; Wannaz et al., 2008) y también a las concentraciones encontradas en *Usnea amblyoclada* trasplantada en la localidad de Malagueño-Yocsina (1,75-1,95 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS; Bermúdez, 2011). Por otra parte, estos valores fueron mayores que los reportados en el líquen *Parmelia caperata* recolectado en inmediaciones de un distrito minero en Italia (0,12-1,27 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS; Bargagli et al., 2002; Tabla 3.1).

Ba

Los usos industriales de Ba son extensos y variables. Es ampliamente utilizado en la producción de ladrillos, azulejos, vidrio y cerámica. Se ha mencionado que el Ba proveniente

de fuentes aéreas y de fertilizantes a base de fósforo puede influir en el incremento constante de este metal en los suelos rurales de algunas regiones. En el aire, su origen es principalmente la combustión de derivados del petróleo y de carbón (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

Bioacumulación. Los rangos de acumulación de Ba (de 25,42 a 177,7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) fueron similares a los encontrados en un estudio previo realizado en *T. capillaris* recolectada en la provincia de Córdoba (22,23-110,9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS; Wannaz et al., 2008) y mayores a *U. amblyoclada* trasplantada en la localidad de Malagueño-Yocsina (19,7-24,9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS; Bermúdez, 2011; Tabla 3.1).

Br

Cantidades considerables de Br (bromuro de metilo y bromuro de etileno) se utilizan en agricultura como pesticidas (fungicidas, herbicidas e insecticidas). Todos los compuestos a base de bromo son muy persistentes y pueden viajar por largas distancias, tanto en la atmósfera como en el agua (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). La presencia de Br en aire puede estar debida en gran medida por la resuspensión de suelo en el cual se han aplicado compuestos a base de Br. Por otra parte, Huang et al. (1994) han sugerido que en las actuales emisiones de vehículos de motor, Zn, Br y Sb pueden servir como marcadores de partículas en el aire, dadas sus concentraciones relativamente altas en las emisiones del tubo de escape, y sus relativamente altas proporciones en partículas finas.

Bioacumulación. Los rangos de acumulación de Br (de 5,25 a 13,28 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) fueron menores a los obtenidos en un estudio utilizando *T. capillaris* en la provincia de Córdoba (6,61-39,34 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS; Wannaz et al., 2008), sin embargo fueron mayores a concentraciones encontradas en *U. amblyoclada* trasplantada en la localidad de Malagueño-Yocsina (Bermúdez, 2011) y similares a los de *T. capillaris*, también trasplantada en la localidad de Malagueño (Rodríguez et al., 2011; Tabla 3.1).

Ca

Las fuentes principales de Ca son la fabricación de cemento, hierro y las fundiciones de acero (Lee y Pacyna, 1999). El aporte por fuentes naturales también resulta importante, e incluye los suelos transportados por el viento desde regiones áridas, emisiones de suelos agrícolas e incendios forestales (Lee et al., 1999). En este caso en particular, hacemos referencia a emisiones provenientes de la fabricación del cemento (emisiones desde chimeneas, canteras y zonas de manipulación de material).

Bioacumulación. Los rangos de acumulación de Ca (desde 9507 hasta 95686 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) fueron mayores que los obtenidos en *T. usneoides* trasplantada en San Pablo (2241-4332 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS; Figueiredo et al., 2006), también que la concentración de Ca detectada en el líquen *X. parietina* (valor máximo aproximado detectado: 25000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) trasplantado en las inmediaciones de una planta de cemento (Branquinho et al., 2008) y que en *T. capillaris* trasplantada a tres sitios próximos a la Planta Yocsina en un estudio previo (21408-37100 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS; Rodríguez et al., 2011; Tabla 3.1).

Deposición. A lo largo del presente trabajo de investigación, se observan diferencias de concentración de Ca a escala local, encontrándose las tasas de deposición más elevadas de este elemento en las inmediaciones de la planta de cemento Yocsina (valores máximos entre 85435 y 531578 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$). Asimismo, en un estudio previo se analizó la composición elemental de muestras de deposición atmosférica total en la provincia de Córdoba y se encontró que Yocsina (Malagueño) tenía las tasas de deposición más altas de Ca con diferencias de 1 a 2 órdenes de magnitud por encima del resto de las restantes zonas de muestreo (Bermúdez et al., 2012; Tabla 3.2).

Cd

El Cd es liberado al aire, suelos y agua principalmente por las actividades humanas. El Cd es uno de los elementos traza en los combustibles fósiles y se propaga en el ambiente como consecuencia de la utilización de dichos combustibles. Las industrias que emplean procesos térmicos, por ejemplo, la producción de hierro, la combustión de combustibles fósiles, y la fabricación de cemento, liberan Cd como emisiones atmosféricas (Isikli et al., 2006). En los últimos años, la contaminación por este metal ha aumentado a causa de actividades industriales tales como minería, fundición de metales, enchapado eléctrico, uso y purificación de Cd, quema de combustibles fósiles, uso de fertilizantes fosfatados, fabricación de baterías, cemento, pigmentos y plásticos (Palus et al., 2003; Weisberg et al., 2003; Tabla 3.1).

Bioacumulación. Los valores de concentración de Cd encontrados en este estudio en *T. capillaris* (desde 0,03 hasta 1,64 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) fueron superiores a los hallados en diferentes estudios realizados en inmediaciones de plantas de cemento donde se utilizaron especies leñosas y diferentes tipos de herbáceas en Nigeria (Princewill y Adanma, 2011), Turquía (Onder et al., 2007) y España (Schuhmacher et al., 2009). Por otra parte, estos valores de concentración fueron menores a los hallados en las inmediaciones de una planta incineradora de residuos municipales (1,93-2,23 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) en el líquen *P. caperata* (Loppi et al., 1998).

Deposición. Los valores de tasas de deposición de Cd obtenidos en el presente estudio se hallaron entre 2,26 y 17,83 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$, siendo estos valores mayores a los comunicados por

Bermúdez et al. (2012) en la provincia de Córdoba (valor máximo $1,515 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$). Sin embargo, los valores de tasas de deposición obtenidos por Rossini et al. (2010) en una zona urbano-industrial de Italia ($7,3-105 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) fueron mayores a los del presente trabajo (Tabla 3.2).

Co

Las fuentes de Co en la atmósfera pueden ser tanto naturales como antropogénicas. Las fuentes naturales incluyen el polvo arrastrado por el viento, los incendios forestales y emisiones biogénicas continentales (OMS, 2006), ya que el origen de Co en el suelo es principalmente litogénico (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). Las fuentes antropogénicas incluyen la minería y el procesamiento (fundición) de minerales de Co, la utilización de lodos que contienen Co, fertilizantes de fosfato, la deposición atmosférica de actividades tales como la quema de combustibles fósiles y la fundición y refinación de metales (OMS, 2006).

Bioacumulación. Los valores de Co_{EAA} (fracción pseudo-total) hallados en este estudio, variaron entre $0,29$ y $1,86 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS, siendo mayores a los encontrados en el líquen *U. amblyoclada* trasplantado en la localidad de Malagueño-Yocsina ($0,50-0,54 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS; Bermúdez, 2011) y similares a los hallados por Rodríguez et al. (2011) en *T. capillaris* expuesta en tres sitios de la localidad de Malagueño ($1,29-2,16 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS). Por otra parte, los valores de Co_{AAN} (fracción total) hallados en este estudio variaron entre $0,93$ y $5,39 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS, y fueron mayores a las concentraciones de Co en *T. capillaris* ($0,46-2,90 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) recolectada en la provincia de Córdoba a lo largo de los años 2001 a 2003 (Wannaz et al., 2008; Tabla 3.1).

Deposición. Las tasas de deposición de Co a lo largo de los cinco períodos de muestreo, se encontraron entre $4,53$ y $78,56 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$, siendo mayores que las halladas en estudios anteriores realizados en cercanías de la localidad de Malagueño en el año 2009 por Bermúdez et al. (2012) donde las tasas de deposición fueron desde $0,60$ hasta $19,60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-2}$ (Tabla 3.2).

Cr

Los desechos municipales e industriales pueden contener cantidades elevadas de Cr. La eliminación de las cenizas volátiles de carbón contribuye en más de un 30% del Cr en el suelo (Nriagu y Pacyna, 1988). Las emisiones de origen antrópico, principalmente de la industria del metal y de la combustión de combustibles fósiles, aportan más del 70% de Cr a la atmósfera (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

Bioacumulación. Los valores de Cr, encontrados en este estudio para *T. capillaris*, variaron entre 4,86 y 52,83 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS siendo éstos similares a los encontrados en inmediaciones de una planta incineradora de residuos municipales en Italia (38,1-40,5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) en el líquen *P. caperata* (Loppi et al., 1998) y mayores a *T. capillaris* recolectada en la provincia de Córdoba (1,22-7,64 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS; Wannaz et al., 2008; Tabla 3.1).

Cu

Las fuentes antropogénicas de Cu en la atmósfera incluyen la fundición de metales ferrosos y no ferrosos, la producción de electricidad mediante la quema de combustibles fósiles, el funcionamiento de hornos para la producción de cemento, la aplicación de fertilizantes y de lodos municipales al suelo y la industria manufacturera (Ruskin et al., 1994; Cunningham et al., 1997; Pacyna y Pacyna, 2001). Las fuentes naturales de Cu provienen de la erosión de las rocas y resuspensión de polvo del suelo (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

Bioacumulación. Los valores de acumulación de Cu en *T. capillaris* variaron entre 4,09 y 29,70 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS. Estos fueron superiores a los citados para el líquen *U. amblyoclada* trasplantado en la localidad de Malagueño-Yocsina (5,33-5,91 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS; Bermúdez, 2011) y a los obtenidos por Wannaz et al. (2012) y Loppi et al. (1998), aunque similares a los informados por Rodríguez et al. (2011) (2,76-32,94 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) en *T. capillaris* expuesta en Malagueño (Tabla 3.1).

Deposición. Los valores de las tasas de deposición de Cu encontrados en este estudio (5,94 – 177,64 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) fueron similares a los obtenidos por Rossini et al. (2010) en una zona urbano-industrial en Italia, mientras que Bermúdez et al. (2012) hallaron mayores tasas de deposición de Cu en la provincia de Córdoba (7,53-317,59 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$; Tabla 3.2).

Fe

El origen del Fe en la atmósfera está asociado tanto a fuentes naturales como industriales (Pignata et al., 2002, 2007; Wannaz et al., 2006, 2008; Bermúdez et al., 2009). Las fuentes naturales de Fe provienen de la erosión de las rocas y resuspensión de polvo del suelo (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

Bioacumulación. Los valores de Fe_{EAA} variaron desde 1122 a 8116 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS, siendo éstos mayores que los hallados por Bermúdez et al. (2009) en *T. capillaris* trasplantada por 6 meses en una zona industrial (1644-2014 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS), aunque similares a los obtenidos por Rodríguez et al. (2011) utilizando la misma especie en Malagueño (5207-8737 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS). Con respecto a los valores de Fe_{AAN} , los valores se hallaron entre 1309 y 15061 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS, siendo también

mayores a los encontrados en *T. capillaris* recolectada en la provincia de Córdoba (851–5442 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS; Wannaz et al., 2008). Estudios previos de biomonitorio atmosférico empleando el líquen *U. amblyoclada*, mostraron un enriquecimiento significativo de Fe cuando fue trasplantado a la zona de Malagueño-Yocsina (Carreras y Pignata, 2002). Rodríguez et al. (2011) hallaron valores similares a los del presente estudio en *T. capillaris* trasplantada en el área de estudio (Tabla 3.1).

Deposición. Las tasas de deposición de Fe halladas en el presente estudio para la localidad de Malagueño, variaron entre 849 y 35838 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$, siendo estos valores mayores a los determinados por Bermúdez et al. (2012) en la provincia de Córdoba y por Rossini et al. (2010) en una zona urbano-industrial en Italia (Tabla 3.2).

Mn

El Mn presente en la corteza terrestre ingresa a la atmósfera por una serie de procesos naturales y antropogénicos, los que incluyen la resuspensión de polvo de caminos por los vehículos, la erosión por el viento, la agricultura, la construcción y actividades de explotación de canteras (OMS, 2008).

Bioacumulación. Los valores de Mn obtenidos en este estudio, variaron entre 28,97 y 236,8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS, siendo estos valores mayores a los hallados por Bermúdez et al. (2009) en líquenes trasplantados en Malagueño, aunque menores a valores obtenidos en *T. capillaris* recolectada en la provincia de Córdoba en los años 2001 a 2003 (Wannaz et al., 2012; Tabla 3.1).

Ni

La quema de aceites industriales y de combustible, la extracción y refinación de Ni, y la incineración de residuos municipales, son las principales fuentes antrópicas de emisiones de Ni en la atmósfera. Estas representan alrededor del 90% de la emisión total mundial (OMS, 2008).

Bioacumulación. Los valores de Ni variaron entre 3,67 y 23,89 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS, los cuales fueron mayores a los obtenidos en diferentes estudios (Bargagli et al., 2002; Bermúdez, 2011; Rodríguez et al., 2011; Wannaz et al., 2012; Tabla 3.1).

Deposición. En el presente estudio, las tasas de deposición de Ni variaron entre 5,52 y 297,38 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$, siendo estos valores mayores a los hallados por Bermúdez et al. (2012), Rossini et al. (2010) y Mijic et al. (2010b; Tabla 3.2).

Pb

El Pb ingresa a la atmósfera a partir de fuentes naturales y diferentes fuentes industriales, incluyendo la combustión de carbón y petróleo en las centrales eléctricas, la calefacción, los procesos de fundición, la incineración de residuos y la producción de cemento (Mishra et al., 2004; Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

Bioacumulación. Los valores de Pb variaron entre 0,32 y 22,70 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS, siendo similares a los informados para trasplantes de *U. amblyoclada* realizados en la localidad de Malagueño-Yocsina (17,56-19,98 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS; Bermúdez, 2011) y a los encontrados en inmediaciones de una planta incineradora de residuos municipales en Italia en el líquen *P. caperata* (19,0-19,4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS; Loppi et al., 1998; Tabla 3.1).

Deposición. Las tasas de deposición de Pb oscilaron entre 9,62 y 339,14 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ siendo estos valores mayores a los obtenidos por Bermúdez et al. (2012) (valor máximo de 63,11 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$), aunque menores a las tasas determinadas por Rossini et al. (2010) (2,3–523 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) en una zona urbano-industrial en Italia (Tabla 3.2).

Sb

El Sb es liberado a la atmósfera por fuentes naturales y antropogénicas. En los últimos años, se ha planteado la hipótesis de vincular las grandes cargas de Sb en el material particulado atmosférico, con el material de la corteza terrestre y las emisiones vehiculares provenientes de los gases de escape (Gómez et al., 2005; Salma y Maenhaut, 2006; Dongarrà et al., 2009; Varrica et al., 2013).

Bioacumulación. Los valores de Sb (0,01-0,74 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) fueron similares a los valores hallados en *T. capillaris* recolectada en la provincia de Córdoba (0,069–0,864 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS; Wannaz et al., 2008; Tabla 3.1).

Zn

El Zn se utiliza en el revestimiento de frenos de vehículos debido a sus propiedades de conducción de calor, y se libera durante la abrasión mecánica de éstos, la combustión del aceite del motor y desgaste de los neumáticos (Huang et al., 1994; Akbar et al., 2006; Manno et al., 2006). Por otra parte, en agricultura muchos pesticidas contienen Zn (Pignata et al., 2002), y el cloruro de zinc es un herbicida utilizado para controlar el crecimiento de líquenes y musgos que crecen en los techos de las casas, aceras, calzadas, patios y cercas (XCG, 2007).

Bioacumulación. Las concentraciones de Zn_{EAA} en este estudio oscilaron entre 2,55 y 44,50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS y fueron menores a las concentraciones halladas en *T. capillaris* expuesta durante 6 meses en una zona industrial (39,27-75,23 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS; Bermúdez et al., 2009). Por otra parte,

las concentraciones de Zn_{AAN} en este estudio (9,85 y 76,68 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS), fueron también menores a las citadas para *T. capillaris* recolectada en la provincia de Córdoba (11,84 a 108,38 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS; Wannaz et al., 2008; Tabla 3.1).

Deposición. Los valores de tasas de deposición de Zn se hallaron entre 302,90 y 495,40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$, siendo estos valores inferiores a los hallados en Bermúdez et al. (2012) (12,74-808,2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) el cual obtuvo muestras en zonas urbanas con elevado tránsito vehicular, como es el caso del centro de la Ciudad de Córdoba. También fueron menores a los valores hallados por Rossini et al. (2010) en Italia (148–2833 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) aunque mayores que los obtenidos por Mijic et al. (2010b) en tres zonas urbanas en Serbia (Tabla 3.2).

Lantánidos (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu); Actínidos (U y Th) y otros elementos (Se, Cs, Hf, Na, Rb, Sc y Ta)

Estos elementos están vinculados con componentes litogénicos. Los lantánidos, también llamados tierras raras (REE) forman parte de un grupo de elementos que son relativamente abundantes en rocas y suelos (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). Entre las principales fuentes de la contaminación atmosférica por lantánidos se puede mencionar la deposición de partículas del suelo transportadas y/o removidas por el viento.

Bioacumulación. Todos los elementos con excepción de Na estuvieron por encima de los valores hallados en muestras de *T. capillaris* recolectadas en la provincia de Córdoba (Wannaz et al., 2008) y a los valores obtenidos por Bermúdez (2011) en el líquen *U. amblyoclada* (Tabla 3.1).

3.2.4. Análisis de correlación entre la concentración en *T. capillaris* y la deposición atmosférica total de metales pesados.

Con el objetivo de analizar relaciones entre la concentración ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) de metales pesados en *T. capillaris* (muestreos semestrales) y la deposición ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) en colectores de deposición atmosférica total (promedios semestrales), se calcularon los coeficientes de correlación de Pearson comparando los valores obtenidos en ambos tipos de muestreos (**sección BI** –Anexo “B”).

3.2.5. Diferencias entre las subáreas y períodos de muestreo: Biomonitorio

Los resultados del análisis de la varianza (ANOVA a un factor) empleando los criterios de clasificación “subáreas de muestreo” (C, SO, NE, E y O) y “períodos de muestreo” (I, II y III)

para la acumulación de metales en hojas de *T. capillaris* ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) se presentan en la Tabla B7 (Anexo “B”).

La mayor parte de los metales pseudo-totales se asociaron con la planta de cemento Yocsina (C) (Tabla B7). Se hallaron notables diferencias entre las concentraciones totales y pseudo-totales de elementos con respecto a las fuentes de emisión, siendo las primeras indicativas de matrices geoquímicas, y las segundas, de fuentes antropogénicas. El contenido de los elementos pseudo-totales (fracción intercambiable), excluye la determinación de metales fuertemente unidos en la estructura de silicatos (fracción estable), siendo considerada esta fracción no muy importante para la evaluación de la contaminación, ya que los elementos de origen antropogénico se encuentran por lo general en formas más móviles (Boruvka y Vacha, 2006; Vittori Antisari et al., 2009).

Los valores de Pb, Co, Cd y Ca, fueron significativamente elevados en (C) para los tres períodos de muestreo. En conformidad con la EEAA (2005) y la EPA (1995) Cd, junto con otros metales pesados (como Pb, Hg, Co, Cu) alúmina, sílice, óxidos metálicos y arcilla, cantidades traza de compuestos orgánicos (dioxinas y furanos) y radionucleidos, son los principales componentes en el polvo de las plantas de elaboración de cemento. Alternativamente, el contenido total de metales (AAN) fue significativamente mayor en los sitios ubicados en O y SO. En los períodos de muestreo I y II, gran parte de estos elementos se vieron enriquecidos hacia el O, mientras que en el tercer período de muestreo, estos fueron enriquecidos hacia el SO. Tanto en las subáreas SO como O se detectaron actividades relacionadas con la quema de biomasa (con emisión de elementos litogénicos a la atmósfera): hacia el O, se identificaron incendios en el vertedero de Residuos Sólidos Urbanos de Villa Carlos Paz en los tres períodos de muestreo semestrales de acuerdo a los registros del destacamento local de bomberos, y hacia el SO se detectaron hornos de ladrillos. Ambas fuentes involucran la quema de biomasa y de material litogénico con emisiones de COx, NOx, SOx, hidrocarburos y partículas (polvo) que contienen metales traza provenientes del suelo (Ismail et al., 2012).

Zn_{EAA}, Ni y Cs se encontraron ampliamente distribuidos en el área y no hubo diferencias significativas a lo largo de todo el estudio de biomonitorio, mientras que Fe_{EAA}, Zn_{NAA}, Br, U, Rb y Eu no mostraron diferencias significativas en al menos dos períodos de muestreo. A partir de este análisis puede establecerse que estos elementos se encontraron ampliamente distribuidos en el área de estudio, y que probablemente provienen de la resuspensión de suelo erosionado por el viento.

Sb fue el elemento asociado hacia las subáreas E y NE (Ciudad de Córdoba) y es un conocido marcador de las emisiones de vehículos (Huang et al., 1994; Smichowski et al., 2005; Gómez et al., 2005; Wannaz et al., 2008).

Con respecto a la comparación en la acumulación de metales ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) en hojas de *T. capillaris* en función a los tres períodos de muestreo, se observa claramente que el primer período (Septiembre-Marzo, 2009-2010) fue el más enriquecido en todos los elementos litogénicos y en la mayoría de los metales pesados.

3.2.6. Diferencias entre las subáreas y períodos de muestreo: Deposición atmosférica total de metales pesados.

La Tabla B8 (**sección B2**- Anexo “B”) presenta el Análisis de la Varianza empleando los criterios de clasificación “subáreas de muestreo” (C, SO, NE, y CONTROL) y “períodos de muestreo” (I, II, III, IV y V) para la variable deposición atmosférica total de metales pesados ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) en los cinco muestreos trimestrales realizados en la localidad de Malagueño.

3.2.7. Factores de enriquecimiento con respecto a muestras basales (“*EB ratio*”)

El cálculo de factores de enriquecimiento de metales pesados y elementos traza con respecto a muestras basales (*EB ratio*) ha sido utilizado con la finalidad de evaluar la procedencia de las inmisiones de metales (naturales o antropogénicos) acumulados por el biomonitor. Los valores obtenidos de esta relación se evaluaron según la escala utilizada por Frati et al. (2005), donde valores entre 0,75-1,25 indican condiciones normales, valores entre 1,25-1,75 indican acumulación y valores de $EB > 1,75$ indican una acumulación mayor, demostrando la presencia de fuentes antropogénicas de emisión de estos contaminantes. Las Figuras 3.3 a 3.5 muestran los valores medios para cada factor de enriquecimiento (EB) para los metales acumulados en *T. capillaris* en los períodos de muestreo I, II y III en el área de estudio. Al considerar la escala propuesta por Frati et al. (2005), los valores de EB revelaron una acumulación mayor para la mayoría de los metales pseudo-totales: Cd, Ni, Pb, Co, Mn, Cu y Fe en los tres períodos de muestreo, advirtiéndose valores más altos para Cd que para el resto de los elementos analizados en este estudio (15,97; 22,82 y 24,18 en los muestreos I, II y III, respectivamente). Los valores de Cd se vieron altamente enriquecidos en las proximidades de la planta de cemento Yocsina (C) con una dispersión atmosférica sobre todo hacia el SO (Figuras B9 a B11 –Anexo “B”).

Cd y Ni son metales pesados categorizados como carcinogénicos de grado 1 para humanos (según la Agencia Internacional para Investigación del Cáncer), y puntualmente Cd es considerado como uno de los metales más tóxicos y ecotóxicos mostrando efectos adversos sobre todos los procesos biológicos en humanos, animales y plantas. Debido a que las plantas no tienen ningún requerimiento metabólico para Cd, su relativamente alta disponibilidad manifestada por su acumulación revela un serio riesgo para la salud humana (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). Pb es categorizados de grado 2a (probablemente carcinogénicos para humanos) y Co de grado 2b (posiblemente carcinogénicos para humanos). Para Ca, los períodos de muestreo I y III (primavera-verano) mostraron una gran acumulación de este metal. En cuanto a los elementos traza, Lu, Sm, Cr, Sb, Yb, y Zn también mostraron una gran acumulación, siendo máxima en SO y O, y mínima en C.

Figura 3.3. Valores medios de los factores de enriquecimiento (*EB ratio*) para los metales acumulados en individuos de *T. capillaris* expuestos en el período de muestreo I (Septiembre-Marzo, 2009-2010) en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba. Los asteriscos identifican a los metales pseudo-totales (EAA). $EB > 1.75$ indica la presencia de fuentes antropogénicas.

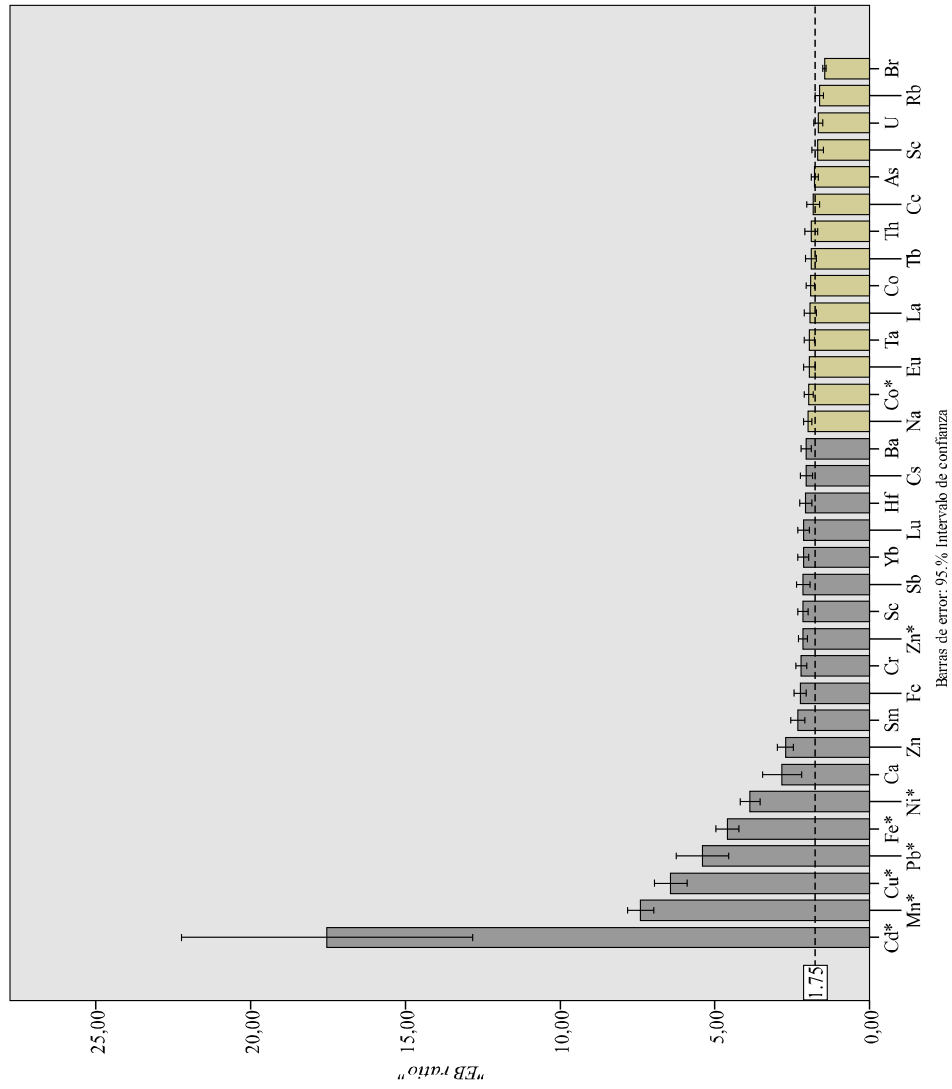


Figura 3.4. Valores medios de los factores de enriquecimiento (*EB ratio*) para los metales acumulados en individuos de *T. capillaris* expuestos en el período de muestreo II (Marzo-Septiembre, 2010) en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba. Los asteriscos identifican a los metales pseudo-totales (EAA). $EB > 1.75$ indica la presencia de fuentes antropogénicas.

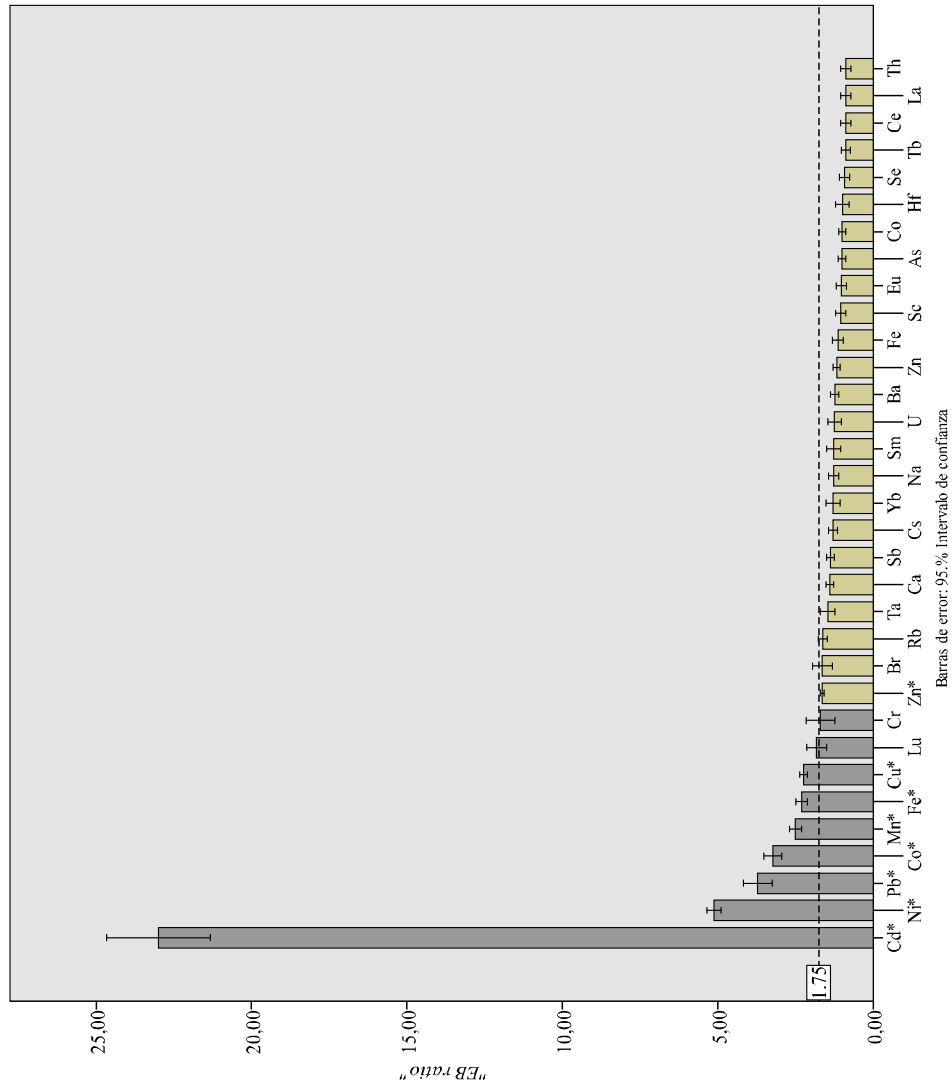
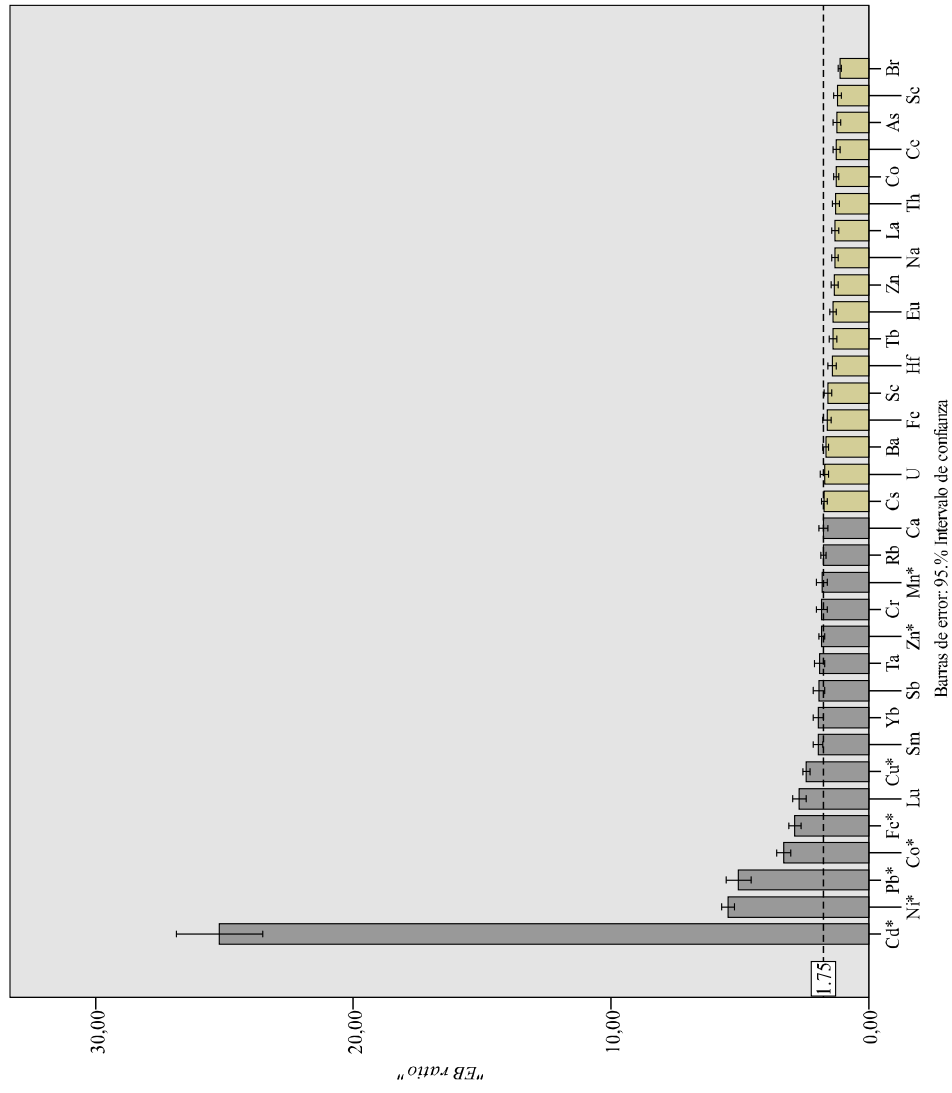


Figura 3.5. Valores medios de los factores de enriquecimiento (*EB ratio*) para los metales acumulados en individuos de *T. capillaris* expuestos en el período de muestreo III (Septiembre-Marzo, 2010-2011) en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba. Los asteriscos identifican a los metales pseudo-totales (EAA). $EB > 1.75$ indica la presencia de fuentes antropogénicas.



3.2.8. Análisis de componentes principales: identificación y caracterización de fuentes

En la Tabla 3.3 se presentan los resultados de un análisis de componentes principales (ACP) de las concentraciones de metales para identificar posibles fuentes de contaminación atmosférica en el área de estudio. Las Figuras 3.6 a 3.8 muestran el mapeo espacial de los patrones de cada componente principal de cada sitio de muestreo para la asignación de factores a cada fuente de contaminación identificada. La medida de Kaiser-Meyer-Olkin de adecuación de la muestra (KMO) fue de 0,836, 0,827 y 0,831 para los períodos de muestreo I, II y III, respectivamente, lo que indica fuertes correlaciones.

Tabla 3.3. Análisis de Componentes Principales de metales pesados y elementos traza acumulados en individuos de *T. capillaris* en los períodos de muestreo semestrales I, II y III expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba. Los asteriscos identifican a los metales pseudo-totales (EAA).

| Elementos | Período de muestreo I | | | | Período de muestreo II | | | | Período de muestreo III | | | |
|---------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | CP 1 | CP 2 | CP 3 | CP 4 | CP 1 | CP 2 | CP 3 | CP 4 | CP 1 | CP 2 | CP 3 | CP 4 |
| Cu* | -0,362 | 0,819 | 0,233 | | -0,121 | | 0,641 | 0,481 | 0,290 | 0,698 | 0,381 | -0,201 |
| Zn* | 0,232 | 0,361 | | 0,696 | 0,234 | -0,158 | 0,227 | 0,717 | 0,405 | 0,757 | | -0,167 |
| Ni* | -0,343 | 0,789 | 0,243 | | 0,101 | | 0,629 | 0,567 | | 0,918 | 0,324 | 0,117 |
| Cd* | -0,139 | 0,951 | -0,141 | | -0,410 | | 0,740 | | -0,273 | | 0,639 | -0,202 |
| Pb* | | 0,944 | 0,105 | 0,165 | | | 0,874 | | 0,394 | | 0,830 | |
| Co* | | 0,904 | | | -0,239 | | 0,695 | -0,203 | | 0,144 | 0,847 | |
| Fe* | 0,134 | 0,610 | 0,618 | -0,200 | 0,814 | 0,186 | | 0,258 | 0,118 | 0,923 | 0,179 | 0,103 |
| Mn* | 0,475 | 0,250 | 0,659 | -0,125 | 0,442 | 0,183 | | 0,339 | | 0,911 | | |
| Ca | | 0,933 | | | 0,140 | | 0,688 | 0,300 | | 0,480 | 0,806 | 0,164 |
| Br | 0,495 | | -0,265 | -0,286 | | | 0,747 | 0,230 | -0,130 | | | 0,829 |
| Na | 0,861 | -0,202 | 0,210 | 0,218 | 0,741 | | | 0,397 | 0,903 | | | |
| Sm | 0,901 | | | | 0,958 | | | | 0,919 | 0,172 | 0,176 | -0,185 |
| Lu | 0,922 | -0,112 | 0,215 | 0,175 | 0,940 | | | | 0,910 | 0,177 | | -0,187 |
| U | 0,799 | -0,132 | 0,297 | 0,132 | 0,931 | | | -0,148 | 0,776 | 0,185 | | 0,147 |
| Yb | 0,886 | | 0,249 | 0,193 | 0,971 | | | | 0,919 | 0,156 | | -0,202 |
| Ba | 0,812 | 0,320 | 0,126 | 0,250 | 0,881 | | | | 0,878 | | | |
| As | 0,822 | -0,264 | 0,340 | 0,122 | 0,516 | | -0,153 | -0,461 | 0,727 | | -0,225 | 0,405 |
| Sb | 0,433 | -0,158 | | 0,788 | 0,831 | | | -0,137 | 0,665 | 0,260 | | -0,140 |
| La | 0,948 | -0,105 | -0,131 | | 0,958 | | -0,124 | 0,129 | 0,912 | 0,108 | 0,208 | -0,171 |
| Zn | 0,722 | | -0,193 | 0,397 | 0,864 | | | 0,205 | 0,551 | 0,234 | | -0,429 |
| Se | 0,757 | 0,112 | | | 0,912 | | -0,153 | 0,124 | 0,791 | | | -0,110 |
| Ce | 0,962 | | | | 0,954 | | -0,141 | 0,150 | 0,894 | 0,106 | 0,135 | |
| Th | 0,959 | -0,117 | | | 0,965 | | -0,135 | | 0,966 | | | |
| Cr | | | 0,778 | 0,451 | 0,729 | | | 0,445 | 0,787 | 0,424 | 0,155 | 0,226 |
| Hf | 0,969 | -0,110 | | | 0,971 | | -0,133 | | 0,954 | 0,104 | | |
| Cs | 0,709 | 0,559 | 0,189 | 0,223 | 0,791 | | 0,412 | -0,221 | 0,279 | 0,625 | 0,648 | 0,170 |
| Tb | 0,902 | -0,188 | | | 0,907 | -0,106 | | | 0,782 | 0,107 | 0,182 | 0,351 |
| Sc | 0,945 | | 0,226 | 0,153 | 0,983 | | | | 0,972 | 0,164 | | |
| Rb | 0,837 | | 0,249 | 0,311 | | 0,892 | | | 0,437 | 0,497 | 0,577 | 0,318 |
| Fe | 0,981 | | | | | 0,982 | | | 0,957 | 0,196 | 0,132 | |
| Co | 0,956 | | 0,181 | 0,146 | | 0,979 | | | 0,948 | 0,206 | | |
| Ta | 0,908 | -0,105 | 0,214 | 0,215 | | 0,963 | | | 0,931 | | | |
| Eu | 0,984 | | | | -0,105 | 0,946 | -0,119 | | 0,916 | 0,143 | 0,258 | |
| Autovector | 17,527 | 6,051 | 2,330 | 2,109 | 15,330 | 4,707 | 4,071 | 2,234 | 16,557 | 5,095 | 3,864 | 1,717 |
| Varianza % | 53,113 | 18,336 | 7,060 | 6,392 | 46,454 | 14,264 | 12,338 | 6,771 | 50,173 | 15,440 | 11,709 | 5,202 |
| Acumulativa % | 53,113 | 71,449 | 78,509 | 84,901 | 46,454 | 60,718 | 73,056 | 79,827 | 50,173 | 65,613 | 77,322 | 82,254 |

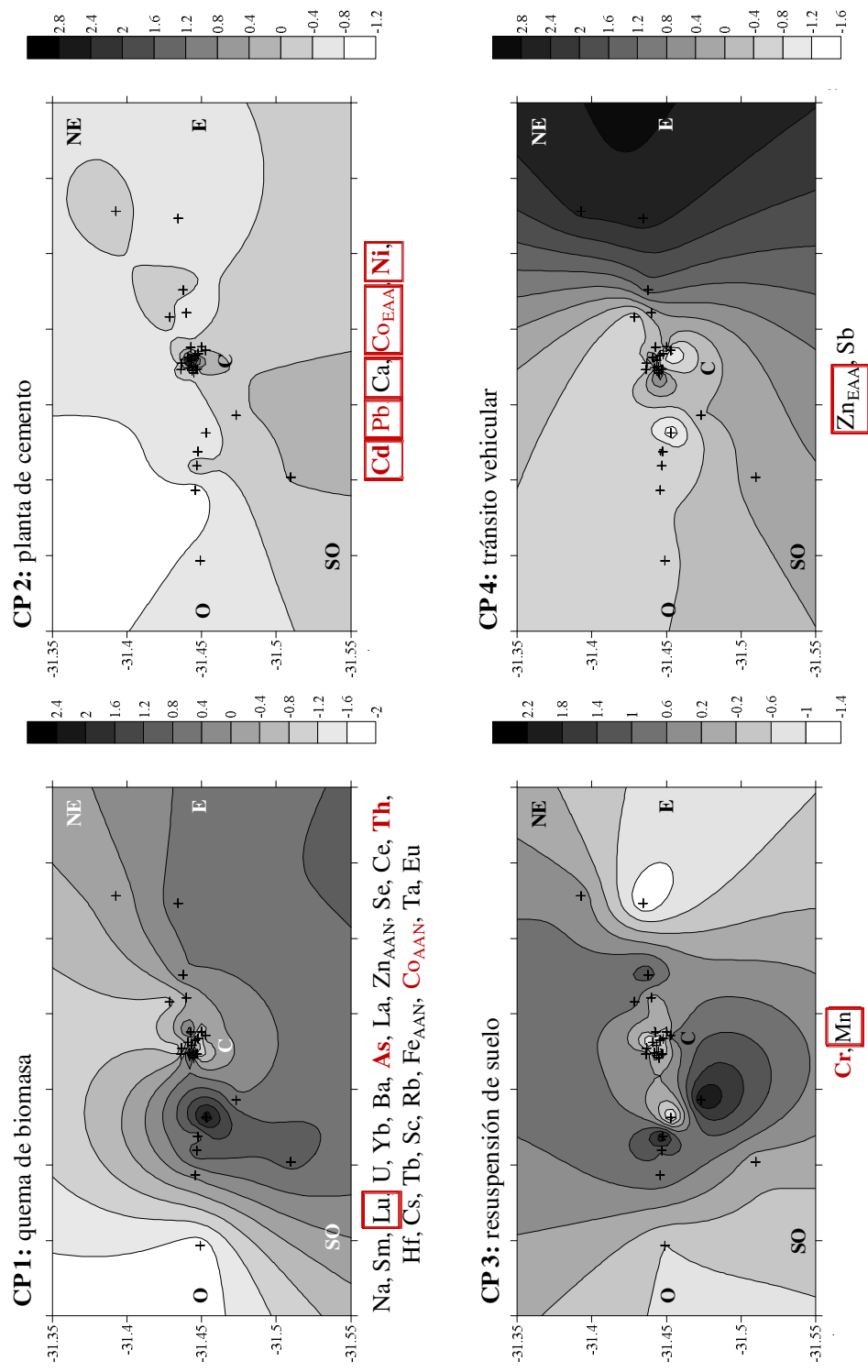
Los valores de los elementos dominantes en cada factor se presentan en negrita.

Los valores con coeficientes <0,1 se suprimieron.

Método de extracción: PCA; método de rotación: Varimax con Normalización Kaiser

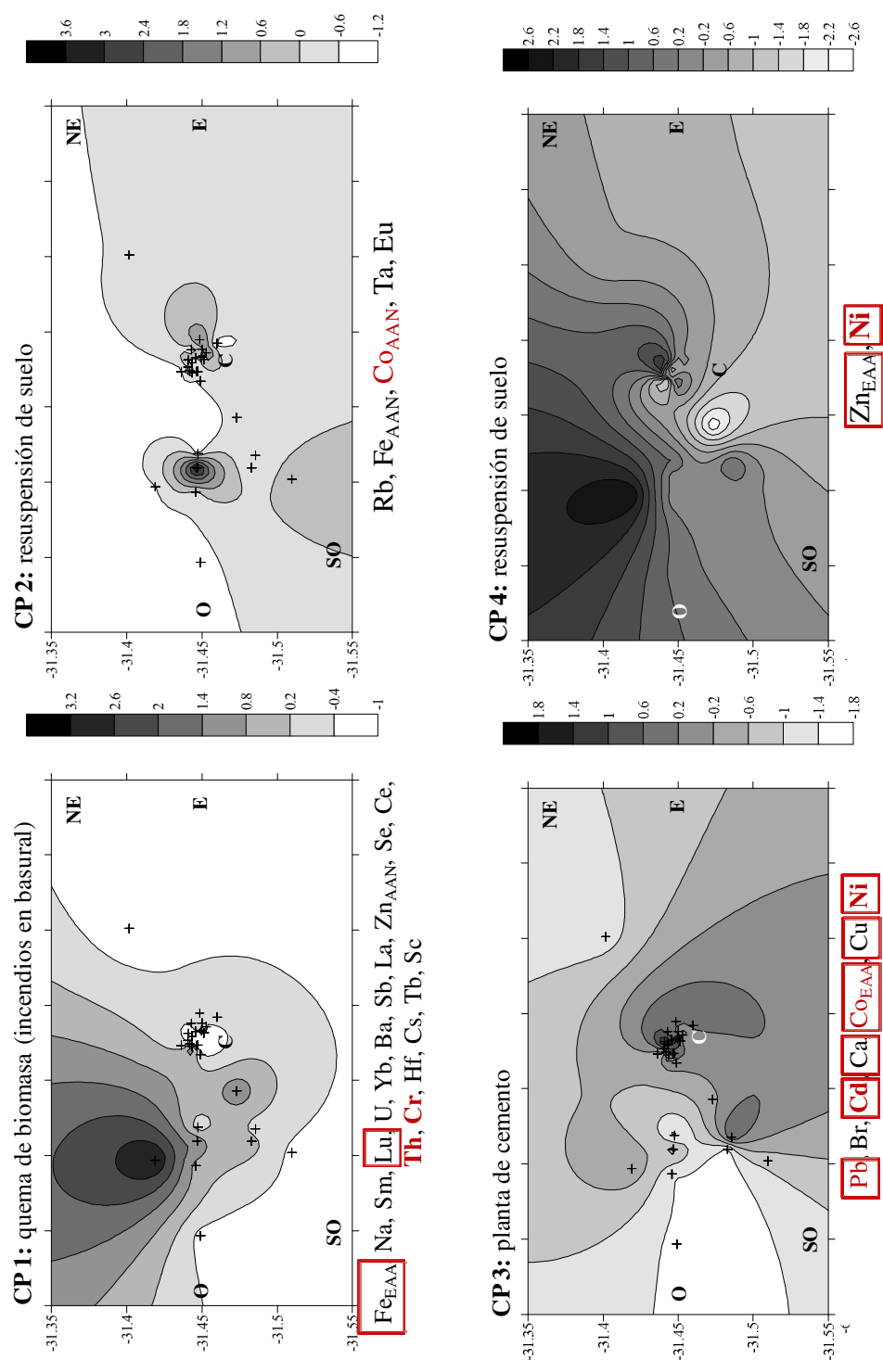
Para el período de muestreo I (Septiembre-Marzo, 2009-2010) el 85% de la varianza fue explicada por 4 factores. El Factor 1 estuvo representado principalmente por los elementos correspondientes a suelos (tierras raras) analizados por AAN (Na, Sm, Lu, U, Yb, Ba, As, Sb, La, Zn, Se, Ce, Th, Hf, Cs, Tb, Sc, Rb, Fe, Co, Ta y Eu) con coeficientes $> 0,70$. La distribución geográfica de este factor (CP1, Figura 3.6), mostró valores más altos hacia el Oeste, donde se encuentra el basural de Villa Carlos Paz. El Factor 2 estuvo representado principalmente por los metales pseudo-totales (Cu, Ni, Pb, Co, Cd) y Ca, con coeficientes $> 0,70$, asociando estos elementos a las emisiones de la planta de cemento Yocsina (CP2, Figura 3.6). El Factor 3 estuvo representado por Cr, Mn y Fe_{EAA} , posiblemente relacionados con la resuspensión de suelo. El Factor 4 estuvo representado por Zn_{EAA} y Sb con coeficientes $> 0,70$, asociando estos elementos a las emisiones provenientes del tránsito vehicular (Huang et al., 1994; Smichowski et al., 2005; Gómez et al., 2005; Wannaz et al., 2008). El mapa de distribución espacial (CP3, Figura 3.6) muestra los valores más altos para CP4 hacia NE y E, zonas con mayor intensidad de tránsito vehicular.

Figura 3.6. Distribución espacial de los valores de componentes principales para metales pesados y elementos traza y asignación a fuentes de emisión identificadas (período de muestreo I: Septiembre-Marzo, 2009-2010) en la localidad de Malagueño. En letras rojas se identifican los elementos de mayor peligrosidad, y en los recuadros aquellos más enriquecidos en el área de estudio.



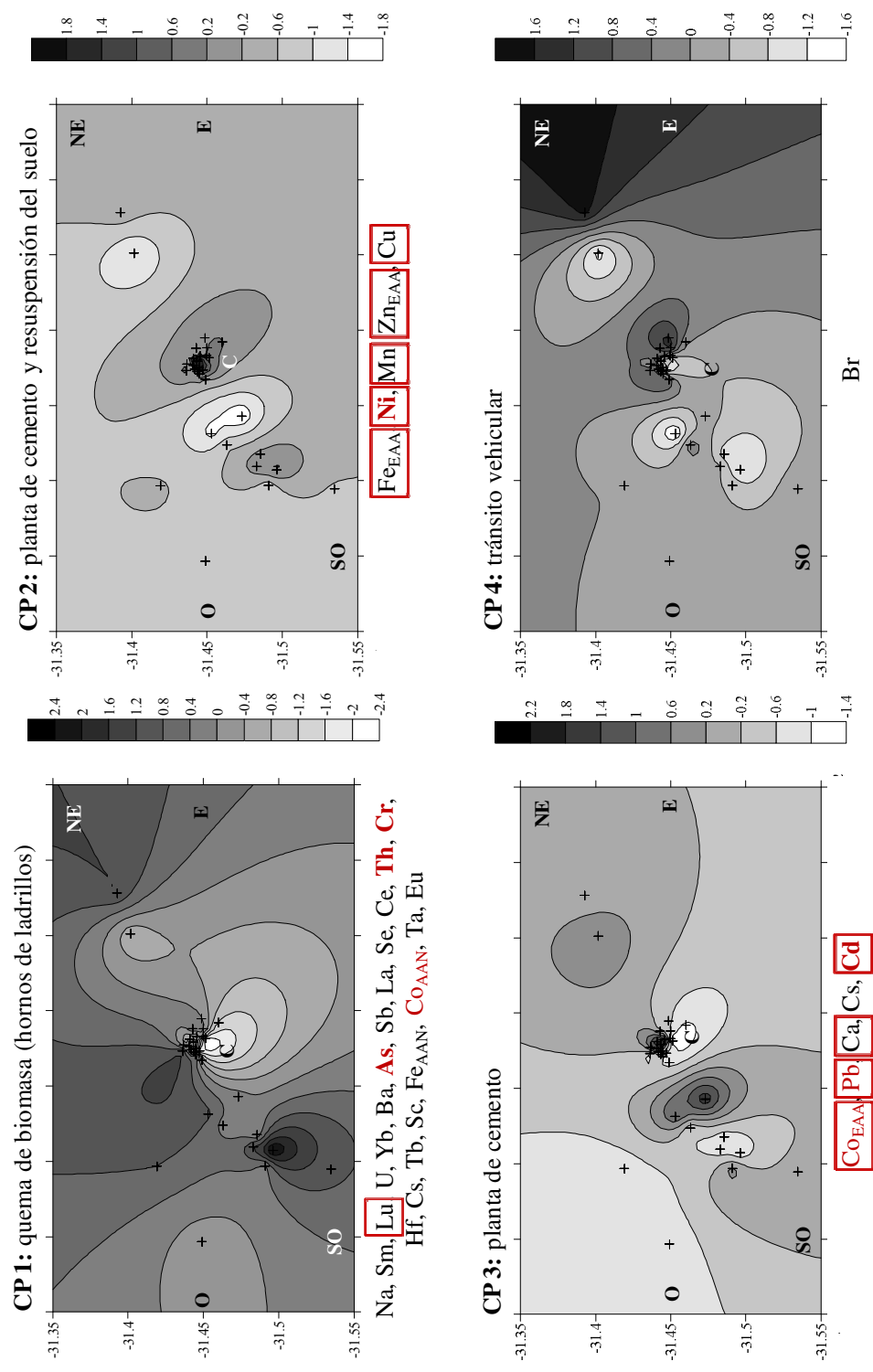
Para el periodo de muestreo II (Marzo-Septiembre, 2010) el 80% de la varianza fue explicada por 4 factores. El Factor 1 estuvo nuevamente representado por la mayor parte de los elementos analizados por AAN (Na, Sm, Lu, U, Yb, Ba, Sb, La, Zn, Se, Ce, Th, Cr, Hf, Cs, Tb y Sc) y Fe_{EAA} con coeficientes $> 0,70$. Se puede observar que en este periodo de muestreo fue más notoria la asociación de estos elementos con la dirección O, y en particular, en los sitios más próximos al basural (Figura 3.7). El Factor 2 estuvo representado por los elementos: Rb, Fe_{AAN} , Co_{AAN} , Ta y Eu, los cuales podrían relacionarse con la resuspensión de suelo, teniendo en cuenta que ninguno mostró diferencias significativas entre zonas en el análisis de varianza (Tabla B7-Anexo “B”). El Factor 3 estuvo representado por Cd, Pb, Co_{EAA} , Ca y Br, con coeficientes $> 0,70$. El mapa de distribución de este Factor (Figura 3.7) muestra que los mayores valores se encontraron en el centro del área de muestreo, coincidiendo con la ubicación de la planta de cemento Yocsina. El Factor 4 estuvo representado por Zn_{EAA} y Ni, asociándose con las emisiones de la planta de cemento y la resuspensión de suelo (Figura 3.7), también dado por la falta de significancia en el análisis de varianza.

Figura 3.7. Distribución espacial de los valores de componentes principales para metales pesados y elementos traza y asignación a fuentes de emisión identificadas (período de muestreo II: Marzo-Septiembre, 2010) en la localidad de Malagueño. En letras rojas se identifican los elementos de mayor peligrosidad, y en los recuadros aquellos más enriquecidos en el área de estudio.



Para el período de muestreo III (Septiembre-Marzo, 2010-2011) el 83% de la varianza fue explicada por 4 factores. El Factor 1 estuvo representado por la mayor parte de los elementos analizados por AAN (Na, Sm, Lu, U, Yb, Ba, As, La, Se, Ce, Th, Cr, Hf, Tb, Fe, Co, Ta, Eu) con coeficientes $> 0,70$. El mapa de distribución de este factor (Figura 3.8) muestra que los mayores valores se encontraron hacia el suroeste del área de estudio, donde se localizan hornos de ladrillos. El Factor 2 estuvo representado por los metales pseudo-totales Cu, Zn, Ni, Fe y Mn, asociándolos con la resuspensión de suelo (ya que no mostraron diferencias significativas entre subáreas) aunque se observan más elevados en las inmediaciones de la cementera, y también hacia el O y SO (Figura 3.8). El Factor 3 estuvo representado por Cd, Co_{EAA} , Pb, Ca y Cs, asociándose con las emisiones de la Planta Yocsina (Figura 3.8). Por último, el Factor 4 sólo estuvo representado por Br, lo que podría estar relacionado con las emisiones del tránsito vehicular; esto se puede observar en el mapa de distribución (Figura 3.8) ilustrando valores máximos hacia el NE, inmediato a uno de los accesos a la ciudad de Córdoba.

Figura 3.8. Distribución espacial de los valores de componentes principales para metales pesados y elementos traza y asignación a fuentes de emisión identificadas (período de muestreo III: Septiembre-Marzo, 2010-2011) en la localidad de Malagueño. En letras rojas se identifican los elementos de mayor peligrosidad, y en los recuadros aquellos más enriquecidos en el área de estudio.



A pesar de que cada periodo de muestreo mostró que la composición y concentración de metales pesados y elementos traza varió dentro de la zona de estudio, fue posible asociar ciertos elementos a diferentes fuentes de contaminación atmosférica (sintetizados en la Tabla B9- Anexo “B”). Estas variaciones pudieron darse por diferentes condiciones meteorológicas, como así también por la irregularidad del comportamiento de las fuentes de emisión. Además, los mapas del ACP para los tres periodos de muestreo mostraron que la topografía irregular hacia el O y los vientos prevalentes desde el N, NE y NNE jugaron un papel importante en la dispersión de contaminantes en el área de estudio, detectándose una distribución de los contaminantes emitidos principalmente hacia las direcciones S y SO. Las emisiones de la planta de cemento (ubicada a 583 msnm) tuvieron un efecto local con dispersión hacia el SO y no se observaron efectos de esta fuente hacia el O; las emisiones de las quemas provenientes del basural (ubicado a 816 msnm) tuvieron un efecto local y una dispersión hacia S; las emisiones de los hornos de ladrillos (ubicados a 702 msnm) tuvieron un efecto local y hacia el S y SO; y las emisiones del tránsito vehicular tuvieron un efecto local en las direcciones E y NE (altitud aproximada de estas zonas de 488 msnm) y no se vieron afectadas por los vientos predominantes en el área de estudio.

3.3. Conclusiones

Se caracterizaron las siguientes fuentes de emisión a la atmósfera de metales pesados y elementos traza en el área de estudio:

- Planta de cemento Yocsina (C): con una dispersión local en las proximidades y hacia el SO (dado por los vientos predominantes del NE) de los metales Cd, Pb, Co, Ni y Ca.
- Quema de biomasa:
 - Emisiones de los incendios en el basural: situado hacia O del área de estudio con dispersión local y hacia el S del área de estudio de los elementos litogénicos, principalmente: Lu, Na, Sm, Yb, Ba, La, Zn_{AAN} , Ce, Tb, Th, Sc y Hf.
 - Emisiones de la combustión en hornos de ladrillos: situados hacia el SO del área de estudio con efectos locales y hacia el S, de los elementos litogénicos, principalmente: Lu, Na, Ba, As, Se, Tb, Sc, Fe_{AAN} , Co_{AAN} y Ta.
- Tránsito vehicular: concentrado en las direcciones E y NE con emisión de los elementos marcadores Zn_{EAA} y Sb.
- Resuspensión de suelos: se detectaron niveles elevados de los elementos: Ni, Zn_{EAA} , Br, U, Mn, Rb, Cr, Fe_{EAA} y Eu en cercanías de las fuentes (principalmente de la planta de cemento y

el vertedero de residuos de la ciudad de Villa Carlos Paz), emisiones que se distribuyeron en la totalidad del área de estudio.

T. capillaris como especie biomonitorea permitió caracterizar diferentes fuentes de emisión de metales a una escala local, diferenciando por un lado, fuentes estacionarias: planta de cemento, combustión de biomasa y la resuspensión de suelo, y por otro, fuentes móviles como es el tránsito vehicular. Diversos estudios de biomonitoreo de la contaminación atmosférica por metales pesados realizados previamente en nuestra provincia empleando *T. capillaris* abarcaron escalas regionales, siendo este el primero que se realiza a escala local en un área con múltiples fuentes, topografía compleja y dinámica de los vientos variable. Finalmente, *T. capillaris* permitió obtener información referida al comportamiento de dispersión de las emisiones, resultando una eficiente herramienta para el monitoreo de la calidad de aire.

Los elevados valores de enriquecimiento en *T. capillaris* de los metales pesados considerados tóxicos Cd, Ni, Pb y Co a lo largo de los tres períodos de muestreo (siendo Cd el elemento notablemente más enriquecido en el área de estudio), deberían ser considerados y a futuro monitoreados dado que pueden representar un riesgo considerable a la población de la región, puntualmente del barrio de Yocsina, ubicado en inmediaciones a la planta de cemento.

CAPÍTULO IV- CARACTERIZACIÓN DE FUENTES DE EMISIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS UTILIZANDO TRASPLANTES DE *T. CAPILLARIS* Y ANÁLISIS DE RESPUESTAS QUÍMICO-FISIOLÓGICAS

4.1. Introducción

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) conforman un extenso grupo de compuestos orgánicos que presentan dos o más anillos aromáticos fusionados. Los HAPs se forman principalmente como resultado de procesos pirolíticos, especialmente en la combustión incompleta de materiales orgánicos durante actividades antropogénicas tales como el uso de carbón, petróleo crudo y gas natural en la combustión, la quema o incineración de residuos, el tránsito vehicular, la cocción y el consumo de tabaco; como así también en procesos naturales, como son los incendios forestales (EURO-OMS, 2000).

Debido a la movilidad, persistencia, tendencia a la bioacumulación y efectos tóxicos en la salud humana, los HAPs han sido incluidos en la Convención sobre el Protocolo de Contaminación Atmosférica transfronteriza a gran escala por Contaminantes Orgánicos Persistentes (Council Decision 2004/259/EC, 2004; Augusto et al., 2013), y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) ha incluido 16 de ellos en la lista de contaminantes prioritarios a controlar, debido a sus propiedades mutagénicas y cancerígenas (USEPA, 2003).

Como resultado de sus numerosas fuentes y características persistentes, los HAPs pueden dispersarse a través del transporte atmosférico y hallarse en prácticamente todas partes (Lee y Vu, 2010). En la atmósfera, los HAPs pueden estar presentes en fase gaseosa, adsorbidos en aerosoles, o particionados entre las dos fases, dependiendo de la temperatura, la presión de vapor, la solubilidad del compuesto, y el área superficial y tamaño de las partículas en suspensión (Baek et al., 1991).

Las estrategias para monitorear la presencia de HAPs en el ambiente incluyen el estudio en aire, suelos, aguas, biota y alimentos (Srogi, 2007; Augusto et al., 2010, 2011). El monitoreo de la calidad de aire se suele realizar cuantificando los HAPs en las fases gaseosa y particulada de la atmósfera, y si bien los HAPs presentes en la fase gaseosa son importantes, se considera que aquellos que se encuentran en la fase particulada producen mayores impactos en la salud humana (Smith y Harrison, 1998).

Los estudios de monitoreo de HAPs en aire poseen diversas limitaciones, particularmente por los elevados costos de los muestreadores de aire necesarios para el seguimiento, los que deben contar además con suministro de energía, lo que limita el número de muestreadores a ser instalados en un área determinada y la posibilidad de contar con sitios de muestreo en áreas remotas (Augusto et al., 2013). En los estudios de riesgo de exposición a presencia de HAPs en aire, las muestras se obtienen de muestreadores convencionales, los que en general suelen ser insuficientes para abarcar un elevado número de puntos de muestreo. En estos estudios se suele asumir que las poblaciones que viven en una determinada región están expuestos a los mismos niveles de HAPs que se miden en unas pocas estaciones de monitoreo próximas (EAA, 1983). Sin embargo, diversos estudios han señalado que los niveles de HAPs pueden variar de manera considerable espacialmente, incluso a escala local (ATSDR, 1995; Thornhill et al., 2008; Augusto et al., 2009) habiéndose establecido que en las inmediaciones de fuentes industriales o de vertederos de residuos, las concentraciones de HAPs pueden ser muy superiores a las registradas en los niveles de fondo en un área determinada.

Se ha demostrado que las plantas pueden absorber y/o adsorber HAPs del aire (St. Amand et al., 2009) habiéndose realizado estudios de biomonitoreo espacial y temporal de estos compuestos (Prajapati et al., 2008; Ratola et al., 2010; Rodríguez et al., 2010; Sojinu et al., 2010; De Nicola et al., 2011; Wannaz et al., 2013). Incluso, la Directiva 2004/107/EC del Parlamento y Consejo Europeo (2004) propone el uso de biomonitores como herramientas para evaluar la deposición espacial de HAPs. Frente a la exposición a HAPs, resultado de las emisiones por actividades antropogénicas, las plantas manifiestan efectos con alteración de su condición fisiológica y bioquímica (Mandre et al., 1999) siendo que estos compuestos inducen estrés oxidativo mediado por especies reactivas de oxígeno (ERO) (Vianna et al., 2011). La presencia de HAPs en aire puede causar además clorosis y deformación de tricomas, con la consecuente aparición de lesiones necróticas en plantas (Alkio et al., 2005).

Para el biomonitoreo de HAPs, especies del género *Tillandsia* han mostrado ser adecuados bioindicadores (De Souza Pereira et al., 2007; Rodríguez et al., 2010; Wannaz et al., 2013; Abril et al., 2014b). *T. usneoides* ha sido utilizada como especie bioindicadora de HAPs en Brasil (De Souza Pereira et al., 2007), *T. caput-medusae*, y *T. bulbosa* han sido empleadas como bioindicadores de HAPs en Italia (Brighigna et al., 2002) y *T. capillaris* ha sido utilizada en un estudio de biomonitoreo en Alemania (Rodríguez et al., 2010) y en la provincia de Córdoba (Wannaz et al., 2013).

La localidad de Malagueño, presenta tanto industrias (plantas productoras de cemento) como quema de biomasa (incendios en el basural, hornos de ladrillos), así como tránsito

vehicular, todas fuentes que involucran procesos de combustión con la probable emisión de HAPs.

Los objetivos de este capítulo fueron:

(1) Analizar la variabilidad espacial y temporal en la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) acumulados por la especie biomonitora *T. capillaris* trasplantada en el área de estudio escogida (localidad de Malagueño, provincia de Córdoba).

(2) Caracterizar las fuentes de emisión de HAPs y sus grados de importancia en la calidad del aire en el área de estudio.

(3) Evaluar el daño fisiológico en plantas de *T. capillaris* en relación con la acumulación de HAPs en el área de estudio.

4.2. Resultados y discusión

4.2.1. Contenido de HAPs en hojas del biomonitor *T. capillaris*

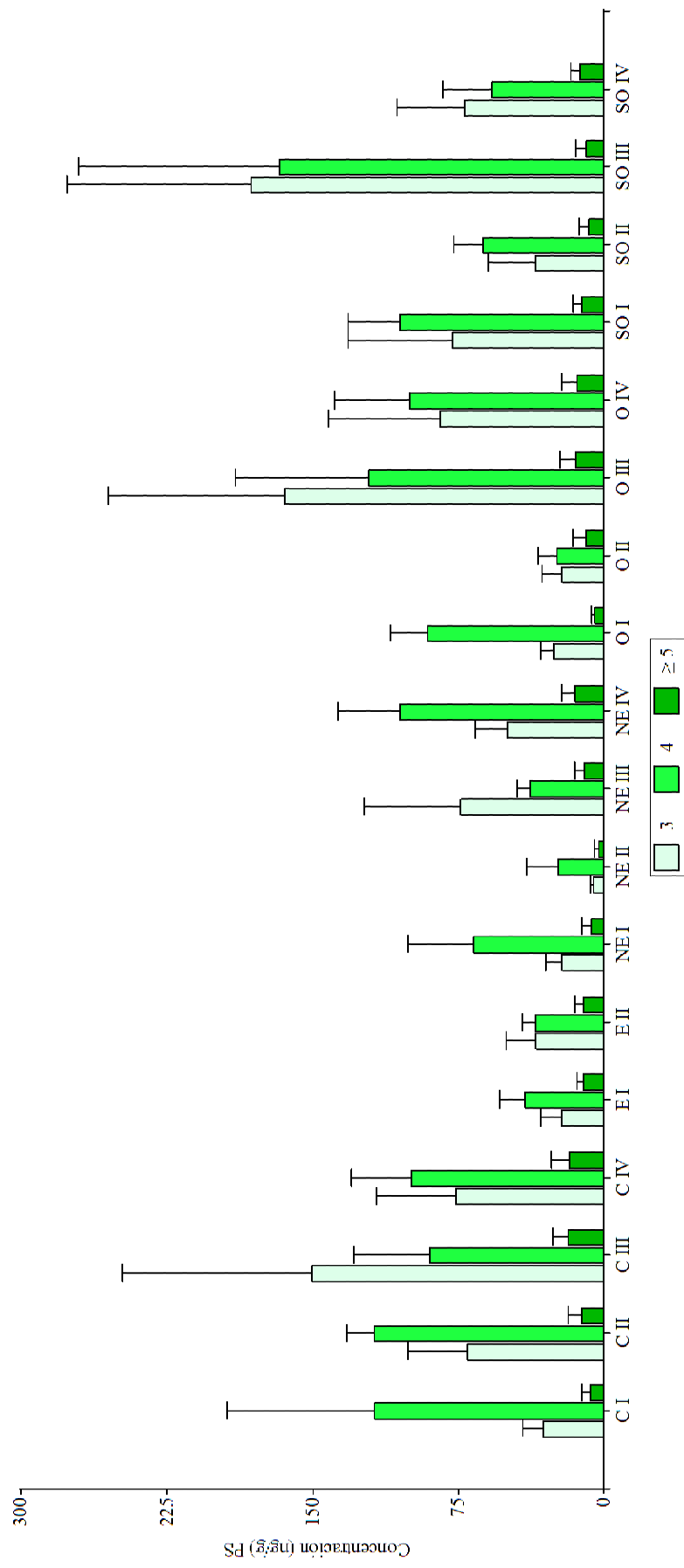
En la **sección 2.5.2** del Capítulo II y la **sección A4** (Anexo “A”) se detallan la metodología, reactivos, procedimientos de limpieza y control de calidad en la determinación de HAPs en *T. capillaris*.

Los HAPs medidos fueron agrupados de acuerdo con el número de anillos aromáticos presentes en sus estructuras, con el propósito de establecer una relación entre los compuestos mayoritarios, su volatilidad y la variabilidad estacional de los mismos en las diferentes subáreas de muestreo (Figura 4.1). En función a esto, los HAPs se clasificaron de la siguiente manera: de 3 anillos: ACN, FLN, PHE, ANT; de 4 anillos: FLT, PYR, BaA, CHR, que pueden ser agrupados como compuestos de bajo peso molecular (LMW HAPs); y mayores o iguales a 5 anillos: BbF, BkF, BaP, DBA, BghiP, bajo la categoría de compuestos de alto peso molecular (HMW HAPs). En las Figuras C1 a C5 (Anexo “C”) se pueden apreciar los valores de concentración de HAPs por compuesto para cada subárea de muestreo.

En la Figura 4.1 se observa que los compuestos mayoritarios fueron aquellos de 3 y 4 anillos aromáticos, y que en otoño hubo mayor presencia de compuestos de 3 anillos. En las subáreas O y SO, en otoño se observa un marcado incremento en los niveles de HAPs (Figuras 4.1, C4 y C5) y esto pudo estar dado por mayores episodios de combustión de biomasa, junto con las condiciones meteorológicas más desfavorables. En el período II (verano) hacia el O (Figuras 4.1 y C4) los bajos valores de HAPs se corresponden con la ausencia de incendios en esa estación. Se puede observar también que dentro de las subáreas hubo una gran variabilidad en la concentración de HAPs (Figura 4.1), lo que puede estar originado por la distancia que hay entre los sitios de muestreo y el carácter localizado que tienen los HAPs más pesados en

relación a sus fuentes de emisión. En la transecta E, para los períodos I (primavera) y II (verano) analizados (Figuras 4.1 y C2) los valores fueron similares, es decir que las fuentes de contaminación por HAPs (predominantemente el tránsito vehicular) emiten estos contaminantes de manera constante y no se percibe la influencia de variables meteorológicas. Mientras que en las subáreas O, NE y SO si se observó claramente la influencia de la variabilidad estacional sobre las concentraciones de HAPs (Figura 4.1).

Figura 4.1. Valores de concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos acumulados en individuos de *T. capillaris* (ng.g⁻¹ PS) expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba, en relación al número de anillos aromáticos y para cada subárea en los cuatro períodos de muestreo: I (primavera); II (verano); III (otoño); IV (invierno).



Los valores medios, mínimos y máximos de las concentraciones de HAPs ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) en *T. capillaris* trasplantada al área de estudio, se presentan en la Tabla C1 (Anexo “C”) y los resultados del análisis de la varianza (ANOVA a un factor) utilizando “subáreas de muestreo” (C, SO, NE, E y O) y “períodos de muestreo” (I, II, III y IV) como criterios de clasificación, se presentan en la Tabla C2. La comparación de las concentraciones de HAPs obtenidos en este estudio con los encontrados en estudios previos realizados en Córdoba y en otras regiones del mundo (empleando especies del género *Tillandsia*) se presenta en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos acumulados en individuos de *T. capillaris* en este estudio (a) y en estudios de biomonitorio realizados en la provincia de Córdoba y en otras regiones del mundo (b). Se muestran los valores medios \pm desvío estándar, o los rangos (ng.g⁻¹ PS) de los datos presentados por los autores (1 a 4).

| HAPs | ^a Malagueño -este estudio- | | | | | | | | | | | | ^b Malagueño ¹ | | ^b Alemania ² | | | | ^b México ³ | | ^b Italia ⁴ | | | | | | | |
|-------|---------------------------------------|------|-------|------------|------|-------|-------------|-------|-------|------------|-------|-------|-------------------------------------|-----------------|------------------------------------|----------------|---------------|-------|----------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|------|-------|
| | Período I | | | Período II | | | Período III | | | Período IV | | | Estación seca | Estación húmeda | Tránsito alto | Tránsito medio | Tránsito bajo | Media | Zona agrícola e industrial | <i>T. caput-medusae</i> | <i>T. bulbosa</i> | | | | | | | |
| | Media | Min | Máx | Media | Min | Máx | Media | Min | Máx | Media | Min | Máx | Media | Min | Máx | Media | Min | Máx | Media | Min | Máx | Min | Máx | | | | | |
| ACN | 22,32 | 1,87 | 61,81 | 20,14 | 1,53 | 55,35 | 111,8 | 12,18 | 321,8 | 31,30 | 8,20 | 69,32 | 67,9 | 29,9 | 18,6 | 67,9 | 29,9 | 18,6 | 19,60 | 1,1 | 87,0 | 0,23 | 53,59 | 55,23 | 53,87 | | | |
| FLN | 86,13 | 8,74 | 477,6 | 71,43 | 1,30 | 300,6 | 67,93 | 2,24 | 557,4 | 53,60 | 18,85 | 78,25 | 50,2 | 20,9 | 8,48 | 50,2 | 20,9 | 8,48 | 37,60 | 7,2 | 386 | 2,41 | 15,65 | 0,31 | 112,11 | | | |
| PHE | 31,89 | 1,12 | 111,5 | 91,23 | 0,46 | 409,9 | 417,8 | 0,60 | 1084 | 175,2 | 31,88 | 312,2 | 595 | 263 | 98,6 | 595 | 263 | 98,6 | 136,0 | 9,9 | 624 | 3,55 | 15,29 | 1,16 | 13,95 | | | |
| ANT | 8,54 | 0,29 | 30,65 | 9,50 | 0,14 | 81,03 | 15,75 | 2,55 | 63,78 | 10,10 | 2,03 | 19,08 | 21,8 | 10,2 | 6,25 | 21,8 | 10,2 | 6,25 | 9,00 | 1,7 | 27,0 | 3,55 | 15,29 | 1,16 | 13,95 | | | |
| FLT | 158,3 | 8,58 | 619,3 | 95,90 | 0,21 | 372,6 | 76,62 | 17,37 | 265,0 | 157,1 | 67,53 | 319,9 | 614 | 335 | 128 | 614 | 335 | 128 | 192,0 | 19,3 | 1674 | 1,27 | 29,62 | 9,70 | 31,57 | | | |
| PYR | 76,97 | 0,34 | 518,3 | 72,41 | 0,06 | 328,2 | 39,64 | 5,30 | 136,4 | 51,90 | 2,55 | 167,7 | 311 | 154 | 58,2 | 311 | 154 | 58,2 | 25,90 | 0,03 | 158 | 12,80 | 0,2 | 25,4 | 1,27 | 29,62 | 9,70 | 31,57 |
| BaA | 75,23 | 4,24 | 250,5 | 77,85 | 1,85 | 641,3 | 276,9 | 7,68 | 1690 | 181,3 | 21,76 | 298,0 | 29,8 | 12,5 | 6,59 | 29,8 | 12,5 | 6,59 | 22,50 | 1,9 | 92,9 | 7,71 | 34,94 | 13,00 | 31,99 | | | |
| CHR | 38,16 | 0,37 | 216,0 | 58,90 | 0,21 | 617,8 | 44,23 | 1,46 | 164,2 | 33,24 | 4,71 | 104,8 | 8,68 | 5,20 | 16,4 | 8,68 | 5,20 | 16,4 | 22,50 | 1,9 | 92,9 | 7,71 | 34,94 | 13,00 | 31,99 | | | |
| BbF | 23,13 | 5,08 | 60,47 | 33,92 | 2,16 | 95,29 | 42,00 | 4,48 | 89,16 | 43,96 | 24,77 | 73,67 | 15,06 | 14,83 | 16,4 | 15,06 | 14,83 | 16,4 | 18,30 | 0,1 | 131 | 18,30 | 0,1 | 131 | | | | |
| BkF | 4,13 | 0,36 | 16,42 | 4,35 | 0,55 | 12,31 | 3,95 | 0,47 | 12,20 | 4,77 | 2,74 | 7,70 | 0,29 | 0,25 | 9,03 | 16,6 | 9,33 | 9,03 | 13,50 | 1,7 | 25,3 | 13,50 | 1,7 | 25,3 | | | | |
| BaP | 3,46 | 0,90 | 9,64 | 2,93 | 0,18 | 8,08 | 4,15 | 0,19 | 22,48 | 3,82 | 1,78 | 6,29 | 0,41 | 0,40 | 7,38 | 22,4 | 10,8 | 7,38 | 41,70 | 2,4 | 87,6 | 41,70 | 2,4 | 87,6 | | | | |
| DBA | 4,54 | 0,84 | 18,40 | 6,35 | 0,19 | 44,84 | 14,27 | 0,87 | 53,70 | 9,46 | 2,80 | 15,13 | 10,20 | 9,44 | s/d | 10,3 | s/d | s/d | 28,10 | 4,0 | 134 | 28,10 | 4,0 | 134 | | | | |
| BghiP | 8,33 | 1,85 | 32,95 | 5,52 | 1,20 | 15,01 | 10,37 | 1,37 | 38,33 | 12,93 | 3,86 | 31,88 | 5,67 | 5,40 | 8,36 | 65,2 | 36,3 | 8,36 | 28,10 | 4,0 | 134 | 28,10 | 4,0 | 134 | | | | |

Períodos de muestreo: I (primavera); II (verano); III (otoño); IV (invierno). ¹Wamanz et al. (2013); ²Rodríguez et al. (2010); ³Zambrano García et al. (2009); ⁴Brighigna et al. (2002).

4.2.1.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos de bajo peso molecular (LMW HAPs)

Los valores de concentración de acenafteno (ACN) variaron entre 1,53 ng.g⁻¹ PS (verano, subárea C) y 321,8 ng.g⁻¹ PS (verano, subárea SO), y fueron mayores a los hallados en *Tillandsia recurvata* recolectada en una región agrícola-industrial de México (Zambrano García et al., 2009) (Tabla 4.1). Por otra parte, los valores medios fueron similares a los valores medios de *T. capillaris* expuesta en sitios con distintas intensidades de tránsito vehicular en Stuttgart, Alemania (Rodríguez et al., 2010) (Tabla 4.1). En el período de muestreo II (verano) se observaron diferencias significativas entre las subáreas de muestreo, hallándose los valores más elevados en inmediaciones de C y luego hacia el SO (Tabla C2).

Los valores de concentración de fluoreno (FLN) variaron entre 1,30 ng.g⁻¹ PS (verano, subárea NE) y 557,4 ng.g⁻¹ PS (otoño, subárea SO) (Tabla 4.1). Estos valores fueron mayores que los hallados por Zambrano García et al. (2009) y que los valores hallados por Brighigna et al. (2002) en *Tillandsia bulbosa* trasplantada en Florencia, Italia. Por otra parte, estos valores también fueron mayores a los hallados en estudios previos utilizando la especie *T. capillaris* (Rodríguez et al., 2010; Wannaz et al., 2013). Con respecto a las variaciones entre las diferentes subáreas de muestreo, todos los períodos mostraron diferencias significativas, siendo SO y O las zonas que presentaron los valores de concentración más elevados (Tabla C2).

Los valores de concentración de fenantreno (PHE) variaron entre 0,46 ng.g⁻¹ PS (verano, subárea NE) y 1084 ng.g⁻¹ PS (otoño, subárea C) (Tabla 4.1). En las inmediaciones de C, en otoño, dos fueron los sitios que mostraron valores llamativamente elevados de este compuesto con respecto al resto, localizados en inmediaciones de una de las chimeneas de la planta de cemento, donde probablemente los biomonitores hayan estado expuestos a la caída de la pluma de contaminantes.

Los valores de concentración de antraceno (ANT) variaron entre 0,14 ng.g⁻¹ PS (verano, subárea SO) y 81,03 ng.g⁻¹ PS (verano, subárea C) (Tabla 4.1). Al ser verano la estación que presentó los máximos para este compuesto, podemos afirmar que se debe a un efecto de fuentes (principalmente en C) por sobre la influencia estacional. En las inmediaciones de C, en verano, dos fueron los sitios que expusieron valores llamativamente elevados con respecto al resto.

Los valores de concentración de fluoranteno (FLT) variaron entre 0,21 ng.g⁻¹ PS (verano, subárea NE) y 619,3 ng.g⁻¹ PS (primavera, subárea C), y fueron menores a los valores de concentración obtenidos por Zambrano García et al. (2009) (Tabla 4.1).

Estos LMW HAPs son clasificados en el grupo 3 por la IARC (Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer, perteneciente a la Organización Mundial de la Salud). Esta clasificación establece que estos HAPs no son clasificables como carcinogénicos para humanos.

4.2.1.2. *Hidrocarburos aromáticos policíclicos de alto peso molecular (HMW HAPs)*

Los valores de concentración de pireno (PYR) variaron entre 0,06 ng.g⁻¹ PS (verano, subárea C) y 518,3 ng.g⁻¹ PS (primavera, subárea SO). Estos valores estuvieron dentro del rango informado en trabajos previos donde se utilizaron especies del género *Tillandsia* como biomonitores de HAPs (Zambrano García et al., 2009; Rodríguez et al., 2010; Wannaz et al., 2013) (Tabla 4.1). Sólo en primavera se hallaron diferencias significativas con valores máximos hacia el E, O y SO (Tabla C2).

Los valores de concentración de benzo(a)antraceno (BaA) variaron entre 1,85 ng.g⁻¹ PS (verano, subárea C) y 1690 ng.g⁻¹ PS (otoño, subárea SO), siendo muy superiores a los encontrados en estudios anteriores (Zambrano García et al., 2009; Rodríguez et al., 2010; Wannaz et al., 2013) (Tabla 4.1). Con respecto a las variaciones estacionales, se observaron las concentraciones más elevadas en las estaciones más frías (otoño e invierno, Tabla C2). A nivel de diferencias entre zonas, se observaron en C los valores medios significativamente más elevados, lo cual indicaría que la planta productora de cemento es una fuente importante de emisión de este compuesto a la atmósfera (Tabla C2).

Los valores de concentración de criseno (CHR) variaron entre 0,21 ng.g⁻¹ PS (verano, subárea SO) y 617,8 ng.g⁻¹ PS (verano, subárea C). Si bien el valor máximo hallado es mayor que el encontrado por Zambrano García et al. (2009) en México (Tabla 4.1), los valores medios de este trabajo fueron menores, reflejando esto la gran variabilidad de los valores de concentración en todo el área de estudio. Con respecto a la variabilidad estacional, verano e invierno presentaron diferencias significativas, hallándose los valores máximos en C y O, respectivamente (Tabla C2).

Los valores de concentración de benzo(b)fluoranteno (BbF) variaron entre 2,16 ng.g⁻¹ PS (verano, subárea NE) y 95,29 ng.g⁻¹ PS (verano, subárea C), coincidiendo con los órdenes de magnitud hallados por Zambrano García et al. (2009) y Wannaz et al. (2013) (Tabla 4.1). En invierno y otoño se encontraron los valores más elevados del año de muestreo, y con respecto a las diferencias entre zonas, los mayores valores se hallaron en C y O (Tabla C2).

Los valores de concentración de benzo(k)fluoranteno (BkF) variaron entre 0,36 ng.g⁻¹ PS (primavera, subárea O) y 16,42 ng.g⁻¹ PS (primavera, subárea E), siendo los valores medios menores a los presentados por Rodríguez et al. (2010) y Zambrano García et al. (2009), aunque mayores a los comunicados por Wannaz et al. (2013) (Tabla 4.1).

Los valores de concentración de benzo(a)pireno (BaP) variaron entre 0,18 ng.g⁻¹ PS (verano, subárea O) y 22,48 ng.g⁻¹ PS (otoño, subárea C), siendo mayores a los comunicados por Wannaz et al. (2013), aunque menores a los obtenidos por Zambrano García et al. (2009) y Brighigna et al. (2002) (Tabla 4.1). Los mayores valores se encontraron en las inmediaciones de la cementera (C) y hacia el E, lo cual indicaría que estas serían las dos fuentes principales de emisión de BaP a la atmósfera en el área de estudio (Tabla C2).

Los valores de concentración de dibenzo(a,h)antraceno (DBA) variaron entre 0,19 ng.g⁻¹ PS (verano, subárea O) y 53,70 ng.g⁻¹ PS (otoño, subárea C), siendo similares a los comunicados por Brighigna et al. (2002), Rodríguez et al. (2010) y Wannaz et al. (2013) (Tabla 4.1). Los mayores valores de concentración de DBA se hallaron en C y E (Tabla C2).

Los valores de concentración de benzo(g,h,i)perileno (BghiP) variaron entre 1,20 ng.g⁻¹ PS (verano, subárea O) y 38,33 ng.g⁻¹ PS (otoño, subárea C). Los valores medios fueron mayores a los obtenidos por Wannaz et al. (2013) aunque menores a los comunicados por Rodríguez et al. (2010) para una zona con elevado tránsito vehicular, y que Zambrano García et al. (2009) (Tabla 4.1). C y E presentaron los valores más elevados de este compuesto (Tabla C2).

De estos HMW HAPs, BaP está clasificado en el grupo 1 por la IARC, que establece que el agente (mezcla) es carcinogénico para humanos y que la circunstancia de la exposición conlleva exposiciones carcinógenas para los seres humanos. DBA está clasificado en el grupo 2A que establece que el agente (mezcla) es *probablemente* carcinogénico para humanos y que la circunstancia de la exposición conlleva exposiciones que *probablemente* son carcinógenas para los seres humanos. BaA, BbF, BkF, y CHR se clasifican en el grupo 2B (el agente

(mezcla) es *posiblemente* carcinogénico para humanos y que la circunstancia de la exposición conlleva exposiciones que *posiblemente* son carcinógenas para los seres humanos). PYR y BghiP son clasificados en el grupo 3 (no carcinogénicos para humanos).

4.2.2. Factor de enriquecimiento con respecto a muestras basales (“*EB ratios*”)

La Tabla C3 (Anexo “C”) y las Figuras 4.2 a 4.5 presentan los resultados de los factores de enriquecimiento de HAPs en *T. capillaris* (*EB ratio*) con respecto a muestras basales por subárea para los cuatro períodos de muestreo. En las figuras se observa que a lo largo de los 4 períodos de muestreo los mismos HAPs se vieron enriquecidos en prácticamente las mismas magnitudes. ANT y BaP (carcinogénico grado 1 para humanos) fueron los compuestos más enriquecidos, y este enriquecimiento se mantuvo en las cuatro estaciones, con lo cual podemos afirmar que fueron continuamente emitidos en el área de estudio. ANT estuvo enriquecido en todas las subáreas de muestreo en primavera, otoño e invierno, mientras que en verano se distinguió puntualmente en C; FLT estuvo enriquecido en C en primavera y verano y en otoño e invierno estuvo enriquecido en todas las subáreas de muestreo; y BaP en primavera estuvo enriquecido hacia E, al igual que en verano junto con C, y en otoño e invierno nuevamente estuvo altamente enriquecido en las inmediaciones de la Planta Yocsina (C). Otros valores de enriquecimiento a resaltar son BaA (enriquecido en C), FLN (enriquecido hacia el SO) y BkF y DBA (enriquecidos hacia el E y C).

Figura 4.2. Valores de Factor de Enriquecimiento (*EB ratio*) para los HAPs acumulados en individuos de *T. capillaris* expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba en relación a cada subárea (C, E, NE, O y SO) para el período de muestreo I (primavera).

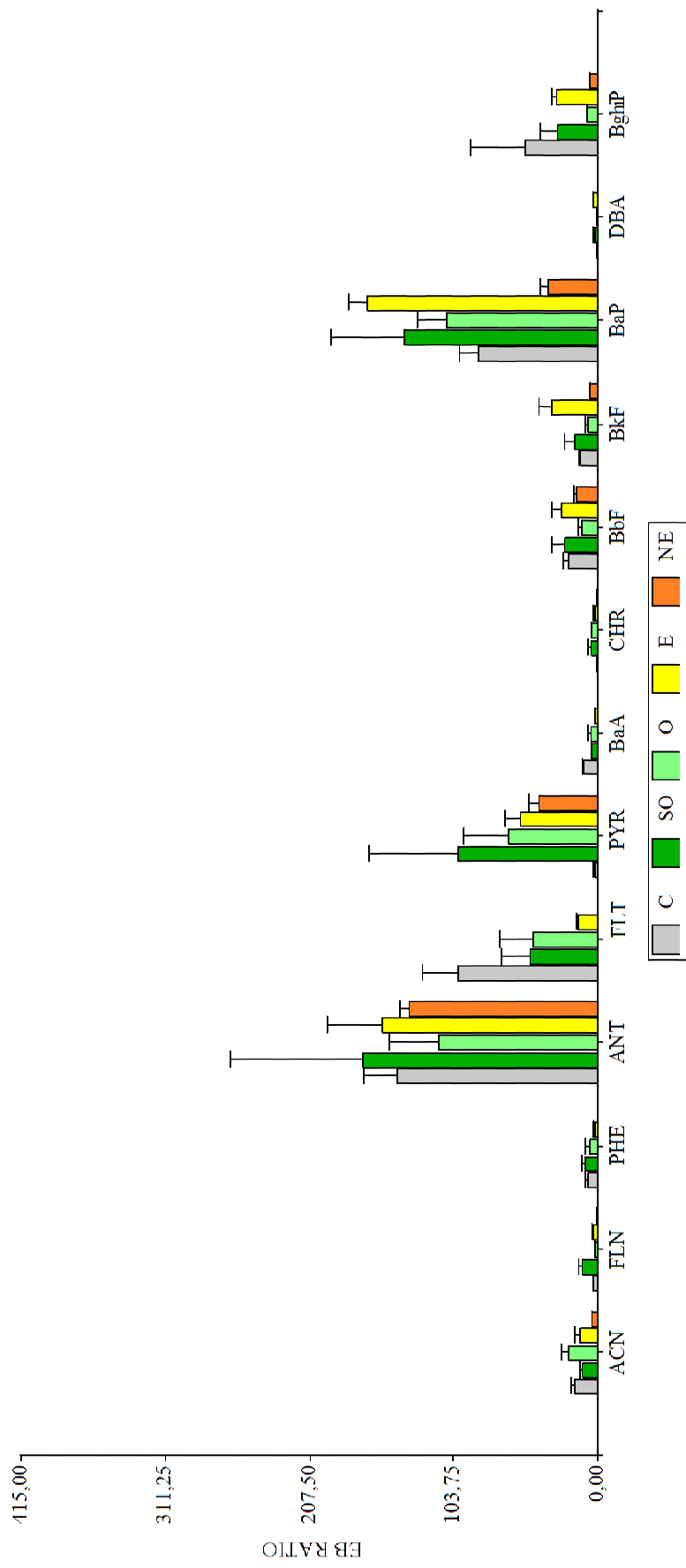


Figura 4.3. Valores de Factor de Enriquecimiento (*EB ratio*) para los HAPs acumulados en individuos de *T. capillaris* expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba en relación a cada subárea (C, E, NE, O y SO) para el período de muestreo II (verano).

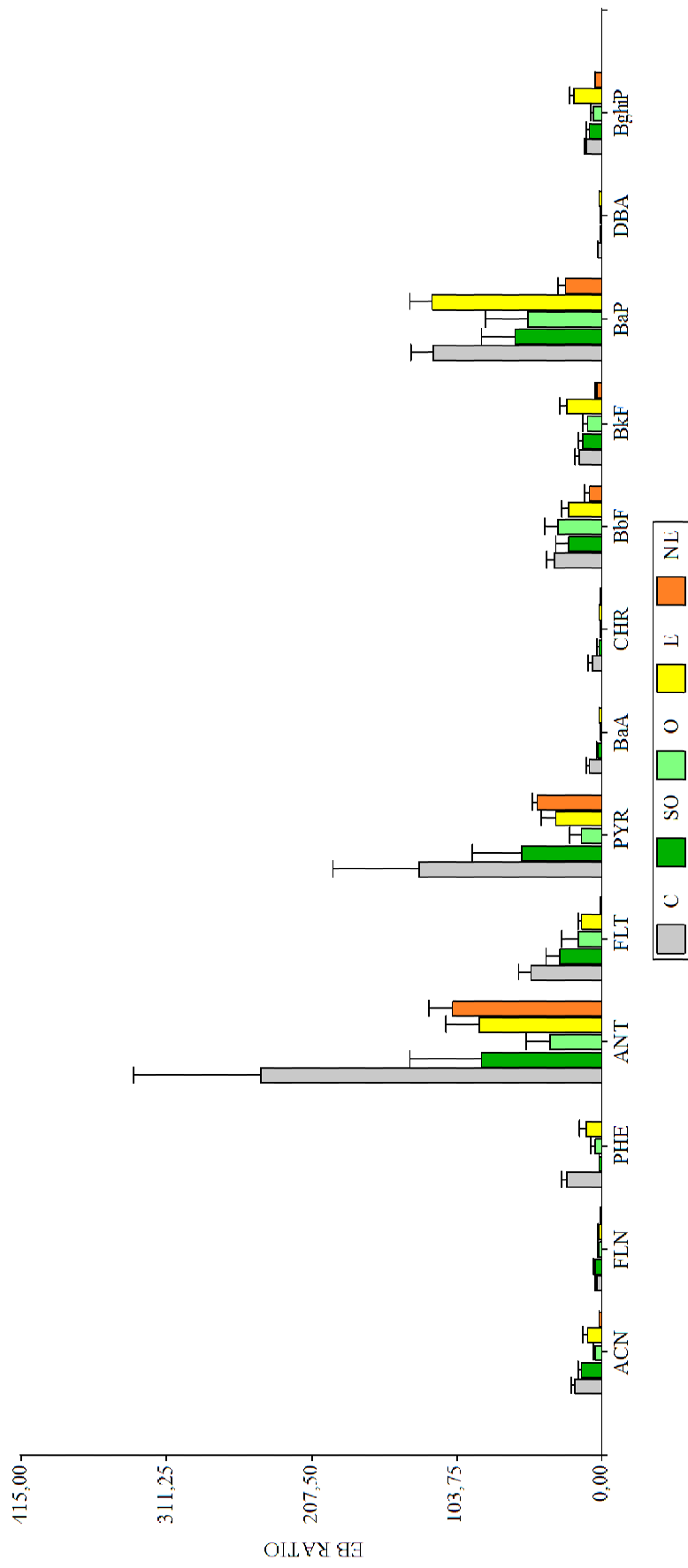


Figura 4.4. Valores de Factor de Enriquecimiento (*EB ratio*) para los HAPs acumulados en individuos de *T. capillaris* expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba en relación a cada subárea (C, NE, O y SO) para el período de muestreo III (otoño).

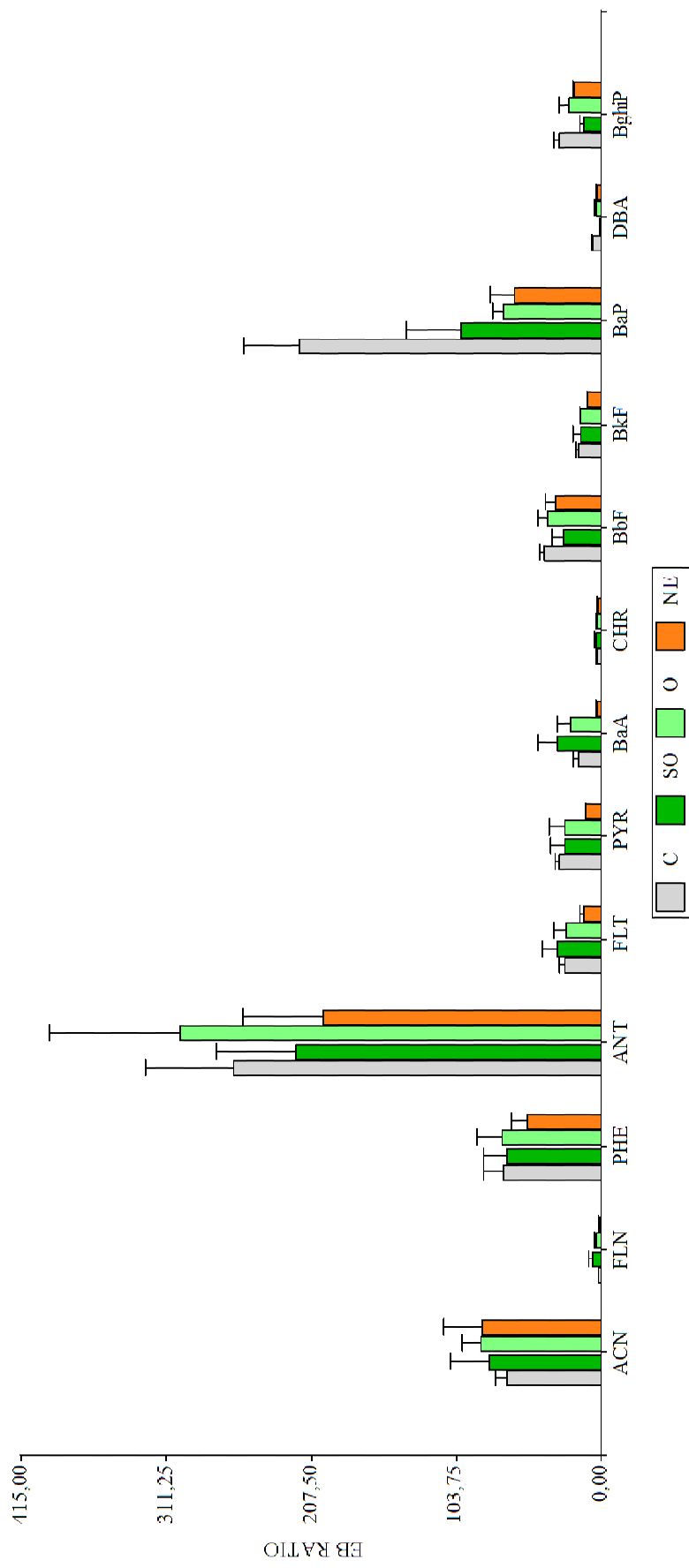
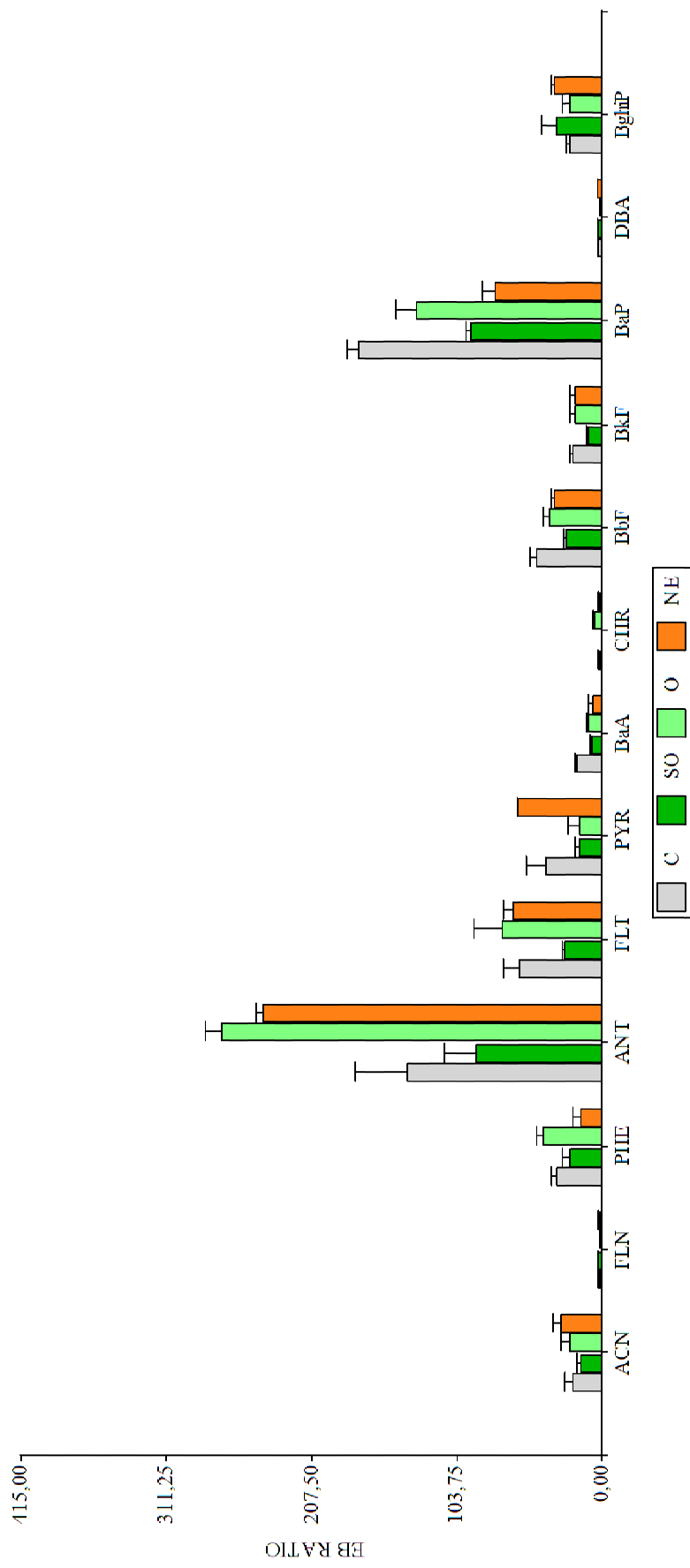


Figura 4.5. Valores de Factor de Enriquecimiento (*EB ratio*) para los HAPs acumulados en individuos de *T. capillaris* expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba en relación a cada subárea (C, NE, O y SO) para el período de muestreo (invierno).



4.2.3. Análisis de componentes principales: identificación y caracterización de fuentes

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados del análisis de componentes principales (ACP) de las concentraciones de HAPs para identificar posibles fuentes de emisión de los mismos en el área de estudio. Las Figuras 4.6 a 4.9 muestran el mapeo espacial de los patrones de cada componente principal para la asignación de factores a cada fuente de contaminación identificada.

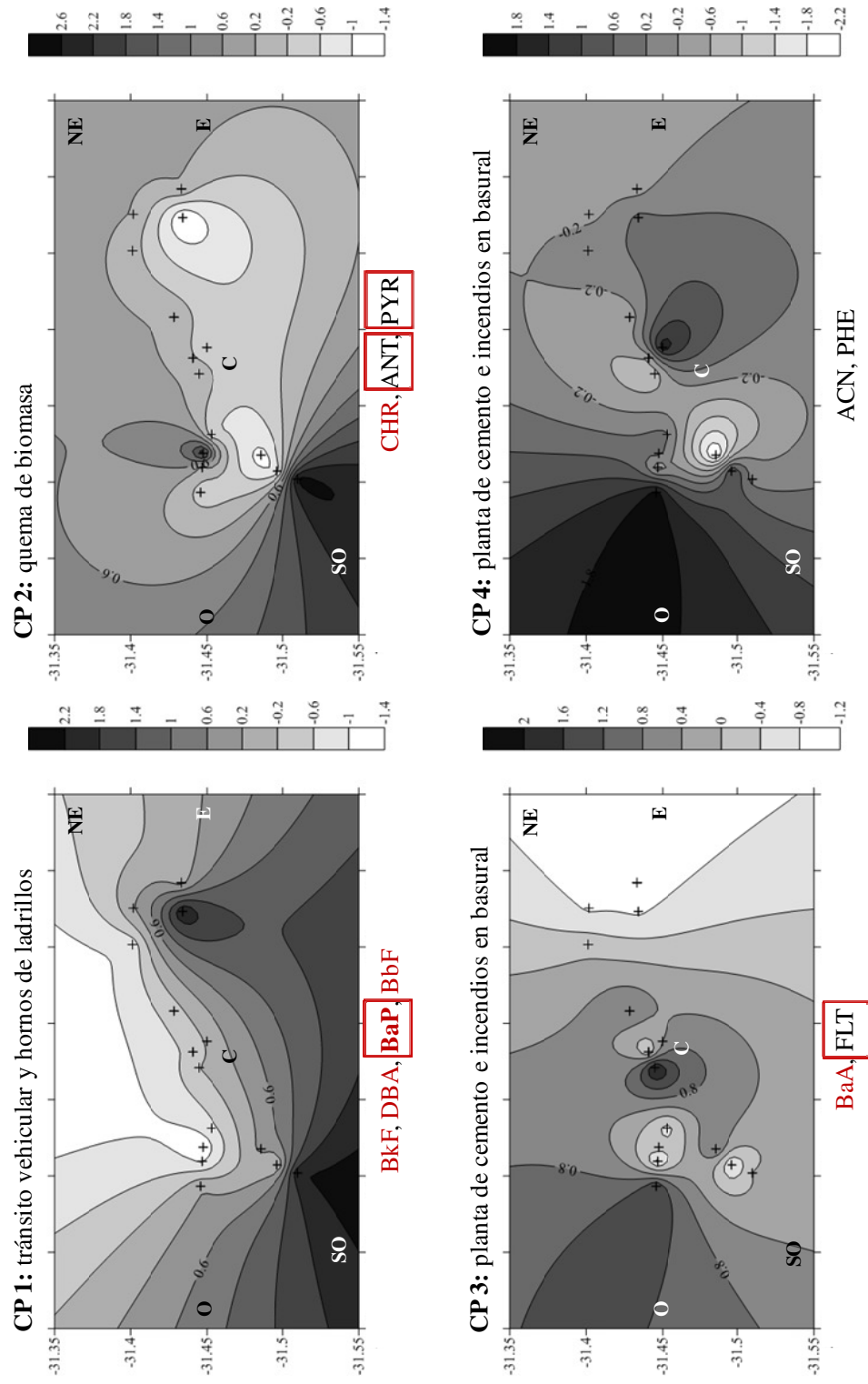
Tabla 4.2. Asignación de factores a los HAPs acumulados en individuos de *T. capillaris* expuestos en los períodos de muestreo trimestrales I, II, III y IV en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| HAPs | Período I: Primavera | | | | Período II: Verano | | | | Período III: Otoño | | | | Período IV: Invierno | | | |
|---------------|----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|--------------|--------------|--------------|
| | CP 1 | CP 2 | CP 3 | CP 4 | CP 1 | CP 2 | CP 3 | CP 4 | CP 1 | CP 2 | CP 3 | CP 4 | CP 1 | CP 2 | CP 3 | CP 4 |
| ACN | | 0,509 | 0,703 | | 0,120 | 0,195 | 0,125 | 0,864 | 0,535 | 0,340 | 0,715 | | 0,240 | 0,717 | 0,227 | 0,305 |
| FLN | 0,400 | -0,137 | 0,331 | -0,566 | 0,370 | 0,532 | -0,368 | 0,309 | 0,144 | 0,253 | 0,706 | 0,120 | -0,267 | -0,339 | 0,807 | -0,147 |
| PHE | 0,144 | -0,163 | 0,205 | 0,787 | | 0,151 | 0,156 | 0,860 | | -0,164 | 0,880 | 0,172 | 0,390 | -0,562 | 0,569 | 0,304 |
| ANT | 0,253 | 0,924 | 0,128 | -0,160 | 0,186 | 0,668 | 0,500 | 0,223 | 0,115 | 0,841 | 0,131 | | 0,208 | | 0,605 | |
| FLT | | -0,285 | 0,915 | | 0,344 | 0,764 | | 0,174 | 0,271 | 0,470 | 0,402 | 0,650 | 0,208 | 0,619 | 0,603 | -0,168 |
| PYR | 0,334 | 0,889 | -0,183 | | | | 0,898 | 0,101 | 0,457 | 0,712 | 0,148 | 0,229 | 0,954 | 0,924 | | |
| BaA | | 0,122 | 0,915 | 0,210 | 0,201 | 0,884 | | 0,153 | | 0,285 | 0,179 | 0,879 | | | | |
| CHR | 0,256 | 0,918 | | | 0,143 | 0,152 | 0,797 | 0,418 | | 0,848 | 0,105 | | 0,327 | 0,781 | -0,355 | |
| BbF | 0,754 | 0,352 | 0,298 | | 0,443 | 0,492 | -0,623 | 0,127 | 0,721 | 0,545 | 0,274 | -0,123 | 0,698 | 0,521 | 0,158 | -0,180 |
| BkF | 0,932 | 0,104 | | | 0,811 | 0,436 | -0,202 | -0,149 | 0,732 | 0,166 | 0,155 | 0,503 | 0,710 | 0,380 | 0,167 | |
| BaP | 0,773 | 0,457 | 0,251 | 0,239 | 0,645 | 0,393 | 0,216 | 0,381 | 0,830 | 0,211 | 0,103 | 0,258 | 0,900 | | -0,350 | -0,153 |
| DBA | 0,777 | 0,455 | -0,207 | -0,189 | 0,809 | 0,477 | | 0,178 | 0,644 | 0,218 | -0,670 | | 0,208 | | | 0,805 |
| BghIP | 0,660 | 0,523 | -0,211 | | 0,920 | | | | 0,880 | | -0,115 | | -0,136 | 0,190 | | 0,867 |
| Autovector | 3,509 | 3,453 | 2,384 | 1,616 | 3,139 | 2,995 | 2,357 | 2,094 | 3,554 | 2,858 | 2,118 | 2,116 | 3,062 | 2,755 | 2,584 | 1,832 |
| Varianza % | 26,995 | 26,560 | 18,335 | 12,428 | 24,146 | 23,039 | 18,132 | 16,109 | 27,336 | 21,988 | 16,291 | 16,279 | 23,554 | 21,190 | 19,877 | 14,089 |
| Acumulativa % | 26,995 | 53,556 | 71,891 | 84,319 | 24,146 | 47,185 | 65,317 | 81,426 | 27,336 | 49,324 | 65,615 | 81,895 | 23,554 | 44,744 | 64,620 | 78,709 |

Los valores de los elementos dominantes en cada factor se presentan en negrita. Los valores con coeficientes <0,1 se suprimieron. Método de extracción: PCA; método de rotación: Varimax con Normalización Kaiser

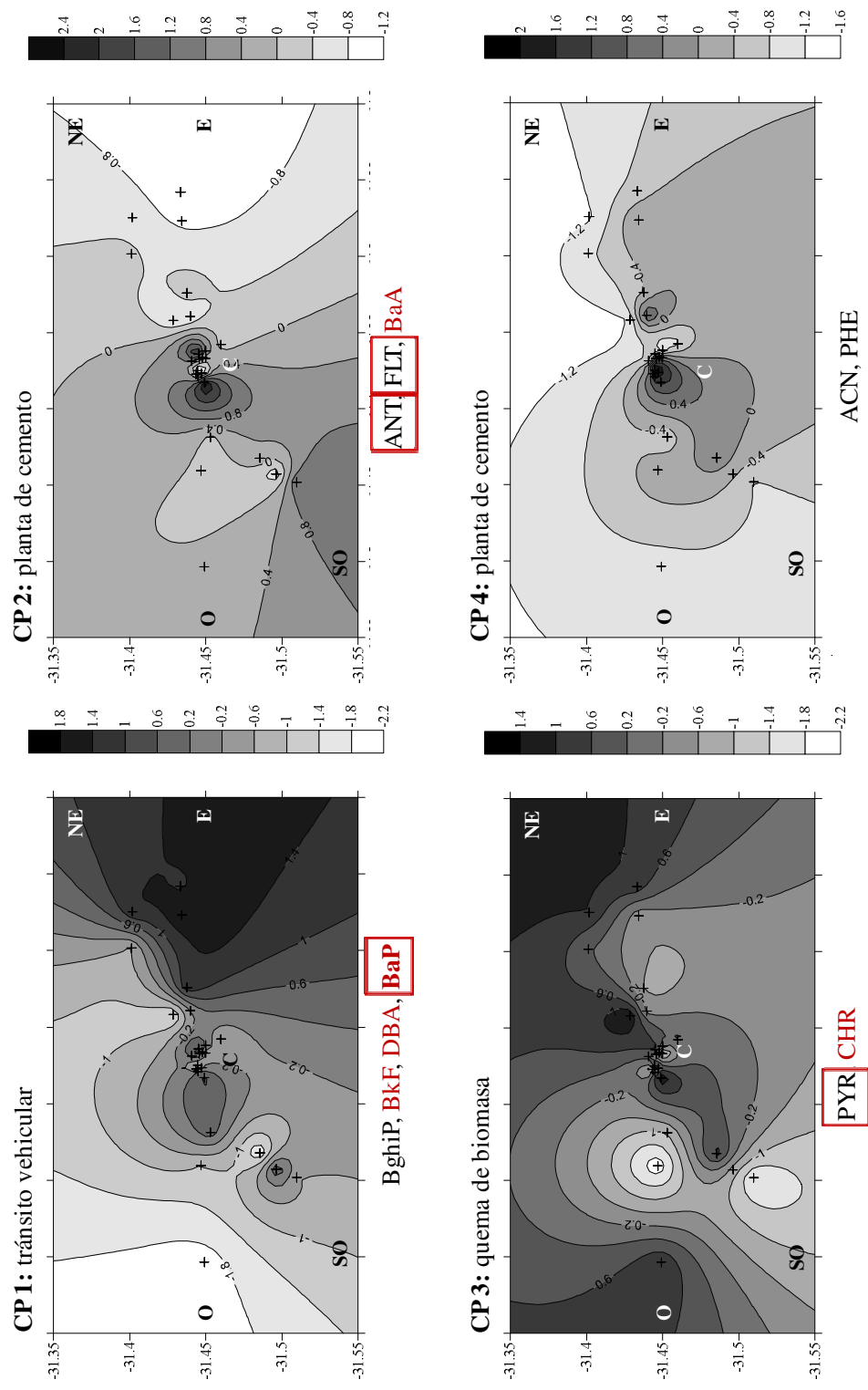
Para el período de muestreo I (primavera) 84% de la varianza fue explicada por 4 factores (Tabla 4.2). El Factor 1 estuvo representado por BbF, BkF, BaP, DBA y BghiP, y al graficar la distribución geográfica de este Factor (CP1, Figura 4.6) se observa que los valores más elevados correspondieron al E (zona con elevado tránsito vehicular) y SO (zona de hornos de ladrillos). En un estudio previo utilizando *T. capillaris* se observó que los compuestos de 5 y 6 anillos como el BbF, BkF, BaP, DBA y BghiP, presentaron mayores concentraciones en sitios con elevado tránsito vehicular (Rodríguez et al., 2010). Además, diversos autores coinciden en que las elevadas cargas de BbF, BaP y BkF representan emisiones diesel (Kavouras et al., 2001; Motelay-Massei et al., 2007; Park et al., 2011). El Factor 2 estuvo representado por ANT, CHR y PYR, detectándose hacia el SO y O sitios relacionados con la quema de biomasa (CP2, Figura 4.6). La presencia conjunta de PYR y CHR está relacionada con la combustión de carbón (Khalili et al., 1995; Simcik et al., 1999; Park et al., 2011) y esto puede señalar la influencia de las emisiones provenientes de los hornos de ladrillos y los incendios del basural; y con respecto a ANT, estudios previos lo han asociado con la combustión de madera (Kulkarni y Venkataraman, 2000; Park et al., 2002). El Factor 3 estuvo representado por FLT y BaA, distribuyéndose en C y O (CP3, Figura 4.6) vinculados a procesos de combustión (Khalili et al., 1995; Shi et al., 2010). Wannaz et al. (2013) determinaron que la planta de cemento Yocsina es una fuente significativa de emisión de BaA, lo cual podría estar relacionado con el uso de gas natural como combustible, ya que esta planta funciona con 75% de gas natural y 25% de combustible alternativo (residuos industriales) (Carreras y Pignata, 2002; Bermúdez et al., 2010; Wannaz et al., 2013). El Factor 4 estuvo representado por ACN y PHE, y los valores más altos estuvieron presentes también en C y hacia el O (CP4, Figura 4.6). ACN y PHE son marcadores de la combustión de aceites industriales como así también de la quema de biomasa (Khalili et al., 1995; Park et al., 2002) y según Yang et al. (1998), ACN puntualmente se asocia con emisiones provenientes de plantas de cemento.

Figura 4.6. Distribución espacial de los patrones de valores de componentes principales para HAPs y asignación de factores a cada fuente de contaminación identificada (período de muestreo I: primavera). En letras rojas se identifican los compuestos de mayor peligrosidad, y en los recuadros aquellos más enriquecidos en el área de estudio.



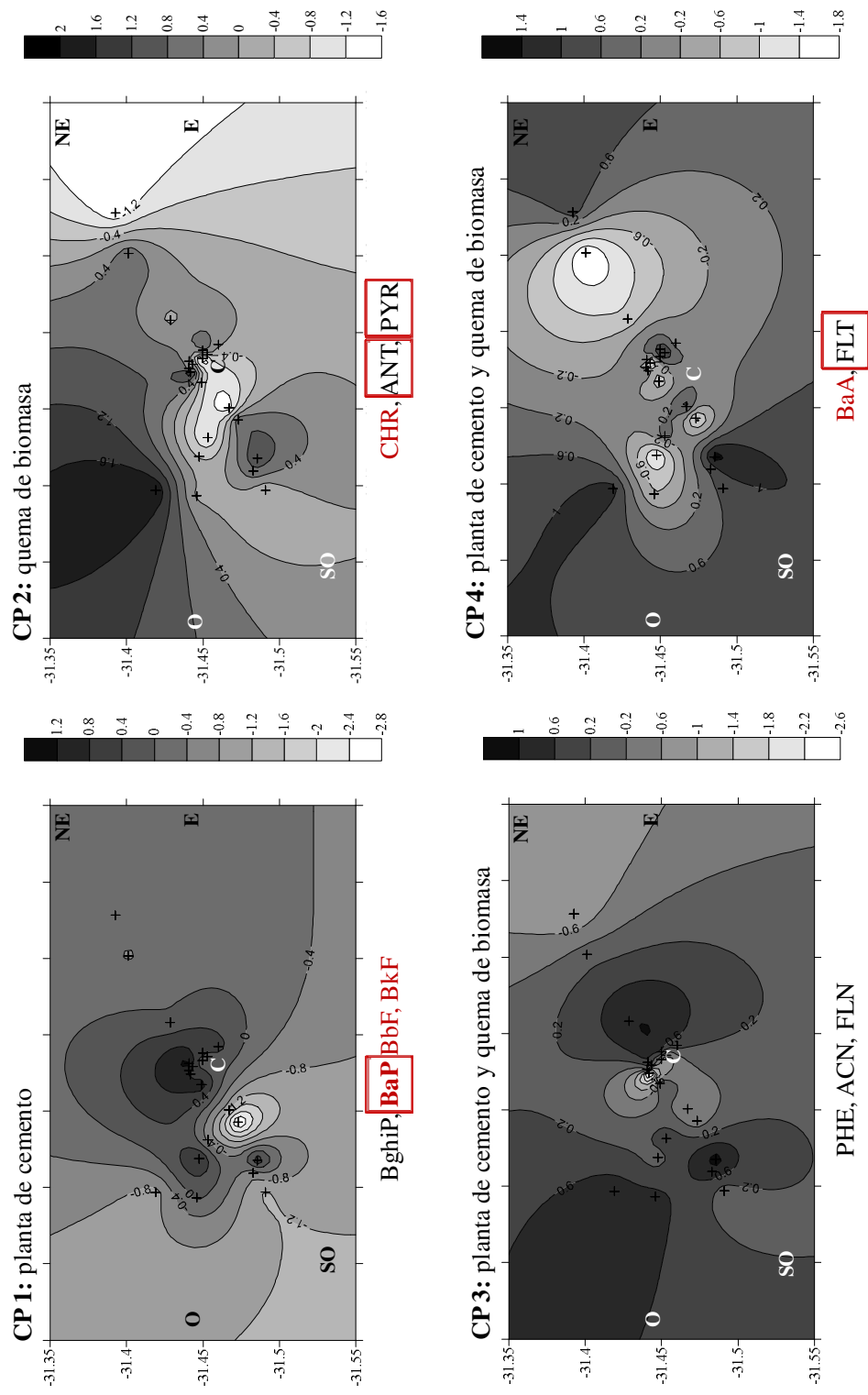
Para el período de muestreo II (verano) 81% de la variabilidad estuvo explicada por 4 factores (Tabla 4.2). El Factor 1 estuvo representado por BghiP, BkF, DBA y en menor medida BaP en la dirección E (CP1, Figura 4.7.) vinculado a tránsito vehicular (Rodríguez et al., 2010). El Factor 2, estuvo representado por BaA, FLT y ANT y los valores más elevados estuvieron presentes en C (Khalili et al., 1995; Yang et al., 1998; Shi et al., 2010; Wannaz et al., 2013), (CP2, Figura 4.7). El Factor 3 estuvo representado por PYR y CHR en las subáreas NE, O y C, siendo que la presencia conjunta de PYR y CHR está relacionada con la combustión de biomasa (Khalili et al., 1995; Simcik et al., 1999; Park et al., 2011), como así también CHR es además considerado indicador de incineración de residuos industriales según lo establecido por Yang et al. (1998). El Factor 4 estuvo representado por ACN y PHE, y los valores más altos nuevamente estuvieron presentes en C (CP4, Figura 4.7).

Figura 4.7. Distribución espacial de los patrones de valores de componentes principales para HAPs y asignación de factores a cada fuente de contaminación identificada (período de muestreo II: verano). En letras rojas se identifican los compuestos de mayor peligrosidad, y en los recuadros aquellos más enriquecidos en el área de estudio.



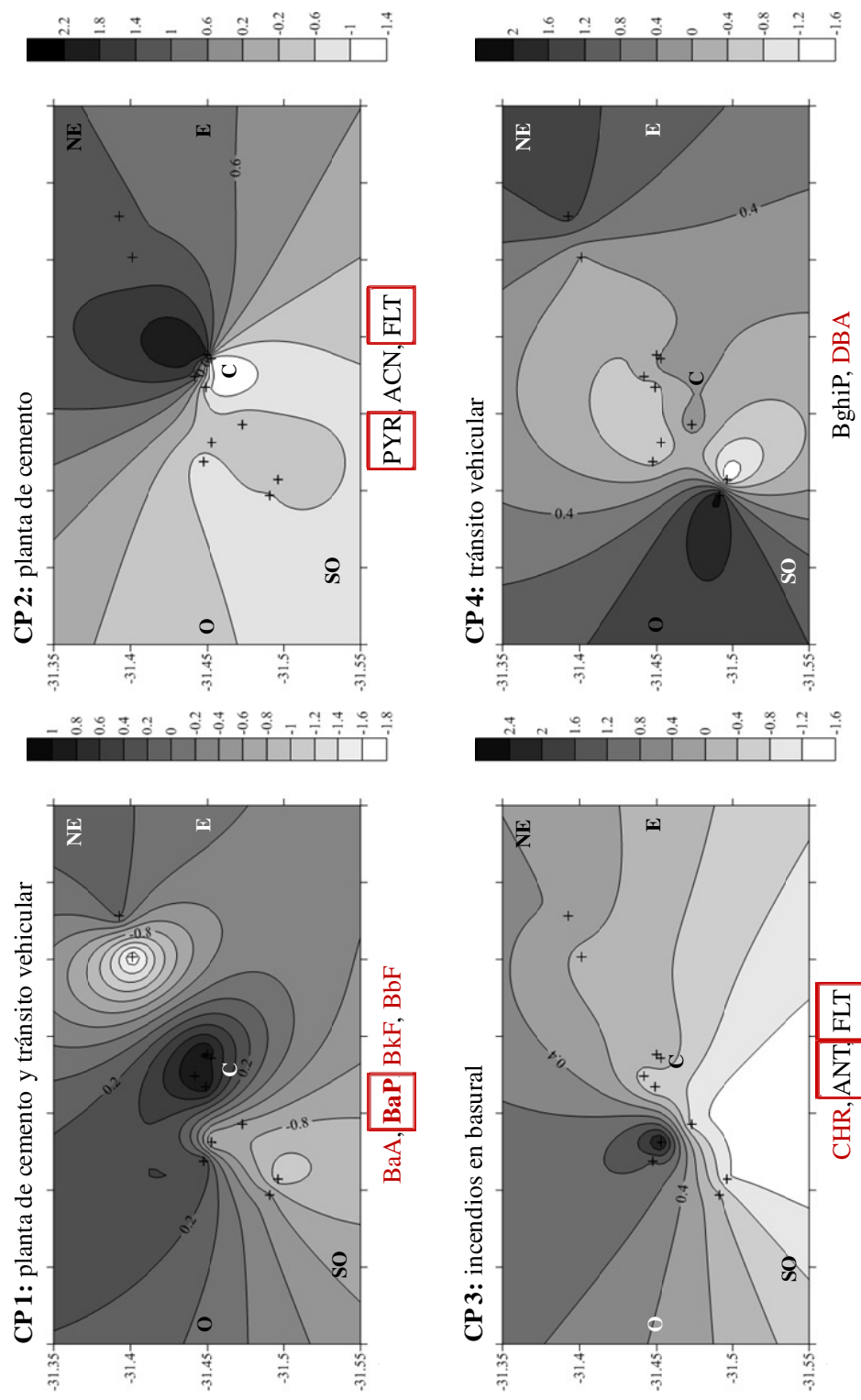
Para el período de muestreo III (otoño) 82% de la variabilidad estuvo explicada por 4 factores (Tabla 4.2). El Factor 1 estuvo representado por BghiP, BaP, BkF y BbF principalmente en C (CP1, Figura 4.8). Si bien estos compuestos son marcadores de emisiones vehiculares, en este caso también se asociaron con las emisiones de la planta de cemento, considerando además que no se trasladaron biomonitores hacia el E del área de estudio. El Factor 2 estuvo representado por CHR, ANT y PYR y se observa claramente hacia el O (CP2, Figura 4.8). Según Kulkarni y Venkataraman (2000) y Park et al. (2002), ANT indica combustión de madera, y la presencia conjunta de PYR y CHR está relacionada con la combustión de carbón (Khalili et al., 1995; Simcik et al., 1999; Park et al., 2011). El Factor 3 estuvo representado por PHE, ACN y FLN en inmediaciones de la planta de cemento aunque también hacia el SO y O, (CP3, Figura 4.8). ACN, PHE y FLN son marcadores de la combustión de aceites industriales como así también de la quema de biomasa para calefacción (Khalili et al., 1995; Park et al., 2002). El Factor 4 estuvo representado por BaA y FTN hacia O, SO y C (CP4, Figura 4.8) vinculados a procesos de combustión (Khalili et al., 1995; Shi et al., 2010).

Figura 4.8. Distribución espacial de los patrones de valores de componentes principales para HAPs y asignación de factores a cada fuente de contaminación identificada (período de muestreo III: otoño). En letras rojas se identifican los compuestos de mayor peligrosidad, y en los recuadros aquellos más enriquecidos en el área de estudio.



Para el período de muestreo IV (invierno) 79% de la variabilidad estuvo representada por 4 factores (Tabla 4.2). El Factor 1 estuvo representado por BaA, BaP, BbF y BkF en C y en menor medida hacia el NE, representando emisiones de la planta de cemento y de fuentes vehiculares (CP1, Figura 4.9). El Factor 2 estuvo representado por PYR, FLT (presentes en las emisiones provenientes de la incineración de aceites industriales) y ACN (presente en las emisiones de plantas de cemento) y se localizaron en C (CP2, Figura 4.9). El Factor 3 estuvo representado por FLN, CHR, ANT y FLT hacia el O (CP3, Figura 4.9) los cuales indican combustión de madera (Kulkarni y Venkataraman, 2000; Park et al., 2002). El Factor 4 estuvo representado por DBA y BghiP y se localizaron hacia el SO y en menor medida hacia el NE (CP4, Figura 4.9). Estos compuestos son indicadores de emisiones de vehículos a gasolina (Kuang et al., 2011).

Figura 4.9. Distribución espacial de los patrones de valores de componentes principales para HAPs y asignación de factores a cada fuente de contaminación identificada (período de muestreo IV: invierno). En letras rojas se identifican los compuestos de mayor peligrosidad, y en los recuadros aquellos más enriquecidos en el área de estudio.



De los análisis estadísticos y geoestadísticos previamente desarrollados, pudieron identificarse los siguientes HAPs marcadores de las diferentes fuentes identificadas en el área de estudio:

- Planta de cemento (C): ACN, BaA, FLT y BaP. Si bien también se hallaron otros HAPs asociados a la subárea C, estos tuvieron variaciones estacionales, por lo cual no pueden considerarse como marcadores de esta industria. La variabilidad de estos compuestos pudo haberse debido a varios factores, como ser el tipo de combustible, tipo de aditivos, proceso de fabricación, dispositivos de control de contaminación atmosférica, etc, siendo el más representativo el tipo de combustible. En la planta de cemento Yocsina, la variabilidad de los residuos industriales acondicionados y utilizados pudo tener un efecto determinante en los distintos compuestos emitidos y su variabilidad temporal.
- Quema de biomasa (O y SO): ANT, CHR, PYR y FLN se identificaron como los marcadores de las emisiones de esta fuente.
- Tránsito vehicular (E y NE): BaP, BkF, BghiP y DBA fueron los principales marcadores de las emisiones vehiculares, representando BaP, y en menor medida BkF las emisiones diesel, y DBA y BghiP, las emisiones de vehículos a gasolina.

4.2.4. Parámetros fisiológicos medidos en *T. capillaris*

En la **sección 2.5.2** del Capítulo II y la **sección A5** (Anexo “A”) se detallan la metodología, y reactivos utilizados para la determinación de parámetros fisiológicos en *T. capillaris*.

En la Tabla C4 (Anexo “C”) se presenta la estadística descriptiva de los parámetros fisiológicos analizados en *T. capillaris* correspondiente a los cuatros períodos de muestreo trimestrales en la localidad de Malagueño y la Tabla C5 (Anexo “C”) muestra los resultados del Análisis de la Varianza (ANOVA) empleando los criterios de clasificación “subáreas de muestreo” (C, NE, O, SO y E) y “períodos de muestreo” (I, II, III y IV) para los parámetros fisiológicos medidos en *T. capillaris* en este estudio. En la Tabla 4.3 se compararon los valores de los parámetros fisiológicos obtenidos con estudios anteriores realizados en la provincia Córdoba utilizando la misma especie y otras del mismo género; la Tabla 4.4 presenta los resultados del análisis de componentes principales (ACP) de los parámetros indicadores de daño fisiológico analizados y las Figuras 4.10 a 4.13 muestran los gráficos bi-plots de cada período para las distintas subáreas de muestreo.

Tabla 4.3. Parámetros fisiológicos determinados en especies del género *Tillandsia* utilizadas en este estudio de biomonitorio (a) y en otros llevados a cabo en la provincia de Córdoba. Se muestran los valores medios \pm desvío estándar, o los rangos de los datos presentados por los autores (1 a 3).

| Variables | Unidades | ³ Malagaño -este estudio- | | | | | | ^b Industria Córdoba ¹ | | | | ^b Córdoba ² | | | | ^b Córdoba ³ Planta de cemento | | | | |
|------------|--|--------------------------------------|-------|------------|-------|-------------|-------|---|-------|------------------|-------|-----------------------------------|---------|-------|-------|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | Período I | | Período II | | Período III | | Período IV | | Media \pm D.E. | Año I | Año II | Año III | Media | Media | Media | Media | Media \pm D.E. | Media \pm D.E. | Media \pm D.E. |
| Cl-a | mg.g ⁻¹ PS | 1,65 | 0,34 | 2,81 | 2,15 | 0,69 | 3,98 | 2,13 | 0,96 | 3,03 | 1,48 | 0,83 | 2,56 | 1,49 | 1,58 | 1,15 | 33,66 \pm 10,22 | 35,93 \pm 5,02 | 37,71 \pm 7,29 | 36,21 \pm 10,63 |
| Cl-b | mg.g ⁻¹ PS | 0,74 | 0,14 | 1,30 | 0,86 | 0,24 | 1,60 | 1,01 | 0,39 | 1,51 | 0,68 | 0,11 | 1,74 | 0,46 | 0,65 | 0,51 | 111 \pm 30 | 161 \pm 31 | 79 \pm 27 | 312 \pm 94 |
| Feo-a | mg.g ⁻¹ PS | 1,92 | 0,50 | 3,49 | 1,24 | 0,48 | 2,19 | 0,61 | 0,19 | 1,24 | 1,65 | 0,63 | 2,64 | 1,71 | 1,90 | 1,59 | 1,744 \pm 0,640 | 2,289 \pm 0,269 | 1,366 \pm 0,218 | 0,881 \pm 0,269 |
| Feo-b | mg.g ⁻¹ PS | 0,77 | 0,20 | 1,39 | 1,14 | 0,23 | 4,19 | 3,42 | 0,93 | 5,21 | 1,02 | 0,45 | 3,22 | 0,59 | 0,86 | 0,94 | 0,350 \pm 0,018 | 0,358 \pm 0,058 | 0,359 \pm 0,024 | 0,364 \pm 0,049 |
| Carot | mg.g ⁻¹ PS | 0,32 | 0,04 | 0,57 | 0,43 | 0,17 | 0,76 | 0,39 | 0,20 | 0,56 | 0,30 | 0,08 | 0,64 | 0,42 | 0,36 | 0,24 | 2,056 \pm 0,665 | 2,049 \pm 0,268 | 1,744 \pm 0,196 | 7,435 \pm 1,936 |
| HPDC | μ mol.g ⁻¹ PS | 12,82 | 1,94 | 28,54 | 18,66 | 3,65 | 73,03 | 34,67 | 10,13 | 62,87 | 25,05 | 11,81 | 49,24 | 31,38 | 37,05 | 23,27 | | | | |
| MDA | nmol.g ⁻¹ PS | 112,0 | 71,00 | 229,0 | 104,8 | 25,15 | 191,6 | 86,35 | 44,59 | 165,4 | 83,18 | 52,21 | 130,8 | 143,2 | 104,9 | 163,9 | | | | |
| S | mg.g ⁻¹ PS | 1,22 | 0,51 | 2,41 | 0,88 | 0,28 | 1,60 | 0,74 | 0,30 | 1,37 | 0,71 | 0,26 | 1,27 | 1,81 | 1,53 | 1,23 | | | | |
| Feo-a/Cl-a | - | 1,01 | 0,84 | 1,43 | 0,58 | 0,23 | 0,80 | 0,29 | 0,09 | 0,57 | 1,16 | 0,52 | 1,55 | 1,15 | 1,22 | 1,45 | | | | |
| Cl-b/Cl-a | - | 0,44 | 0,31 | 0,52 | 0,41 | 0,26 | 0,54 | 0,48 | 0,38 | 0,57 | 0,47 | 0,05 | 1,4 | 0,30 | 0,42 | 0,43 | | | | |
| PS/PF | - | 0,27 | 0,19 | 0,42 | 0,23 | 0,17 | 0,41 | 0,22 | 0,18 | 0,31 | 0,32 | 0,23 | 0,55 | 0,21 | 0,21 | 0,23 | | | | |
| IDF | - | 2,10 | 0,47 | 4,47 | 3,60 | 0,87 | 11,08 | 4,42 | 1,85 | 9,65 | 3,78 | 1,83 | 8,25 | | | | | | | |
| pH | - | 7,10 | 5,95 | 8,40 | 6,29 | 5,68 | 7,81 | 6,60 | 4,74 | 9,65 | 6,88 | 5,63 | 10,71 | | | | | | | |
| CE | μ S.cm ⁻¹ .ml ⁻¹ .g ⁻¹ PF | 0,41 | 0,08 | 1,27 | 0,34 | 0,07 | 2,59 | 0,38 | 0,06 | 1,32 | 1,65 | 0,35 | 9,33 | | | | | | | |

Periodos de muestreo: I (primavera), II (verano); III (otoño); IV (invierno). D.E.: Desvío Estándar. ¹Bermúdez y Pignata (2011) y Bermúdez et al. (2009); ²Wannaz (2008); ³Rodríguez et al. (2011)

Tabla 4.4. Autovalores asignados a los dos componentes principales de los parámetros fisiológicos determinados en *T. capillaris* en los períodos de muestreo trimestrales I, II, III y IV en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| Parámetro | I: Primavera | | II: Verano | | III: Otoño | | IV: Invierno | |
|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | CP 1 | CP 2 | CP1 | CP 2 | CP 1 | CP 2 | CP 1 | CP 2 |
| Cl-a | 0,34 | 0,05 | 0,37 | 0,02 | 0,36 | 0,15 | -0,33 | 0,12 |
| Cl-b | 0,34 | 0,01 | 0,37 | 0,07 | 0,36 | 0,11 | -0,05 | 0,37 |
| Feof-a | 0,32 | 0,02 | -0,05 | 0,20 | 0,17 | 0,41 | -0,32 | 0,05 |
| Feof-b | 0,33 | -0,01 | 0,35 | 0,02 | 0,26 | -0,23 | -0,32 | 0,19 |
| Carot. | 0,34 | 0,03 | 0,31 | -0,11 | 0,33 | -0,18 | -0,33 | -0,08 |
| HPDC | 0,24 | 0,33 | 0,28 | -0,34 | 0,33 | 0,17 | -0,27 | 0,30 |
| MDA | -0,29 | -0,08 | -0,15 | -0,24 | -0,10 | 0,44 | 0,34 | 0,02 |
| S | 0,18 | 0,39 | 0,05 | 0,52 | -0,32 | 0,14 | -0,09 | 0,46 |
| Cl-b/Cl-a | 0,22 | -0,36 | 0,24 | 0,16 | 0,36 | 0,04 | 0,22 | 0,26 |
| Feof-a/Cl-a | -0,28 | -0,04 | -0,35 | 0,18 | 0,01 | 0,45 | 0,24 | -0,25 |
| PS/PF | -0,30 | 0,06 | -0,32 | -0,25 | 0,27 | -0,32 | 0,30 | 0,00 |
| IDF | -0,16 | 0,41 | -0,12 | 0,40 | -0,30 | 0,27 | 0,22 | 0,37 |
| pH | -0,16 | 0,43 | -0,06 | 0,07 | -0,14 | 0,25 | 0,19 | 0,41 |
| CE | 0,04 | 0,49 | -0,33 | -0,14 | -0,05 | 0,15 | 0,30 | 0,24 |
| Autovector | 8,58 | 3,22 | 7,13 | 3,67 | 6,91 | 4,44 | 8,41 | 3,82 |
| Varianza % | 61 | 23 | 51 | 26 | 49 | 32 | 60 | 27 |
| Acumulativa % | 61 | 84 | 51 | 77 | 48 | 81 | 60 | 87 |

Se indican en **negrita** los valores más altos de cada parámetro

Figura 4.10. Gráfico Bi-plot del Análisis de Componentes Principales (ACP) con los parámetros químico-fisiológicos medidos en *T. capillaris* como variables y las subáreas de muestreo como criterio de clasificación (período de muestreo I: primavera) en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba, Argentina.

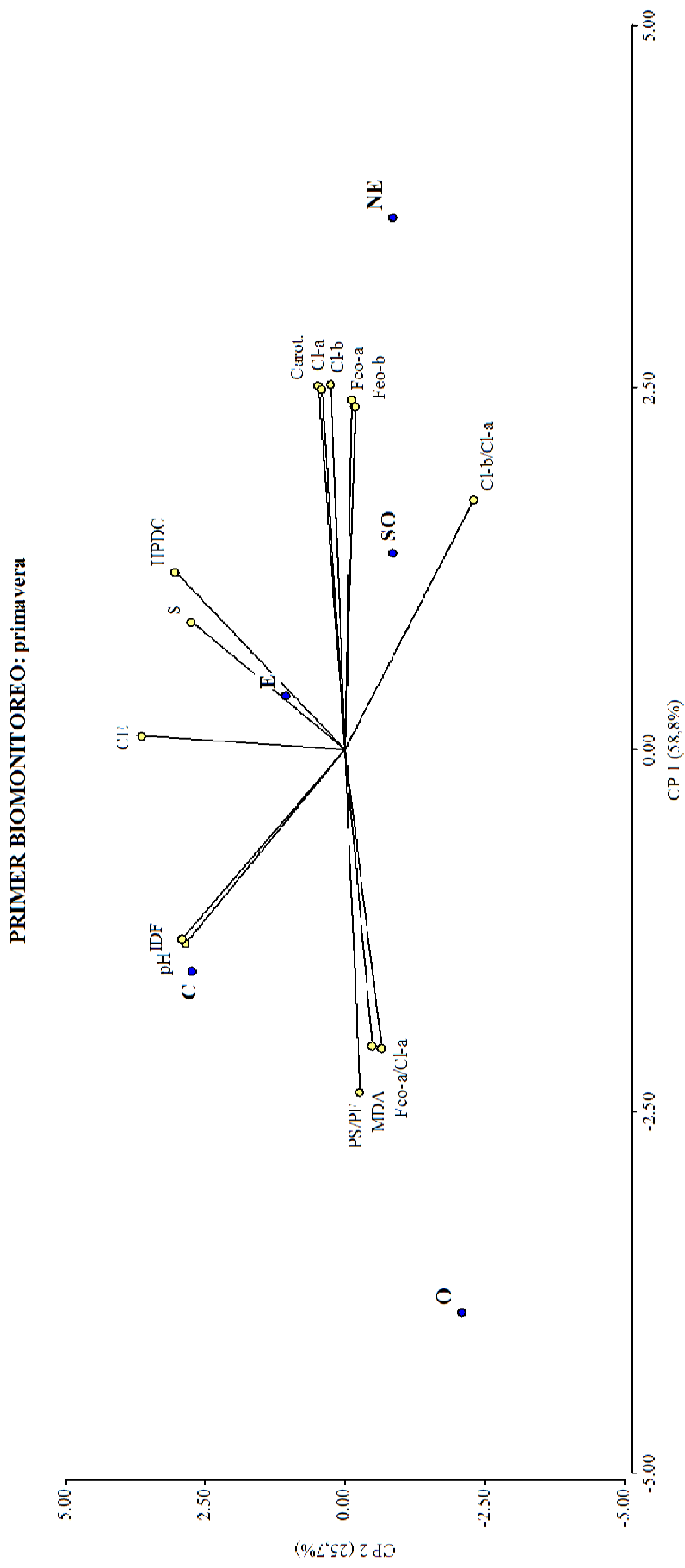


Figura 4.11. Gráfico Bi-plot del Análisis de Componentes Principales (ACP) con los parámetros químico-fisiológicos medidos en *T. capillaris* como variables y las subáreas de muestreo como criterio de clasificación (período de muestreo II: verano) en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba, Argentina.

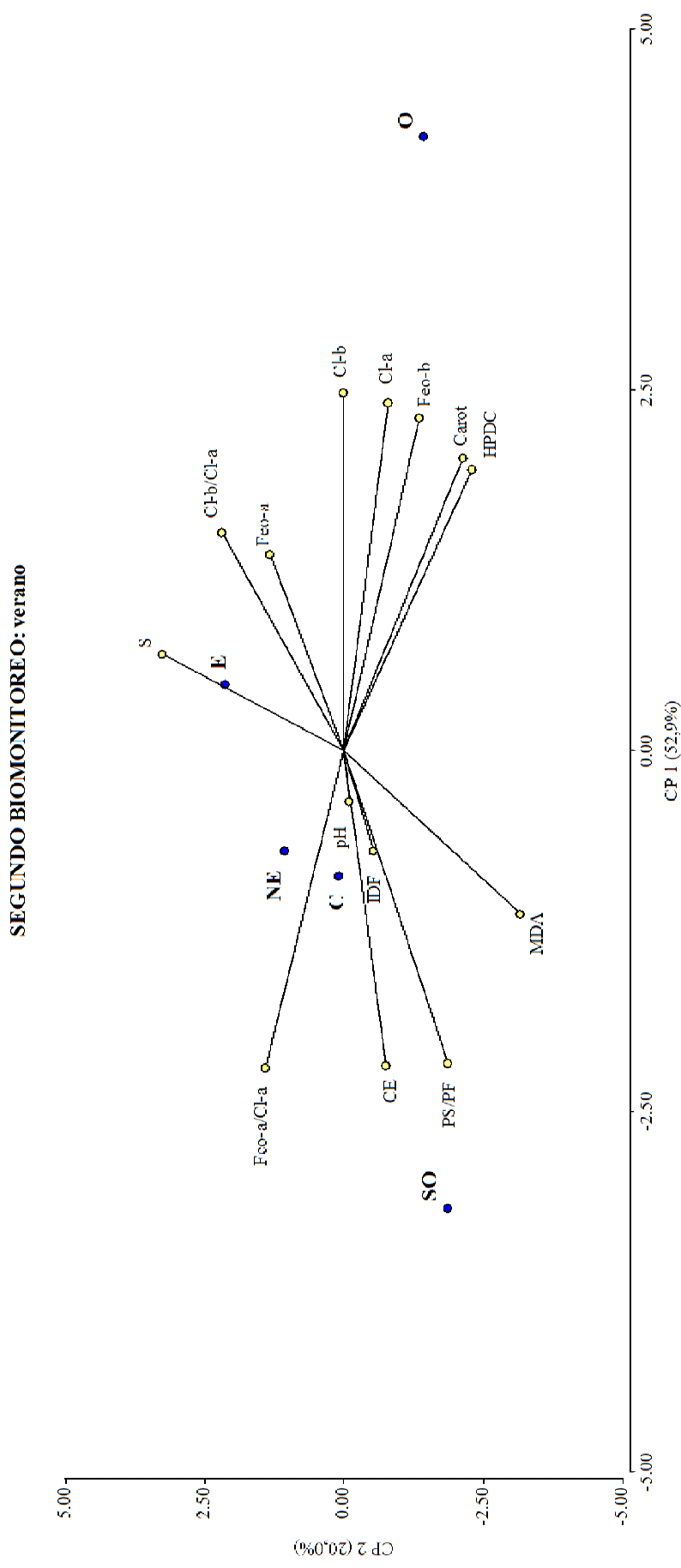


Figura 4.12. Gráfico Bi-plot del Análisis de Componentes Principales (ACP) con los parámetros químico-fisiológicos medidos en *T. capillaris* como variables y las subáreas de muestreo como criterio de clasificación (período de muestreo III: otoño) en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba, Argentina.

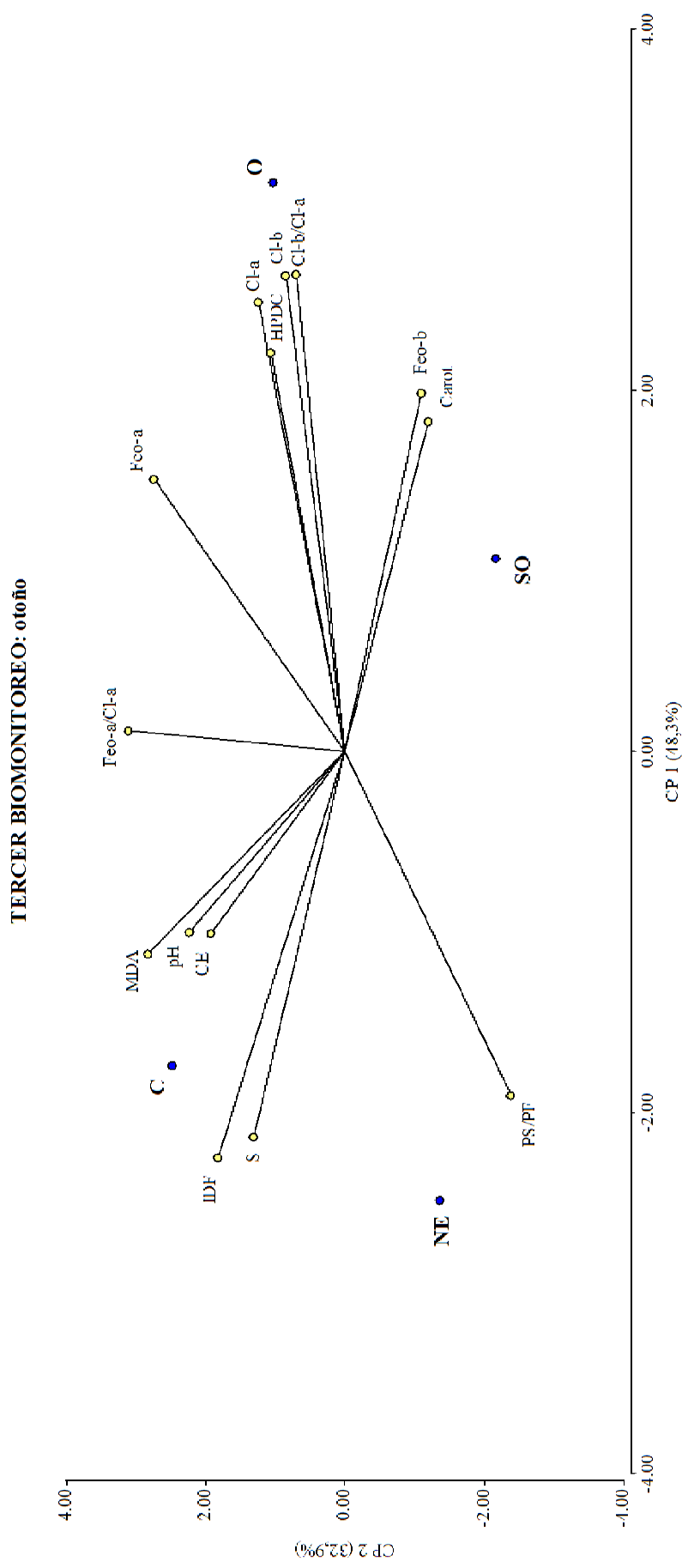
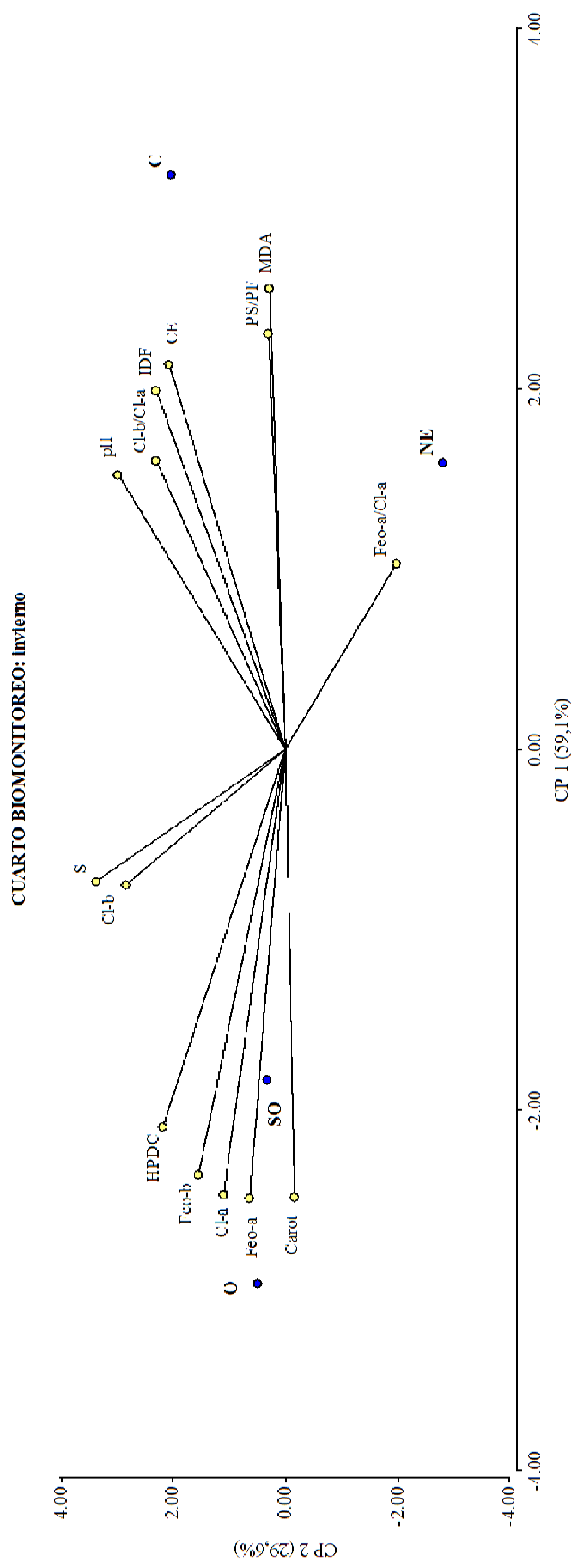


Figura 4.13. Gráfico Bi-plot del Análisis de Componentes Principales (ACP) con los parámetros químico-fisiológicos medidos en *T. capillaris* como variables y las subáreas de muestreo como criterio de clasificación (período de muestreo IV: invierno) en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba, Argentina.



4.2.4.1. Pigmentos fotosintéticos

Es ampliamente aceptado que los metales pesados pueden sustituir al ion Mg^{2+} en la molécula de clorofila, lo que imposibilita la captación de fotones, generando como consecuencia una disminución de la actividad fotosintética de las plantas y clorosis en hojas (Pernía et al., 2008). La presencia de HAPs en aire también puede generar clorosis y deformación de tricomas con la consecuente aparición de lesiones necróticas en plantas (Alkio et al., 2005). Dentro de los pigmentos, los carotenoides desempeñan un papel importante en el ensamblaje de los complejos captadores de luz y tienen una función protectora del aparato fotosintético contra el estrés fotooxidativo (Taiz y Zeiger, 2006; Buchanan et al., 2002), por lo que se ha señalado que ante éste las plantas aumentan sus concentraciones de carotenoides, para contrarrestar la formación de radicales libres (Ferrat et al., 2003; Pernía et al., 2008). Del mismo modo pueden emplearse relaciones entre pigmentos individuales como indicadores de daño producido por contaminantes. Así, el aumento de la relación Cl-b/Cl-a y de la relación Feo-a/Cl-a indican daño en plantas (Conti y Cecchetti, 2000; Wannaz, 2008). Los valores de Cl-a y Carot obtenidos en este trabajo fueron marcadamente mayores a los valores comunicados por Wannaz (2008) en distintas regiones de la provincia de Córdoba en *T. capillaris* (Tabla 4.3).

4.2.4.2. Biomarcadores de estrés oxidativo y daño de membranas celulares

La peroxidación lipídica implica la formación y propagación de radicales lipídicos, pérdida de oxígeno y la eventual destrucción de las membranas, generando una variedad de productos que incluyen cetonas, alcoholes, éteres y aldehídos. Uno de estos productos es el malondialdehído (MDA) que es utilizado para determinar el grado de peroxidación (Pernía et al., 2008; Song et al., 2011; Wannaz et al., 2011). El aumento en el contenido de MDA e hidroperoxidienos conjugados (HPDC), está relacionado con el aumento de las oxidaciones de lípidos de las membranas celulares (Menzel, 1976; Mead, 1987), encontrándose asociado con un incremento en la permeabilidad de membranas (producida por contaminantes atmosféricos), lo que conlleva una pérdida de agua y nutrientes de las hojas, además de producir en las plantas una senescencia temprana (Singh, 1993). Las concentraciones de MDA de este trabajo fueron menores a los comunicados por Wannaz (2008), como así también que los hallados por Bermúdez y Pignata (2011) en *T. capillaris* expuesta en una zona industrial de la provincia de Córdoba por tres meses. Además, los valores de MDA fueron similares a los expresados por Rodríguez et al. (2011) en *T. capillaris* trasplantada en un sitio de la localidad de Malagueño. Con respecto a los valores de HPDC cuantificados en

este trabajo, éstos fueron similares a los encontrados en trabajos previos utilizando la misma especie (Wannaz, 2008; Rodríguez et al., 2011) (Tabla 4.3). Los valores máximos de MDA se hallaron en C y O; e HPDC en O (Figuras 4.11-4.13) y éste presentó valores significativamente más altos en los períodos III (otoño) y IV (invierno), que los encontrados en las demás subáreas de muestreo (Tabla C5). Los máximos valores de CE se hallaron en C en los períodos I (primavera), III (otoño) y IV (invierno) (Tabla C5), y esto puede deberse al impacto de las emisiones provenientes de la planta de cemento, y/o por las elevadas cargas de material particulado que emite esta industria.

4.2.4.3. *pH*

Las partículas alcalinas provenientes de las plantas de cemento pueden dañar las superficies de las plantas, al liberar hidróxido de calcio en la hidratación, lo cual eleva el pH hasta valores muy altos, afectando lípidos y ceras de las cutículas y desnaturalizando las proteínas, y en última instancia provocando una plasmólisis en las células de las hojas (Guderian, 1986; Grantz et al., 2003). Los valores máximos de pH en hojas de *T. capillaris* en este estudio se encontraron en las inmediaciones de la planta de cemento para los cuatro períodos de muestreo (Tabla C5; Figuras 4.10-4.13), indicando que los efectos provenientes del polvo alcalino de cemento tienen efectos marcadamente locales.

4.2.4.4. *Estrés hídrico (relación PS/PF)*

En numerosas especies de plantas, la pérdida de agua foliar constituye un parámetro indicador de daño por contaminantes (Robinson y Wellburn, 1991; Levin y Pignata, 1995; Wannaz, 2008). Los valores de PS/PF fueron similares a los encontrados por Wannaz (2008) excepto para invierno (período IV), período en el cual los valores fueron mayores (Tabla 4.3).

4.2.4.5. *Contenido de S*

Se ha mencionado en diferentes estudios de biomonitoreo que el contenido de azufre en hojas de distintas especies de plantas es un buen indicador de los niveles de contaminación por dióxido de azufre en la atmósfera (Wannaz et al., 2006; Pignata et al., 2007; Wannaz, 2008). Estudios de monitoreo atmosférico empleando especies bioindicadoras en zonas industriales de la provincia de Córdoba, reflejaron que la influencia de emisiones de SO₂ provenientes del sector industrial fueron menores a las comparadas con aquellas provenientes de las emisiones vehiculares (Levin y Pignata, 1995; González et al., 1996; Carreras et al., 1998). Esto

coincide con los resultados obtenidos en el presente trabajo, en el cual los sitios ubicados en la subárea con mayor tránsito vehicular (E, uno de los accesos a la Ciudad de Córdoba), mostraron los valores más elevados de S (Tabla C5; Figuras 4.10-4.11). Estos valores fueron similares a los señalados por Wannaz (2008) y menores a los obtenidos por Rodríguez et al. (2011) en un sitio localizado en inmediaciones a esta planta de cemento empleando la misma especie (Tabla 4.3).

4.2.4.6. Índice de Daño Foliar (IDF)

El IDF ha sido utilizado en estudios anteriores de biomonitoreo con especies del género *Tillandsia*, demostrando que es un biomarcador efectivo para evaluar los efectos de contaminantes (Wannaz y Pignata, 2006; Bermúdez et al., 2009; Rodríguez et al., 2011). Este índice permite resumir en un valor las condiciones de daño fisiológico que presentan los bioindicadores en un determinado sitio. Los valores de IDF obtenidos en este trabajo fueron mayores a los hallados por Wannaz (2008) en *T. capillaris* y por Bermúdez et al. (2009) en *T. capillaris*, *T. recurvata* y *T. tricholepis* expuestas en zonas urbanas e industriales de la provincia de Córdoba (Tabla 4.3). Por otra parte, nuestros resultados también fueron mayores que los obtenidos por Rodríguez et al. (2011) en *T. capillaris*. Bermúdez (2012) realizó un estudio de biomonitoreo empleando *U. amblyoclada* y encontró que las muestras transplantadas en Malagueño (Yocsina), mostraron valores de un Índice de Polución significativamente mayor al de otras áreas de la provincia de Córdoba, coincidiendo con los resultados aquí presentados, en donde los valores del IDF fueron significativamente mayores en las inmediaciones de la cementera para los períodos I (primavera), III (otoño) y IV (invierno) (Tabla C5; Figuras 4.10-4.13).

4.3. Conclusiones

Las siguientes fuentes de emisión de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos pudieron ser caracterizadas en el área de estudio a través de su medición en biomonitores y de la medición de parámetros indicadores de daño fisiológico en *T. capillaris*:

- Planta de cemento (C): ACN, BaA, FLT y BaP fueron los principales HAPs marcadores del funcionamiento de esta planta de cemento e IDF, MDA y pH fueron los parámetros indicadores de daño foliar que se manifestaron frente a la exposición a estos contaminantes atmosféricos.
- Incendios en basural (O) y hornos de ladrillos (SO): Para ambas fuentes, ANT, CHR, PYR y FLN se identificaron como los marcadores de las emisiones de esta fuente, e HPDC fue el

parámetro indicador de daño foliar que se manifestó frente a la exposición a estos contaminantes atmosféricos. Estas fuentes involucran la quema de biomasa, lo que se ve reflejado en las emisiones de los mismos compuestos, al igual que sucede con metales pesados y elementos traza, comunicados en el Capítulo III.

- Tránsito vehicular (E y NE): BaP, BkF, BghiP y DBA fueron los principales marcadores de las emisiones vehiculares, representando BaP, y en menor medida BkF las emisiones diesel, y DBA y BghiP, las emisiones de vehículos a gasolina. S fue el principal parámetro fisiológico que se manifestó frente a la exposición a esta fuente de emisión de contaminantes atmosféricos.

De estos HAPs asociados a fuentes en la localidad de Malagueño, deben considerarse aquellos más enriquecidos en el área de estudio (ANT, BaP y FLT) particularmente BaP, por tener la categoría de carcinogenicidad 1 para humanos establecida por la IARC, el cual fue detectado en inmediaciones de la planta de cemento Yocsina, y hacia la ciudad de Córdoba.

CAPÍTULO V- APLICACIÓN Y VALIDACIÓN DEL MODELO DE DISPERSIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS AERMOD PARA LAS EMISIONES DE MATERIAL PARTICULADO PROVENIENTES DE DOS PLANTAS PRODUCTORAS DE CEMENTO

5.1. Introducción

La atmósfera es un sistema extremadamente complejo y reactivo donde tienen lugar de manera simultánea numerosos procesos físicos y químicos no lineales. Por ello, la evaluación del impacto potencial sobre la calidad del aire que pueden tener las emisiones provenientes de una o un conjunto de fuentes, así como el diseño de estrategias costo-efectivas orientadas para su control, demandan un conocimiento preciso de los procesos que determinan la dispersión, la transformación química y el destino final de los contaminantes en la atmósfera (González Cairós, 2009).

La creciente demanda de la sociedad para el cumplimiento de los estándares de calidad del aire que permitan la protección de la salud de los habitantes en el entorno de polos industriales, implica el desarrollo de metodologías y herramientas de cálculo confiables que coadyuven a la toma de decisiones con plena transparencia (Stein et al., 2007; Donnelly et al., 2009). Para comprender en detalle el grado de exposición de una determinada población a los contaminantes emitidos, se requiere determinar las tasas de emisión, la variabilidad espacial y temporal de las emisiones, los mecanismos de dispersión a escala local y/o regional y analizar la influencia de factores meteorológicos junto con la topografía (NIWAR, 2004).

En este sentido, los modelos de dispersión de contaminantes son una herramienta de gran utilidad, ya que incorporan conocimientos sobre dinámica atmosférica permitiendo predecir, con cierto grado de confianza, los patrones de dispersión, transformación química y deposición de los contaminantes, con lo que se obtiene una estimación de su concentración en la atmósfera en un determinado período de tiempo (Holmes y Morawska, 2006). Por otra parte, permiten comprender la relación causal existente entre las emisiones y las concentraciones de los contaminantes en la atmósfera, proveyendo información sobre concentraciones de éstos en un punto determinado (Pérez Camaño, 2004). Por todo ello, los modelos se convierten en una herramienta fundamental a la hora de tomar decisiones (Seinfeld, 1986). Sin embargo, el empleo de modelos tiene como requisito que estos sean correctamente validados con datos reales provenientes de mediciones antes de su utilización

(Chang y Hanna, 2004). El objetivo de la validación es verificar si el modelo aplicado representa al sistema “real” que se desea evaluar, confirmando en este procedimiento si los datos obtenidos experimentalmente coinciden con los obtenidos a partir del modelado. La validación de un modelo tiene como finalidad hacer los ajustes correspondientes a los datos de entrada al modelo, ya que la simulación puede funcionar, pero no posibilitar la obtención de resultados correctos (Neshuku, 2012).

Se han realizado diversos estudios teóricos y experimentales referidos a la dispersión de material particulado atmosférico asociado a distintas fuentes de emisión utilizando modelos Gaussianos. Dentro de éstos y en relación a nuestro tema, existen antecedentes de la evaluación de las emisiones y dispersión de material particulado (PM) en el proceso de elaboración de cemento a partir de chimeneas, pilas de almacenamiento de material y canteras. Las fábricas de cemento se encuentran entre las industrias que más emiten PM, por lo que frecuentemente han sido señaladas en términos de sus impactos ambientales (Schuhmacher et al., 2004; Abdul-Wahab, 2006; Baroutian et al., 2006; Al-Khashman y Shawabkeh, 2006) y diversos trabajos científicos recientemente publicados utilizan AERMOD para evaluar el impacto de emisiones provenientes de esta fuente de emisión de contaminantes (Abu-Allaban y Abu-Qudais, 2011; Kakosimos et al., 2011; Seangkiatiyuth et al., 2011; Neshuku, 2012; Tartakovsky et al., 2013).

Dada la falta de programas de control del medio ambiente por parte del gobierno, las dificultades en el acceso a la información pública ambiental de las industrias, y la legislación obsoleta existente referida a la calidad del aire en la Argentina (Ley Nacional 20.284 fue implementada en 1973 y la Ley Provincial 8167 no contempla valores de inmisión), la información obtenida de este estudio adquiere una mayor magnitud. En la actualidad en Argentina, hay 17 plantas de cemento, de las cuales 2 se encuentran en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba, y producen 2.700.000 t/año de cemento, lo que representa un 16,3% de la producción nacional (Schvarzer y Petelski, 2005).

El presente capítulo se organiza según los siguientes objetivos:

(1) Estimar las emisiones provenientes de la principal fuente de emisión de material particulado atmosférico identificada en el área de estudio escogida (dos plantas productoras de cemento ubicadas en Malagueño, Córdoba).

(2) Evaluar la performance del modelo de dispersión Gaussiano AERMOD para las emisiones de TSP provenientes de estas plantas productoras de cemento a partir de la medición de este contaminante en sitios de monitoreo.

(3) Aplicar el modelo de dispersión para evaluar el impacto de las emisiones de material particulado total en suspensión (TSP) provenientes de estas plantas de cemento en las áreas residenciales aledañas.

5.2. Resultados y discusión

5.2.1. Emisiones de TSP procedentes de zonas industriales y no industriales

En la *sección 2.2.2* del Capítulo II se describe el proceso de elaboración de cemento y en la *sección 2.2.3* se detalla la metodología utilizada en la estimación de tasas de emisión de TSP de diferentes fuentes.

Las Tablas 5.1 a 5.4 presentan datos referidos al funcionamiento de las fuentes de emisión y los factores y tasas de emisión de TSP estimadas para: chimeneas, canteras, pilas de almacenamiento de material, campos agrícolas y calles pavimentadas y no pavimentadas. Con respecto a las fuentes puntuales (Tabla 5.1), las chimeneas del horno principal y del enfriador de clinker son las que expusieron las tasas de emisión más elevadas, ya que el piroprocesamiento (que incluye el horno principal y el enfriador de clinker) es el mayor generador de material particulado en el proceso (USEPA, 1995). Con respecto a las fuentes difusas (Tablas 5.2, 5.3 y 5.4), las pilas de almacenamiento de material y los caminos industriales (no pavimentados) presentaron las mayores tasas de emisión. Si bien el uso de estimación de las tasas de emisión es de gran utilidad, particularmente para el caso de las fuentes fugitivas, las concentraciones de polvo liberadas, tanto en el proceso de elaboración de cemento como a partir de otras fuentes de fondo, varían considerablemente de una zona a otra en función de la naturaleza y la intensidad de las fuentes, y de factores tales como la topografía y las condiciones meteorológicas generales (Abdul-Wahab, 2006).

Tabla 5.1. Datos referidos al funcionamiento de fuentes puntuales (chimeneas) de las Plantas Yocsina y Malagueño y estimación de las tasas de emisión de TSP.

| Tipo | Descripción | Altura [m] | Díámetro [m] | Temp. gases [K] | Vel. gases [m/s] | Factor de emisión [kg/t] ^{a)} | Tasa de actividad [t/año] ^{b)} | Tasa de emisión [g/s] | |
|-------------------------------|------------------|----------------------|--------------|-----------------|------------------|--|--|-----------------------|-------|
| Fuentes Puntuales (chimeneas) | Planta Yocsina | Horno principal | 2,2 | 455 | 16,0 | 0,1 (horno precalentador/precalcinador con filtro de mangas) | 1188000 | 3,765 | |
| | | Enfriador de clinker | 32 | 368 | 11,5 | 0,068 (enfriador de clinker con filtro de mangas) | 1188000 | 2,560 | |
| | | Molino de cemento | 15 | 351 | 7,0 | 0,0042 (molino con filtro de mangas) | 792000 | 0,105 | |
| | | Molino de crudo | 20 | 338 | 13,0 | 0,0062 (molino de crudo con filtro de mangas) | 1425600 | 0,280 | |
| | Planta Malagueño | Horno principal | 36 | 4,0 | 403 | 12,5 | 0,1 (horno precalentador/precalcinador con filtro de mangas) | 1980000 | 6,274 |
| | | Enfriador de clinker | 20 | 3,0 | 398 | 9,0 | 0,068 (enfriador de clinker con filtro de mangas) | 1980000 | 4,267 |
| | | Molino de cemento | 28 | 1,2 | 368 | 8,0 | 0,0042 (molino con filtro de mangas) | 1425600 | 0,190 |
| | | Molino de crudo | 42 | 2,0 | 358 | 6,5 | 0,0062 (molino de crudo con filtro de mangas) | 2376000 | 0,467 |

^{a)} EF: Factor de emisión de TSP para fuentes puntuales [kg/t]

^{b)} Productividad del horno, enfriador y molinos de las Plantas Yocsina y Malagueño

Tabla 5.2. Datos referidos al funcionamiento de fuentes difusas (canteras, pilas de almacenamiento de material y otras fuentes de área) de las Plantas Yocsina y Malagueño y estimación de las tasas de emisión de TSP.

| Tipo | Descripción | Factor de emisión [kg/t] ^{a)} | Tasa de actividad [t/año] ^{b)} | Área [m ²] | Tasa de emisión [g/s] | Tasa de emisión [g/s.m ²] |
|------------------------------------|---|---|---|------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| Canteras ^{c)} | Cantera Malagueño a | 0,0027 (trituration primaria) 0,0027 (trituration secundaria) | 1900800 | 640662 | 1,335 | 2,08E-06 |
| | Cantera Malagueño b | 0,0027 (trituration terciaria) 0,0125 (cribado) | 3168000 | 574144 | 2,224 | 3,87E-06 |
| | Cantera Malagueño c | 0,0015 (estación de transferencia) 8E-6 (descarga de material PM ₁₀) 5E-5 (carga de material PM ₁₀) | 3168000 | 110367 | 2,224 | 2,02E-05 |
| Fuentes de área Yocsina | Pila al lado de Chimenea de molino de cemento | $0.0016 k \frac{\left(\frac{U}{2.2}\right)^{1.3}}{\left(\frac{M}{2}\right)^{1.4}}$ [1] | 1900800 | 6125 | 2,833 | 4,63E-04 |
| | Área entre hall de clínker y cilos de caliza | | | 7000 | 2,833 | 4,05E-04 |
| | Área cercana a zona de trituradoras | | | 6864 | 2,833 | 4,13E-04 |
| | Área de la trituradora secundaria | U= 4 m/s; M= 0,25% | | 108026 | 2,833 | 2,62E-05 |
| Fuentes de área Malagueño | Área 1 dentro de Planta Malagueño | $0.0016 k \frac{\left(\frac{U}{2.2}\right)^{1.3}}{\left(\frac{M}{2}\right)^{1.4}}$ [1] | 3168000 | 95035 | 4,721 | 4,97E-05 |
| | Área 2 dentro de Planta Malagueño | | | 68565 | 4,721 | 6,89E-05 |
| | Área 3 dentro de Planta Malagueño | | | 149423 | 4,721 | 3,16E-05 |
| | Pila cerca de almacén de coque | U= 4 m/s; M= 0,25% | | 13270 | 4,721 | 3,58E-04 |
| | Planta de pétreos | | | 82713 | 4,721 | 5,71E-05 |
| | Área próxima a Planta de pétreos | | | 10806 | 4,721 | 4,37E-04 |
| | Área 3 dentro de Planta Malagueño | | | 17090 | 4,721 | 2,76E-04 |
| | Área trituradoras | | | 446972 | 4,721 | 1,06E-05 |
| | Área 4 dentro de Planta Malagueño | | | 77897 | 4,721 | 6,06E-05 |
| Área próxima a cantera Malagueño b | 96394 | 4,721 | 4,90E-05 | | | |

^{a)} EF: Factor de emisión de TSP para fuentes de área [kg/t]

^{b)} Productividad de las canteras correspondientes a las Plantas Yocsina y Malagueño

^{c)} Incluye: trituraciones primaria, secundaria y terciaria; cribado y carga y descarga de material.

U: velocidad de viento promedio [m/s].

M: porcentaje de humedad [%].

k: multiplicador de tamaño de partícula (adimensional).

[1] Constante empírica para TSP para pilas de almacenamiento de material: k = 0,74.

Tabla 5.3. Datos referidos al funcionamiento de fuentes difusas (caminos industriales y públicos pavimentados y no pavimentados) de Yocsina y Malagueño y estimación de las tasas de emisión de TSP.

| Tipo | Descripción | Cálculo de factor de emisión (EF) | EF [g/VKT] ^{a)} | Tasa de actividad [VKT/hr] | | Tasa de Emisión [gr/s.m ²] | |
|-----------------|----------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------|---|---------|
| | | | | Longitud tramo [km] ^{c)} | Flujo [Veh/h] ^{b)} | | |
| Públicas | No pavimentadas (NP) | España | 498,9 | 0,32 | 26 | 1,8E-05 | |
| | | Bv. Brasil | 498,9 | 0,23 | 22 | 1,6E-05 | |
| | | Almirante Brown | 498,9 | 0,74 | 32 | 5,0E-08 | |
| | | Mendoza | 498,9 | 0,75 | 46 | 7,1E-08 | |
| | Pavimentadas (P) | Colectora RN20 (Norte) | $281,9 \left[\frac{k (s/12) (S/30)^{0,3}}{(M/0,5)^{0,3}} - 0,00047 \right] \left(\frac{365 - P}{365} \right)$ [1] $k (sL)^{0,91} (W)^{1,02} \left(1 - \frac{P}{4N} \right)$ [2] $sL = 0,2 \text{ g.m}^{-2}; W = 1,6t; N = 365; P = 160$ | 1,074 | 3,20 | 166 | 2,6E-07 |
| | | Autopista RN20 (Norte) | | 1,074 | 7,80 | 834 | 1,3E-06 |
| | | Autopista RN20 (Sur) | | 1,074 | 6,70 | 1054 | 1,6E-06 |
| | | Colectora RN20 (Sur) | | 1,074 | 6,10 | 586 | 9,1E-07 |
| | | RP E81 | | 1,074 | 2,40 | 106 | 1,6E-07 |
| | | Ingreso Planta Yocsina | | 1,074 | 0,38 | 38 | 5,9E-08 |
| | | Vuelta de Obligado | | 1,074 | 0,43 | 32 | 5,0E-08 |
| | | Brig. Juan I. San Mar | | 1,074 | 1,15 | 52 | 8,1E-08 |
| | | Av. Rep. Argentina (A) | | 1,074 | 0,50 | 96 | 1,5E-07 |
| | | Pres. Juan D. Perón | | 1,074 | 0,53 | 104 | 1,6E-07 |
| | | Av. Rep. Argentina (B) | | 1,074 | 0,23 | 128 | 2,0E-07 |
| | | RP E81 (B) | | 1,074 | 1,50 | 86 | 1,3E-07 |
| | | Ingreso Planta Malagueño | | 1,074 | 3,20 | 112 | 1,6E-07 |
| | | Catamarca | | 1,074 | 0,61 | 156 | 2,4E-07 |
| | | Brig. San Martín | | 1,074 | 0,80 | 204 | 3,2E-07 |
| Gral. J. Bustos | 1,074 | 0,80 | 136 | 2,1E-07 | | | |
| La Pampa | 1,074 | 0,53 | 76 | 1,2E-07 | | | |
| Industriales | NP | Caminos de Planta Malagueño a cantera | 281,9 $\left[k (s/12)^{0,7} (W/3)^{0,45} \right] \left(\frac{365 - P}{365} \right)$ [3] | 1701,8 | 4,44 | 84 ^{d)} | 4,1E-04 |
| | | Caminos de Planta Yocsina a cantera | $s = 8,3\%; W = 30,5 t; P = 160$ | 1701,8 | 3,81 | 50 ^{e)} | 2,5E-04 |
| | P | Calle interna Planta Yocsina | $k (sL)^{0,91} (W)^{1,02} \left(1 - \frac{P}{4N} \right)$ [4] | 158,6 | 1,67 | 38 ^{f)} | 1,7E-05 |
| | | Calle interna Planta Malagueño | $sL = 11 \text{ g.m}^{-2}; W = 6t; N = 365; P = 160$ | 158,6 | 2,42 | 70 ^{g)} | 3,2E-05 |

a) EF: Factor de emisión [g/VKT]; VKT: kilómetros recorridos por vehículo.

b) Número de vehículos que circularon en una hora de conteo.

c) Longitud del tramo de conteo de vehículos

d) Flujo vehicular calculado a partir de la tasa de actividad de la cantera de Malagueño de 3168000 t/año a 12 hs de trabajo/día.

e) Flujo vehicular calculado a partir de la tasa de actividad de la cantera de Yocsina de 1900800 t/año a 12 hs de trabajo/día.

f) Flujo vehicular calculado a partir del conteo de vehículos en la calle "Ingreso Planta Yocsina".

g) Flujo vehicular estimado a partir del conteo de vehículos en la calle "Ingreso Planta Malagueño".

k: multiplicador de tamaño de partícula (adimensional).

[1] Las constantes empíricas para TSP para tránsito de vehículos en caminos públicos no pavimentados: k=6,0; a= 1; c= 0,3; d=0,3.

[2] Constante empírica para TSP para tránsito de vehículos en caminos públicos pavimentados: k=3,23.

[3] Las constantes empíricas para TSP para tránsito de camiones Terex en caminos industriales no pavimentados: k=4,90; a= 0,70; b= 0,45.

[4] Constante empírica para TSP para tránsito de camiones en caminos industriales pavimentados: k=3,23.

U: velocidad de viento promedio [m/s].

M: porcentaje de humedad [%]. Cuando no se dispone de datos del contenido de humedad se utilizan datos por defecto de la USEPA (1997).

s: contenido de limo en la superficie del suelo [%]. Camino desde/hacia (contenido medio). Cuando no se dispone de mediciones del contenido de limo se utilizan datos por defecto de la USEPA (1997).

W: peso vehicular promedio [t]. En el caso de caminos industriales se considera el peso promedio del vehículo vacío y cargado.

P: número de días con precipitaciones de al menos 0,254 mm durante el período estudiado.

S: velocidad promedio de vehículo [mph].

sL: carga de limo [g/m²]. Cuando no se dispone de mediciones de la carga de sílice se utilizan datos por defecto de la USEPA (1997).

N: número de días del período.

Tabla 5.4. Datos referidos al comportamiento de fuentes difusas (campos agrícolas) de Yocsina y Malagueño y estimación de las tasas de emisión de TSP.

| Tipo | Descripción | Factor de emisión t/ha ^{a)} | P l/año ^{b)} | B ^{c)} | Tasa de emisión [t/año] | Área [m ²] | Tasa de emisión [g/s.m ²] |
|---|-------------|---|--------------------------|-----------------|----------------------------|---------------------------|--|
| Fuentes fugitivas de fondo (no industriales) | Campos | 0,0045 | 3 | 7,7 | 0,0018 | 173,3 | 3,30E-07 |
| | | | | | 0,0020 | 191,6 | |
| | | | | | 0,1913 | 18400 | |
| | | | | | 0,0515 | 4952,4 | |
| | | | | | 0,0995 | 9568 | |
| | | | | | 0,3950 | 38000 | |
| | | | | | 0,3950 | 38000 | |
| | | | | | 14,5946 | 1404000 | |
| | | | | | 2,5988 | 250000 | |
| | | | | | 7,4896 | 720500 | |
| | | | | | 5,5509 | 534000 | |
| | | | | | 0,9241 | 88900 | |
| | | | | | 8,3992 | 808000 | |
| | | | | | 5,5509 | 534000 | |
| | | | | | 0,6497 | 62500 | |
| | | | | | 5,5509 | 534000 | |
| 5,5509 | 534000 | | | | | | |
| 5,5509 | 534000 | | | | | | |

[1] Ecuación basada en los métodos NEI (USEPA, 2001) y CARB (CARB, 2003).

N: número de operaciones agrícolas N=1; A: área del campo [ha].

^{a)} EF: Factor de emisión de TSP por operación agrícola [t/ha] EF = 4,5 (para trigo)

^{b)} P: número de veces de labrado de la tierra.

^{c)} B: factor de suelo (adimensional) = 7,7

5.2.2. Validación de los datos meteorológicos modelados y del modelo de dispersión aplicado en el área de estudio

En la *sección 2.2.4* del Capítulo II se presentan los datos meteorológicos utilizados en la aplicación del modelo AERMOD; en la *sección 2.2.5* se especifican los parámetros establecidos en el modelo aplicado y en la *sección 2.2.6* se detalla la metodología en la validación de los datos meteorológicos modelados y del modelo aplicado en el área de estudio con los datos medidos de material particulado total en suspensión (TSP). Por otra parte, en la *sección 2.5.4.1* y en la *sección A7* (Anexo “A”) se detalla la metodología en el análisis gravimétrico de TSP en filtros colectados en los dos sitios de monitoreo ubicados en inmediaciones a las dos plantas de cemento.

Un modelo perfectamente validado tendría GM, IOA, y FAC2= 1,0, y FB y NMSE= 0,0 (Chang y Hanna, 2004). Aunque, debido a la influencia del azar que involucran los procesos atmosféricos, y a que las concentraciones observadas en un determinado tiempo y lugar en dirección a favor del viento desde una fuente de emisión no pueden ser predichas con precisión (Chatwin, 1982; Rao, 2005; Donnelly et al., 2009; Tartakovsky et al., 2013) no existe un modelo perfecto para el modelado de la calidad del aire (Chang y Hanna, 2004). Por ello, ya que la concentración es una variable aleatoria, ésta es analizada estadísticamente (Csanady, 1973; Lewellwen and Sykes, 1989). Diversos autores han comunicado rangos de valores de estos estadísticos que hacen que un modelo sea aceptable. Por ejemplo, Chang y Hanna (2004) y Kumar et al. (2006) establecen que un modelo debe cumplir con los siguientes requisitos (Tabla 5.5):

Tabla 5.5. Requisitos que debe cumplir un modelo para que su validación sea “aceptable”

| Estadístico | Valores aceptables | Referencias |
|-------------|--------------------|----------------------|
| FB | $-0,3 < FB < 0,3$ | Chang y Hanna (2004) |
| | $-0,5 < FB < 0,5$ | Kumar et al. (2006) |
| NMSE | $< 1,5$ | Chang y Hanna (2004) |
| | $\leq 0,5$ | Kumar et al. (2006) |
| FAC2 | FAC2 > 50% | Chang y Hanna (2004) |
| | FAC2 \geq 80% | Kumar et al. (2006) |
| GM | $0,7 < GM < 1,3$ | Chang y Hanna (2004) |
| | $0,75 < GM < 1,25$ | Kumar et al. (2006) |

FB: sesgo fraccional; NMSE: error cuadrático medio normalizado; FAC2: factor de dos; GM: media geométrica

En la **sección D1** (Anexo “D”) se presentan los resultados de los estadísticos aplicados y los gráficos de series de tiempo para las variables meteorológicas: velocidad y dirección de vientos y temperatura, los cuales indican que la validación de los datos meteorológicos modelados utilizando WRF es aceptable y que éstos pueden ser utilizados en la aplicación y validación del modelo AERMOD. En la **sección D2** se presentan el análisis de variables meteorológicas medidas y modeladas en superficie para el período de validación.

La validación del modelo AERMOD aplicado en el área de estudio fue realizada por el período de validación del 25/06/2012 al 25/08/2012, ubicando en el modelo dos receptores (correspondientes a los sitios 1 y 2 de monitoreo de TSP) de dos maneras: (a) utilizando datos meteorológicos medidos en superficie y modelados en altura; (b) utilizando datos meteorológicos modelados en superficie y en altura. La Tabla 5.6 presenta los valores de los estadísticos aplicados en el proceso de validación del modelo AERMOD con datos obtenidos del SMN y de la aplicación del modelo WRF, para los Sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño). Sólo en dos ocasiones los valores de los estadísticos no estuvieron dentro de los rangos propuestos por Chang y Hanna (2004) y/o Kumar et al. (2006), indicando que las validaciones del modelo utilizando ambos datos meteorológicos fueron aceptables, y que este modelo puede ser aplicado para evaluar la calidad atmosférica en el área de estudio, aunque utilizando sólo un tipo de dato meteorológico (medido o modelado). Considerando que los desvíos estándar fueron menores utilizando los datos del SMN y que los valores del IOA estuvieron más cercanos a la unidad, éstos fueron utilizados para la elaboración de mapas de isoconcentración y para el diagnóstico de la calidad atmosférica en la localidad de Malagueño.

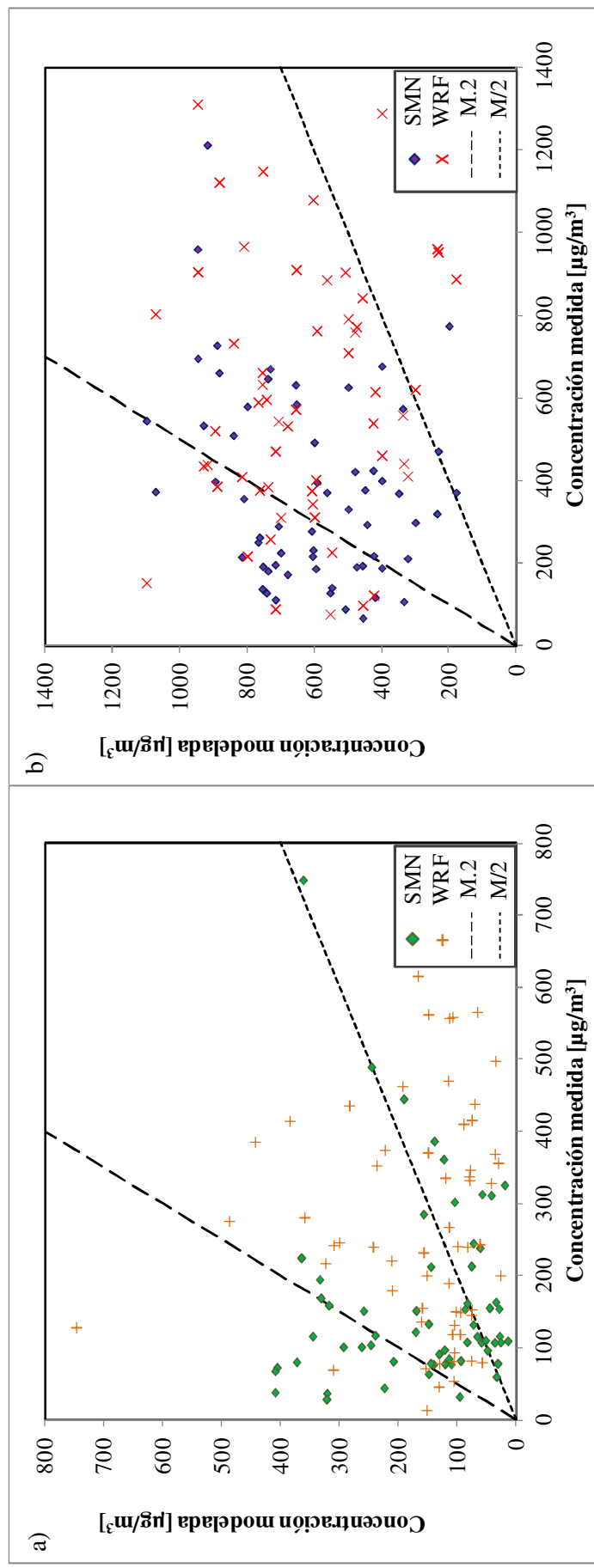
Tabla 5.6. Comparación de valores de los estadísticos para la validación del modelo AERMOD aplicado en el área de estudio utilizando datos meteorológicos medidos (provenientes del Servicio Meteorológico Nacional: SMN) y modelados (provenientes de la aplicación del modelo Weather Research and Forecasting model: WRF) para la concentración de TSP en los Sitios 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).

| Sitio | n | Media P | Media O | D.E. P | D.E. O | AB | FB | NMSE | RMSE | FAC2 | IOA | MG |
|-------|---|---------|---------|--------|--------|--------|---------------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|
| SMN | 1 | 162,1 | 159,6 | 117,8 | 125,9 | 2,525 | 0,016 | 1,131 | 171,0 | 46,77 | 0,390 | 1,068 |
| | 2 | 369,1 | 612,1 | 230,2 | 218,6 | -243,0 | -0,495 | 0,489 | 364,7 | 53,23 | 0,484 | 1,873 |
| WRF | 1 | 277,3 | 159,6 | 165,45 | 125,9 | 117,7 | 0,539 | 1,357 | 245,1 | 51,61 | 0,273 | 0,572 |
| | 2 | 684,2 | 612,1 | 430,6 | 218,6 | 72,16 | 0,111 | 0,672 | 530,3 | 69,35 | 0,231 | 1,029 |

P: valores predichos; O: valores observados; DE: Desvío estándar; AB: sesgo absoluto; FB: sesgo fraccional; NMSE: error cuadrático medio normalizado; RMSE: raíz del error medio normalizado; FAC2: factor de dos; IOA: índice de acuerdo; GM: media geométrica. En negrita se resaltan los parámetros que cumplen con al menos uno de los requisitos establecidos por Chang y Hanna (2004) y Kumar et al. (2006).

En la Figura 5.2 se presenta el diagrama de dispersión entre los valores medidos y modelados de TSP (con datos meteorológicos del SMN y de WRF) para los Sitios 1 y 2, respectivamente, y las rectas en negro delimitan los valores extremos del FAC2. Para el caso del diagrama de dispersión del Sitio 1 (a), un número considerable de puntos pertenecientes a WRF están por debajo de la curva inferior del FAC2, indicando que los datos observados están siendo sobreestimados, mientras que en el diagrama de dispersión del Sitio 2 (b), una mayor cantidad de puntos pertenecientes a SMN están por encima de la curva superior del FAC2, indicando que los datos observados están siendo subestimados.

Figura 5.2. Diagramas de dispersión de los valores de concentración de TSP medidos y modelados (con datos del SMN y WRF) delimitados por el rango de valores del FAC2 para los sitios de muestreo 1(a) y 2 (b).



Las Figuras 5.3 y 5.4 presentan los gráficos de series de tiempo de los valores de concentración de TSP medidos y modelados en el período de validación para ambos sitios de monitoreo. Si bien los valores diarios en ciertas ocasiones no coincidieron, en líneas generales los valores modelados presentaron un comportamiento similar a los medidos. Es importante destacar la dificultad que conlleva alcanzar validaciones aceptables particularmente para material particulado, considerando la cantidad de fuentes emisoras, la variabilidad en el comportamiento de las mismas (la mayoría de tipo fugitivas) y las incertezas que provienen del método de estimación de factores de emisión. Por otra parte, contar únicamente con dos sitios de monitoreo instrumental es insuficiente a la hora de validar un modelo con este nivel de complejidad.

Figura 5.3. Análisis de series de tiempo de los valores de concentración de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) modelados y medidos experimentalmente para el sitio de muestreo 1 en el período de validación (25/06/2012 – 25/08/2012).

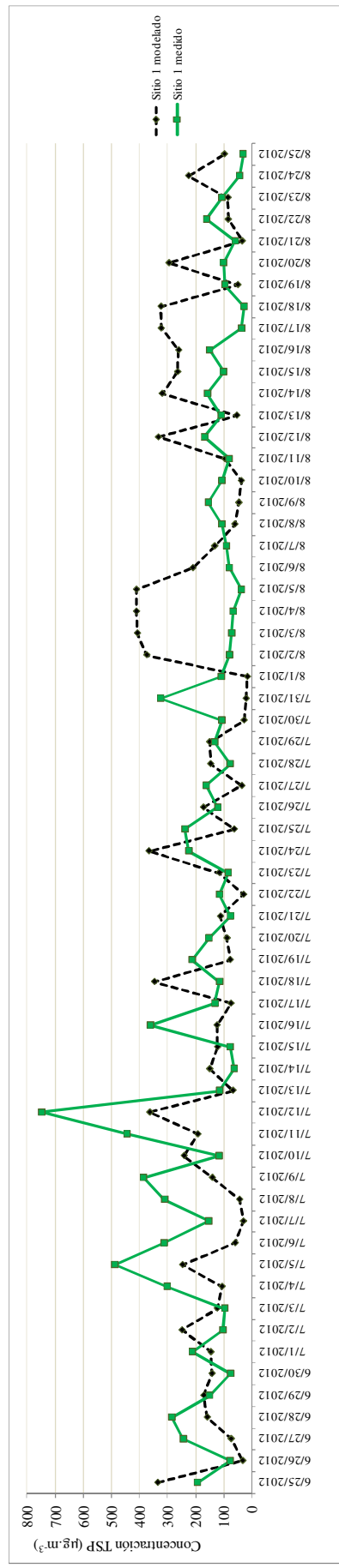
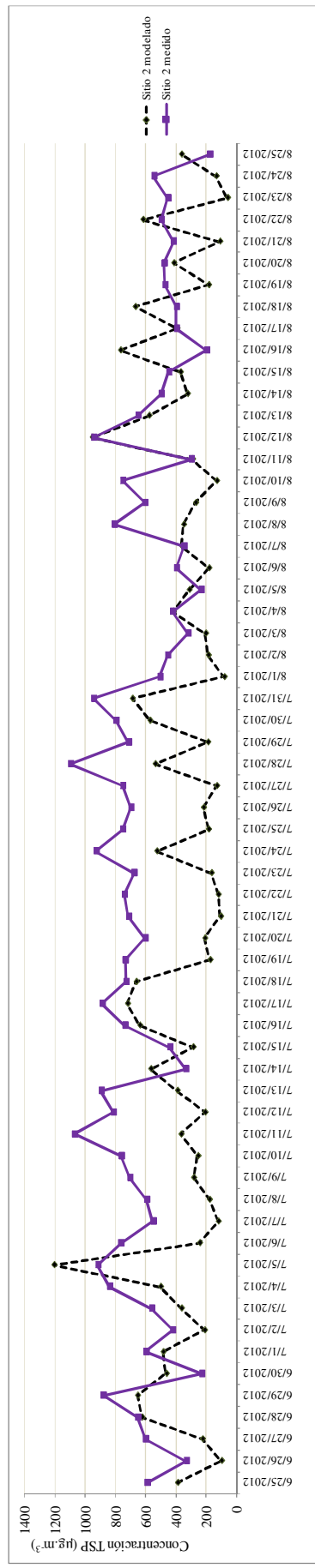


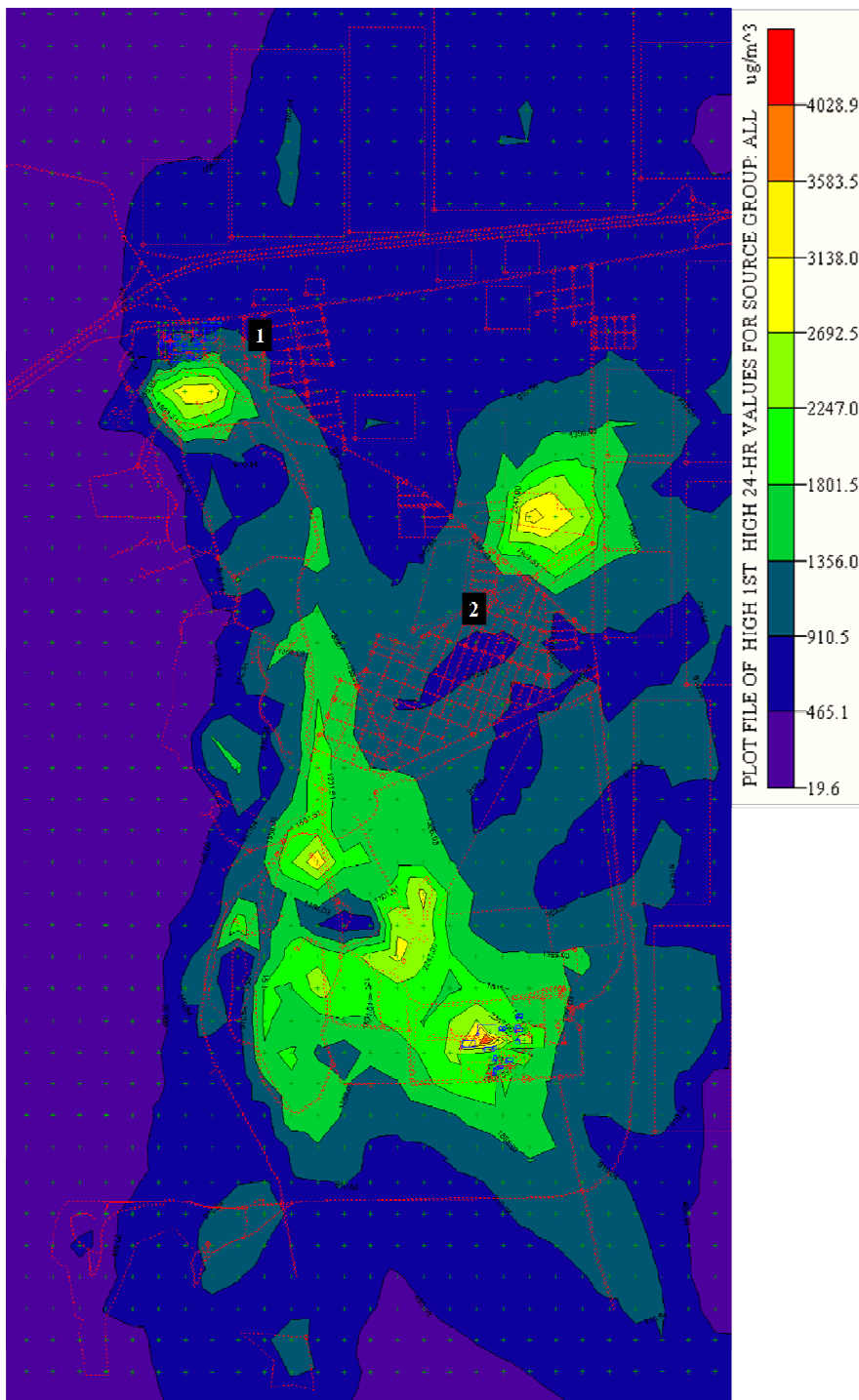
Figura 5.4. Análisis de series de tiempo de los valores de concentración de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) modelados y medidos experimentalmente para el sitio de muestreo 2 en el período de validación (25/06/2012 – 25/08/2012).



5.2.3. Aplicación del modelo Gaussiano de dispersión de contaminantes atmosféricos (AERMOD)

El mapa de isoconcentración obtenido a partir de la validación de los datos modelados se presenta en la Figura 5.5. Este representa los valores de concentración de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) para todas las fuentes de emisión de TSP identificadas en el área de estudio e ingresadas al modelo (fuentes puntuales y difusas). En la figura puede apreciarse que los mayores niveles de concentración de TSP se centralizaron en los caminos industriales no pavimentados y en pilas de almacenamiento de material, y se estimaron con el modelo valores mínimos entre 20 a 465 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y valores máximos entre 3600 y 4030 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Si bien los valores máximos fueron marcadamente elevados, éstos se concentraron en las inmediaciones de las fuentes, hallándose en el resto del área valores máximos de hasta 1360 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Las zonas residenciales de Yocsina y Malagueño presentaron valores estimados de hasta 900 y 1300 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente, los cuales estuvieron en el mismo orden de magnitud que los valores medidos en las muestras recolectadas de TSP en ambos sitios de monitoreo, superando ampliamente el valor guía recomendado por la Organización Mundial de la Salud de 150 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (OMS, 2000) en promedios de 24 hs. En las urbanizaciones más distantes (Falda del Cañete, Punta de Agua y Villa San Nicolás) las concentraciones de TSP debidas a esta actividad industrial fueron prácticamente nulas.

Figura 5.5. Mapa de isoconcentración de los valores máximos de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) modelados para promedios de 24 h con AERMOD para todas las fuentes de emisión reconocidas en el área de estudio durante el período de validación (25/06/2012 – 25/08/2012). Los puntos 1 y 2 identifican los sitios de monitoreo de Yocsina y Malagueño, respectivamente.



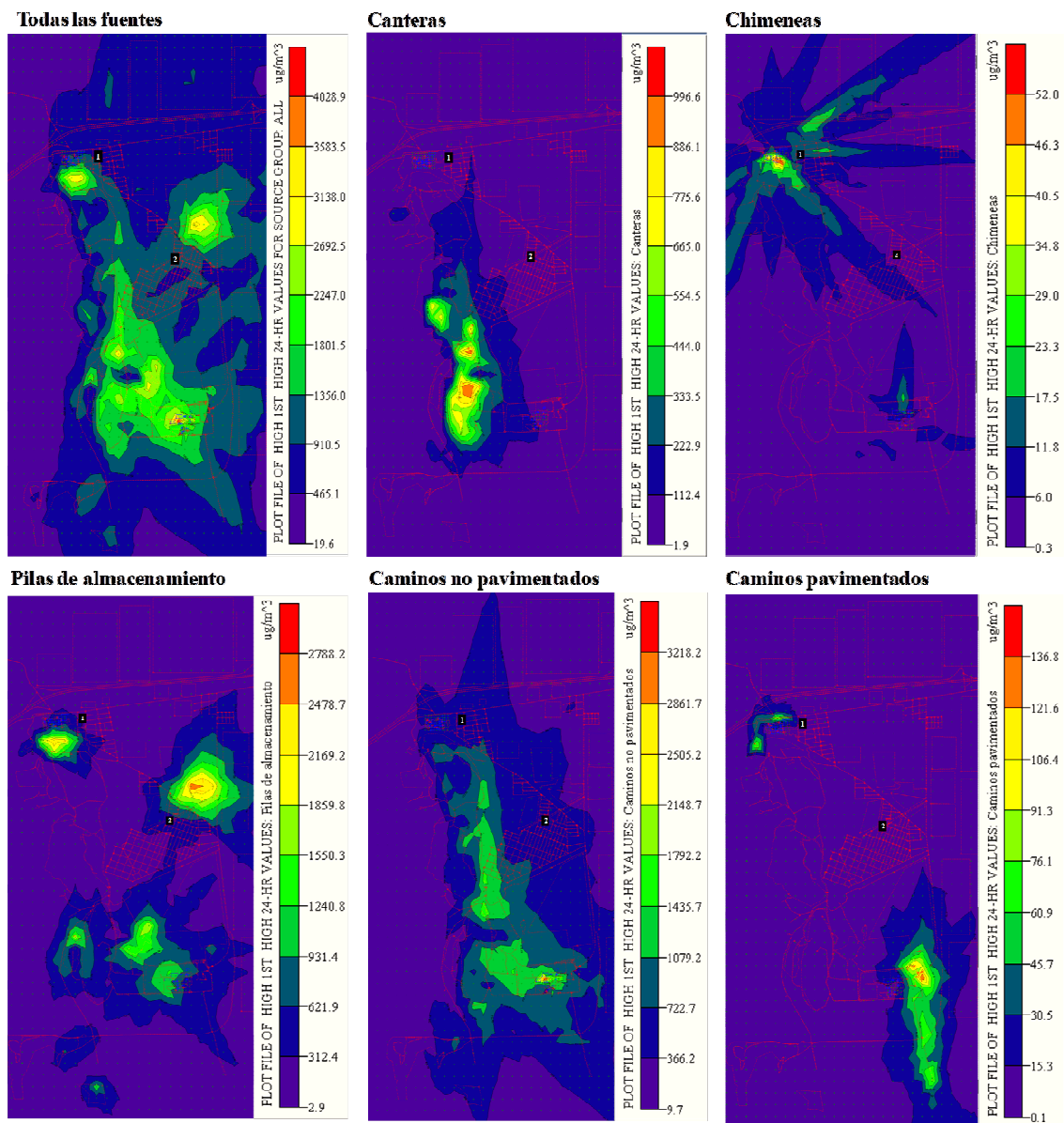
La Figura 5.6 muestra los valores de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) discriminados para los grupos de fuentes: todas las fuentes, canteras, chimeneas, pilas de almacenamiento de material y calles pavimentadas y no pavimentadas. Con respecto a la distribución de TSP en canteras se observa que las concentraciones más elevadas se centralizan en las inmediaciones de estas fuentes, aunque también afectaron parte del barrio de Malagueño, distribuyéndose en las direcciones N, S y E. Sin embargo, a poca distancia los valores de concentración disminuyeron y pasaron a estar dentro de los valores aceptables (valor recomendado por la OMS (2000) de $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Resulta probable que esta fuente esté siendo subestimada, ya que no se han considerado las posibles emisiones provenientes de las excavaciones y voladuras de material.

Para el caso de las fuentes puntuales (chimeneas), se observa que los valores máximos de concentración de TSP ($52 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) no fueron representativos de los valores totales encontrados en el área. Sin embargo, como ya se ha mencionado en los Capítulos III y IV, si se considera que las chimeneas emiten conjuntamente con el TSP metales pesados (en el caso de la planta de cemento Yocsina) e HAPs (en el caso de ambas plantas) y que éstos se dispersan adsorbidos al material particulado, es altamente probable que en la dirección de las plumas de emisión se detecten valores de HAPs y metales pesados más elevados que en el resto del área. Si bien las concentraciones más altas se encontraron en las inmediaciones de las chimeneas (indicando asociación con material particulado y efecto de flujo descendente aerodinámico por presencia de numerosos edificios) también se detectó una dispersión en las direcciones NE, E, SE y SO. Por otra parte, los valores de concentración de TSP para la Planta Malagueño fueron inferiores a los de la Planta Yocsina.

Para el resto de las fuentes de área, se incluyeron además de las pilas de almacenamiento de material otras fuentes no pertenecientes a las plantas cementeras que se identificaron como posibles emisoras de particulado, provenientes del análisis e interpretación de imágenes satelitales. Se observaron cinco focos de máxima concentración de TSP provenientes de las pilas de almacenamiento de material, que afectaron a los barrios de Yocsina y Malagueño, con valores de hasta $900 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Para el caso de caminos no pavimentados, éstos alcanzaron los mayores valores de concentración de TSP (hasta $3200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y se hallaron en los que conducen a las canteras, en los cuales transitan diariamente camiones Terex transportando considerables cargas de material. Con respecto a los caminos pavimentados, los mayores valores de concentración se hallaron en los ingresos a las plantas de cemento donde constantemente transitan camiones.

Figura 5.6. Mapas de isoconcentración de los valores máximos de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) modelados para promedios de 24 h con AERMOD para los distintos grupos de fuentes de emisión identificados en el área de estudio para el período de validación (25/06/2012 – 25/08/2012). Los puntos 1 y 2 identifican los sitios de monitoreo de Yocsina y Malagueño, respectivamente.



5.3. Conclusiones

Los escenarios evaluados en el área de estudio (Malagueño, Córdoba) en relación a la calidad atmosférica permiten concluir que las fuentes difusas de emisión de material particulado de ambas plantas de cemento fueron las más influyentes en la calidad del aire de la zona bajo estudio, siendo los caminos de tierra industriales y las pilas de almacenamiento de material las principales responsables de la concentración de TSP en el área. Por otra parte, se comprobó que el impacto de las emisiones de ambas plantas es principalmente local, observándose una dispersión concéntrica desde sus fuentes. En consecuencia, esta situación afecta directamente a los barrios de Yocsina y Malagueño, encontrándose valores máximos notablemente por encima del valor guía sugerido por la OMS de $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Por otra parte, las concentraciones máximas de material particulado atmosférico en las urbanizaciones más alejadas del complejo industrial (Falda del Cañete, Punta de Agua, Villa San Nicolás) no superaron este valor guía. Con respecto a las emisiones de TSP provenientes de chimeneas, si bien fueron significativamente menores a las fuentes difusas, mostraron un importante impacto puntual en la Planta Yocsina, en sus inmediaciones y en las direcciones NE, E, SO y SE, afectando las zonas residenciales de Yocsina y Malagueño. Además, no puede desconocerse (ni subestimarse) el aporte de contaminantes gaseosos (muchos de ellos tóxicos) que emiten las chimeneas de estas plantas de cemento, los que están en el aire en la zona de estudio e interactúan acumulándose en el material particulado proveniente de otras fuentes (canteras, caminos, etc.) con lo cual modifican la composición química de estas partículas como así también sus vías de dispersión.

Con la metodología aquí desarrollada pudieron estimarse las tasas de emisión provenientes de la actividad cementera y de otras fuentes que forman parte de las emisiones de fondo de material particulado en el área de estudio; validar los resultados obtenidos en el modelo y evaluar el impacto de esta actividad industrial sobre las localidades de Malagueño y Yocsina, analizando la importancia relativa de las distintas fuentes de emisión sobre la concentración de TSP.

CAPÍTULO VI- ANÁLISIS DE RIESGO AMBIENTAL POR EXPOSICIÓN A MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO E HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

6.1. Introducción

Las elevadas concentraciones de partículas emitidas por las plantas de cemento pueden afectar a la salud y los bienes de los habitantes que viven en las inmediaciones (Abdul-Wahab, 2006). El polvo de cemento puede causar problemas de salud por el contacto con la piel, los ojos y por inhalación, dependiendo este riesgo de la duración y nivel de exposición y la sensibilidad de los individuos. Además, diferentes cementos tienen variados componentes, conteniendo por lo general sílice cristalina (cuarzo), cal, yeso, níquel, cobalto, cadmio y compuestos de cromo, sustancias que pueden llegar a ser perjudiciales para la salud (Schuhmacher et al., 2004; Abimbola et al., 2007). La inhalación de polvo de sílice puede causar silicosis u otras enfermedades pulmonares potencialmente mortales, y la inhalación de cadmio y compuestos de cromo que se encuentran en algunos polvos de cemento pueden provocar cáncer. Uno de los impactos más significativos de la fabricación de cemento y cal son las emisiones de partículas, las cuales pueden ser el medio de transporte y dispersión de diversos contaminantes (Isikli et al., 2006; Abdul-Wahab, 2006; Orecchio, 2010).

La atmósfera altamente alcalina y las elevadas temperaturas que alcanzan los hornos de cemento, posibilitan el empleo de combustibles derivados de residuos industriales (por ejemplo como en esta planta de cemento estudiada) que presenten alto poder calorífico (p.ej. disolventes, aceites, cubiertas usadas, plásticos y residuos químicos orgánicos, incluidos bifenilos policlorados, plaguicidas organoclorados obsoletos y otros materiales clorados) (Mokrzycki y Uliasz-bochen, 2003). Sin embargo, si la utilización de combustibles derivados de residuos no es debidamente controlada y operada, puede generar emisiones de diversos contaminantes peligrosos, como compuestos orgánicos volátiles (COVs), policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDD) y policlorodibenzofuranos (PCDF), metales tóxicos y sus compuestos, fluoruro de hidrógeno (HF), ácido clorhídrico (HCl), e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) (IFC, 2007).

Los procesos de combustión involucrados en la elaboración del cemento han sido considerados como una de las fuentes más significativas de HAPs a la atmósfera (Lee y Vu, 2010). Las concentraciones de estos compuestos emitidos desde chimeneas de plantas de cemento dependen de varios factores, como ser el tipo de combustible empleado, la

incorporación de aditivos, el proceso de elaboración, entre otros (Orecchio, 2010). Algunos HAPs son potentes carcinógenos, y en el aire están típicamente ligados a las partículas, por ende la principal fuente de exposición a HAPs cancerígenos presentes en el aire se produce por inhalación de partículas.

Los datos experimentales sobre metabolismo, expresión de genes y aductos de ADN sugieren que las interacciones entre los HAPs en mezclas complejas pueden ser altamente impredecibles (inhibidoras, aditivas, sinérgicas) (OMS, 2010a; Chen y Liao, 2006). El Benzo[a]pireno (BaP) es uno de los HAPs carcinógenos más importantes del grupo, ha sido evaluado para carcinogenicidad y efectos afines en varios ensayos diferentes, y sus mecanismos de acción han sido investigados en detalle (Nisbet y Lagoy, 1992). Se considera que el BaP representa un buen indicador de estos compuestos, ya que su toxicología es la más conocida y ha sido ampliamente utilizado como un compuesto indicador de exposición en estudios epidemiológicos (Vera Castellano et al., 2003; Deng et al., 2006; Chen et al., 2009; Ramírez et al., 2011; Hu et al., 2012).

El polvo de cemento puede ser una vía importante para la exposición humana a HAPs, y la problemática se agrava cuando el impacto no sólo afecta a los empleados que trabajan en una planta de cemento, sino también a los habitantes más inmediatos a esta industria.

El objetivo del presente capítulo fue:

(1) Evaluar el riesgo ambiental por exposición de la población de la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba a material particulado total en suspensión (TSP) y a Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en inmediaciones a las dos plantas de elaboración de cemento.

6.2. Resultados y discusión

6.2.1. Contenido de TSP y HAPs

6.2.1.1. Comparación con otros escenarios

En la *sección 2.5.4.2* del Capítulo II y la *sección A8* (Anexo “A”) se detallan la metodología, reactivos, procedimientos de limpieza y control de calidad en la determinación de HAPs en muestras de TSP.

La Tabla 6.1 muestra los valores de TSP medidos en este estudio y en otras regiones del mundo. El valor máximo de TSP para el Sitio 1 (Yocsina: $747,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) fue mayor a los valores de otras regiones comunicados en la presente Tabla, y en 24 de los 58 días de muestreo, este sitio superó el valor guía para TSP recomendado por la Organización Mundial

de la Salud de $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (OMS, 2000). Su valor medio ($168,01 \pm 131,51 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) indica que a lo largo del período de muestreo estos niveles fueron menores. El valor mínimo obtenido para el Sitio 1 ($27,38 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) fue menor a los valores obtenidos en otras regiones (Tabla 6.1) pudiendo estar representando las concentraciones de fondo mínimas de Yocsina. Por otra parte, los valores mínimo y máximo ($179,45 - 1100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y medio ($651,47 \pm 219,07 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de concentración de TSP para el Sitio 2 (Malagueño) fueron considerablemente mayores a los valores comunicados en diferentes estudios realizados en otras regiones (Tabla 6.1). Sin embargo, estos valores estuvieron cercanos a los obtenidos en inmediaciones a una planta de cemento en Nigeria para la estación seca (Olaleye y Oluyemi, 2010).

Con respecto a los valores de concentración de HAPs (Tabla 6.2), los valores de NAP fueron menores a los hallados en una zona industrial de Hong Kong (Chen et al., 2009) aunque mayores que en muestras obtenidas en China en una zona urbana/industrial y en una planta recicladora de residuos electrónicos (Deng et al., 2006; Hu et al., 2012). El resto de los HAPs analizados en muestras de TSP en distintas regiones de China (Deng et al., 2006; Tan et al., 2011; Hu et al., 2012) fueron significativamente mayores a los obtenidos en este trabajo. Por otra parte, los valores de BaA, BaP y CHR fueron mayores en el Sitio 2 que los valores hallados en zonas industriales en España y Hong Kong (Vera Castellano et al., 2003; Chen et al., 2009; Ramírez et al., 2011).

Tabla 6.1. Concentración medida de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño) en la provincia de Córdoba y en otras regiones del mundo. Se presentan los valores mínimos y máximos de los datos presentados por otros autores.

| Ubicación | TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) | Referencias | | Observaciones |
|---------------------------------|---|-------------|------------------------------|---|
| Yocsina, provincia de Córdoba | 27 - 748 | Mín - Máx | Este estudio: Sitio 1 | Planta de cemento, estación seca |
| Malagueño, provincia de Córdoba | 180 - 1100 | Mín - Máx | Este estudio: Sitio 2 | Planta de cemento, estación seca |
| Ciudad de Córdoba | 193,3 - 234,7 | Mín - Máx | Carreras et al., 2009 | Zona urbana |
| Guiyang, China | 115 - 222 | Mín - Máx | Hu et al., 2012 | Zona urbana/industrial |
| Sureste de China | 44 - 201 | Mín - Máx | Deng et al., 2006 | Planta recicladora de residuos electrónicos |
| Guangzhou, China | 120 - 587 | Mín - Máx | Tan et al., 2011 | Zona urbano-residencial |
| Gran Canaria, España | 57,4 - 513,8 | Mín - Máx | Vera Castellano et al., 2003 | Zona urbana |
| Kaohsiung, | 52,5 - 124,0 | Mín - Máx | | |
| Hong Kong | 56,6 - 149,1 | Mín - Máx | Chen et al., 2009 | Zona industrial |
| Izmir, Turquía | 115,6 - 276,5 | Mín - Máx | Yatkin y Bayram, 2010 | Planta de cemento |
| El Cairo, Egipto | 300 - 580 | Mín - Máx | Khoder y Hassan, 2008 | Zona urbana |
| Ogun, Nigeria | 210 - 423 | Mín - Máx | Bada et al., 2013 | Planta de cemento |
| Ogun, Nigeria | 820,9 - 893,9 | Mín - Máx | Olaleye y Oluyemi, 2010 | Planta de cemento, estación seca |

Tabla 6.2. Concentración de HAPs (ng.m⁻³) en muestras de TSP obtenidas en este estudio en la localidad de Malagueño y en otras regiones del mundo. Se presentan los valores medios ± desvío estándar o los rangos de los datos presentados por otros autores.

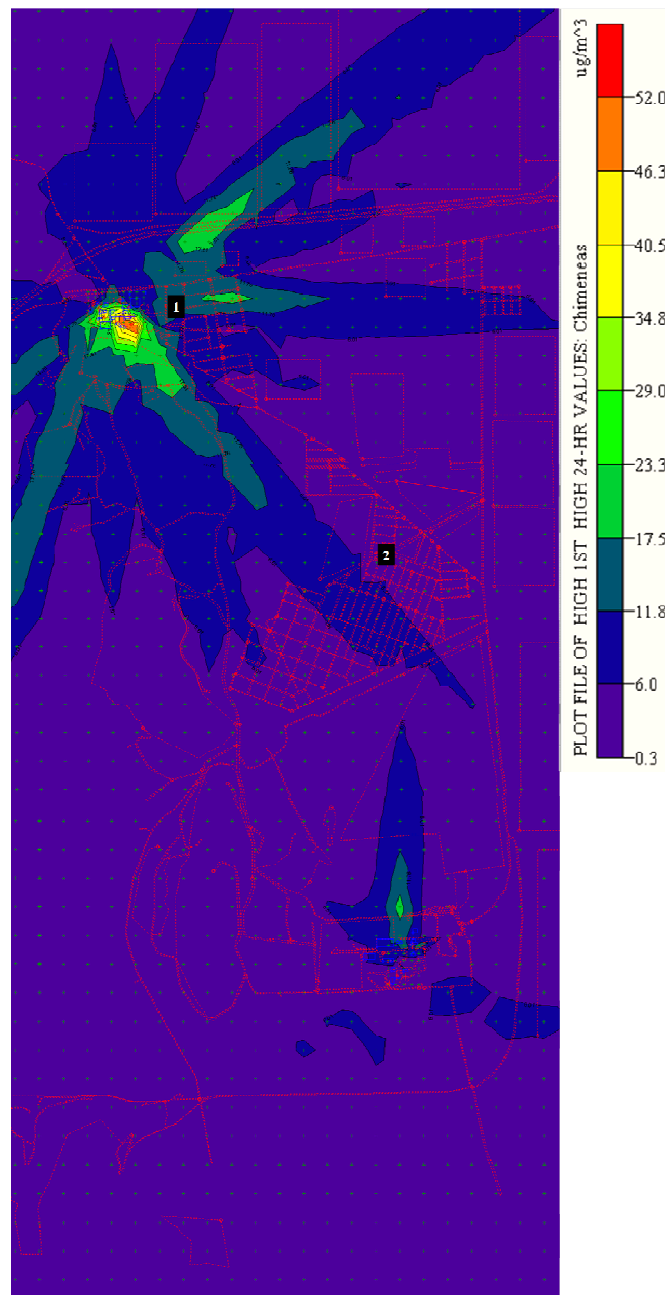
| HAPs | Malagueño | | Guiyang, | | Sureste de | | Guangzhou, | | Gran Canaria, | | Tarragona, | | Kaohsiung, | |
|-------|---------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------|---------|------------|---------|------------|---------|
| | Sitio 1 | Sitio 2 | China ¹ | China ² | China ³ | España ⁴ | España ⁵ | Hong Kong ⁶ | Mín-Máx | Mín-Máx | Mín-Máx | Mín-Máx | Mín-Máx | Mín-Máx |
| NAP | 0,02 - 15,30 | 0,32 - 33,76 | 0,01 - 0,7 | 2,53 - 6,73 | | | | | | | | | | |
| ACN | 0,01 - 1,12 | 0,004 - 2,26 | | | | | | | | | | | | |
| FLN | 0,02 - 7,80 | 0,02 - 12,83 | | | | | | | | | | | | |
| PHE | 0,02 - 2,87 | 0,05 - 6,25 | 0,02 - 2,8 | 1,02 - 19,9 | 2,03 | 0,306 ± 0,252 | 0,95 | | | | | | | |
| ANT | 0,0002 - 0,08 | 0,0033 - 0,36 | 0,02 - 0,1 | | 0,27 | 0,047 ± 0,031 | 1,45 | | | | | | | |
| FLT | 0,02 - 3,19 | 0,0008 - 3,94 | 0,3 - 9,1 | | 4,51 | 1,536 ± 0,831 | 2,28 | | | | | | | |
| PYR | 0,01 - 2,99 | 0,05 - 3,80 | 0,09 - 4,2 | 0,88 - 91,7 | 5,02 | 0,622 ± 0,225 | 3,44 | | | | | | | |
| BaA | 0,02 - 0,82 | 0,07 - 4,48 | 0,08 - 7,3 | 1,20 - 20 | 5,91 | 0,580 ± 0,250 | 3,44 | | | | | | | |
| CHR | 0,01 - 2,04 | 0,06 - 5,81 | 0,03 - 7,1 | 2,06 - 94,5 | 10,03 | 1,063 ± 1,279 | 3,44 | | | | | | | |
| BbF | 0,03 - 3,22 | 0,05 - 5,24 | 0,2 - 16,3 | 4,21 - 76,9 | | | | | | | | | | |
| BkF | 0,01 - 0,41 | 0,03 - 1,19 | 0,09 - 8,1 | | | | | | | | | | | |
| BaP | 0,002 - 1,07 | 0,02 - 1,73 | 0,1 - 12,1 | 2,34 - 29,9 | 14,13 | 0,605 ± 0,392 | 1,53 | | | | | | | |
| DBA | 0,001 - 0,34 | 0,01 - 0,62 | 0,02 - 2,4 | | | | 1,86 | | | | | | | |
| BghiP | 0,01 - 1,91 | 0,02 - 2,74 | 0,2 - 10 | 4,39 - 94,4 | | 1,789 ± 1,297 | | | | | | | | |

D.E.: Desvío Estándar; ¹Hu et al., 2012; ²Deng et al., 2006; ³Tan et al., 2011; ⁴Vera Castellano et al., 2003; ⁵Ramírez et al., 2011; ⁶Chen et al., 2009

6.2.1.2. Variabilidad espacial de TSP y HAPs: influencia de las emisiones de las plantas de cemento en los sitios de monitoreo para el período de estudio.

Como se detalló en el Capítulo V, el modelo de dispersión de contaminantes atmosféricos AERMOD fue utilizado y validado con TSP en el área de estudio para el período de muestreo que inició el 25/06/2012 y finalizó el 25/08/2012. Dado que en esta instancia el interés radicó en analizar la dispersión y concentración de HAPs en ambos sitios de monitoreo empleados para validar el modelo en el área de estudio, se consideraron las emisiones del proceso de incineración de los hornos, provenientes de las chimeneas. En la Figura 6.1 se presentan los resultados de los valores de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtenidos del modelo AERMOD en promedios de 24 h para estas fuentes puntuales (chimeneas) durante el período de muestreo.

Figura 6.1. Mapa de isoconcentración de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en Yocsina, Malagueño, para valores máximos en 24 h en las fuentes puntuales correspondientes al período de validación. Los puntos 1 y 2 identifican los sitios de monitoreo 1 y 2, respectivamente.



En la Figura 6.1 puede observarse que para los dos meses de monitoreo, las concentraciones de TSP provenientes de fuentes puntuales (chimeneas), calculadas mediante el modelo AERMOD, fueron más elevadas en la Planta Yocsina que en la Planta Malagueño, con una dispersión de la pluma hacia todas las direcciones, aunque principalmente hacia el SE y SO, afectando parte del barrio de Yocsina e incluso alcanzando la localidad de Malagueño, donde

fue ubicada la estación de monitoreo 2 (Sitio 2). Este sitio estuvo además expuesto a mayores cargas de material particulado, principalmente a los caminos de tierra industriales y a otras fuentes de área (Capítulo V). Para el caso del Sitio 1 (Yocsina), su importancia radica en su ubicación dentro del barrio de Yocsina, y en inmediaciones a la planta de cemento, y se encuentra más afectado por caídas de pluma de chimeneas que por efectos de dispersión de material particulado y resuspensión de suelos.

Si bien las concentraciones notablemente mayores de TSP y HAPs en el Sitio 2 (Tabla 6.3) no se ven reflejadas en el mapa de isoconcentración para todas las chimeneas (Figura 6.1), debe tenerse en cuenta que los datos modelados corresponden a los valores de concentración de material particulado emitido por las chimeneas, sin considerar las emisiones gaseosas. Estas emisiones contienen elevadas cargas de HAPs que viajan a mayores distancias que el material particulado atmosférico, y transcurrido un tiempo, cuando la temperatura de los gases disminuye, éstos son adsorbidos o absorbidos al particulado presente en el aire, depositándose a mayores distancias. Es por ello que muy probablemente, si bien el mapa de isoconcentración está indicando que el Sitio 2 no está del todo expuesto a las emisiones de TSP provenientes de las chimeneas (y de los HAPs emitidos adsorbidos al particulado) muy probablemente esté manifestando las emisiones gaseosas provenientes de las chimeneas que ahora pasan a formar parte del material particulado atmosférico. Por otra parte, debe considerarse además que la localidad de Malagueño (conformada por 6404 habitantes) presenta más urbanización que Yocsina (1336 habitantes), lo cual conllevaría a una mayor intensidad de tránsito vehicular y más residencias que utilizan medios de calefacción.

El Sitio 2 presentó valores significativamente mayores de TSP y HAPs que el Sitio 1 (Tabla 6.3. y Figura 6.2), es decir que estuvo más expuesto a estos contaminantes en el período de muestreo.

Tabla 6.3. Estadística descriptiva de concentración de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y HAPs ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) y análisis de la varianza (ANOVA) entre los sitios 1 y 2 utilizando el factor “Sitios de monitoreo” como criterio de clasificación, en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| HAPs | Sitio 1 (Yocsina) | | | | | | | Sitio 2 (Malagueño) | | | | | | | p-valor ^a |
|---------------|-------------------|-------|-------|-------|--------|-------|----|---------------------|-------|-------|-------|--------|-----|--|----------------------|
| | n | Media | EE | CV | Mín | Máx | n | Media | EE | CV | Mín | Máx | | | |
| TSP | 55 | 168,0 | 17,73 | 78,27 | 27,38 | 747,6 | 55 | 651,5 | 30,98 | 33,63 | 179,5 | 1099,8 | *** | | |
| NAP | 55 | 3,37 | 0,60 | 131,1 | 0,02 | 15,30 | 50 | 6,81 | 0,95 | 99,03 | 0,32 | 33,76 | *** | | |
| ACN | 55 | 0,15 | 0,03 | 124,3 | 0,01 | 1,12 | 50 | 0,33 | 0,05 | 116,1 | 0,004 | 2,26 | *** | | |
| FLN | 55 | 1,09 | 0,21 | 145,0 | 0,02 | 7,80 | 50 | 2,99 | 0,46 | 107,7 | 0,02 | 12,83 | *** | | |
| PHE | 55 | 0,60 | 0,10 | 119,4 | 0,02 | 2,87 | 50 | 1,31 | 0,18 | 97,06 | 0,05 | 6,25 | *** | | |
| ANT | 55 | 0,01 | 0,002 | 146,6 | 0,0002 | 0,08 | 50 | 0,04 | 0,01 | 139,0 | 0,003 | 0,36 | *** | | |
| FLT | 55 | 0,28 | 0,06 | 167,2 | 0,02 | 3,19 | 50 | 0,98 | 0,12 | 90,23 | 0,001 | 3,94 | *** | | |
| PYR | 55 | 0,19 | 0,06 | 210,8 | 0,01 | 2,99 | 50 | 0,72 | 0,11 | 112,7 | 0,05 | 3,80 | *** | | |
| BaA | 55 | 0,21 | 0,03 | 99,91 | 0,02 | 0,82 | 50 | 0,94 | 0,13 | 98,67 | 0,07 | 4,48 | *** | | |
| CHR | 55 | 0,20 | 0,04 | 160,2 | 0,01 | 2,04 | 50 | 0,94 | 0,16 | 122,7 | 0,06 | 5,81 | *** | | |
| BbF | 55 | 0,38 | 0,07 | 130,5 | 0,03 | 3,22 | 50 | 1,39 | 0,17 | 85,31 | 0,05 | 5,24 | *** | | |
| BkF | 55 | 0,07 | 0,01 | 96,26 | 0,01 | 0,41 | 50 | 0,31 | 0,03 | 73,50 | 0,03 | 1,19 | *** | | |
| BaP | 55 | 0,10 | 0,02 | 157,6 | 0,002 | 1,07 | 50 | 0,43 | 0,05 | 89,22 | 0,02 | 1,73 | *** | | |
| DBA | 55 | 0,03 | 0,01 | 181,1 | 0,001 | 0,34 | 50 | 0,12 | 0,02 | 98,32 | 0,01 | 0,62 | *** | | |
| BghiP | 55 | 0,27 | 0,05 | 129,1 | 0,01 | 1,91 | 50 | 0,86 | 0,09 | 77,48 | 0,02 | 2,74 | *** | | |
| LMW HAPs | 55 | 5,51 | 0,92 | 124,1 | 0,15 | 29,48 | 50 | 12,46 | 1,59 | 90,51 | 0,58 | 53,69 | *** | | |
| HMW HAPs | 55 | 1,45 | 0,26 | 132,4 | 0,09 | 12,22 | 50 | 5,70 | 0,72 | 89,71 | 0,52 | 24,28 | *** | | |
| Σ HAPs | 55 | 6,97 | 1,15 | 122,6 | 0,40 | 41,70 | 50 | 18,13 | 2,29 | 89,24 | 0,14 | 77,97 | *** | | |

E.E. = Error Estandar; % C.V. = porcentaje Coeficiente de Variación.

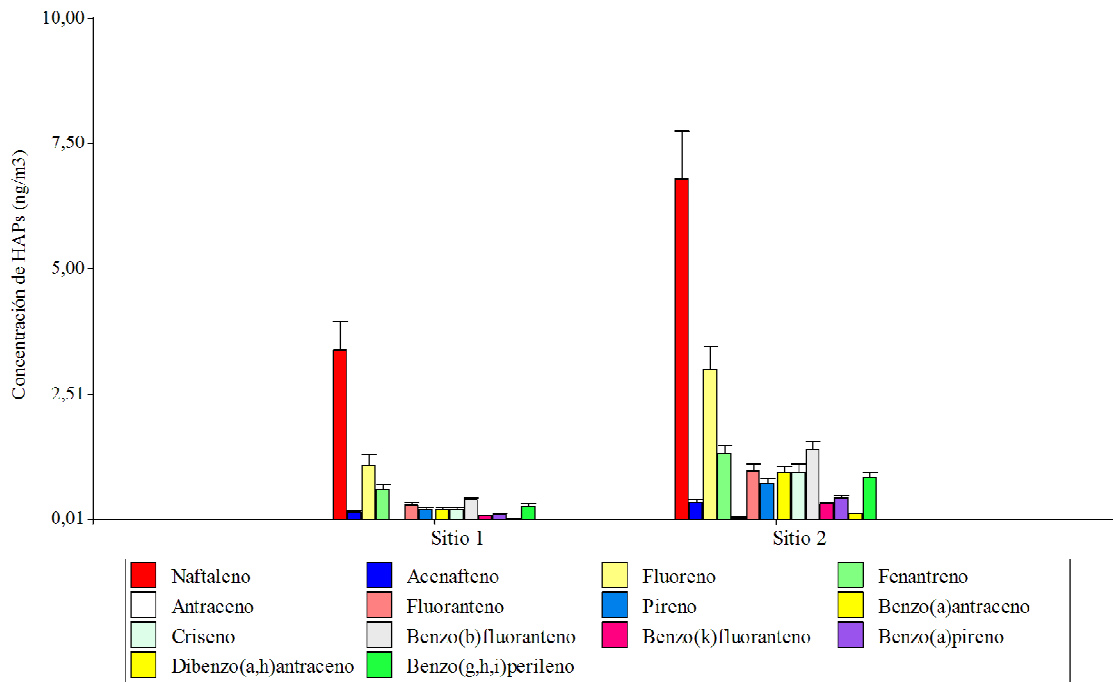
En **negrita** se indican los sitios con diferencias significativas ($p < 0,05$) y valores de concentración más elevados

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05.

** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01.

*** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001.

Figura 6.2. Valores medios de concentración de HAPs en muestras de TSP ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) para los sitios de monitoreo 1 y 2 en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.



6.2.1.3. Identificación de fuentes de emisión de HAPs en el área de estudio

En la Tabla 6.4 se presentan los resultados de un análisis de componentes principales (ACP) de las concentraciones de HAPs que permiten identificar la presencia de diferentes fuentes de emisión de estos contaminantes en las dos estaciones de monitoreo ubicadas en inmediaciones a las plantas de cemento.

Tabla 6.4. Asignación de factores a los HAPs determinados en muestras de TSP en los sitios de monitoreo 1 y 2, en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| HAPs | CP1 | CP2 |
|-------------|--------------|--------------|
| NAP | 0,893 | 0,252 |
| ACN | 0,872 | 0,250 |
| FLN | 0,774 | 0,442 |
| PHE | 0,902 | 0,315 |
| ANT | 0,460 | 0,763 |
| FLT | 0,746 | 0,502 |
| PYR | 0,614 | 0,657 |
| BaA | 0,749 | 0,611 |
| CHR | 0,724 | 0,669 |
| BbF | 0,774 | 0,597 |
| BkF | 0,625 | 0,742 |
| BaP | 0,272 | 0,918 |
| DBA | 0,226 | 0,888 |
| BghiP | 0,720 | 0,615 |
| Autovector | 6,834 | 5,421 |
| Varianza % | 48,815 | 38,723 |
| Acumulativa | 48,815 | 87,538 |

Los valores de los elementos dominantes en cada factor se presentan en negrita. Los valores con coeficientes $<0,1$ se suprimieron. Método de extracción: PCA; método de rotación: Varimax con Normalización Kaiser

El primer factor representa las emisiones de la planta de cemento: PHE, NAP, ACN, FLN, BbF, BaA y FLT, CHR y BghiP con coeficientes $>0,7$. Como va se detalló en el Capítulo IV, Park et al. (2002) determinaron que NAP, ACN, FLN y PHE se asocian con procesos de combustión; y según Yang et al. (1998), ACN puntualmente se asocia con emisiones provenientes de plantas de cemento. La ocurrencia conjunta de BaA y CHR es característica de fuentes de combustión con gas natural (Kavouras et al., 2001; Motelay-Massei et al., 2007; Wannaz et al., 2013). Esto también es señalado por Simcik et al. (1999), quienes reportaron que la combustión de gas natural se caracteriza por valores elevados de BaA y CHR, con

valores moderados de FLT y PYR. Si bien BbF y BghiP son marcadores de emisiones diesel (Kavouras et al., 2001; Motelay-Massei et al., 2007; Park et al., 2011) se remarcó en el Capítulo IV que para algunos períodos de biomonitorio en el área de estudio, estos compuestos también se vieron asociados a las inmediaciones de la planta de cemento (C).

El segundo factor representa fuentes mixtas: fuentes vehiculares y combustión de biomasa para los compuestos BaP, DBA, ANT, CHR y PYR con coeficientes > 0,6. BaP y DBA son compuestos indicadores de emisiones diesel (Kavouras et al., 2001; Motelay-Massei et al., 2007; Park et al., 2011). La presencia conjunta de PYR y CHR está relacionada con la combustión de carbón (Khalili et al., 1995; Simcik et al., 1999; Park et al., 2011) y con respecto a ANT, estudios previos lo han asociado con la combustión de madera (Kulkarni y Venkataraman, 2000; Park et al., 2002). Considerando que el muestreo se realizó en la estación invernal, fue esperable hallar concentraciones de HAPs asociadas a calefacción.

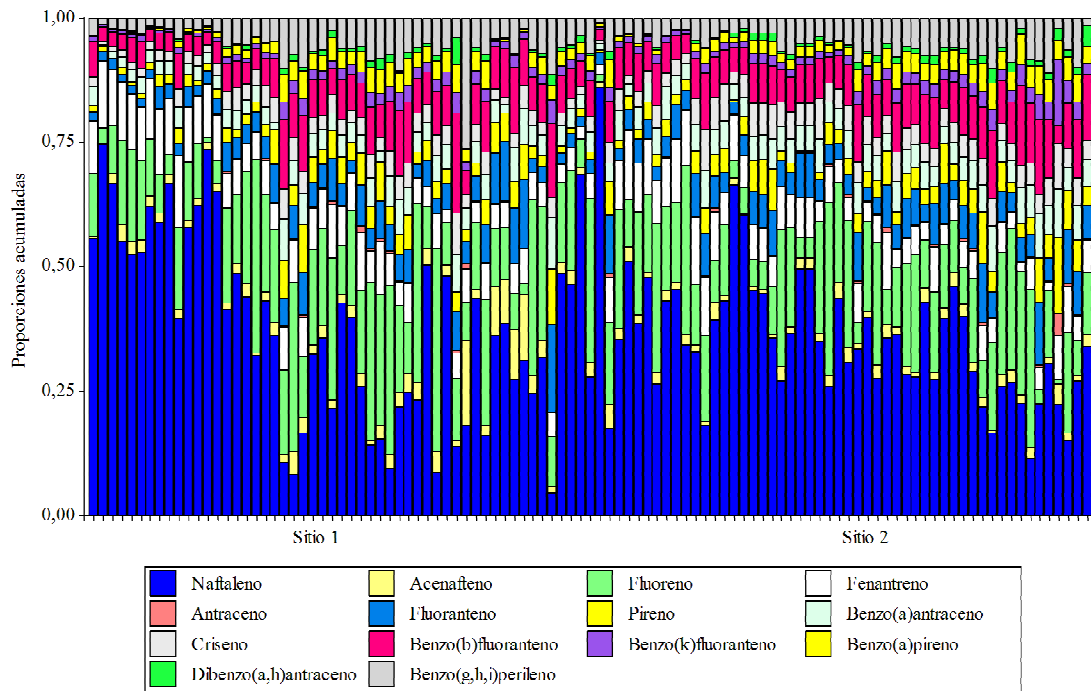
6.2.1.4. Variabilidad espacio-temporal de HAPs y TSP

La Figura 6.3 muestra las proporciones acumuladas de cada HAP por día para ambos sitios de monitoreo. El orden decreciente de abundancia de estos compuestos en el material particulado fue: NAP > FLN > PHE > BbF > FLT > BaA > BghiP > CHR > PYR > BaP > ACN > BkF > DBA > ANT, y en la Tabla E1 (Anexo “E”) se presentan los pesos moleculares y la distribución en las diferentes fases atmosféricas para cada HAP. Los compuestos de menor peso molecular (NAP, ACN y FLN) se hallan principalmente en fase gaseosa, debido a que al tener puntos de ebullición más bajos y mayor volatilidad, son más abundantes en la fase de vapor. Los compuestos de peso molecular medio (PHE, ANT, FLT y PYR) se distribuyen en ambas fases, mientras que los compuestos de mayor peso molecular (BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, DBA y BghiP) se distribuyen principalmente en la fase particulada (Ravindra et al., 2008; Marino, 2009). En el marco de este trabajo en el cual sólo se ha analizado la fase particulada, la evaluación es más precisa para aquellos HAPs de mayor peso molecular. Teniendo en cuenta que los compuestos mayoritarios en este estudio fueron NAP, FLN y PHE (compuestos de bajo peso molecular), es esperable que las concentraciones totales (gas + partícula) sean aún mayores a las obtenidas en el material particulado analizado. Sin embargo, numerosos trabajos han evaluado los valores de concentración de HAPs de menor peso molecular sólo en fase particulada (Vera Castellano et al., 2003; Deng et al., 2006; Khoder y Hassan, 2008; Tan et al., 2011). La concentración de NAP en este estudio representó un 48% para el Sitio 1 y un 38% para el Sitio 2 de la concentración de Σ_{14} HAPs. De acuerdo a

estudios realizados por Trenholm et al. (1984) y comunicados por la USEPA (2008) en la incineración de residuos peligrosos, mediante el empleo de hornos rotatorios, las concentraciones reportadas de NAP en los gases de salida de las chimeneas fueron 100 veces mayores a las de otros HAPs analizados. Esto también coincide con lo informado por otros autores (Sidhu y Dellinger, 1995; Sidhu et al., 2001).

Yang et al. (1998) analizaron las emisiones de HAPs de chimeneas de diferentes industrias en Taiwán (alto horno, horno de oxígeno básico, horno de coque, horno de arco eléctrico, y hornos de una planta de crudo, una planta de carbón y una planta de cemento). Para las emisiones de HAPs provenientes de la chimenea de esa planta de cemento, la fracción de 3 anillos representó un 28% del total de HAPs analizados, lo cual fue más elevado que para el resto de las chimeneas. En nuestro estudio, los compuestos de 3 anillos representaron un 26,5% y un 25,8% de la concentración total de HAPs para los sitios 1 y 2, respectivamente, coincidiendo con lo informado por Yang et al. (1998).

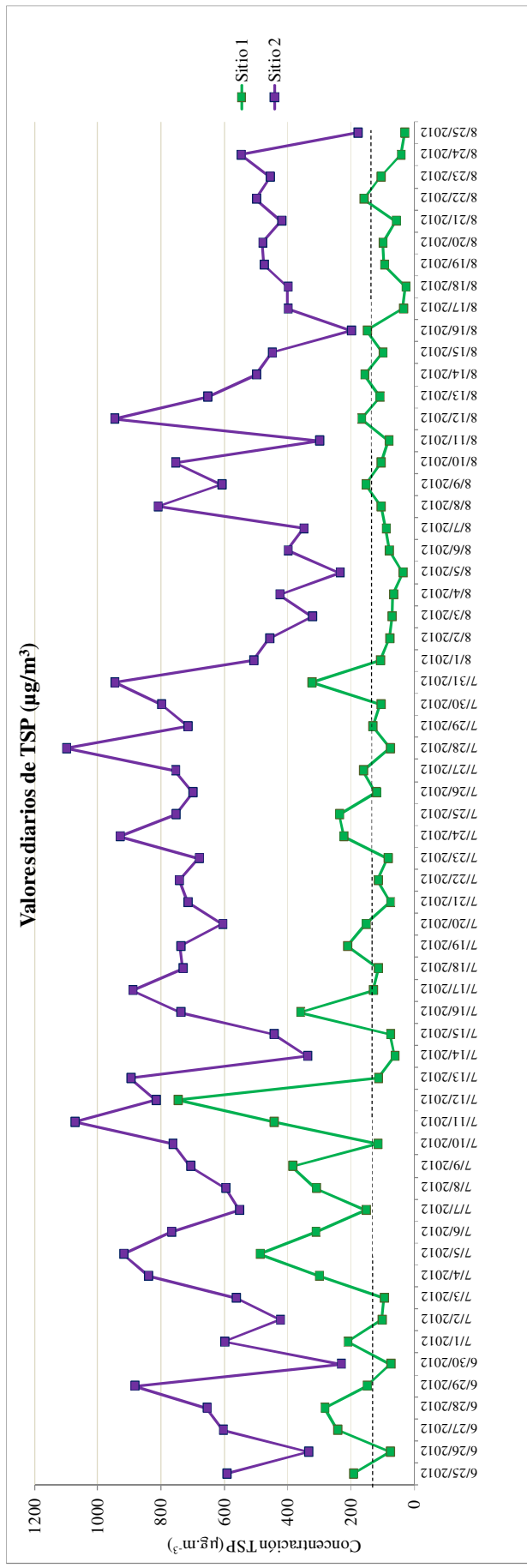
Figura 6.3. Proporciones acumuladas de cada HAP por día para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño) en el área de estudio.



Las Figuras 6.4 y 6.5 presentan los valores diarios de concentración de TSP ($\mu\text{g.m}^{-3}$) y HAPs (ng.m^{-3}) a lo largo del período de muestreo (62 días) para los sitios 1 y 2, aunque los valores de concentración de TSP ya fueron discutidos en el Capítulo V. Como se observa en las

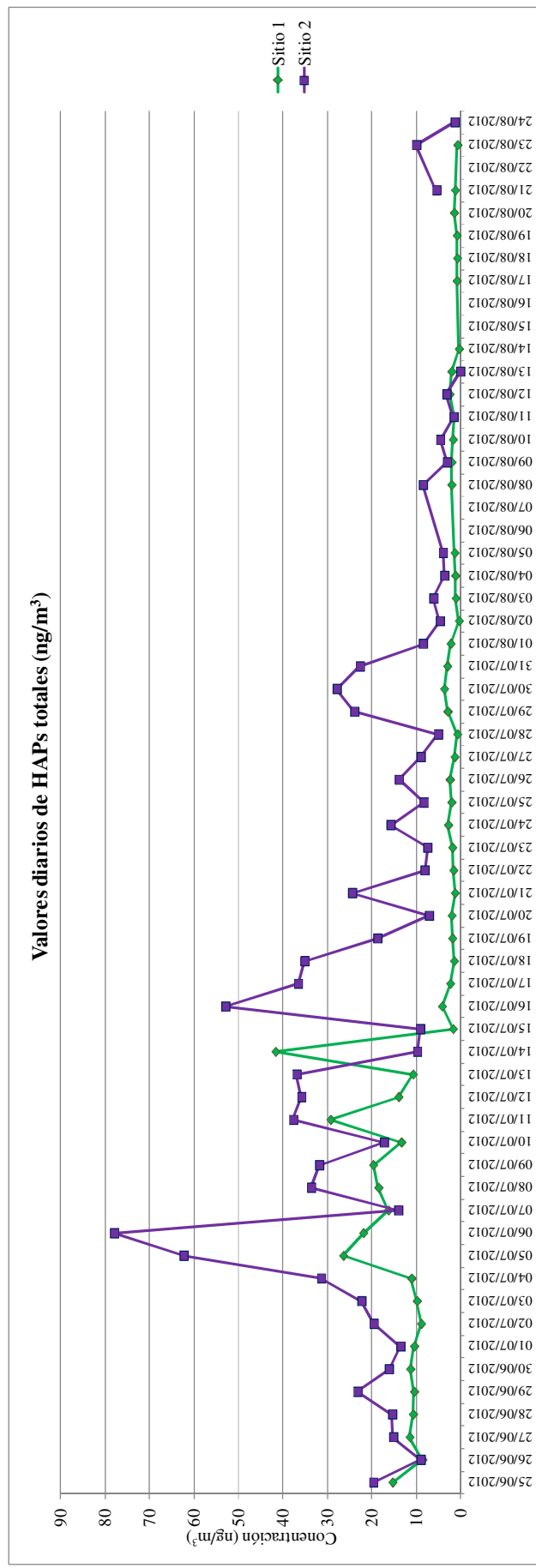
figuras, los valores de concentración de HAPs para ambos sitios (Figura 6.5) mostraron un comportamiento similar, y esto se observa más claramente para los valores de TSP (Figura 6.4), afirmando de esta manera que ambos sitios estuvieron afectados por las mismas fuentes de emisión de TSP y HAPs, aunque en diferentes magnitudes. Así, los niveles de HAPs mostraron picos similares en ambos sitios en los primeros días de muestreo, observándose luego un marcado aumento y finalmente una disminución de la concentración de éstos hasta finalizar el monitoreo. Esta marcada disminución puede relacionarse con las variaciones meteorológicas, lo cual será desarrollado más adelante. Además, el Sitio 2 (Malagueño) presentó valores más elevados y menor variabilidad de la mayoría de los HAPs analizados que el Sitio 1 (Yocsina). En Anexo E se presentan las series de tiempo para cada HAP individual comparando ambos sitios de monitoreo (Figuras E1 a E14).

Figura 6.4. Valores de concentración de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) a lo largo del período de muestreo (62 días) para los sitios 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).



La línea punteada indica el nivel guía recomendado por la OMS (2000) de $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Figura 6.5. Valores de concentración de HAPs totales ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) a lo largo del período de muestreo (62 días) para los sitios 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).



Por otra parte, si bien los hornos de las plantas de cemento funcionan las 24 horas y prácticamente no detienen su marcha a lo largo del año, la actividad suele disminuir al llegar el fin de semana. Con respecto a los resultados del ANOVA comparando la concentración de HAPs entre días de semana y fines de semana (Tabla 6.5), el Sitio 1 no mostró diferencias significativas para ningún compuesto, sin embargo en el Sitio 2 se observaron diferencias significativas en las concentraciones de HAPs (excepto NAP, FLT y DBA) durante los días de semana. Esto podría estar indicando que el Sitio 2 se vio más afectado que el Sitio 1 a la variabilidad de fuentes de emisión de HAPs (como son la planta cementera y el tránsito vehicular). Con respecto a los valores de concentración de TSP, ambos sitios mostraron diferencias significativas, siendo mayores durante la semana. Si se considera que el mayor aporte de material particulado en la zona está dado por las fuentes fugitivas, puede afirmarse que el transporte y almacenamiento de material, voladuras en canteras y traslado en camiones, generan aportes significativos de TSP durante la semana, actividades que disminuyen al llegar el fin de semana (sábados y domingos). Este material particulado incorpora en su composición compuestos volátiles y semivolátiles, como son los HAPs.

Tabla 6.5. Concentración de HAPs ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) en los sitios 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño) y análisis de la varianza (ANOVA), utilizando el factor "días de semana" en muestras de TSP para cada sitio de monitoreo en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| Variables | Sitio 1 (Yocsina) | | | Sitio 2 (Malagueño) | | |
|---------------|-------------------------------------|-------------------|---------|-------------------------------------|-------------------|---------|
| | Días de semana | Fin de semana | ANOVA | Días de semana | Fin de semana | ANOVA |
| | Media \pm E.E | Media \pm E.E | p-valor | Media \pm E.E | Media \pm E.E | p-valor |
| TSP | 191,7 \pm 22,95 | 110,2 \pm 18,03 | ** | 698,4 \pm 29,94 | 542,0 \pm 69,98 | ** |
| NAP | 3,29 \pm 0,67 | 3,55 \pm 1,29 | 0,9438 | 7,48 \pm 1,22 | 5,24 \pm 1,40 | 0,1552 |
| ACN | 0,15 \pm 0,02 | 0,17 \pm 0,07 | 0,6621 | 0,40 \pm 0,07 | 0,17 \pm 0,04 | ** |
| FLN | 1,15 \pm 0,23 | 0,96 \pm 0,47 | 0,2884 | 3,68 \pm 0,60 | 1,38 \pm 0,33 | * |
| PHE | 0,61 \pm 0,11 | 0,57 \pm 0,19 | 0,5516 | 1,54 \pm 0,24 | 0,78 \pm 0,17 | * |
| ANT | 0,01 \pm 0,003 | 0,01 \pm 0,005 | 0,1679 | 0,05 \pm 0,01 | 0,01 \pm 0,002 | ** |
| FLT | 0,26 \pm 0,05 | 0,34 \pm 0,19 | 0,2592 | 1,13 \pm 0,16 | 0,62 \pm 0,13 | 0,2370 |
| PYR | 0,16 \pm 0,03 | 0,28 \pm 0,18 | 0,8640 | 0,85 \pm 0,15 | 0,41 \pm 0,14 | ** |
| BaA | 0,22 \pm 0,04 | 0,18 \pm 0,04 | 0,6682 | 1,11 \pm 0,17 | 0,54 \pm 0,11 | * |
| CHR | 0,19 \pm 0,04 | 0,23 \pm 0,12 | 0,6810 | 1,14 \pm 0,22 | 0,47 \pm 0,12 | * |
| BbF | 0,36 \pm 0,05 | 0,42 \pm 0,19 | 0,5570 | 1,65 \pm 0,22 | 0,80 \pm 0,14 | * |
| BkF | 0,07 \pm 0,01 | 0,07 \pm 0,02 | 0,5176 | 0,36 \pm 0,04 | 0,18 \pm 0,03 | *** |
| BaP | 0,09 \pm 0,02 | 0,12 \pm 0,06 | 0,9710 | 0,50 \pm 0,07 | 0,27 \pm 0,07 | * |
| DBA | 0,03 \pm 0,01 | 0,02 \pm 0,003 | 0,4041 | 0,14 \pm 0,02 | 0,08 \pm 0,02 | 0,1985 |
| BghiP | 0,28 \pm 0,05 | 0,26 \pm 0,11 | 0,3985 | 0,99 \pm 0,12 | 0,54 \pm 0,11 | * |
| LMW HAPs | 5,48 \pm 1,01 | 5,60 \pm 2,06 | 0,6320 | 14,28 \pm 2,07 | 8,19 \pm 1,87 | 0,0503 |
| HMW HAPs | 1,40 \pm 0,22 | 1,59 \pm 0,73 | 0,5312 | 6,75 \pm 0,94 | 3,27 \pm 0,67 | ** |
| Σ HAPs | 6,87 \pm 1,20 | 7,19 \pm 2,73 | 0,5758 | 20,99 \pm 2,98 | 11,46 \pm 2,48 | 0,0906 |

En **negrita** se indican los sitios con diferencias significativas ($p < 0,05$) y valores de concentración más elevados

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05.

** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01.

*** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001.

6.2.1.5. Influencia de variables meteorológicas

En la Tabla 6.6 se exponen los resultados sobre la concentración de TSP y de los distintos HAPs medidos en material particulado atmosférico y el análisis de la varianza (ANOVA) empleando los factores de clasificación "humedad relativa", "temperatura" y "velocidad de vientos". Si bien el monitoreo fue realizado en la estación invernal (junio a agosto) caracterizada por ser la estación seca, donde generalmente no se registran lluvias, en este caso en particular el período se caracterizó por ser más húmedo y se registraron tres episodios de lluvias, puntualmente en las últimas semanas de muestreo (Figura 6.6). Los valores de concentración entre distintas condiciones para cada variable meteorológica fueron comparados por medio de un ANOVA, contrastando los valores medios de TSP y HAPs para ambos sitios en conjunto, ya que dada su proximidad no se manifiestan efectos diferentes a las condiciones meteorológicas predominantes en el área. En días con diferentes porcentajes de

humedad relativa: $HR < 50\%$; $50\% \leq HR \leq 65\%$; $HR > 65\%$, las concentraciones de TSP, mostraron diferencias significativas entre valores de humedad menores y mayores a 65% y las concentraciones de NAP, ACN, FLN, PHE, BghiP y BaA no presentaron diferencias significativas. Si se tiene en cuenta que estos compuestos fueron identificados como marcadores de las emisiones de la planta de cemento para este período de muestreo, es probable que sus valores de concentración en aire no se hayan visto afectados por la humedad, mientras que las concentraciones del resto de los compuestos si variaron inversamente con la humedad. Existen numerosos trabajos en los cuales se ha informado una disminución de la concentración de HAPs con la ocurrencia de episodios de precipitación (Tham et al., 2008; Birgül et al., 2011; Wannaz et al., 2013).

Diferentes estudios también han señalado que las concentraciones de HAPs en la atmósfera son más elevadas en los meses con temperaturas más bajas (Librando y Fazzino, 1993; Barrado et al., 2012). Esto puede ser debido a que los HAPs son foto-sensibles y sufren una degradación química mediante la irradiación de la luz solar, es decir que un aumento de la intensidad de radiación resulta en un aumento de la tasa de fotodegradación, que conduce a una menor concentración en la atmósfera (Baek et al., 1991; Chetwittayachan et al., 2002). Además, como ya fue previamente mencionado, en invierno se incrementa el uso de sistemas de calefacción, con sus consecuentes emisiones de HAPs. Para la variable “temperatura”, todos los valores de concentración de HAPs mostraron diferencias significativas cuando las temperaturas fueron $\leq 10^{\circ}\text{C}$ ó $> 10^{\circ}\text{C}$. Los valores de concentración de TSP también mostraron diferencias significativas con respecto a las distintas temperaturas, y esto puede ser por la asociación de altas temperaturas y humedad relativa y precipitaciones elevadas, con la consecuente disminución de la concentración de particulado atmosférico. Por otra parte, las inversiones térmicas que se suceden en invierno favorecen el incremento de las concentraciones de HAPs en la atmósfera, al impedir un adecuado transporte y dispersión de estos contaminantes (Mugica et al., 2010; Tan et al., 2011). Todos los HAPs excepto DBA mostraron diferencias significativas para dos velocidades de viento: ≤ 2 m/s y > 2 m/s. Contrariamente, los valores de TSP no mostraron diferencias significativas para las distintas intensidades, ya que, si bien el viento ayuda a dispersar el particulado, al ser una zona con elevadas cargas de material suelto provenientes de fuentes de área y fuentes fugitivas, una mayor intensidad del viento también fomenta la resuspensión del particulado depositado.

Tabla 6.6. Concentración de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y distintos HAPs ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) en material particulado atmosférico y condiciones meteorológicas de cada muestreo. Análisis de varianza (ANOVA) entre condiciones, utilizando el factor "humedad relativa", "temperatura" y "velocidad de vientos" en los sitios de monitoreo ubicados en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| HAPs | HR < 50% | | 50% ≤ HR ≤ 65% | | HR > 65% | | T ≤ 10°C | | T > 10°C | | Vv ≤ 2 m/s | | Vv > 2 m/s | | ANOVA p-valor ^a |
|----------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|----------------|--------------|----------------------------|----------------------------|
| | Media ± E.E | Media ± E.E | Media ± E.E | Media ± E.E | Media ± E.E | Media ± E.E | Media ± E.E | Media ± E.E | Media ± E.E | Media ± E.E | Media ± E.E | Media ± E.E | Media ± E.E | ANOVA p-valor ^a | |
| TSP | 470,72 ± 43,58 | a | 362,28 ± 41,92 | a | 165,02 ± 54,82 | b | 487,19 ± 47,31 | a | 343,49 ± 36,04 | b | 420,65 ± 48,82 | 384,51 ± 38,43 | 0,4595 | | |
| NAP | 5,41 ± 0,91 | | 5,00 ± 0,83 | | 2,88 ± 0,97 | b | 8,17 ± 1,16 | a | 3,06 ± 0,45 | b | 8,19 ± 1,20 | a | 3,21 ± 0,46 | b | *** |
| ACN | 0,22 ± 0,03 | | 0,28 ± 0,06 | | 0,13 ± 0,04 | | 0,31 ± 0,06 | a | 0,19 ± 0,03 | b | 0,37 ± 0,07 | a | 0,16 ± 0,02 | b | ** |
| FLN | 2,02 ± 0,34 | | 2,20 ± 0,48 | | 1,01 ± 0,30 | | 2,57 ± 0,44 | a | 1,64 ± 0,31 | b | 3,15 ± 0,55 | a | 1,34 ± 0,23 | b | ** |
| PHE | 0,83 ± 0,13 | | 1,16 ± 0,19 | | 0,63 ± 0,23 | | 1,44 ± 0,21 | a | 0,63 ± 0,09 | b | 1,53 ± 0,22 | a | 0,61 ± 0,08 | b | *** |
| ANT | 0,03 ± 0,004 | a | 0,03 ± 0,01 | b | 0,004 ± 0,001 | c | 0,04 ± 0,01 | a | 0,02 ± 0,003 | b | 0,04 ± 0,01 | a | 0,02 ± 0,002 | b | *** |
| FLT | 0,65 ± 0,10 | a | 0,66 ± 0,14 | a | 0,24 ± 0,10 | b | 1,01 ± 0,15 | a | 0,37 ± 0,06 | b | 0,97 ± 0,17 | a | 0,39 ± 0,06 | b | ** |
| PYR | 0,51 ± 0,10 | a | 0,43 ± 0,10 | a | 0,15 ± 0,06 | b | 0,71 ± 0,14 | a | 0,28 ± 0,06 | b | 0,74 ± 0,15 | a | 0,26 ± 0,05 | b | *** |
| BaA | 0,59 ± 0,11 | | 0,58 ± 0,12 | | 0,26 ± 0,10 | | 0,90 ± 0,16 | a | 0,34 ± 0,05 | b | 0,91 ± 0,17 | a | 0,35 ± 0,05 | b | *** |
| CHR | 0,62 ± 0,13 | a | 0,57 ± 0,15 | a | 0,15 ± 0,05 | b | 0,97 ± 0,20 | a | 0,30 ± 0,05 | b | 0,97 ± 0,21 | a | 0,31 ± 0,05 | b | *** |
| BbF | 0,90 ± 0,14 | a | 0,94 ± 0,18 | a | 0,33 ± 0,10 | b | 1,31 ± 0,21 | a | 0,58 ± 0,08 | b | 1,33 ± 0,22 | a | 0,58 ± 0,08 | b | *** |
| BkF | 0,21 ± 0,03 | a | 0,18 ± 0,03 | a | 0,07 ± 0,02 | b | 0,28 ± 0,04 | a | 0,13 ± 0,02 | b | 0,26 ± 0,04 | a | 0,14 ± 0,02 | b | ** |
| BaP | 0,33 ± 0,05 | a | 0,22 ± 0,05 | b | 0,04 ± 0,01 | c | 0,43 ± 0,07 | a | 0,15 ± 0,02 | b | 0,37 ± 0,07 | a | 0,19 ± 0,03 | b | * |
| DBA | 0,10 ± 0,02 | a | 0,05 ± 0,01 | b | 0,01 ± 0,002 | b | 0,12 ± 0,02 | a | 0,04 ± 0,01 | b | 0,10 ± 0,02 | a | 0,05 ± 0,01 | b | 0,0828 |
| BghiP | 0,62 ± 0,09 | | 0,55 ± 0,09 | | 0,19 ± 0,05 | | 0,78 ± 0,11 | a | 0,41 ± 0,06 | b | 0,78 ± 0,12 | a | 0,41 ± 0,06 | b | ** |
| LMW HAPs | 9,16 ± 1,41 | | 9,32 ± 1,55 | | 4,89 ± 1,59 | | 13,54 ± 1,84 | a | 5,91 ± 0,89 | b | 14,26 ± 2,00 | a | 5,73 ± 0,75 | b | *** |
| HMW HAPs | 3,87 ± 0,61 | a | 3,52 ± 0,70 | a | 1,21 ± 0,38 | b | 5,51 ± 0,89 | a | 2,23 ± 0,33 | b | 5,45 ± 0,94 | a | 2,30 ± 0,32 | b | *** |
| Σ HAPs | 13,01 ± 1,99 | | 12,84 ± 2,20 | | 6,10 ± 1,93 | | 19,05 ± 2,67 | a | 8,12 ± 1,20 | b | 19,7 ± 2,89 | a | 8,01 ± 1,04 | b | *** |

HR: humedad relativa (%); T: temperatura (°C); Vv: velocidad del viento (m/s); E.E.: error estándar; LMW HAPs: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos compuestos por dos a tres anillos; HMW HAPs: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos compuestos por cuatro a seis anillos; Σ HAPs: suma de todos los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

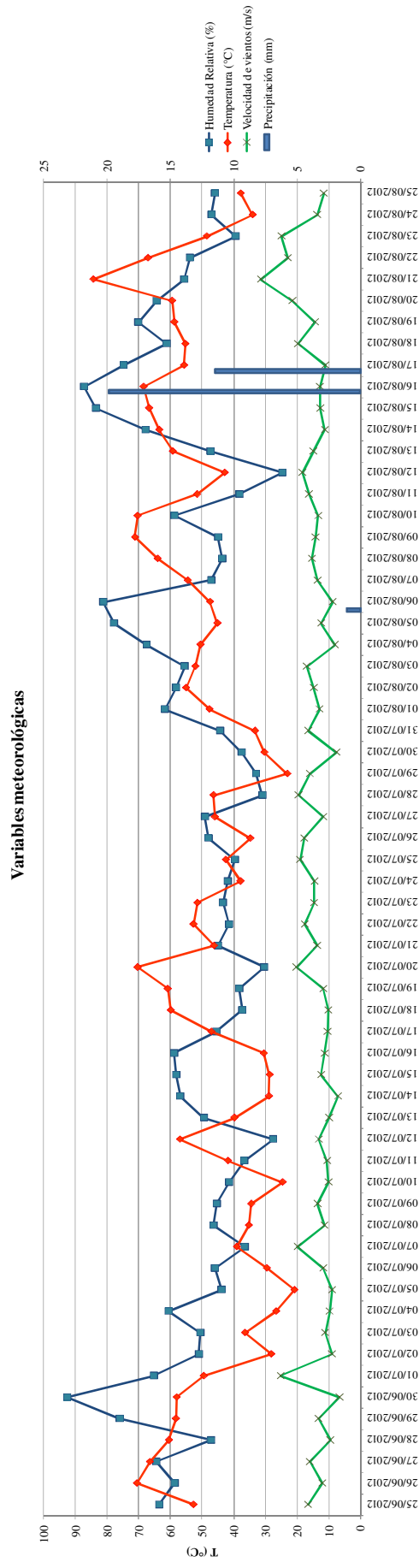
^aLos valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente ($p > 0,05$).

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05.

** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01.

*** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001.

Figura 6.6. Variables meteorológicas registradas en el período de monitoreo (25/06/2012 – 25/08/2012) en Malagueño.



6.2.2. Riesgo ambiental para la población de las localidades de Yocsina y Malagueño por exposición a HAPs

En la *sección 2.3.1* del Capítulo II se detalla la metodología para el cálculo de índices de riesgo de exposición a HAPs.

En la Tabla 6.7 se comparan los valores de los equivalentes carcinogénicos (BaP-TEQ) y mutagénicos (BaP-MEQ) obtenidos para 7 HAPs asociados a la fase particulada en muestras de TSP medidas en ambos sitios de monitoreo, con aquellos encontrados en diferentes regiones del mundo.

Con respecto a los valores de BaP en los dos sitios, éstos contribuyeron en aproximadamente un 33% de la mezcla total de los 7 HAPs considerados. Para el Sitio 1 (Yocsina), los valores de BaP-TEQ fueron menores a los obtenidos en un estudio realizado en Nueva York (Jung et al., 2010), excepto para BaA el cual fue llamativamente un 89% mayor. Por otra parte, los valores del Sitio 1 también fueron menores a los obtenidos por Vera Castellano et al. (2003) en España, y por Chang et al. (2006) en dos zonas industriales de China y Taiwán. Contrariamente, los valores BaP-TEQ del Sitio 2 (Malagueño) superaron ampliamente los valores citados para Nueva York (Jung et al., 2010) y España (Vera Castellano et al., 2003) aunque también fueron menores a los comunicados por Chang et al. (2006). Los valores de BaP-MEQ para el Sitio 1 nuevamente fueron menores a los obtenidos por Jung et al. (2010), excepto para BaA, mientras que los valores para el Sitio 2 fueron mayores.

Tabla 6.7. Valores de los equivalentes carcinogénicos (BaP-TEQ) y mutagénicos (BaP-MEQ) en relación con BaP obtenidos utilizando los factores de equivalencia tóxica para carcinogenicidad (TEF) de Nisbet y LaGoy (1992) y mutagenicidad (MEF) de Durant et al. (1996; 1999) en relación con BaP, para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño), y valores encontrados en diferentes regiones del mundo.

| HAPs | BaP-TEQ (ng.m ⁻³) | | | | | BaP-MEQ (ng.m ⁻³) | | | |
|-------|-------------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------|------------------------|-------------------------|
| | Sitio 1 (Yocsina) | Sitio 2 (Malagueño) | Nueva York ¹ | España ² | China ³ Industria | Taiwan ³ Industria | Sitio 1 (Yocsina) | Sitio 2 (Malagueño) | Nueva York ¹ |
| BaP | 0,100 | 0,446 | 0,133 | 0,3410 | 0,73 | 0,7 | 0,100 | 0,446 | 0,133 |
| BaA | 0,021 | 0,094 | 0,011 | 0,0457 | 0,16 | 0,4 | 0,017 | 0,077 | 0,009 |
| CHR | 0,002 | 0,009 | 0,002 | 0,0063 | 0,34 | | 0,003 | 0,016 | 0,004 |
| BbF | 0,038 | 0,140 | 0,048 | | 0,41 | 2,7 | 0,095 | 0,350 | 0,121 |
| BkF | 0,007 | 0,032 | 0,015 | | 0,27 | 2,1 | 0,008 | 0,035 | 0,017 |
| DBA | 0,127 | 0,632 | 0,199 | | 0,07 | 2,6 | 0,007 | 0,037 | 0,012 |
| BghiP | 0,003 | 0,009 | 0,007 | 0,0135 | | | 0,052 | 0,166 | 0,126 |

¹Jung et al., 2010; ²Vera Castellano et al., 2003; ³Chang et al., 2006

En la Tabla 6.8 se exponen los BaP-TEQ y BaP-MEQ, el riesgo estimado y número aproximado de casos anuales de cáncer utilizando los factores de equivalencia tóxica para carcinogenicidad (TEF) de Nisbet y LaGoy (1992) y mutagenicidad (MEF) de Durant et al. (1996; 1999) en relación con BaP, para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).

Los valores de Σ_7 HAPs asociados a la fase particulada luego fueron utilizados para estimar el riesgo de contraer cáncer de pulmón a través de la exposición a HAPs. La Organización Mundial de la Salud propuso el riesgo unitario de $8,7 \times 10^{-5}$ ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) para toda la vida (70 años) de exposición a los HAPs (Ohura et al., 2004), usando como referencia el BaP. Teniendo en cuenta que la gente transcurre al aire libre aproximadamente un 20% de su tiempo, el riesgo estimado de contraer cáncer de pulmón (a partir de BaP-TEQ) fue $5,18 \times 10^{-6}$ para el Sitio 1 y $2,37 \times 10^{-5}$ para el Sitio 2 (Tabla 6.8). El riesgo para el Sitio 2 fue un 78% mayor al Sitio 1, demarcando un efecto notorio en el Sitio 2 de las emisiones de la Planta Yocsina en el período de validación. Las diferencias significativas entre ambos sitios indicarían que la planta cementera genera importantes aportes de HAPs (a través de emisiones gaseosas y de material particulado) con respecto a los valores de fondo que pueden estar dados por emisiones vehiculares y de calefacción de hogares.

Considerando que los niveles estimados de riesgo de contraer cáncer de pulmón en el área de estudio estuvieron por encima del límite inferior (que la EPA establece de 1×10^{-6}) en el Sitio 1 y en el caso del Sitio 2 también por encima del límite superior (que la OMS establece de 1×10^{-5}), se concluye que el riesgo debido a estas exposiciones no es despreciable y debería ser tomado en cuenta a futuro para la protección de la salud de la población.

Tabla 6.8. Valores de concentración de HAPs, BaP-TEQ, BaP-MEQ (ng.m⁻³), riesgo estimado y número aproximado de casos anuales de cáncer utilizando los factores de equivalencia tóxica para carcinogenicidad (TEF) de Nisbet y LaGoy (1992) y mutagenicidad (MEF) de Durant et al. (1996; 1999) en relación con BaP, para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).

| HAPs | Sitio 1 (Yocsina) | | Sitio 2 (Malagueño) | | BaP-TEQ (ng.m ⁻³) | | | | BaP-MEQ (ng.m ⁻³) | | | | |
|----------|-------------------|--------------------------|---------------------|-------|-------------------------------|-------------------------|---------|-------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------|-------|
| | Media ± D.E. | Media ± D.E. | TEF | % | Sitio 1 | % | Sitio 2 | % | MEF | Sitio 1 | % | Sitio 2 | % |
| BaP | 0,100 ± 0,158 | 0,446 ± 0,395 | 1,00 | 33,74 | 0,100 | 33,74 | 0,446 | 32,73 | 1,00 | 0,100 | 35,54 | 0,446 | 39,58 |
| BaA | 0,208 ± 0,208 | 0,942 ± 0,918 | 0,10 | 0,021 | 0,021 | 6,99 | 0,094 | 6,92 | 0,08 | 0,017 | 6,04 | 0,077 | 6,86 |
| CHR | 0,201 ± 0,322 | 0,946 ± 1,143 | 0,01 | 0,002 | 0,002 | 0,68 | 0,009 | 0,69 | 0,02 | 0,003 | 1,21 | 0,016 | 1,43 |
| BbF | 0,379 ± 0,494 | 1,398 ± 1,176 | 0,10 | 0,038 | 0,038 | 12,72 | 0,140 | 10,27 | 0,25 | 0,095 | 33,50 | 0,350 | 31,05 |
| BkF | 0,073 ± 0,070 | 0,318 ± 0,233 | 0,10 | 0,007 | 0,007 | 2,45 | 0,032 | 2,33 | 0,11 | 0,008 | 2,83 | 0,035 | 3,11 |
| DBA | 0,025 ± 0,046 | 0,126 ± 0,126 | 5,00 | 0,127 | 42,52 | 46,42 | 46,42 | 46,42 | 0,29 | 0,007 | 2,60 | 0,037 | 3,26 |
| BghiP | 0,272 ± 0,351 | 0,872 ± 0,667 | 0,01 | 0,003 | 0,91 | 0,64 | 0,009 | 0,64 | 0,19 | 0,052 | 18,29 | 0,166 | 14,72 |
| Σ 7 HAPs | 1,259 ± 1,650 | 5,048 ± 4,658 | | | 0,298 | 1,362 | | | | 0,283 | 1,126 | | |
| | | Riesgo ¹ | | | 2,59 x 10 ⁻⁵ | 1,18 x 10 ⁻⁴ | | | | 2,46 x 10 ⁻⁵ | 9,79 x 10 ⁻⁵ | | |
| | | 20% ² | | | 5,18 x 10 ⁻⁶ | 2,37 x 10 ⁻⁵ | | | | 4,92 x 10 ⁻⁶ | 1,96 x 10 ⁻⁵ | | |
| | | Nº de casos ³ | | | 9,89 x 10 ⁻⁵ | 2,17 x 10 ⁻³ | | | | 9,39 x 10 ⁻⁵ | 1,79 x 10 ⁻³ | | |

Riesgo¹: riesgo de contraer cáncer de pulmón utilizando la unidad de riesgo 8,7 x 10⁻⁵ (8,7 casos/100.000 habitantes con exposición crónica a 1ng.m⁻³ de BaP). 20%²: Riesgo estimado para el tiempo que las personas transcurren en espacios abiertos: 20% (Slezakova et al. 2013). N° de casos³ número anual de casos de cáncer de pulmón en los habitantes viviendo en inmediaciones a industrias. Número de habitantes: Yocsina (1336); Malagueño (6404) de acuerdo al Censo de la provincia de Córdoba (2008).

6.3. Conclusiones

Ambos sitios de monitoreo estuvieron afectados por las mismas fuentes de TSP y HAPs, sin embargo en diferentes magnitudes. Las diferencias significativas entre ambos sitios indicarían que la planta cementera emite importantes cantidades de HAPs con respecto a los valores de fondo que pueden estar dados por emisiones vehiculares y otras fuentes de combustión presentes en el área.

Las variables meteorológicas (velocidad de viento, humedad relativa y temperatura) influyeron en los niveles de concentración de HAPs. Las emisiones de las chimeneas de Malagueño no influyeron en la concentración de HAPs de estos sitios, ni tampoco sobre las zonas residenciales de Malagueño y Yocsina; puntualmente debido a la influencia de dirección de vientos predominantes provenientes del N, NE y NNE, y de la topografía. El Sitio 2 (Malagueño) excedió en los 60 días de muestreo el valor guía recomendado por la Organización Mundial de la Salud de $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para TSP, y el riesgo estimado de contraer cáncer de pulmón por exposición a HAPs fue un 78% mayor al Sitio 1 (Yocsina), demarcando un efecto notorio de las emisiones de la Planta de Yocsina sobre el Sitio 2 para el período de validación. Así, el riesgo estimado de contraer cáncer de pulmón por exposición a HAPs en el Sitio 2 superó 2,4 veces el nivel de referencia de 10^{-5} (límite superior) establecido por la OMS, mientras que para el Sitio 1, únicamente superó el límite inferior establecido por la USEPA de 10^{-6} . Si bien no ha sido analizada la concentración de HAPs en fase gaseosa y sólo se ha calculado el riesgo de contraer cáncer de pulmón en los HAPs asociados a la fase particulada (para un 20% del tiempo que se está en el exterior), este riesgo, aunque subestimado, no es despreciable y debe ser tomado en cuenta para la protección de la salud de la población. Por otra parte, la proximidad de las fuentes a las zonas residenciales podría estar afectando significativamente la concentración de HAPs en el interior de los hogares, al confinar los contaminantes que se emiten desde el exterior, siendo éste otro factor de riesgo no considerado.

CAPÍTULO VII- APLICACIÓN CONJUNTA DE BIOMONITOREO Y MODELOS DE DISPERSIÓN PARA LA EVALUACIÓN DE CALIDAD ATMOSFÉRICA

7.1. Introducción

La gestión de la calidad atmosférica debe contemplar, en general, la identificación de las fuentes de contaminantes emitidos a la atmósfera, la estimación cuantitativa de las tasas de emisión de éstos, la comprensión de los fenómenos de transporte de las sustancias, el conocimiento de los procesos de transformación fisicoquímicos de los contaminantes durante el transporte, y los probables efectos sobre la salud humana y el resto de los seres vivos (Hopke, 2003).

Los modelos de dispersión, como así también los modelos de receptores, son alternativas útiles para lograr estimar la calidad atmosférica. Los modelos de dispersión están orientados a fuentes de emisión conocidas a priori, y se basan en el transporte, dilución y transformaciones que puedan ocurrir a partir de las fuentes. Por otro lado, los modelos de receptores están basados en mediciones de inmisión en campo, orientados a efectos de los contaminantes en el punto de impacto (receptores) (Wolterbeek, 2002); y ambos métodos se han aplicado para el análisis de material particulado atmosférico (Hopke, 2003).

En numerosos países, la aplicación de modelos de dispersión representa una valiosa herramienta que complementa las mediciones instrumentales y permite contar con datos de calidad atmosférica; más aún cuando el costo de estas últimas es elevado o cuando no se puede tener acceso a datos de numerosos sitios de monitoreo a la vez. Sin embargo, los datos estimados a partir de modelos no reemplazan las mediciones instrumentales ya que éstas son necesarias a la hora de validar los modelos de dispersión y contrastar los valores obtenidos con los de estándares establecidos para preservar la salud humana. Por lo tanto, teniendo en cuenta la complejidad y dificultad para obtener datos de concentración de contaminantes en tiempo real, deben buscarse los mecanismos para lograr acceder a una información lo más completa posible con la menor cantidad de datos.

Es en este sentido que los modelos de receptores utilizando biomonitores pueden complementar los estudios de calidad atmosférica al brindar un diagnóstico de tipo exploratorio y una aproximación a las condiciones atmosféricas que tienen lugar en una determinada región, identificando y caracterizando fuentes de emisión a través de biomarcadores, con un menor costo de muestreo que el instrumental.

Los modelos de dispersión y los biomonitores proveen así una valiosa información, no obstante cada uno posee limitaciones a la hora de evaluar la calidad atmosférica, y hasta el momento no se ha analizado la posibilidad de utilizar estas herramientas conjuntamente, y lograr de esta manera complementariedad (Abril et al., 2014c).

El objetivo del presente capítulo fue:

(1) Analizar los resultados provenientes del modelo de dispersión AERMOD y los de las respuestas de acumulación y efecto en el biomonitor *T. capillaris* aplicados en la evaluación de la calidad atmosférica en el área de estudio escogida (localidad de Malagueño, provincia de Córdoba).

7.2. Resultados y discusión

7.2.1. Biomarcadores identificados en *T. capillaris* para las emisiones provenientes de la planta de cemento

Los modelos de receptores incluyen herramientas que proveen información de las fuentes (factores de enriquecimiento o series témporo-espaciales) aportando una asignación cuantitativa de las mismas (balance químico de masas y análisis multivariado). Las denominadas huellas (*source fingerprints*) o sustancias marcadoras, se utilizan para caracterizar las respectivas emisiones de las fuentes, ya sea por sus abundancias o por sus proporciones relativas (perfiles) (Kim Oanh et al., 2009).

A partir del empleo de biomonitores y el posterior análisis (desarrollado en los Capítulos III y IV) a través de factores de enriquecimiento, análisis multivariado y mapeo espacial de los componentes principales, lograron identificarse los elementos marcadores de las fuentes de emisión ubicadas en el área de estudio, entre ellas la planta de cemento Yocsina (C), la cual fue incorporada al modelo de dispersión AERMOD, como se describió en el Capítulo V. Los elementos y compuestos marcadores identificados para esta fuente fueron:

- Metales: Cd, Pb, Co, Ni y Ca
- Parámetros indicadores de daño fisiológico: IDF, MDA y pH
- Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos: ACN, BaA, FLT y BaP

Con respecto a la planta de cemento Malagueño, no fueron trasplantados biomonitores en las inmediaciones, por ende no se identificaron biomarcadores para esta fuente. Como ya ha sido mencionado, el interés de nuestro estudio radicó en la Planta Yocsina, ya que allí se incineran residuos industriales acondicionados para su empleo como combustibles alternativos en el

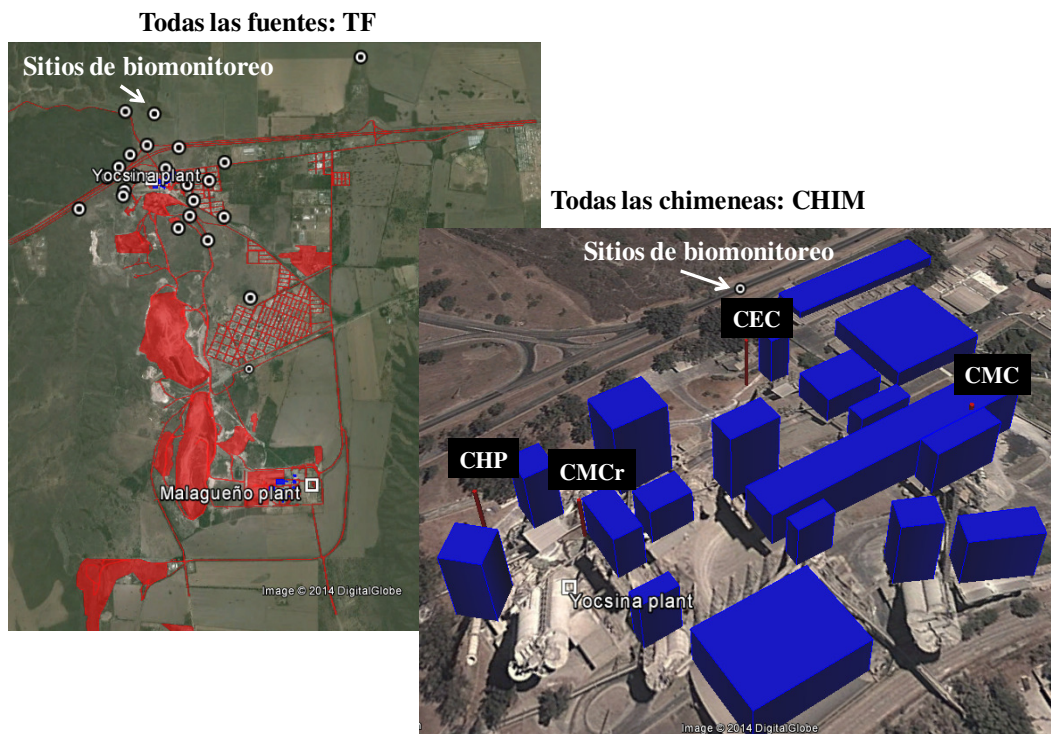
proceso de elaboración de cemento. Por otro lado, ésta se encuentra próxima a las zonas residenciales de Yocsina y Malagueño.

7.2.2. Análisis cualitativo y cuantitativo de las concentraciones de TSP modeladas a partir de la aplicación del modelo de dispersión AERMOD y las respuestas (de acumulación y efecto) de los biomonitores trasplantados en el área

En la *sección 2.4.1* del Capítulo II se detalla la metodología desarrollada en el análisis cualitativo y cuantitativo de las concentraciones de TSP predichas (modeladas) y las respuestas de los biomonitores expuestos en el área de estudio.

Dado que uno de los objetivos de este estudio fue confirmar que los marcadores medidos en el biomonitor correspondieran a las emisiones de la planta de cemento Yocsina, se realizaron análisis de correlación entre los marcadores y los valores promedio de TSP modelados para: TF (todas las fuentes ingresadas al modelo de dispersión), CHIM (todas las chimeneas de la Planta Yocsina en conjunto), CHP (chimenea del horno principal de la Planta Yocsina), CEC (chimenea del enfriador de clinker de la Planta Yocsina), CMC (chimenea del molino de cemento de la Planta Yocsina) y CMCr (chimenea del molino de crudo de la Planta Yocsina) (Figura 7.1). Por otro lado, se realizó una comparación mediante la confección de mapas de isoconcentración. El análisis de correlación de los marcadores medidos en biomonitores con cada tipo de chimenea permitió obtener información más específica de las fuentes de emisión de los contaminantes marcadores y determinar cuáles de éstos generan mayores impactos a nivel fisiológico en la especie biomonitora.

Figura 7.1. Identificación de los sitios de trasplante de biomonitores (iconos en blanco y negro) y de las distintas fuentes modeladas en AERMOD: TF (todas las fuentes ingresadas al modelo e identificadas en rojo), CHIM (todas las chimeneas de la Planta Yocsina), CHP (chimenea del horno principal), CEC (chimenea del enfriador de clinker), CMC (chimenea del molino de cemento) y CMCr (chimenea del molino de crudo). En azul se identifican los edificios pertenecientes a la Planta Yocsina.



Con respecto a los metales pesados (muestreos semestrales, Tabla 7.1) todos tuvieron un buen ajuste con CMC en los tres muestreos, es decir que el enriquecimiento en metales que se detecta en los biomonitores puede atribuirse principalmente a las emisiones provenientes de esta chimenea. También se encontraron ajustes, aunque más bajos, para las CHP y CMCr. Un ajuste más reducido aún se halló para TF, indicando que los metales son emitidos principalmente por las chimeneas de la planta de cemento. Para Cd, éste estuvo asociado a CHP y a CMC en los tres períodos de muestreo semestrales. Si bien Ca tuvo una fuerte asociación con las chimeneas, también ajustó con TF, indicando que Ca es emitido en todo el proceso de producción, el que incluye además de las chimeneas, las canteras, pilas de almacenamiento y otras fuentes fugitivas, que se encuentran distribuidas en el área.

De esta manera, podría afirmarse que la CMC es la fuente que mayor impacto genera por emisiones de estos metales pesados. La materia prima y el combustible que contiene metales

pesados (combustible alternativo a partir del aprovechamiento de residuos industriales) aportan metales a las emisiones cuya concentración pueden variar ampliamente, dependiendo de la volatilidad y el comportamiento de éstos y los traza en los hornos de cemento. Los metales no volátiles o poco volátiles y sus compuestos (As, Be, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Sb, Se, Te, V, Zn) permanecen en el proceso, ya que salen del horno rotatorio formando parte del clinker (cerca de un 100%) y por ende prácticamente no forman parte de las emisiones. Los metales semivolátiles y sus compuestos (Ti, Pb y Cd) no son completamente incorporados en el clinker. La parte remanente que no es incorporada en el clinker es adsorbida a la superficie de las partículas de polvo en el sistema de escape de gases del horno. Los filtros de los hornos, como los precipitadores electrostáticos y filtros de mangas, pueden de esta manera remover eficientemente los metales semivolátiles de los gases de salida. Sin embargo, una práctica común en las plantas de cemento es que el polvo colectado en los filtros sea extraído y retroalimentado, ya sea nuevamente en el horno, o en los molinos de cemento, lo que consecuentemente deriva en una acumulación interna de estos metales en el sistema (Cembureau, 1999; IPCC, 2001; WBCSD, 2012). Dado que en el proceso de molienda de cemento se obtiene un polvo fino a partir del clinker y otros aditivos (en el que se incorporan combustibles alternativos y el polvo es retroalimentado), el material particulado en esta etapa puede contener elevadas cargas de metales pesados, y si además los sistemas de filtros de la molienda no funcionan adecuadamente, este proceso puede representar una vía directa de emisión de polvo altamente enriquecido en metales pesados a la atmósfera.

En las Figuras 7.2 a 7.4 se muestran los mapas de isoconcentración para TSP (modelado) y los de metales que presentaron los coeficientes de correlación más elevados en cada período de muestreo: Co (primer muestreo) con CMC; Ca (segundo muestreo) con CHIM y Ca (tercer muestreo) con CMC.

Tabla 7.1. Análisis de correlación entre los valores de concentración de TSP modelados para los distintos tipos de fuentes utilizando AERMOD y los valores de concentración de los metales pesados medidos en *T. capillaris* (tres períodos semestrales) e identificados como marcadores de la planta de cemento Yocsina.

| I: Septiembre-Marzo, 2009-2010 | | | | | |
|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Ni | Pb | Co | Cd | Ca |
| CHIM | | | | | |
| CHP | 0,48** | | 0,43* | 0,41* | |
| CEC | | | | | |
| CMC | 0,77*** | 0,80*** | 0,93*** | 0,89*** | 0,93*** |
| CMCr | 0,44* | | 0,42* | | |
| TF | | | | | 0,40* |
| II: Marzo-Septiembre, 2010 | | | | | |
| | Ni | Pb | Co | Cd | Ca |
| CHIM | 0,50** | 0,62*** | 0,44* | 0,54** | 0,78*** |
| CHP | | 0,53** | 0,44* | 0,62*** | 0,64*** |
| CEC | 0,48* | 0,56** | | 0,40* | 0,65*** |
| CMC | | 0,71*** | 0,53** | 0,51** | 0,70*** |
| CMCr | | 0,56** | 0,48* | 0,62*** | 0,61*** |
| TF | 0,43* | 0,47* | 0,42* | | 0,65*** |
| III: Septiembre-Marzo, 2010-2011 | | | | | |
| | Ni | Pb | Co | Cd | Ca |
| CHIM | | 0,61** | | 0,74*** | |
| CHP | 0,46* | 0,46* | | 0,72*** | 0,45** |
| CEC | | | | 0,55** | |
| CMC | 0,75*** | 0,56** | 0,57** | 0,65** | 0,85*** |
| CMCr | 0,44* | 0,46* | | 0,68*** | 0,45* |
| TF | | | | 0,51** | 0,42** |

* Significativo a nivel de probabilidad 0,05.

** Significativo a nivel de probabilidad 0,01.

*** Significativo a nivel de probabilidad 0,001.

CHIM: Todas las chimeneas; CHP: Chimenea horno principal; CEC: Chimenea enfriador de clinker; CMC: Chimenea molino de cemento; CMCr: Chimenea molino de crudo; TF: Todas las fuentes bajo estudio.

Figura 7.2. Mapas de isoconcentración de los valores de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtenidos de la aplicación del modelo AERMOD para CMC (a) y de la concentración de Co ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (b) acumulado en los biomonitores expuestos en el primer muestreo semestral (Septiembre-Marzo, 2009-2010).

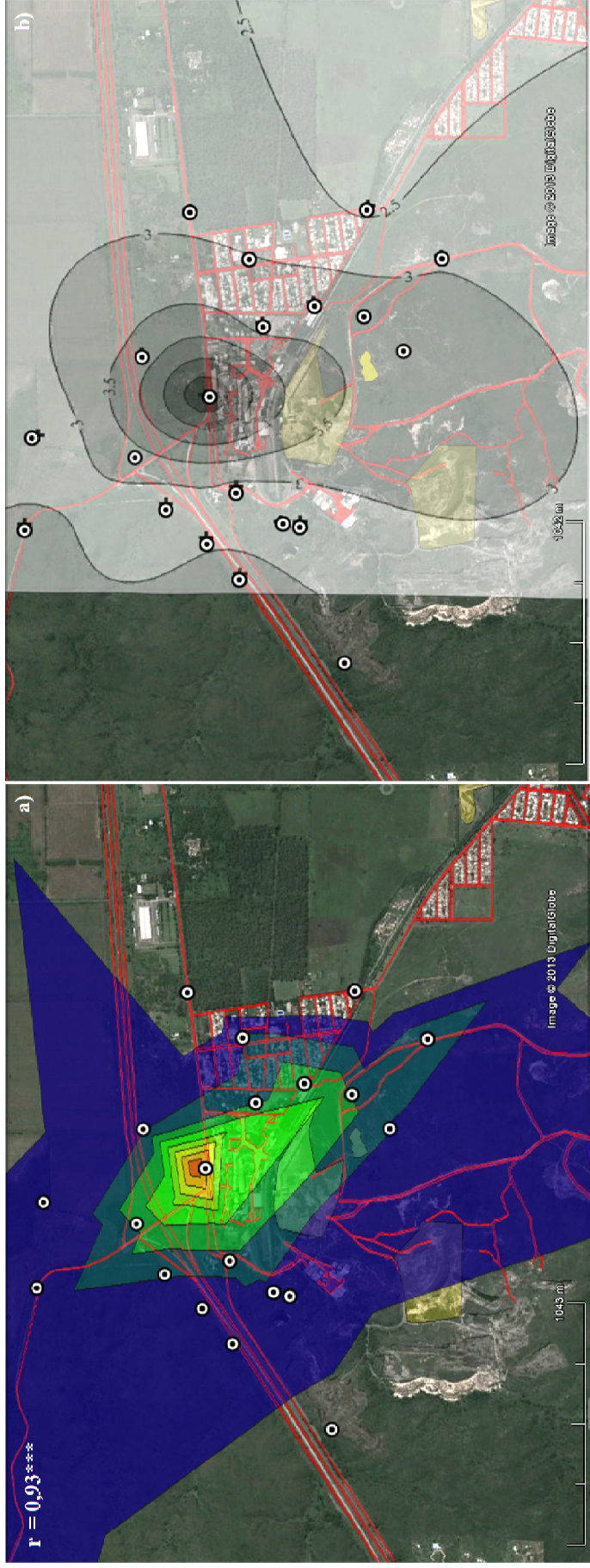


Figura 7.3. Mapas de isoconcentración de los valores de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtenidos de la aplicación del modelo AERMOD para CHIM (a) y de la concentración de Ca ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (b) acumulado en los biomonitores expuestos en el segundo muestreo semestral (Marzo-Septiembre, 2010).

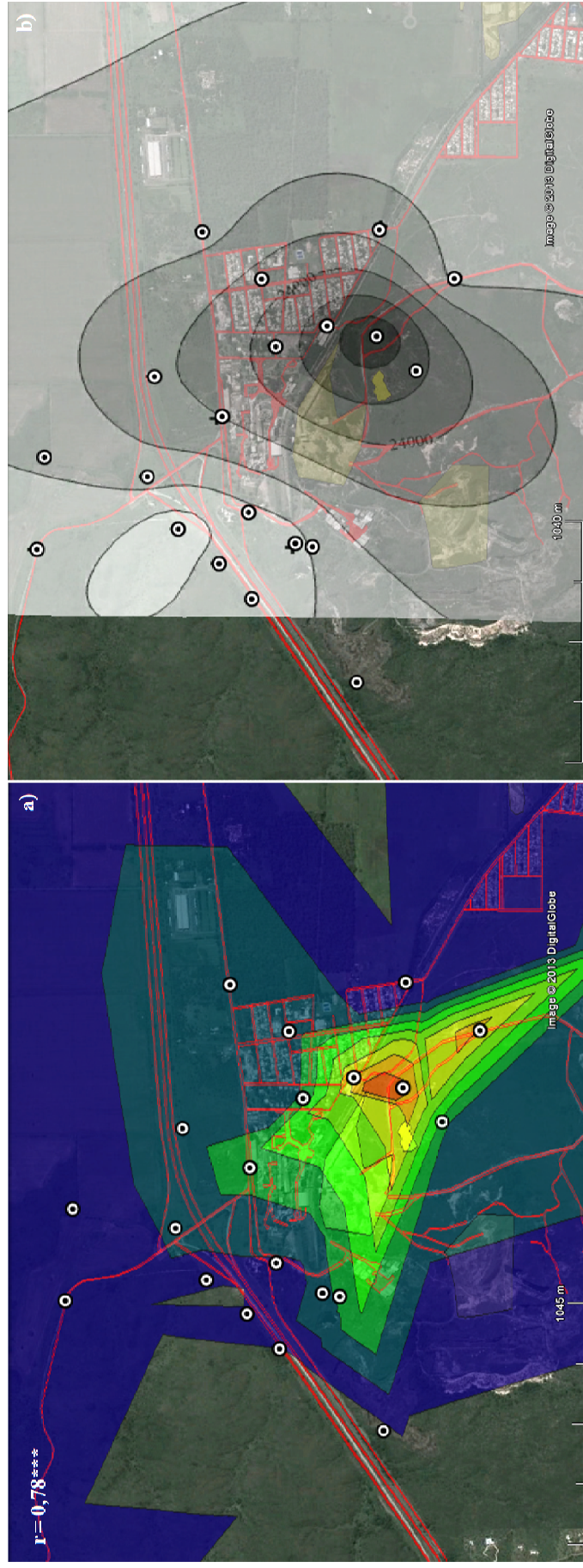
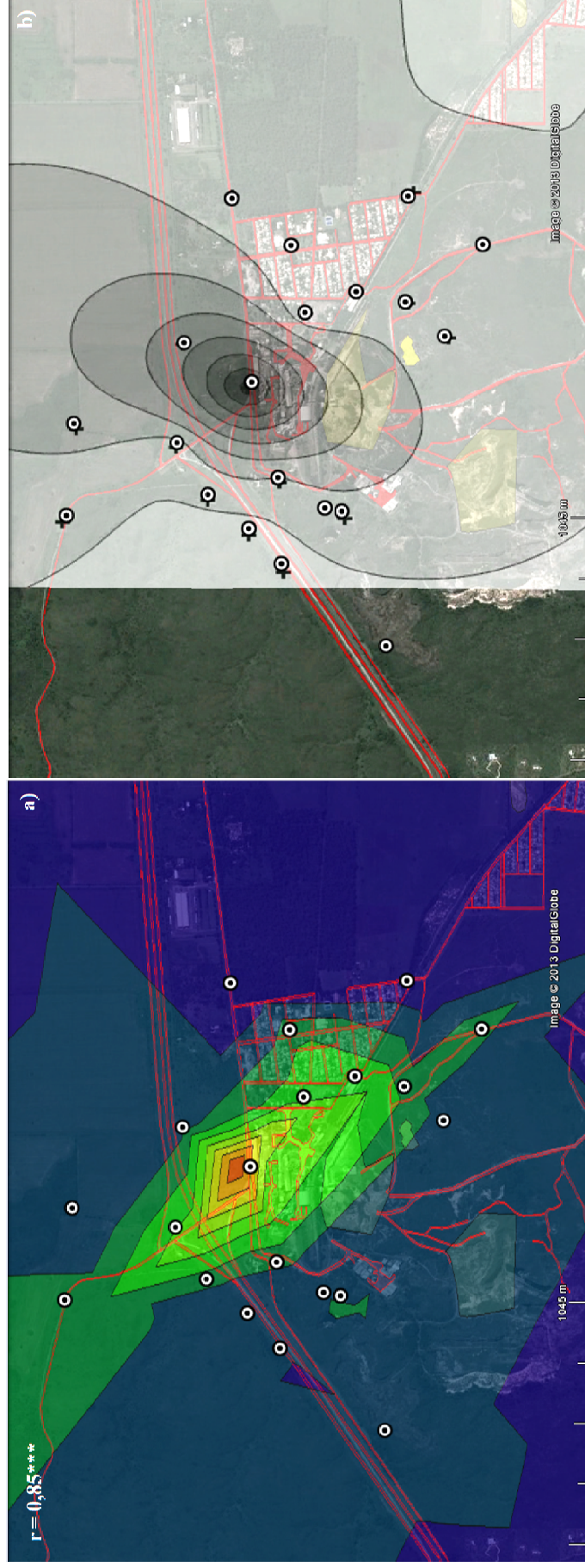


Figura 7.4. Mapas de isoconcentración de los valores de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtenidos de la aplicación del modelo AERMOD para CMC (a) y de la concentración de Ca ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (b) acumulado en los biomonitores expuestos en el tercer muestreo semestral (Septiembre-Marzo, 2010-2011).



Con respecto a los parámetros indicadores de daño fisiológico medidos en el biomonitor (muestras trimestrales, Tabla 7.2), tanto MDA como IDF presentaron ajustes de moderados a bajos (menores a 0,6), es decir que no son variables lo suficientemente representativas del efecto de la cementera en términos de este análisis de correlación con datos modelados para TSP. Mientras que pH sí presentó correlaciones por encima de 0,6, hallándose los mejores ajustes con CMC, es decir que esta chimenea es una fuente significativa que incide en los valores de pH de las inmediaciones de la planta de cemento.

Para el caso de los HAPs, éstos no sólo mostraron buenos ajustes con CMC, sino también con CEC y CMCr. En los procesos de elaboración de cemento en seco (como en el caso de estas plantas de cemento), la harina cruda es preparada por secado y molienda de los componentes de la materia prima, haciendo uso de los gases calientes de salida de las torres de precalentamiento de los hornos que son aprovechados en el secado y extracción del material de la molienda de crudo, logrando así disminuir los costos del consumo de combustible para esta actividad (Cembureau, 1999; Madlool et al., 2011). Estos gases de salida, que luego son utilizados en la molienda de crudo, salen del precalentador a una temperatura de entre 300-360°C, con lo cual es esperable que se emitan también en esta etapa compuestos provenientes de procesos de combustión incompleta, como son los HAPs. Por otra parte, estos compuestos también correlacionaron con TF, indicando que fueron emitidos por diferentes fuentes en el área además de las plantas de cemento, como por ejemplo tránsito vehicular y calefacción.

En las Figuras 7.5 a 7.8 se muestran los mapas de isoconcentración para TSP (modelado) y los de parámetros indicadores de daño fisiológico y HAPs que presentaron los coeficientes de correlación más elevados en cada período de muestreo: pH (primer muestreo) con CMC; FLT (segundo muestreo) con CMCr; FLT (tercer muestreo) con TF y nuevamente pH (cuarto muestreo) con CMC.

Tabla 7.2. Análisis de correlación entre los valores de concentración de TSP modelados para los distintos tipos de fuentes utilizando AERMOD y los valores de concentración de HAPs y parámetros indicadores de daño fisiológico medidos en *T. capillaris* e identificados como marcadores de la planta de cemento Yocsina.

| I: Septiembre-Diciembre, 2009 | | | | | | | |
|--------------------------------|----------------|--------|----------------|--------|--------|--------|--------|
| | MDA | IDF | pH | ACN | FLT | BaA | BaP |
| CHIM | | | 0,65*** | | | | |
| CHP | | | 0,68*** | | | | |
| CEC | | | 0,48** | | 0,41* | 0,42* | |
| CMC | 0,47** | 0,58** | 0,74*** | | | 0,44* | |
| CMCr | 0,39* | 0,46* | 0,66*** | | 0,61** | 0,60** | |
| TF | | | 0,45** | | | 0,51* | |
| II: Diciembre-Marzo, 2009-2010 | | | | | | | |
| | MDA | IDF | pH | ACN | FLT | BaA | BaP |
| CHIM | | | 0,42* | 0,43* | 0,50* | | |
| CHP | | | 0,55** | 0,59** | 0,60* | | |
| CEC | | | | | | | |
| CMC | 0,58*** | 0,46** | 0,64*** | 0,58** | 0,69** | 0,49* | 0,52* |
| CMCr | | | 0,51** | 0,61** | 0,69** | | |
| TF | | | 0,37* | | | 0,52* | |
| III: Marzo-Junio, 2010 | | | | | | | |
| | MDA | IDF | pH | ACN | FLT | BaA | BaP |
| CHIM | | | 0,73*** | | 0,45* | | 0,55* |
| CHP | | | 0,66*** | | | | 0,51* |
| CEC | | | 0,55** | | 0,51* | 0,47* | 0,49* |
| CMC | | 0,34* | 0,71*** | | | | 0,46* |
| CMCr | | | 0,63*** | | | | 0,48* |
| TF | 0,34* | 0,40* | 0,65*** | | 0,60** | | 0,58** |
| IV: Junio-Septiembre, 2010 | | | | | | | |
| | MDA | IDF | pH | ACN | FLT | BaA | BaP |
| CHIM | 0,37* | 0,53** | 0,66*** | 0,58* | | 0,42* | 0,46* |
| CHP | | 0,39* | 0,72*** | 0,66** | | 0,44* | |
| CEC | | | 0,56** | | 0,68** | | |
| CMC | 0,40* | 0,53** | 0,84*** | 0,70** | | 0,51* | |
| CMCr | | 0,41* | 0,65*** | 0,73** | | | |
| TF | 0,47** | 0,41* | 0,45** | | 0,49* | | 0,65** |

* Significativo a nivel de probabilidad 0,05.

** Significativo a nivel de probabilidad 0,01.

*** Significativo a nivel de probabilidad 0,001.

CHIM: Todas las chimeneas; CHP: Chimenea horno principal; CEC: Chimenea enfriador de clinker; CMC: Chimenea molino de cemento; CMCr: Chimenea molino de crudo; TF: Todas las fuentes bajo estudio.

Figura 7.5. Mapas de isoconcentración de los valores de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtenidos de la aplicación del modelo AERMOD para CMC (a) y de la determinación de pH (b) en los biomonitores expuestos en el primer muestreo trimestral (Septiembre-Diciembre, 2009).

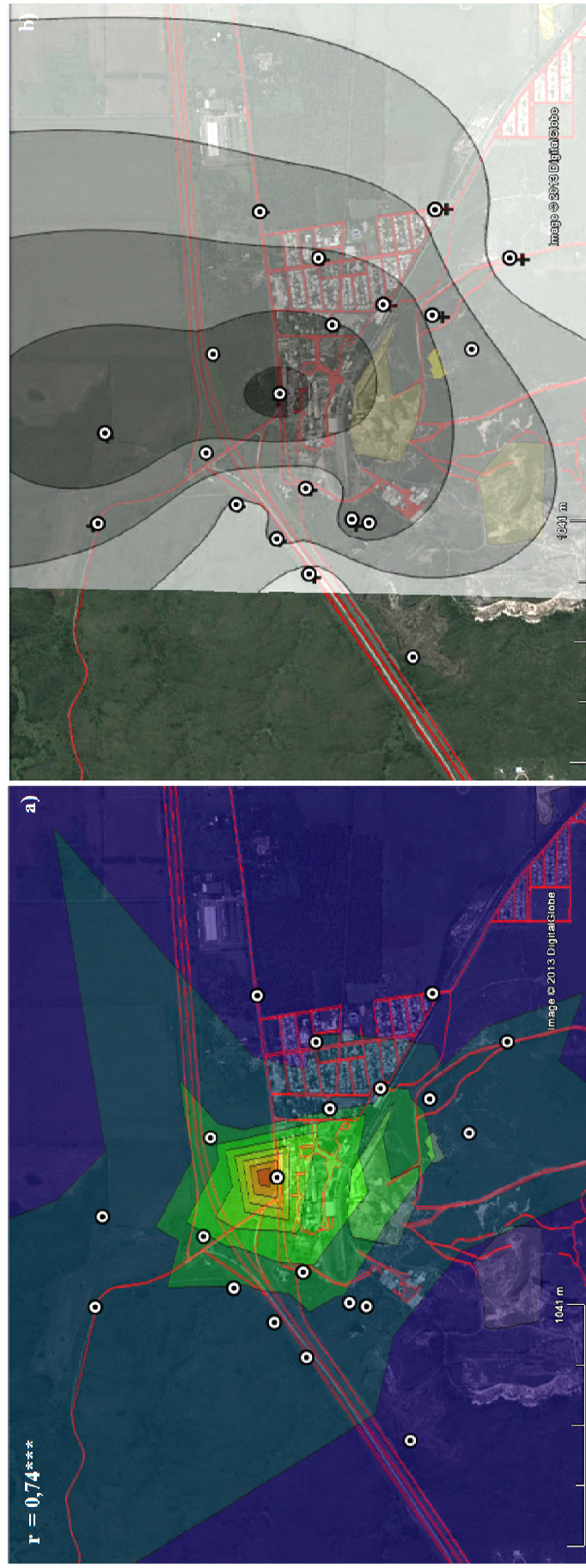


Figura 7.6. Mapas de isoconcentración de los valores de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtenidos de la aplicación del modelo AERMOD para CMCr (a) y de la concentración de FLT ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (b) acumulado en los biomonitores expuestos en el segundo muestreo trimestral (Diciembre-Marzo, 2009-2010).

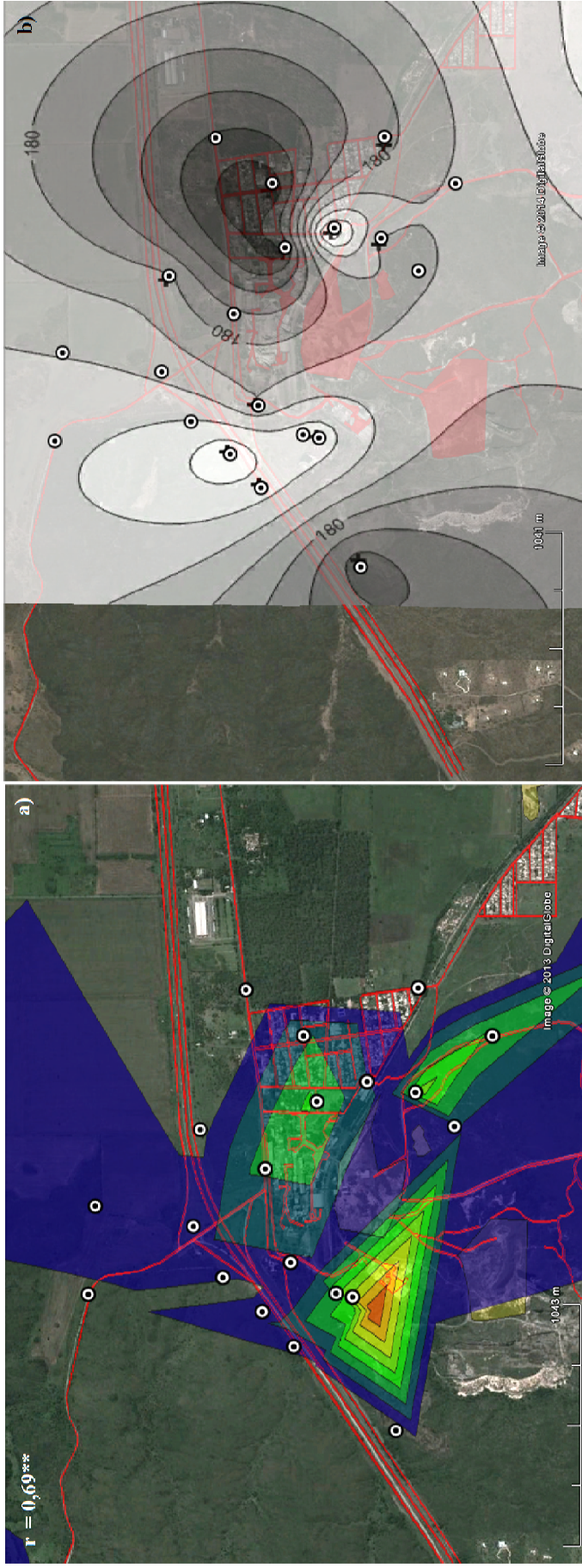


Figura 7.7. Mapas de isoconcentración de los valores de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtenidos de la aplicación del modelo AERMOD para TF (a) y de la concentración de FLT ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (b) acumulado en los biomonitores expuestos en el tercer muestreo trimestral (Marzo-Junio, 2010).

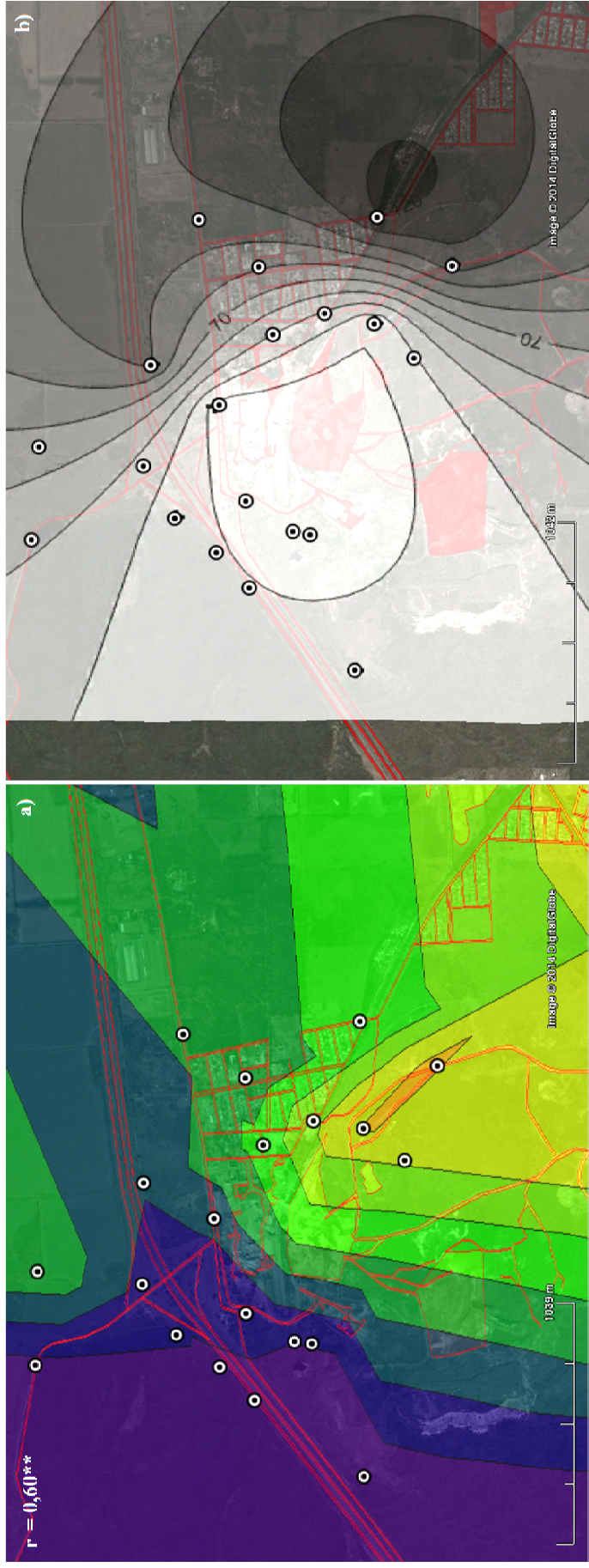
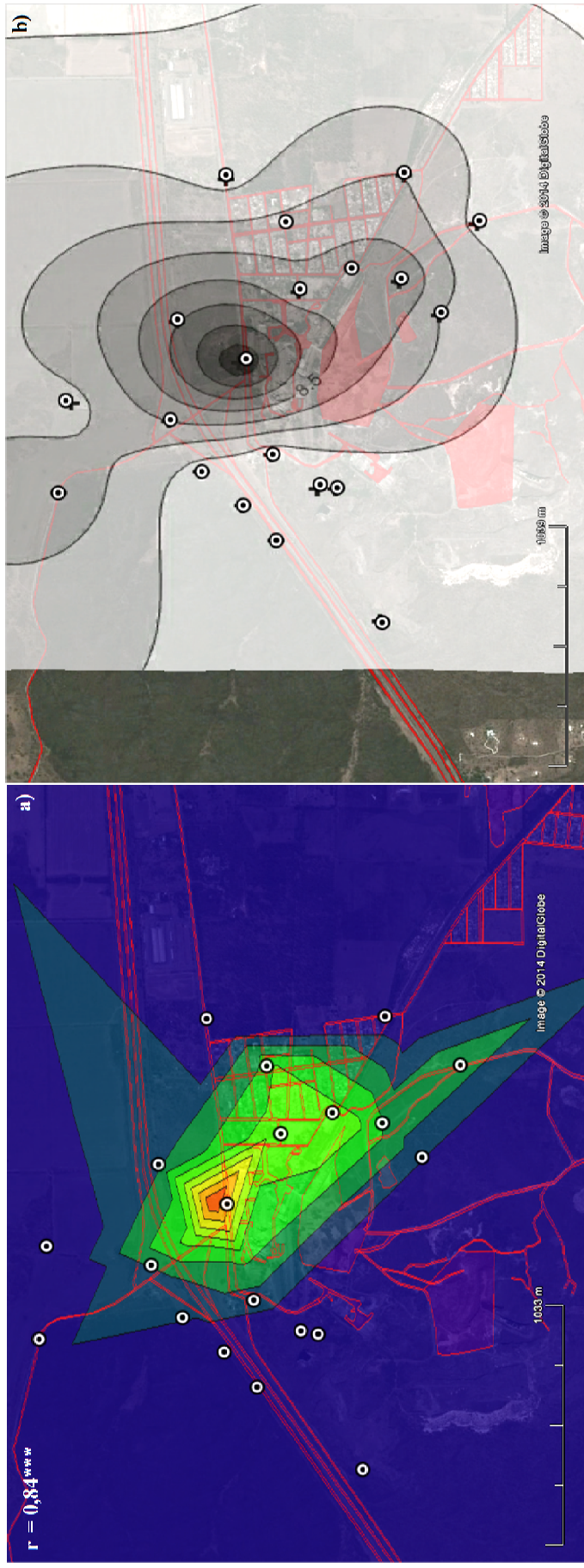


Figura 7.8. Mapas de isoconcentración de los valores de TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtenidos de la aplicación del modelo AERMOD para CMC (a) y de la determinación de pH (b) en los biomonitores expuestos en el cuarto muestreo trimestral (Junio-Septiembre, 2010).



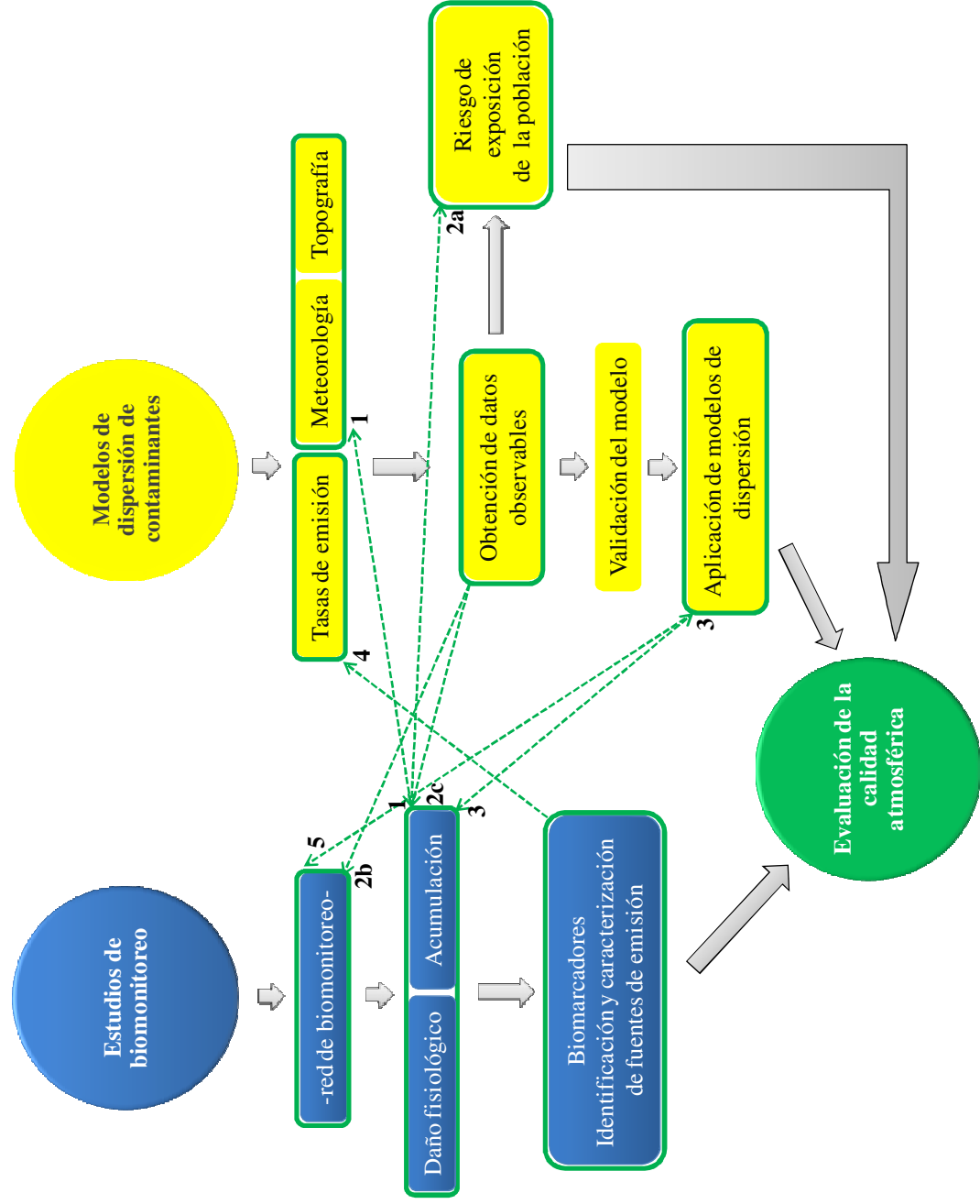
7.2.3. Complementación de estudios de biomonitorio con modelos de dispersión

En los últimos años en Argentina, las emisiones de contaminantes atmosféricos han aumentado considerablemente debido al crecimiento demográfico, al desarrollo industrial y las prácticas agrícolas; observándose un deterioro de la calidad del aire principalmente en las ciudades (Olcese y Toselli, 2002). Sumado a esto, la falta de políticas ambientales en relación a alcanzar niveles aceptables de calidad atmosférica para procurar la salud y bienestar de la población se refleja en que a la fecha aún no se cuenta con estándares propios de calidad atmosférica, y que la legislación tanto Provincial (Ley 8167, sancionada en 1992) como Nacional (Ley 20284, sancionada en 1973) no han sido actualizadas. Debido a la dificultad para acceder a la información referida al funcionamiento de fuentes y a que prácticamente no existen inventarios de emisiones (identificación y caracterización de fuentes), la posibilidad de realizar estudios ambientales certeros se ve perjudicada. Como consecuencia de lo anteriormente expuesto, en la actualidad se desconoce la calidad atmosférica y el riesgo de exposición de las poblaciones que habitan en zonas prioritarias (polos industriales próximos a zonas residenciales y zonas densamente urbanizadas), razón por la cual resulta necesario desarrollar métodos que sean accesibles funcional y económicamente.

Como se ha mencionado previamente, los modelos de dispersión y los estudios de biomonitorio son herramientas útiles para evaluar la calidad atmosférica, y sus desempeños se ven optimizados al ser utilizados en conjunto.

A continuación (Figura 7.9) se presenta un diagrama identificando las líneas generales que surgen de este trabajo de tesis a partir de la aplicación de ambas herramientas, y la nueva información que proveen para el monitoreo de la calidad atmosférica.

Figura 7.9. Diagrama que se siguió en la aplicación conjunta de biomonitoreos y modelos de dispersión para el monitoreo de la calidad atmosférica.



1 Los estudios de biomonitorio proveen información sobre la distribución espacial y temporal de los contaminantes emitidos por diversas fuentes, y resultan de gran utilidad para evaluar el efecto de las variaciones meteorológicas y de la topografía sobre la dispersión y los niveles atmosféricos de los mismos. Por lo general, la mayoría de los modelos no resultan ser lo suficientemente precisos para evaluar el efecto de una topografía compleja sobre la dispersión de contaminantes. En sentido inverso de la flecha, los datos horarios meteorológicos utilizados en los modelos de dispersión son de utilidad para comprender, con mayor grado de detalle entre otras cosas, de qué modo la dinámica de los vientos influye en la dispersión de los contaminantes emitidos en la región. En estudios de biomonitorio por lo general no se realiza un estudio exhaustivo de la meteorología local (variaciones de temperatura y humedad, velocidad y dirección de vientos predominantes, porcentajes de calmas y precipitaciones).

2a Los datos de contaminantes atmosféricos obtenidos en tiempo real con muestreadores activos permiten realizar análisis de riesgo ambiental por exposición humana a los mismos, algo que en el biomonitorio no puede ser establecido de manera fidedigna dado que se trata de la exposición de organismos vivos en un tiempo prolongado, y al no ser un valor de concentración en aire, éste no puede ser contrastado con las legislaciones vigentes ni con estándares internacionales para estimar el grado de riesgo sobre la salud humana.

2b Por otro lado, el uso de muestreadores en un gran número de sitios y en simultáneo resulta difícil dado el elevado costo de los equipos y la dificultad de hallar sitios adecuados para su instalación (acceso a energía eléctrica por períodos prolongados, seguridad del equipo, disponibilidad para ir a retirar muestras periódicas, etc.). Por lo tanto, diseñar una red de monitoreo instrumental que permita obtener datos en numerosos sitios de muestreo simultáneamente es altamente costoso y difícil. Contrariamente, resulta simple y de bajo costo instalar redes de biomonitorio.

2c Los valores de concentración químicos y/o gravimétricos de muestras obtenidas con muestreadores activos pueden ser comparados con los valores de concentración químicos (parámetros indicadores de efecto y/o acumulación) en los biomonitores expuestos, obteniéndose una mayor resolución espacial, logrando así una caracterización de las fuentes mucho más precisa. De esta manera, los biomonitores permiten complementar el análisis elemental de las muestras obtenidas en tiempo real.

3 Los modelos de dispersión de contaminantes atmosféricos permitieron comprender el comportamiento de las fuentes, algo complejo de analizar sólo a través de estudios de biomonitoreo. Sin embargo, una vez que se analizó el comportamiento de las plumas de emisión, la red de biomonitoreo (rediseñada circunscribiéndola a las fuentes de emisión modeladas) permitió complementar los resultados del modelo con datos de medición de concentración de contaminantes acumulados por el biomonitor. De esta manera para este caso fue posible identificar comportamientos de estas fuentes y sus emisiones con un gran nivel de detalle, como fue detectar el impacto de las chimeneas (en particular la chimenea de molino de cemento), el efecto de flujo descendente aerodinámico por presencia de edificios (*building downwash*) y la resuspensión de suelo. El biomonitoreo representa otro modo de analizar el comportamiento de las fuentes (particularmente las chimeneas) proveyendo datos observables de acumulación y daño en diferentes sitios en inmediaciones de estas fuentes. Además, el biomonitoreo permitió identificar concentraciones de fondo y otras fuentes que no fueron incluidas en la aplicación de los modelos de dispersión. Los contaminantes acumulados por los biomonitores se contrastaron con los datos obtenidos del modelado corroborándose el origen de éstos. Por otra parte, los biomonitores permitieron detectar la variabilidad atmosférica en las concentraciones de los contaminantes emitidos por múltiples fuentes, algo que los modelos de dispersión no permiten ya que por lo general, en la aplicación de estos se suele suponer que las tasas de emisión de contaminantes a la atmósfera son constantes.

4 Los estudios de biomonitoreo permiten identificar y caracterizar fuentes a través de los modelos de receptores (identificando elementos marcadores), aspecto que no puede ser contemplado en los modelos, ya que en éstos se ingresan las fuentes a ser modeladas. Es decir que, aplicar previamente biomonitoreo nos permitió identificar, en una primera instancia, las fuentes y luego ingresarlas al modelo para evaluar el comportamiento de sus emisiones. De este modo, con ambas herramientas pudimos comprender cuáles eran las fuentes presentes en el área que más impactan sobre la calidad atmosférica de la región.

5 Los resultados aportados por los modelos de dispersión permitieron retroalimentar el diseño de muestreo con biomonitores, agregando nuevos sitios de muestreo en función de la caída de las plumas de emisión, así como obtener información más precisa sobre el comportamiento de esas fuentes.

7.2.4. Recomendaciones para la aplicación óptima de ambas herramientas

Como resultado de la implementación conjunta de estudios de biomonitorio y modelos de dispersión, pueden señalarse algunas recomendaciones que optimizan su aplicación.

7.2.4.1. *En estudios de calidad atmosférica*

- ✓ Diseñar una red de biomonitorio en el área de estudio que contemple cambios espaciales y temporales en la concentración de contaminantes atmosféricos, así como la cercanía a fuentes de emisión y centros poblados detectados. La finalidad de esto es identificar fuentes no relevadas, la influencia de la dirección de los vientos sobre la dispersión de los contaminantes emitidos (a favor y en contra de dirección de vientos predominantes); y la ubicación de biomonitores circunscribiendo una determinada fuente para evaluar efectos y contaminación por la operación de la misma.
- ✓ En los biomonitores deben seleccionarse los análisis químicos que se realizarán (parámetros indicadores de efecto y/o acumulación) dado que éstos deben permitir analizar efectos y acumulación de contaminantes en el tiempo y en el espacio.

En relación al análisis de los datos obtenidos por la exposición de los biomonitores, utilizar herramientas que forman parte de modelos de receptores (siendo uno de los más generalizados el análisis de componentes principales, y el posterior mapeo de sus componentes) permite comprender la distribución espacial del conjunto de parámetros medidos en los biomonitores, identificando en estos los que se comportan como biomarcadores de alguna fuente, permitiendo la localización de fuentes no identificadas, su variabilidad temporal y el alcance espacial de las emisiones de las mismas. De esta manera se irán analizando los resultados que brinden los primeros estudios de biomonitorio.

- ✓ Simultáneamente con los estudios de biomonitorio, se pueden realizar las primeras aplicaciones del modelo, ingresando al mismo las fuentes identificadas “a priori” (si bien luego a través del biomonitorio puedan identificarse nuevas fuentes no consideradas en un primer momento).

Así, los primeros resultados obtenidos en el biomonitorio pueden ser comparados con los resultados preliminares que aportan los modelos de dispersión. El objetivo de este análisis es identificar el alcance de las fuentes, su dispersión y las zonas de caídas de plumas.

- ✓ Los estudios de biomonitorio debido a la posibilidad de abarcar periodos extensos, pueden continuarse en el tiempo, a fin de evaluar los efectos de las emisiones, su variabilidad estacional y la posible identificación de nuevas fuentes. Incluso, a los fines

necesarios, pueden incorporarse nuevos sitios, modificando transectas y/o agregando muestras en sitios predichos por los modelos de dispersión. Por otra parte, la amplia distribución espacial que permite el uso de biomonitores en un área de estudio, posibilita abordar un mayor nivel de detalle, como por ejemplo el comportamiento específico de las fuentes y los diferentes tipos de contaminantes que aportan.

- ✓ Cuando el modelo ha adquirido cierto nivel de complejidad, suponiendo que los datos que provee se asemejan a las condiciones reales, debe realizarse la validación de la performance del mismo. Para ello, se escogen sitios de monitoreo donde se ubican muestreadores activos para la obtención de datos en tiempo real, los que posteriormente son comparados con los datos modelados y contrastados con la normativa provincial, nacional y/o estándares internacionales. De ser posible, ubicar los equipos en zonas residenciales próximas a las fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos más representativas en el área, a fin de contar con datos más precisos de su concentración en relación a los efectos de algunos de éstos sobre el riesgo para la salud humana.
- ✓ Finalmente, correlacionar los biomarcadores de las fuentes modeladas con el modelo validado para identificar el impacto de las fuentes específicas de emisión de esos contaminantes.

7.2.4.2. En consultoras ambientales (para una fuente puntual a ser evaluada)

- ✓ Realizar las primeras aplicaciones del modelo, para identificar zonas de caída de plumas de emisión.
- ✓ En estas zonas y en aquellas que indican condición de mezcla atmosférica, ubicar muestreadores y complementar en zonas de interés donde no puedan colocarse muestreadores, con una red de biomonitoreo circunscribiendo las fuentes modeladas.
- ✓ Validar el modelo y evaluar el riesgo de exposición de las poblaciones más cercanas a las fuentes modeladas.
- ✓ Correlacionar los elementos biomarcadores con los resultados brindados por el modelo para evaluar si los contaminantes encontrados fueron emitidos desde las fuentes modeladas o desde otras presentes en el área, y lograr la intervalidación de los resultados provistos por ambas herramientas.

En caso de fuentes industriales, el tener acceso a las emisiones de contaminantes a salida de chimenea facilita la posibilidad de evaluar la dispersión y transporte de los contaminantes emitidos y comprender el impacto producido por los mismos, que son detectados en los estudios de inmisión.

7.3. Conclusiones

En una primera instancia, el uso de biomonitores como estudio exploratorio permitió conocer las diferentes condiciones de calidad atmosférica en el área de estudio escogida. A través de la aplicación de modelos de dispersión, se obtuvieron estimaciones de la concentración y/o deposición de TSP emitidos por las fuentes identificadas e ingresadas al modelo (mapas de isoconcentración). La validación del modelo AERMOD con datos de muestreadores activos permitió evaluar el grado de exposición de una determinada población a los contaminantes atmosféricos emitidos en el área de influencia. La conjunción de métodos químicos, biológicos y de modelado matemático para la evaluación de la calidad atmosférica permitió obtener resultados no posibles a partir del uso individual de cada una de las herramientas, brindando así un diagnóstico fidedigno de la calidad atmosférica y del área de influencia de las principales fuentes de emisión de contaminantes, algunos de ellos integrantes de las listas de tóxicos fijadas por agencias internacionales (OMS, USEPA, etc.).

CONCLUSIONES GENERALES DE LA TESIS

Desde el punto de vista metodológico

La utilización de *Tillandsia capillaris* como especie biomonitora permitió caracterizar diferentes fuentes de emisión de metales pesados, elementos traza e hidrocarburos aromáticos policíclicos a escala local en el área de estudio escogida, diferenciando por un lado, fuentes estacionarias (planta de cemento, quema de biomasa y la resuspensión de suelo) y por otro lado, fuentes móviles como es el tránsito vehicular.

A partir de la técnica los factores de emisión, pudieron estimarse las emisiones de material particulado total en suspensión, provenientes de la actividad cementera y de otras fuentes que forman parte de las emisiones de fondo y mediante la obtención de datos observables, pudieron validarse los resultados obtenidos en la aplicación del modelo de dispersión AERMOD. De esta manera fue posible evaluar los impactos de esta actividad industrial sobre las zonas residenciales, analizando la importancia relativa de las distintas fuentes de emisión sobre la concentración de material particulado total en suspensión en los puntos de interés.

El modelo de dispersión aplicado pudo ser *validado* con mayor nivel de detalle con los resultados brindados por la red de biomonitoreo y viceversa.

A través del análisis de correlación entre los valores de concentración de los elementos identificados como marcadores de las emisiones de la planta de cemento Yocsina (determinados a partir de los estudios de biomonitoreo) con los valores de material particulado total en suspensión modelados, pudieron obtenerse conclusiones más precisas sobre las fuentes específicas en la planta de cemento que emiten estos contaminantes, siendo para este caso la chimenea del molino de cemento la principal emisora de metales pesados. Esta conclusión no podría haberse obtenido utilizando las herramientas por separado.

La conjunción de métodos químicos, biológicos y de modelado matemático para la evaluación de la calidad atmosférica permitió comprender en detalle el comportamiento de las fuentes de emisión y asociar cada contaminante con una fuente específica. Estos resultados no hubieran sido posibles de obtener a partir del uso individual de cada herramienta, representando así, un método de diagnóstico más completo y fidedigno de la calidad atmosférica.

Desde el punto de vista de la situación ambiental del área de estudio

El área de estudio mostró elevadas concentraciones de ciertos contaminantes tóxicos (Cd, Ni, Pb, Co y BaP) los cuales deberían a futuro ser monitoreados, dado que pueden representar un riesgo considerable para la salud de la población.

A través del análisis de los valores de material particulado atmosférico total en suspensión medidos en el área por 62 días, pudo constatar que éstos superaron ampliamente el nivel guía recomendado por la Organización Mundial de la Salud de $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, implicando un riesgo para la salud de la población de Malagueño y Yocsina, en especial en lo referido a contraer enfermedades respiratorias, particularmente los habitantes más susceptibles (niños y ancianos).

El riesgo ambiental por exposición a hidrocarburos aromáticos policíclicos en la localidad de Malagueño indica que los valores de concentración de estos contaminantes presentes en el área suponen un riesgo considerable, teniendo en cuenta que superaron los niveles de referencia del riesgo estimado de contraer cáncer de pulmón por exposición a HAPs establecidos por la Organización Mundial de la Salud y por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos.

Desde el punto de vista de la Ingeniería Ambiental

El empleo de esta nueva metodología permite optimizar costos de muestreo a la vez que ampliar el número de sitios de monitoreo.

El uso de biomonitores y su asociación con modelos de dispersión permite realizar una evaluación de la calidad atmosférica en términos de riesgo sobre salud humana.

Con el empleo de esta nueva metodología se logra una eficiente identificación y caracterización de múltiples fuentes de emisión presentes en un área.

RECOMENDACIONES EN EL ÁREA DE ESTUDIO

- a. En cuanto a la detección y evaluación del impacto de las emisiones fugitivas en caminos industriales no pavimentados se recomienda:
 - ✓ Realizar un mantenimiento y limpieza de los camiones de la planta con aspiradoras y/o rociadores y recubrir las zonas de cargamento con lonas.
 - ✓ Limitar la velocidad de circulación de los vehículos.

- ✓ Realizar riegos periódicos en los caminos para precipitar el polvo, reutilizando el agua de los distintos procesos de producción del cemento.
 - ✓ Realizar inspecciones periódicas del estado de los vehículos.
- b. En cuanto a la detección y evaluación del impacto de las emisiones fugitivas en zonas de canteras se recomienda:
- ✓ Aumentar la densidad arbórea implementando cortinas vegetales delimitando las zonas de canteras.
 - ✓ Realizar hidrosiembra de especies herbáceas en terraplenes.
- c. En cuanto a la detección y evaluación del impacto de las emisiones fugitivas en zonas de acopio y trituración de material se recomienda:
- ✓ Recubrir las zonas de acopio.
 - ✓ Utilizar mangas flexibles de descarga.
 - ✓ Relocalizar estas zonas, alejándolas de las inmediaciones de las áreas residenciales.
- d. En cuanto a la detección de niveles de material particulado que superan los estándares internacionales en los barrios de Yocsina y Malagueño se recomienda:
- ✓ Realizar controles y monitoreos del particulado fino y de los compuestos cancerígenos en aire.
 - ✓ Realizar evaluaciones epidemiológicas en las poblaciones de Yocsina y Malagueño.
 - ✓ Desarrollar cortinas vegetales circuncribiendo las áreas pobladas.
- e. En cuanto a la detección de caídas de pluma de emisión en inmediaciones de viviendas se recomienda:
- ✓ Revisar estado de filtros de mangas de las chimeneas de la planta de cemento Yocsina.
- f. En cuanto al enriquecimiento de ciertos metales pesados por el funcionamiento de las chimeneas de la planta Yocsina, en inmediaciones de viviendas se recomienda:
- ✓ Evitar retroalimentar las cenizas provenientes de la incineración de combustibles alternativos al sistema del horno principal y del molino de cemento, y derivarlas a un depósito de seguridad para que sean tratadas como residuos peligrosos, ya que la retroalimentación aumenta la concentración de algunos contaminantes que no se ligan del todo a los sólidos y escapan por chimenea.

TRABAJOS FUTUROS

Durante el desarrollo de esta tesis surgieron varias líneas de investigación futuras, las cuales se detallan a continuación:

- Realizar una intercalibración de estudios de biomonitoreo con modelos más avanzados y con modelos químicos de dispersión de contaminantes para evaluar otros contaminantes, como por ejemplo Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, metales pesados, PM₁₀, PM_{2.5}.
- Aplicar otros modelos de receptores como son factorización de matrices positivas (PMF) y el balance químico de masas (CMB) para identificar fuentes de emisión y sus biomarcadores (perfiles).
- Evaluar el empleo de ambas herramientas (estudios de biomonitoreo y modelos de dispersión) en otras regiones con diferentes condiciones, contaminantes, fuentes y topografía.
- Proponer el uso de esta metodología en consultoras ambientales y en estudios de calidad atmosférica.

ANEXO A- MATERIALES Y MÉTODOS

A1. Determinación de metales pesados mediante espectrofotometría de absorción atómica (EAA)

Muestras de 2,5 g de material seco y triturado de hojas de *T. capillaris* fueron reducidas a cenizas a 450 °C durante 4 h y digeridas con HNO₃ concentrado, permaneciendo durante 24 h en la oscuridad. Posteriormente, la solución fue filtrada con papel de filtro de 2 µm (Munktell, Alemania) y se llevó el sobrenadante a un volumen final de 25 mL con agua ultrapura que se purificó mediante un sistema Milli-Q (Millipore Corp., Bedford, MA) para determinar las concentraciones de Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb por espectrometría de absorción atómica de llama (EAA, Perkin-Elmer AA3110). De la misma manera se prepararon y analizaron blancos de digestión (Pfeiffer y Barclay-Estrup, 1992), basales, y material certificado de referencia (MCR). Los resultados se expresaron en µg.g⁻¹ PS. El control de calidad se detalla en la sección A3.

A2. Determinación de metales y elementos traza mediante análisis por activación neutrónica (AAN)

Muestras de 0,25 g de material seco y triturado de hojas de *T. capillaris* fueron irradiadas durante 5 h en el reactor RA-3 (flujo térmico $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 8 MW) del Centro Atómico Ezeiza (CNEA - Argentina Comisión Nacional de Energía Atómica), determinando las concentraciones de Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb y Zn por Análisis de Activación Neutrónica (AAN). De la misma manera se prepararon y analizaron basales y material certificado de referencia (MCR). Los resultados se expresaron en µg.g⁻¹ PS. El control de calidad se detalla en la sección A3.

A3. Control de calidad en la determinación de metales pesados y elementos traza en T. capillaris

Con el fin de evaluar el procedimiento de digestión y comprobar la exactitud del proceso de determinación de los elementos Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb, blancos de laboratorio y dos muestras réplicas de Material Certificado de Referencia de hojas de tabaco oriental

"CTA-OTL-1" (Instituto de Química y Tecnología Nuclear) se prepararon y midieron por EAA cada diez muestras siguiendo el mismo tratamiento. Los valores para todas las muestras blanco se encontraron cerca de los límites de detección de EAA, y los resultados experimentales se hallaron entre 79% (Fe) y 92% (Zn) de los valores certificados (Tabla A1). La Tabla A2 muestra las concentraciones de "IAEA-336 Liquen" como estándar de calibración y "IAEA-392 Alga" para fines de control, determinados por AAN. Los datos obtenidos son acordes a los mencionados en trabajos anteriores (Wannaz et al., 2008; Bermúdez et al., 2010; Bermúdez, 2011).

Tabla A1. Resultados del control de calidad ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) obtenido del análisis de Material Certificado de Referencia de hojas de tabaco oriental "CTA-OTL-1" por espectrometría de absorción atómica de llama (EAA).

| Elemento | Material Certificado | Resultados experimentales | Diferencia (%) | C.V. (%) |
|----------|-------------------------|------------------------------|-------------------|-------------|
| | Media \pm D.E. | Media \pm D.E. | | |
| Ca | 31700 \pm 1 | 25221 \pm 4 | 79,56 | 16,10 |
| Cd | 1,12 \pm 0,12 | 0,96 \pm 0,01 | 85,59 | 10,90 |
| Co | 0,88 \pm 0,04 | 0,75 \pm 0,07 | 85,32 | 11,20 |
| Cu | 14,1 \pm 0,5 | 11,95 \pm 0,18 | 84,77 | 11,66 |
| Mn | 412 \pm 14 | 365 \pm 20 | 88,49 | 8,63 |
| Pb | 4,91 \pm 0,8 | 4,33 \pm 0,63 | 88,18 | 8,88 |
| Zn | 49,9 \pm 2,4 | 46,11 \pm 2,79 | 92,40 | 5,59 |
| Fe | 989 \pm sd | 784 \pm 8 | 79,28 | 16,34 |
| Ni | 6,32 \pm 0,65 | 5,35 \pm 0,71 | 84,72 | 11,70 |

D.E.: Desvío estándar; sd: sin dato; C.V. (%): Porcentaje coeficiente de variación

Tabla A2. Resultados del control de calidad ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) obtenido del análisis de "IAEA-336 Liquen" como estándar de calibración y "IAEA-392 Alga" como control, ambos determinados por Análisis de Activación Neutrónica (AAN).

| IAEA-336 Liquen | | |
|------------------------|-------------------------|------------------------------|
| Elemento | Material Certificado | Resultados experimentales |
| | Media \pm D.E. | Media \pm D.E. |
| As | 0,65 \pm 0,08 | 0,65 \pm 0,08 |
| Ba | 8,02 \pm 1,1 | 8,02 \pm 4,59 |
| Ce | 1,27 \pm 0,17 | 1,27 \pm 0,07 |
| Co | 0,30 \pm 0,05 | 0,30 \pm 0,02 |
| Cr | 1,07 \pm 0,17 | 1,07 \pm 0,19 |
| Cs | 0,11 \pm 0,013 | 0,11 \pm 0,02 |
| Eu | 0,02 \pm 4,00E-03 | 0,02 \pm 0,0032 |
| Fe | 432 \pm 50 | 432 \pm 19 |
| La | 0,65 \pm 0,1 | 0,65 \pm 0,04 |
| Lu | 0,01 \pm 2,40E-03 | 0,01 \pm 0,0019 |
| Rb | 1,75 \pm 0,22 | 1,75 \pm 0,63 |
| Sb | 0,07 \pm 0,01 | 0,07 \pm 0,01 |
| Sc | 0,17 \pm 0,02 | 0,17 \pm 0,0031 |
| Se | 0,22 \pm 0,04 | 0,22 \pm 0,10 |
| Sm | 0,11 \pm 0,01 | 0,11 \pm 0,0018 |
| Th | 0,14 \pm 0,02 | 0,14 \pm 0,01 |
| Yb | 0,04 \pm 0,01 | 0,04 \pm 0,01 |
| Zn | 29,98 \pm 3,4 | 29,98 \pm 2 |

| IAEA-392 Alga | | |
|----------------------|-------------------------|------------------------------|
| Elemento | Material Certificado | Resultados experimentales |
| | Media \pm D.E. | Media \pm D.E. |
| As | 0,175 \pm 0,016 | 0,170 \pm 0,07 |
| Co | 3,33 \pm 0,122 | 3,28 \pm 0,19 |
| Cr | 4,57 \pm 0,18 | 4,46 \pm 0,55 |
| Fe | 680 \pm 23 | 489 \pm 39 |
| Na | 497 \pm 14 | 666 \pm 45 |
| Zn | 128 \pm 2 | 123 \pm 5 |

D.E.: Desvío Estándar. s/d: sin dato.

A4. Determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en *T. capillaris*

Muestras de 0,3 g de hojas frescas de *T. capillaris* fueron extraídas con 3mL de una mezcla de hexano:acetona (1:1 v/v) y homogenizadas con un homogenizador PolyTron PTMR 2100 por 1 minuto a 30000 rpm. Luego, los extractos fueron centrifugados durante 15 minutos a 3000 rpm y el sobrenadante fue filtrado con filtros Sartorius (0,22 μm , Goettingen, Alemania). Posteriormente, las muestras se dejaron secar en oscuridad a temperatura ambiente por 24 h y una vez secas fueron almacenadas a -21°C . Finalmente, fueron resuspendidas en 0,5 mL de acetonitrilo (Baker) y analizadas por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) Perkin Elmer equipado con un detector programable de fluorescencia Perkin Elmer 200 y provisto de una columna de cromatografía de fase reversa (Chrombudget 120 C18, 5 μm ; 100 mm x 3 mm) utilizando: el detector de fluorescencia; un gradiente de elusión en una mezcla de acetonitrilo y agua; un flujo de 0,77 mL/min; una temperatura del horno de 30°C y un tiempo de corrida de 15 minutos (Tabla A3). Los resultados fueron expresados en $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PS. El control de calidad se detalla en la sección A4.1.

Tabla A3. Longitudes de onda de emisión y excitación de fluorescencia utilizados en la determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en *T. capillaris* por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

| Tiempo (min) | λ_{exc} (nm) | λ_{emi} (nm) | HAPs detectados |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 3,2 - 6,0 | 260 | 352 | ACN, FLN, PHE |
| 6,0 - 6,8 | 250 | 390 | ANT |
| 6,8 - 7,6 | 270 | 440 | FLT |
| 7,6 - 11,0 | 250 | 390 | PYR, BaA, CHR |
| 11,0 - 14,5 | 290 | 430 | BbF, BkF, BaP, DBA, BghiP |

A4.1 Control de calidad, reactivos y procedimientos de limpieza en la determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en *T. capillaris*

Para la determinación de HAPs, los solventes (hexano, acetona y acetonitrilo) fueron de grado HPLC, y el agua se purificó mediante el sistema Milli-Q. Todos los materiales de vidrio y plástico fueron lavados con detergente, enjuagados con agua Milli-Q y sumergidos durante 24 h en acetona. A partir de la evaluación de blancos durante las etapas de extracción y

medición, todas las indicaciones mostraron que este método fue satisfactorio. El Material Certificado de Referencia IAEA-140 OC (compuestos organoclorados e hidrocarburos derivados del petróleo en algas) que contiene los valores certificados para 10 HAPs (naftaleno, PHE, ANT, FLT, PYR, BaA, CHR, BkF, BaP y BghiP) se utilizó para validar el método. La Tabla A4 presenta los valores de material certificado y los obtenidos experimentalmente en este trabajo. Los porcentajes de recuperación se hallaron entre 75% (ANT) y 125% (CHR). Naftaleno no pudo ser cuantificado ya que el pico de emisión se superpuso con picos pertenecientes a compuestos fotosintéticos.

Se prepararon diluciones intermedias de la solución estándar de HAPs (EPA 525 PAH Mix B) de 500 mg. mL⁻¹ adquirida a Supelco (Argentina) por una dilución de la solución madre en acetonitrilo y agua (3:1 v/v), y fueron utilizadas como calibradoras diariamente (0,5; 1,0; 5 y 10 ng.mL⁻¹). Esta solución estándar contiene: FLN, acenaftileno, PHE, ANT, PYR, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, DBA, indeno[1,2,3-c,d]pireno y BghiP. Acenaftileno no fue medido porque no tiene fluorescencia, e indeno[1,2,3-c,d]pireno tampoco ya que eluye entre DBA y BghiP. Se prepararon y midieron blancos de laboratorio, y estos valores fueron descontados a los valores de concentración de HAPs de las muestras analizadas (Tabla A5).

Tabla A4. Resultados del control de calidad (ng.g⁻¹ PS) obtenidos del análisis del extracto de Material Certificado de Referencia de alga “IAEA-140 OC” medido por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y sus porcentajes de recuperación.

| HAPs | Material Certificado | Resultados experimentales Media ± D.E. | Recuperación (%) |
|-------|----------------------|---|------------------|
| PHE | 76 | 67,83 ± 0,91 | 89,25 |
| ANT | 14 | 10,48 ± 0,09 | 74,88 |
| FLT | 88 | 87,12 ± 0,23 | 99,00 |
| PYR | 67 | 62,92 ± 2,67 | 93,91 |
| BaA | 25 | 23,75 ± 2,60 | 95,00 |
| CHR | 40 | 50,17 ± 1,20 | 125,4 |
| BkF | 19 | 14,60 ± 0,29 | 76,85 |
| BaP | 20 | 16,13 ± 0,11 | 80,64 |
| BghiP | 20 | 23,96 ± 1,70 | 119,8 |

D.E.: Desvío Estándar.

Tabla A5. Valores medios y coeficientes de variación de la solución estándar de HAPs (EPA 525 PAH Mix B) a distintas diluciones (0,5ppb, 5ppb y 10ppb) y valores promedio de blancos de laboratorio.

| HAPs | Dilución: 0,5 ppb | | Dilución: 5 ppb | | Dilución: 10 ppb | | Blanco |
|-------|--------------------|--------|----------------------|--------|----------------------|--------|--------|
| | Media \pm D.E. | C.V. % | Media \pm D.E. | C.V. % | Media \pm D.E. | C.V. % | |
| FLN | 8064 \pm 437 | 5,42 | 78987 \pm 8262 | 10,46 | 142770 \pm 10998 | 7,70 | 326 |
| PHE | 20448 \pm 3165 | 15,48 | 396091 \pm 61356 | 15,49 | 637877 \pm 80915 | 12,68 | 7368 |
| ANT | 175731 \pm 5039 | 2,87 | 2441582 \pm 92579 | 3,79 | 4860957 \pm 414489 | 8,53 | 727 |
| PYR | 19979 \pm 466 | 2,33 | 280138 \pm 29630 | 10,58 | 573670 \pm 53227 | 9,28 | 4600 |
| BaA | 12178 \pm 1680 | 13,80 | 231929 \pm 32523 | 14,02 | 411117 \pm 31208 | 7,59 | 2341 |
| CHR | 25659 \pm 1466 | 5,71 | 471978 \pm 23276 | 4,93 | 986694 \pm 113207 | 11,47 | 5777 |
| BbF | 52811 \pm 966 | 1,83 | 761944 \pm 82295 | 10,80 | 1385398 \pm 201147 | 14,52 | 26517 |
| BkF | 402878 \pm 77660 | 19,28 | 5046728 \pm 478195 | 9,48 | 8821089 \pm 662198 | 7,51 | 7224 |
| BaP | 191548 \pm 48587 | 25,37 | 1958862 \pm 316248 | 16,14 | 3825259 \pm 426830 | 11,16 | 8509 |
| DBA | 104607 \pm 3353 | 3,20 | 744246 \pm 91133 | 12,25 | 1575132 \pm 228932 | 14,53 | 437 |
| BghiP | 46687 \pm 1542 | 3,30 | 478166 \pm 20754 | 4,34 | 864125 \pm 155326 | 17,97 | 309 |

D.E.: Desvío Estándar; C.V. %: porcentaje coeficiente de variación

A5. Cuantificación de biomarcadores en T. capillaris

A5.1. Cuantificación de Pigmentos fotosintéticos (clorofilas a y b, carotenoides, feofitinas)

Se homogeneizaron 100 mg de material vegetal en 10 mL de etanol al 96% V/V. Posteriormente se separó el sobrenadante y en él se midió la Densidad Óptica (DO) a 470, 665 y 649 nm para la cuantificación de carotenoides y clorofilas *a* y *b* (Carot, Cl-a, Cl-b) respectivamente, y a 666 y 654 nm para la cuantificación de feofitinas *a* y *b* (Feof-a, Feof-b), respectivamente. Los resultados se expresaron como $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ PS.

A5.2. Cuantificación de biomarcadores de estrés oxidativo y daño de membranas calulares (hidroperoxidienos conjugados, malondialdehído, pH y conductividad eléctrica).

Para la cuantificación de hidroperoxidienos conjugados (HPDC), del sobrenadante proveniente de la extracción de pigmentos obtenido tal como se detalló en el sección A5.1, se tomaron 0,2 mL y se midió la DO de la solución diluida 1/15 (con etanol al 96% V/V) a 234 nm. El contenido de HPDC se calculó a partir de $\epsilon = 2.65 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Los resultados se expresaron como $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ PS.

Para la cuantificación de malondialdehído (MDA), se homogeneizaron 100 mg de material fresco con 2,5 mL de H₂O destilada. A la mezcla se le agregaron 2,5 mL de una disolución de ácido tiobarbitúrico (TBA) al 0,5% P/V en ácido tricloroacético (TCA) al 20% P/V, incubándose la suspensión a 95 °C durante 30 min. Transcurrido ese tiempo, la muestra se enfrió sobre un baño de hielo con el objetivo de detener la reacción, se centrifugó a 6500 rpm durante 10 min y posteriormente se filtró. Se leyó en el sobrenadante la absorbancia a 532 nm, restando la absorción no específica a 600 nm (Stewart y Bewley, 1980). La concentración de MDA se calculó a partir de $\epsilon = 155 \text{ nM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ y el resultado se expresó en $\text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}$ PS.

Para la determinación de conductividad eléctrica (CE) y de pH, se emplearon hojas de *T. capillaris* enteras, a fin de evitar la ruptura de los tejidos y la destrucción de membranas con la consecuente pérdida de iones. Aproximadamente 2 g de material vegetal fueron sumergidos en 50 mL de agua ultrapura durante 2 h a temperatura ambiente. La conductividad eléctrica se midió con un Conductímetro Oalkton WD-35610 y electrodo de vidrio, y el pH de las soluciones se midió con un pHmetro Altronix. Se realizaron 5 replicados para muestras basales y 3 replicados para el resto de las muestras, y el resultado de CE se expresó en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{ml}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\text{PF}$.

A5.3. Determinación de estrés hídrico (relación Peso Seco/Peso Fresco)

La relación peso seco/peso fresco (PS/PF) de las muestras fue determinada almacenando 2 g de material fresco (PF) a 60 ± 2 °C hasta alcanzar lecturas de peso constantes. Los resultados de la relación PS/PF se expresaron como $\text{g PS} \cdot \text{g}^{-1} \text{PF}$.

A5.4. Determinación de Contenido de azufre

A muestras de 2 g de material seco se le agregaron 2,5 mL de solución saturada de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, calentando en estufa eléctrica hasta llegar a sequedad. Posteriormente, la mezcla se llevó a 500 °C en una mufla durante 30 min hasta la obtención de cenizas blancas, las cuales fueron resuspendidas en 2,5 mL de HCl 6N. Se filtró y la solución resultante se llevó a ebullición durante 2 min enrasando luego a 50 mL con agua destilada. Mediante estos pasos se asegura la oxidación y liberación del azufre tanto orgánico como inorgánico el cual es transformado en sulfatos, encontrándose como MgSO_4 soluble en medio ácido. Por otro lado, mediante la calcinación se elimina la materia orgánica presente. El contenido de sulfatos en la solución resultante se determinó a partir de un método turbidimétrico mediante la precipitación de los sulfatos con BaCl_2 . Su cuantificación fue realizada espectrofotométricamente a 420 nm a partir de una curva de calibración y el resultado fue transformado en contenido de azufre cuya concentración se expresó como $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{PS}$.

A6. Determinación de la concentración de metales pesados en colectores de deposición atmosférica total

Para el análisis de los metales pesados Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb en las muestras de deposición atmosférica total, se colocaron 25 mL de agua Milli-Q en cada frasco recolector, y luego se agregó HNO_3 concentrado hasta alcanzar un pH final de 1. Se dejó reposar 10 minutos, se volvió a medir el pH y se corrigió en caso de ser necesario con el agregado de más HNO_3 . Este procedimiento se repitió tantas veces como fuera necesario a fin de obtener un valor de pH constante igual a 1 (Azimi et al., 2005). Los frascos fueron tapados con film y dejados en oscuridad por una semana a temperatura ambiente, para luego ser filtrados con filtros de papel de 2 μm (Muktell, Alemania) y llevados a un volumen final de 100 mL con agua ultrapura. Las muestras fueron medidas por espectrometría de absorción atómica de llama (EAA, Perkin-Elmer AA3110). De la misma manera se prepararon y analizaron blancos analíticos y de laboratorio (frascos recolectores limpios, acidificados a pH

1 y mantenidos por una semana en oscuridad) y controles. Los resultados se expresaron en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-2}$. El control de calidad, es detallado en la sección A6.1.

A6.1 Control de calidad en la determinación de metales pesados en muestras de deposición atmosférica total

Con el fin de evaluar el procedimiento de digestión y comprobar la exactitud del proceso de determinación de los metales pesados Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb, blancos de laboratorio y dos muestras réplicas de Material Certificado de Referencia de hojas de tabaco oriental "CTA-OTL-1" (Instituto de Química y Tecnología Nuclear) se prepararon y midieron por EAA cada diez muestras siguiendo el mismo tratamiento. En este trabajo, al no contar con un material certificado con matriz similar a la deposición total, se utilizó el mismo MCR que en *T. capillaris* con el fin de analizar la precisión de los métodos de extracción con HNO_3 (pH = 1).

A7. Análisis gravimétrico de material particulado total en suspensión (TSP)

Los dos muestreadores de medio volumen Handi-Vol equipados con filtros de fibra de vidrio para TSP (0,6 mm de tamaño de poro, 10 cm de diámetro) constan de una bomba de vacío (alcanzando flujos de $0,2 \text{ m}^3/\text{min}$), un soporte de aluminio anodizado, un marco de sujeción del filtro, un indicador de flujo volumétrico (rotámetro) y una extensión de cable de alimentación con interruptor (Coêlho Dias, 2007). La medición de la masa (diferencia de peso) de los filtros antes y después de la exposición se obtuvo con una balanza semi-micro (0,0001 g). Antes y después de la exposición, los filtros fueron liofilizados durante 1 h (luego de la exposición, los filtros fueron cortados y sólo una de las mitades fue liofilizada), y la humedad relativa y la temperatura ambiente fueron registradas (teniendo como condición margen HR 25-35% y T 21-25 °C). Los resultados se expresaron en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Se utilizaron filtros blancos y testigos como tara de pesaje, para evaluar la precisión de las determinaciones gravimétricas de TSP.

A8. Determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en muestras de material particulado

Los filtros de TSP (las mitades no liofilizadas) fueron sonicados dos veces con 40 mL de diclorometano (DCM) durante 30 minutos, a fin de extraer los compuestos orgánicos

asociados al material particulado (Marvin y Hewitt, 2007). Posteriormente, los extractos fueron llevados a sequedad en un evaporador rotatorio y enrasados a 5 mL con DCM, filtrados con filtros Sartorius (0,22 μm , Goettingen, Alemania) y almacenados en freezer. Para la cuantificación e identificación de los compuestos orgánicos, se extrajo una alícuota de 1 mL de cada extracto, que se dejó secar en oscuridad y a temperatura ambiente por 24 h, y una vez seca fue almacenada en oscuridad a -21°C . El extracto fue resuspendido con 0,5 mL de acetonitrilo (fase móvil) y finalmente, 30 μL de la muestra se inyectaron en un cromatógrafo líquido de alta eficacia (HPLC) Perkin Elmer equipado con un detector programable de fluorescencia Perkin Elmer 200 y provisto de una columna de cromatografía de fase reversa (Luna $5\mu\text{m}$ C18 (2) 100A 250 mm x 4,60 mm) utilizando: el detector de fluorescencia; un gradiente de elusión en una mezcla de acetonitrilo y agua (solvente A: acetonitrilo 75% y agua 25%; solvente B: acetonitrilo 100%); un flujo de 0,3 mL/min; una temperatura del horno de 30°C y un tiempo de corrida de 17 minutos (Tabla A6). Además, se realizaron curvas de calibración y controles de calidad de las diferentes etapas con estándares puros (sección A8.1). Los resultados se expresaron en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

Tabla A6. Longitudes de onda de emisión y excitación de fluorescencia utilizados en la determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en muestras de material particulado por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

| Tiempo (min) | λ_{exc} (nm) | λ_{emi} (nm) | HAPs detectados |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 3,2 - 6,3 | 260 | 352 | ACN, FLU, PHE |
| 6,3 - 7,3 | 250 | 390 | ANT |
| 7,3 - 7,9 | 270 | 440 | FLT |
| 7,9 - 11,5 | 250 | 390 | PYR, BaA, CHR |
| 11,0 - 17,0 | 290 | 430 | BbF, BkF, BaP, DBA, BPE |

A8.1. Control de calidad, reactivos y procedimientos de limpieza en la determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en muestras de material particulado

Para la determinación de HAPs, los solventes (DCM, ACN) fueron de grado HPLC, y el agua se purificó mediante un sistema Milli-Q (Millipore Corp., Bedford, MA). Todos los materiales de vidrio y plástico se lavaron con detergente, fueron enjuagados con agua Milli-Q,

y una vez secos, enjuagados con DCM. A partir de la evaluación de blancos durante las etapas de extracción y medición, todas las indicaciones mostraron que este método fue satisfactorio. Para calibrar el sistema, a partir de la solución estándar de HAPs (EPA 525 PAH Mix B) de 500 mg. mL⁻¹ adquirida a Supelco (Argentina) se realizaron soluciones con diferentes concentraciones (1, 5, 10, 25, 50 y 100 ng.mL⁻¹). Esta solución estándar contiene: FLN, acenaftileno, PHE, ANT, PYR, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, DBA, indeno[1,2,3-c,d]pireno y BghiP. Los coeficientes de variación para la curva de calibración del sistema se presentan en la Tabla A7. Además, se prepararon y midieron blancos de laboratorio, y estos valores fueron descontados a los valores de concentración de HAPs de las muestras analizadas.

Tabla A7. Valores medios y coeficientes de variación de las áreas obtenidas en los cromatogramas realizados con estándares de HAPs a distintas diluciones (10ppb, 25ppb, 50ppb y 100ppb).

| HAPs | Dilución: 10 ppb | | Dilución: 25 ppb | | Dilución: 50 ppb | | Dilución: 100 ppb | |
|-------|------------------|--------|------------------|--------|-------------------|--------|--------------------|--------|
| | Media ± D.E. | C.V. % | Media ± D.E. | C.V. % | Media ± D.E. | C.V. % | Media ± D.E. | C.V. % |
| FLN | 40097 ± 4146 | 10,34 | 102329 ± 8340 | 8,15 | 232733 ± 8107 | 3,48 | 566126 ± 45646 | 8,06 |
| PHE | 275739 ± 28748 | 10,43 | 666820 ± 13936 | 2,09 | 1743881 ± 237388 | 13,61 | 7901816 ± 695022 | 8,80 |
| ANT | 1247815 ± 80311 | 6,44 | 4302108 ± 163933 | 3,81 | 7944705 ± 1223807 | 15,40 | 14037667 ± 664366 | 4,73 |
| PYR | 150317 ± 9627 | 6,40 | 537413 ± 63814 | 11,87 | 1110031 ± 158074 | 14,24 | 3524310 ± 379813 | 10,78 |
| BaA | 151721 ± 4294 | 2,83 | 463353 ± 9042 | 1,95 | 829052 ± 122115 | 14,73 | 3166169 ± 324715 | 10,26 |
| CHR | 245463 ± 33949 | 13,83 | 849919 ± 42606 | 5,01 | 1794876 ± 271220 | 15,11 | 6751341 ± 141410 | 2,09 |
| BbF | 484183 ± 55590 | 11,48 | 1630804 ± 195309 | 11,98 | 2337197 ± 197677 | 8,46 | 9709857 ± 438848 | 4,52 |
| BkF | 2698027 ± 366561 | 13,59 | 8487097 ± 357933 | 4,22 | 7037140 ± 639594 | 9,09 | 17200477 ± 1414214 | 8,22 |
| BaP | 1328300 ± 57129 | 4,30 | 4330503 ± 80770 | 1,87 | 3122265 ± 244764 | 7,84 | 12397662 ± 1186482 | 9,57 |
| DBA | 485199 ± 54100 | 11,15 | 1540792 ± 82110 | 5,33 | 554743 ± 36521 | 6,58 | 1978176 ± 107166 | 5,42 |
| BghiP | 292339 ± 44378 | 15,18 | 950237 ± 75587 | 7,95 | 774016 ± 67783 | 8,76 | 2763197 ± 124370 | 4,50 |

D.E.: Desvío Estándar; C.V. %: porcentaje coeficiente de variación

ANEXO B- CAPÍTULO III

Tabla B1. Estadística descriptiva de metales pesados y elementos traza acumulados en individuos de *T. capillaris* ($\mu\text{g.g}^{-1}$) expuestos en los periodos semestrales de muestreo I, II y III en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| Metales | Periodo de muestreo I: Septiembre-Marzo, 2009-2010 | | | | | | Periodo de muestreo II: Marzo-Septiembre, 2010 | | | | | | Periodo de muestreo III: Septiembre-Marzo 2010-2011 | | | | | |
|---------|--|-------|-------|--------|--------|--------|--|-------|-------|--------|--------|--------|---|-------|-------|--------|--------|--------|
| | n | Media | E.E. | % C.V. | Mínimo | Máximo | n | Media | E.E. | % C.V. | Mínimo | Máximo | n | Media | E.E. | % C.V. | Mínimo | Máximo |
| Cu* | 54 | 14,69 | 0,56 | 28,14 | 8,33 | 29,70 | 52 | 5,55 | 0,16 | 20,15 | 4,09 | 9,39 | 58 | 6,29 | 0,14 | 17,45 | 4,41 | 9,50 |
| Ni* | 54 | 6,23 | 0,24 | 28,68 | 3,67 | 12,40 | 52 | 5,71 | 0,12 | 15,37 | 4,15 | 7,58 | 58 | 8,66 | 0,57 | 50,54 | 4,23 | 23,89 |
| Pb* | 54 | 6,89 | 0,48 | 51,24 | 2,55 | 22,70 | 52 | 4,63 | 0,26 | 41,26 | 1,15 | 8,75 | 58 | 5,10 | 0,35 | 51,88 | 0,32 | 12,25 |
| Mn* | 54 | 118,1 | 2,98 | 18,53 | 73,90 | 160,9 | 52 | 95,78 | 3,48 | 26,19 | 40,98 | 153,9 | 58 | 105,8 | 7,59 | 54,67 | 28,97 | 236,8 |
| Co* | 54 | 0,94 | 0,03 | 24,83 | 0,59 | 1,86 | 52 | 0,76 | 0,03 | 30,30 | 0,29 | 1,25 | 58 | 0,74 | 0,03 | 29,84 | 0,40 | 1,53 |
| Cd* | 54 | 0,31 | 0,04 | 97,59 | 0,03 | 1,64 | 52 | 0,80 | 0,03 | 26,98 | 0,37 | 1,28 | 42 | 1,04 | 0,03 | 18,84 | 0,57 | 1,35 |
| Zn* | 54 | 29,21 | 0,89 | 22,41 | 20,50 | 44,50 | 52 | 17,66 | 0,33 | 13,60 | 12,00 | 24,88 | 58 | 21,01 | 0,69 | 25,10 | 2,55 | 35,95 |
| Fe* | 54 | 2728 | 95,20 | 25,63 | 1447 | 4971 | 52 | 1947 | 75,92 | 28,11 | 1238 | 3478 | 58 | 3382 | 208,0 | 46,83 | 1122 | 8116 |
| Ca | 54 | 25207 | 2540 | 74,06 | 10131 | 116290 | 56 | 15091 | 647,4 | 32,11 | 9507 | 33164 | 58 | 21919 | 1989 | 65,45 | 10665 | 95686 |
| Br | 54 | 8,20 | 0,17 | 15,04 | 6,11 | 12,75 | 56 | 8,92 | 0,22 | 18,32 | 6,30 | 13,28 | 58 | 7,61 | 0,21 | 20,92 | 5,25 | 11,44 |
| Na | 54 | 3711 | 118,5 | 23,46 | 2237 | 5154 | 56 | 1928 | 73,91 | 28,69 | 1184 | 4364 | 58 | 2276 | 83,44 | 27,92 | 866,8 | 4283 |
| Sn | 54 | 2,28 | 0,10 | 32,57 | 1,01 | 3,83 | 56 | 0,63 | 0,04 | 53,07 | 0,01 | 1,76 | 58 | 1,04 | 0,03 | 24,16 | 0,41 | 1,56 |
| Lu | 54 | 0,10 | 0,004 | 29,02 | 0,05 | 0,15 | 56 | 0,03 | 0,002 | 48,67 | 0,00 | 0,09 | 58 | 0,06 | 0,002 | 23,78 | 0,02 | 0,08 |
| U | 50 | 0,65 | 0,03 | 28,75 | 0,32 | 1,12 | 56 | 0,24 | 0,02 | 57,14 | 0,08 | 0,73 | 57 | 0,35 | 0,01 | 25,75 | 0,14 | 0,54 |
| Yb | 54 | 0,65 | 0,02 | 27,69 | 0,31 | 0,96 | 56 | 0,22 | 0,01 | 49,31 | 0,08 | 0,60 | 58 | 0,35 | 0,01 | 24,37 | 0,11 | 0,54 |
| Ba | 54 | 108,6 | 3,79 | 25,63 | 50,99 | 177,7 | 56 | 45,80 | 1,83 | 29,97 | 25,42 | 84,10 | 58 | 64,25 | 1,70 | 20,10 | 37,59 | 103,4 |
| As | 54 | 2,16 | 0,06 | 21,41 | 1,32 | 2,84 | 56 | 1,26 | 0,15 | 88,37 | 0,53 | 6,76 | 58 | 1,47 | 0,10 | 53,33 | 0,64 | 5,12 |
| Sb | 54 | 0,36 | 0,02 | 36,34 | 0,17 | 0,74 | 56 | 0,17 | 0,01 | 30,97 | 0,10 | 0,34 | 58 | 0,24 | 0,01 | 28,31 | 0,09 | 0,43 |
| La | 54 | 13,70 | 0,65 | 34,93 | 6,77 | 26,10 | 56 | 3,92 | 0,30 | 57,37 | 1,61 | 12,89 | 58 | 6,11 | 0,22 | 27,50 | 2,14 | 8,90 |
| Zn | 54 | 44,66 | 1,90 | 31,19 | 21,78 | 76,68 | 56 | 22,28 | 0,61 | 20,33 | 14,47 | 35,52 | 58 | 26,79 | 0,81 | 23,07 | 9,85 | 39,17 |
| Se | 52 | 0,96 | 0,05 | 36,07 | 0,19 | 1,78 | 56 | 0,36 | 0,03 | 55,33 | 0,08 | 1,24 | 56 | 0,50 | 0,02 | 33,82 | 0,07 | 0,96 |
| Ce | 54 | 26,46 | 1,29 | 35,80 | 11,39 | 51,84 | 56 | 7,64 | 0,57 | 55,88 | 2,88 | 26,08 | 58 | 11,72 | 0,47 | 30,61 | 3,15 | 19,16 |
| Th | 54 | 4,19 | 0,20 | 35,29 | 1,89 | 8,01 | 56 | 1,17 | 0,09 | 55,86 | 0,44 | 3,89 | 58 | 1,81 | 0,07 | 29,27 | 0,56 | 2,95 |
| Cr | 54 | 33,20 | 1,35 | 29,93 | 15,01 | 52,83 | 56 | 19,59 | 0,95 | 36,29 | 4,86 | 40,19 | 58 | 27,29 | 1,17 | 32,68 | 7,37 | 52,17 |
| Hf | 54 | 1,72 | 0,08 | 32,43 | 0,77 | 3,19 | 56 | 0,52 | 0,04 | 61,32 | 0,16 | 1,71 | 58 | 0,81 | 0,03 | 31,26 | 0,18 | 1,26 |
| Cs | 54 | 1,95 | 0,08 | 29,92 | 0,95 | 3,70 | 56 | 0,78 | 0,04 | 35,04 | 0,43 | 1,68 | 58 | 1,20 | 0,07 | 42,54 | 0,58 | 3,55 |
| Tb | 54 | 0,24 | 0,01 | 34,08 | 0,12 | 0,56 | 56 | 0,08 | 0,00 | 41,96 | 0,04 | 0,22 | 58 | 0,13 | 0,01 | 33,41 | 0,06 | 0,25 |
| Sc | 54 | 2,89 | 0,10 | 25,96 | 1,49 | 4,15 | 56 | 1,01 | 0,06 | 44,17 | 0,42 | 2,38 | 58 | 1,57 | 0,05 | 25,74 | 0,49 | 2,53 |
| Rb | 54 | 27,62 | 0,94 | 25,09 | 15,06 | 40,48 | 56 | 14,76 | 0,66 | 33,45 | 8,05 | 34,95 | 58 | 16,99 | 0,64 | 28,79 | 10,02 | 37,37 |
| Fe | 54 | 9228 | 361,8 | 28,81 | 4895 | 15061 | 56 | 3423 | 240,1 | 52,49 | 1309 | 9563 | 58 | 5135 | 171,6 | 25,45 | 1624 | 8145 |
| Co | 54 | 3,70 | 0,11 | 22,68 | 1,89 | 5,39 | 56 | 1,78 | 0,09 | 39,00 | 0,93 | 4,58 | 58 | 2,31 | 0,06 | 20,83 | 1,11 | 3,42 |
| Ta | 54 | 0,24 | 0,01 | 29,12 | 0,12 | 0,38 | 56 | 0,10 | 0,01 | 55,06 | 0,04 | 0,28 | 58 | 0,13 | 0,005 | 28,66 | 0,04 | 0,21 |
| Eu | 54 | 0,38 | 0,02 | 31,91 | 0,16 | 0,67 | 56 | 0,13 | 0,01 | 56,37 | 0,06 | 0,37 | 58 | 0,19 | 0,01 | 25,33 | 0,07 | 0,29 |

*Elementos extraídos con HNO₃ y medidos por EAA; E.E.: Error Estándar; C. V.: Porcentaje de Coeficiente de Variación

Tabla B2. Estadística descriptiva de metales pesados depositados en frascos colectores de particulado atmosférico total ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-2}$) expuestos en los períodos trimestrales de muestreo I, II, III, IV y V en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| Metal | Período | n | Media | E.E. | %C.V. | Mínimo | Máximo |
|-------|---------|----|--------|-------|-------|--------|--------|
| Cu | I | 14 | 38,07 | 6,38 | 62,70 | 6,50 | 86,62 |
| Co | | 14 | 17,59 | 1,80 | 38,28 | 6,20 | 33,26 |
| Ni | | 14 | 18,11 | 2,60 | 53,68 | 5,52 | 31,28 |
| Pb | | 14 | 54,81 | 6,20 | 42,34 | 9,62 | 82,09 |
| Cd | | 14 | 1,16 | 0,55 | 177,2 | 0,00 | 6,23 |
| Ca | | 14 | 31640 | 7524 | 88,98 | 11152 | 98910 |
| Fe | | 14 | 12956 | 2086 | 60,24 | 2284 | 27006 |
| Zn | | 14 | 209,3 | 26,64 | 47,62 | 93,42 | 450,1 |
| Cu | II | 14 | 31,72 | 4,42 | 52,13 | 6,09 | 58,74 |
| Co | | 14 | 15,35 | 1,95 | 47,56 | 7,36 | 27,74 |
| Ni | | 14 | 16,83 | 2,53 | 56,17 | 5,52 | 28,73 |
| Pb | | 14 | 36,64 | 4,75 | 48,52 | 11,47 | 63,27 |
| Cd | | 14 | 0,26 | 0,18 | 262,0 | 0,00 | 2,26 |
| Ca | | 14 | 37650 | 6586 | 65,45 | 13192 | 85435 |
| Fe | | 14 | 3886 | 525,5 | 50,59 | 849 | 6964 |
| Zn | | 14 | 205,6 | 34,49 | 62,76 | 110,4 | 495,4 |
| Cu | III | 24 | 33,46 | 3,88 | 56,74 | 7,64 | 80,82 |
| Co | | 24 | 21,82 | 2,50 | 56,22 | 4,53 | 58,60 |
| Ni | | 24 | 22,20 | 2,64 | 58,17 | 6,79 | 62,28 |
| Pb | | 24 | 74,88 | 7,91 | 51,78 | 10,90 | 186,8 |
| Cd | | 24 | 1,83 | 0,73 | 195,3 | 0,00 | 13,45 |
| Ca | | 24 | 73060 | 14698 | 98,56 | 15060 | 296108 |
| Fe | | 24 | 8028 | 851 | 51,91 | 3114 | 20665 |
| Zn | | 22 | 310,12 | 49,44 | 71,29 | 50,96 | 738,9 |
| Cu | IV | 20 | 23,87 | 2,33 | 41,42 | 5,94 | 44,87 |
| Co | | 20 | 19,27 | 1,18 | 27,27 | 11,61 | 30,29 |
| Ni | | 20 | 53,05 | 4,79 | 40,36 | 18,40 | 95,12 |
| Pb | | 20 | 58,49 | 5,70 | 43,56 | 16,99 | 112,5 |
| Cd | | 20 | 0,28 | 0,17 | 261,6 | 0,00 | 2,55 |
| Ca | | 20 | 44093 | 5765 | 58,47 | 15400 | 109328 |
| Fe | | 20 | 6369 | 448 | 31,44 | 2718 | 11607 |
| Zn | | 20 | 153,7 | 11,26 | 32,75 | 65,11 | 302,9 |
| Cu | V | 25 | 59,13 | 10,72 | 90,66 | 6,51 | 177,6 |
| Co | | 25 | 26,81 | 3,64 | 67,90 | 9,20 | 78,56 |
| Ni | | 27 | 101,8 | 17,59 | 89,83 | 10,19 | 297,4 |
| Pb | | 27 | 130,5 | 14,93 | 59,47 | 44,16 | 339,1 |
| Cd | | 27 | 4,08 | 1,23 | 156,5 | 0,00 | 17,83 |
| Ca | | 27 | 132293 | 31344 | 123,1 | 7134 | 531578 |
| Fe | | 27 | 15704 | 17,11 | 58,62 | 4586 | 35839 |
| Zn | | 25 | 235,8 | 1771 | 36,29 | 124,6 | 464,3 |

E.E.: Error Estándar; C.V.%: Porcentaje de Coeficiente de Variación

I: Septiembre-Diciembre, 2009; II: Diciembre-Marzo, 2009-2010; III: Marzo-Junio, 2010;

IV: Junio-Septiembre,2010; V: Septiembre-Marzo, 2010-2011.

Tabla B3. Valores medios de metales y elementos traza acumulados en muestras basales de *T. capillaris* ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) correspondientes a los períodos de muestreo semestrales I, II y III.

| Metales | Basal I | Basal II | Basal III |
|---------|-------------------|-------------------|------------------|
| | Media \pm D.E. | Media \pm D.E. | Media \pm D.E. |
| Cu* | 2,34 \pm 0,87 | 2,46 \pm 0,31 | 5,70 \pm 0,39 |
| Ni* | 1,67 \pm 0,16 | 1,11 \pm 0,15 | 5,61 \pm 0,31 |
| Pb* | 1,31 \pm 0,22 | 1,17 \pm 0,08 | 0,58 \pm 0,08 |
| Mn* | 15,66 \pm 3,52 | 37,97 \pm 4,24 | 40,21 \pm 7,54 |
| Co* | 0,33 \pm 0,03 | 0,23 \pm 0,01 | 0,19 \pm 0,03 |
| Cd* | 0,02 \pm 0,02 | 0,03 \pm 0,007 | 0,00 \pm 0,00 |
| Zn* | 13,38 \pm 1,25 | 10,79 \pm 0,85 | 31,35 \pm 2,87 |
| Fe* | 586,9 \pm 99,1 | 824,3 \pm 21,3 | 912,4 \pm 38,4 |
| Ca | 9442 \pm 662 | 11080 \pm 1633 | 14344 \pm 2276 |
| Br | 5,53 \pm 0,25 | 6,39 \pm 0,29 | 6,65 \pm 0,66 |
| Na | 1788 \pm 78 | 1643 \pm 130 | 1471 \pm 881 |
| Sm | 0,94 \pm 0,05 | 0,51 \pm 0,66 | 0,80 \pm 0,11 |
| Lu | 0,047 \pm 0,003 | 0,02 \pm 0,02 | 0,04 \pm 0,01 |
| U | 0,38 \pm 0,003 | 0,19 \pm 0,05 | 0,22 \pm 0,05 |
| Yb | 0,29 \pm 0,003 | 0,17 \pm 0,03 | 0,22 \pm 0,02 |
| Ba | 51,8 \pm 8,72 | 38,39 \pm 3,92 | 45,68 \pm 4,43 |
| As | 1,18 \pm 0,06 | 1,08 \pm 0,04 | 1,77 \pm 1,09 |
| Sb | 0,16 \pm 0,002 | 0,12 \pm 0,01 | 0,17 \pm 0,02 |
| La | 6,76 \pm 0,31 | 4,59 \pm 0,08 | 5,29 \pm 0,78 |
| Zn | 15,84 \pm 11,56 | 19,58 \pm 1,40 | 21,88 \pm 2,14 |
| Se | 0,56 \pm 0,09 | 0,41 \pm 0,05 | 0,33 \pm 0,06 |
| Ce | 13,90 \pm 0,15 | 9,08 \pm 1,01 | 9,73 \pm 1,59 |
| Th | 2,11 \pm 0,09 | 1,40 \pm 0,06 | 1,48 \pm 0,27 |
| Cr | 14,75 \pm 0,07 | 14,10 \pm 0,52 | 13,49 \pm 0,84 |
| Hf | 0,78 \pm 0,03 | 0,55 \pm 0,002 | 0,60 \pm 0,08 |
| Cs | 0,93 \pm 0,04 | 0,62 \pm 0,0002 | 0,57 \pm 0,08 |
| Tb | 0,12 \pm 0,03 | 0,09 \pm 0,01 | 0,10 \pm 0,02 |
| Sc | 1,29 \pm 0,05 | 1,00 \pm 0,04 | 0,99 \pm 0,14 |
| Rb | 16,42 \pm 0,12 | 9,18 \pm 1,38 | 11,43 \pm 0,78 |
| Fe | 3945 \pm 160 | 3066 \pm 140 | 3425 \pm 508 |
| Co | 1,88 \pm 0,11 | 1,79 \pm 0,10 | 1,83 \pm 0,18 |
| Ta | 0,12 \pm 0,01 | 0,07 \pm 0,002 | 0,09 \pm 0,01 |
| Eu | 0,20 \pm 0,003 | 0,13 \pm 0,003 | 0,14 \pm 0,02 |

*Elementos extraídos con HNO_3 y medidos por EAA; D.E.: Desvío Estándar

B1. Análisis de correlación entre la acumulación y la deposición de metales pesados.

Para el primer muestreo semestral en plantas “TI” y el primer promedio semestral en frascos “FI” (Tabla B4) Co, Pb, Cd, Ca y Zn correlacionaron positiva y significativamente con coeficientes de correlación $r > 0,69$. Para el segundo muestreo semestral en plantas “TII” y el segundo promedio semestral en frascos “FII” (Tabla B5) Co, Pb, Cd y Ca correlacionaron significativamente con coeficientes $r > 0,45$. Para el tercer muestreo semestral en plantas “TIII” y el tercer promedio semestral en frascos “FIII” (Tabla B6) Cu, Ni, Pb, Cd, Ca y Zn correlacionaron significativamente con coeficientes $r > 0,64$.

Se observó que las deposiciones atmosféricas de Cd, Ca y Pb correlacionaron con la concentración acumulada en *T. capillaris* para todos los períodos de muestreo; Zn correlacionó en los períodos de primavera-verano (I y III); Co correlacionó en los períodos I (primavera-verano) y II (otoño-invierno); y Cu y Ni sólo correlacionaron en el período III de muestreo (primavera-verano). De esta manera, podemos afirmar que la acumulación de metales en *T. capillaris* refleja la deposición atmosférica de éstos en el ambiente.

Tabla B4. Coeficientes de correlación de Pearson entre la deposición ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) en colectores pasivos de material particulado (primer promedio semestral ‘FI) y la acumulación ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) en *T. capillaris* (muestreo semestral ‘TI’) de metales pesados para el período primavera-verano, en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| | Cu FI | Co FI | Ni FI | Pb FI | Cd FI | Ca FI | Fe FI | Zn FI | Cu TI | Co TI | Ni TI | Pb TI | Cd TI | Ca TI | Fe TI | Zn TI |
|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|--------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cu FI | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Co FI | 0,97*** | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ni FI | 0,92*** | 0,91*** | | | | | | | | | | | | | | |
| Pb FI | 0,88*** | 0,79** | 0,86** | | | | | | | | | | | | | |
| Cd FI | 0,96*** | 0,89*** | 0,95*** | 0,87** | | | | | | | | | | | | |
| Ca FI | 0,93*** | 0,91*** | 0,94*** | 0,76** | 0,97*** | | | | | | | | | | | |
| Fe FI | 0,67* | | | 0,85** | | | | | | | | | | | | |
| Zn FI | 0,68* | 0,81** | 0,67* | | | 0,65* | | | | | | | | | | |
| Cu TI | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Co TI | 0,87*** | 0,80** | 0,79** | 0,89*** | 0,83** | 0,73* | 0,78** | | | | | | | | | |
| Ni TI | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pb TI | 0,84** | 0,83** | 0,94*** | 0,74* | 0,89*** | 0,90*** | | 0,70* | 0,65* | | | | | | | |
| Cd TI | 0,88*** | 0,86** | 0,88*** | 0,63* | 0,93*** | 0,97*** | | 0,69* | 0,67* | 0,86** | | | | | | |
| Ca TI | 0,62* | 0,61* | 0,67* | | 0,72* | 0,83** | | | | 0,66* | 0,87** | | | | | |
| Fe TI | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Zn TI | 0,88*** | 0,89*** | 0,82** | 0,88*** | 0,78** | 0,71* | 0,83** | 0,69* | | 0,85** | 0,70* | 0,62* | | | | |

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05; ** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01; *** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001. Los casilleros en gris indican las correlaciones entre metales acumulados y depositados.

Tabla B5. Coeficientes de correlación de Pearson entre la deposición ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) en colectores pasivos de material particulado (segundo promedio semestral "FII") y la acumulación ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) en *T. capillaris* (muestreo semestral "TII") de metales pesados para el período otoño-invierno, en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| | Cu FII | Co FII | Ni FII | Pb FII | Cd FII | Ca FII | Fe FII | Zn FII | Cu TII | Co TII | Ni TII | Pb TII | Cd TII | Ca TII | Fe TII | Zn TII |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|----------------|----------------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Cu FII | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Co FII | 0,70*** | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| Ni FII | 0,43* | 0,58** | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| Pb FII | 0,65*** | 0,91*** | 0,61** | 1 | | | | | | | | | | | | |
| Cd FII | 0,72*** | 0,72*** | 0,74*** | 0,74*** | 1 | | | | | | | | | | | |
| Ca FII | 0,76*** | 0,85*** | 0,46* | 0,84*** | 0,90*** | 1 | | | | | | | | | | |
| Fe FII | 0,72*** | 0,95*** | 0,53** | 0,92*** | 0,72*** | 0,81*** | 1 | | | | | | | | | |
| Zn FII | | | | | | | 1 | | | | | | | | | |
| Cu TII | 0,40* | | | | | | 0,47* | 1 | | | | | | | | |
| Co TII | 0,45* | | | 0,44* | 0,55** | | 0,57** | | 1 | | | | | | | |
| Ni TII | | | | | | | | | 0,71*** | 1 | | | | | | |
| Pb TII | 0,47* | 0,58** | | 0,62** | 0,67*** | 0,65*** | 0,63*** | | 0,56** | 0,60** | 0,57** | 1 | | | | |
| Cd TII | | | | 0,58** | 0,58** | 0,65*** | 0,48* | | 0,45* | 0,42* | 0,44* | 1 | | | | |
| Ca TII | 0,67*** | 0,53** | | 0,50** | 0,65*** | 0,67*** | 0,48* | | 0,74*** | 0,66*** | 0,68*** | 0,56** | 1 | | | |
| Fe TII | | | | -0,47* | -0,55** | | 1 | | | | 0,53** | | | 1 | | |
| Zn TII | | | | | | | | | 0,68*** | 0,66*** | 0,66*** | 0,57** | 0,51** | 0,56** | 1 | |

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05; ** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01; *** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001. Los casilleros en gris indican las correlaciones entre metales acumulados y depositados.

Tabla B6. Coeficientes de correlación de Pearson entre la deposición ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) en colectores pasivos de material particulado (tercer promedio semestral “FIII”) y la acumulación ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) en *T. capillaris* (muestreo semestral “TIII”) de metales pesados para el período primavera-verano, en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| | Cu FIII | Co FIII | Ni FIII | Pb FIII | Cd FIII | Ca FIII | Zn FIII | Fe FIII | Cu TIII | Co TIII | Ni TIII | Pb TIII | Cd TIII | Ca TIII | Zn TIII | Fe TIII |
|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|----------------|----------------|---------|----------------|----------------|---------|---------|---------|---------|
| Cu FIII | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Co FIII | 0,96*** | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ni FIII | 0,90*** | 0,96*** | | | | | | | | | | | | | | |
| Pb FIII | 0,93*** | 0,95*** | 0,97*** | | | | | | | | | | | | | |
| Cd FIII | 0,97*** | 0,98*** | 0,97*** | 0,97*** | | | | | | | | | | | | |
| Ca FIII | 0,97*** | 0,99*** | 0,96*** | 0,99*** | 0,99*** | | | | | | | | | | | |
| Zn FIII | 0,67** | 0,64* | 0,65* | 0,69** | 0,74** | 0,67* | | | | | | | | | | |
| Fe FIII | 0,82** | 0,85*** | 0,91*** | 0,90*** | 0,90*** | 0,87*** | 0,69** | | | | | | | | | |
| Cu TIII | 0,94*** | 0,90*** | 0,86*** | 0,91*** | 0,92*** | 0,92*** | 0,68** | 0,88*** | | | | | | | | |
| Co TIII | | | | | | | 0,66* | | | | | | | | | |
| Ni TIII | 0,94*** | 0,88*** | 0,83*** | 0,89*** | 0,91*** | 0,91*** | 0,68* | 0,86*** | 0,99*** | | | | | | | |
| Pb TIII | 0,64* | 0,70** | 0,81** | 0,74** | 0,69** | 0,72** | | 0,61* | | | | | | | | |
| Cd TIII | | 0,68* | 0,80** | 0,68** | 0,69** | 0,69** | | 0,62* | | | | 0,83*** | | | | |
| Ca TIII | 0,80** | 0,79** | 0,69** | 0,75** | 0,77** | 0,77** | | | 0,64* | | 0,64* | | | | | |
| Zn TIII | 0,64* | 0,63* | 0,60* | 0,59* | 0,67* | 0,65* | | 0,67* | 0,78** | | 0,78** | | | | | |
| Fe TIII | 0,82*** | 0,71** | 0,60* | 0,70** | 0,73** | 0,73** | | 0,64* | 0,90*** | | 0,92*** | | | | 0,71** | |

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05, ** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01, *** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001. Los casilleros en gris indican las correlaciones entre metales acumulados y depositados.

Tabla B7. Análisis de varianza (ANOVA), utilizando los factores "subáreas de muestreo" y "períodos de muestreo" para la acumulación de metales pesados y elementos traza ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) en individuos de *T. capillaris* expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| | C | | | SO | | | NE | | | E | | | O | | | ANOVA |
|---------------------|---------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|-----------------|-------------------|--------|-------------------|-------|--------|-----------------|-----|-----|----------------------|
| | Período | Media \pm E.E | E.E | Media \pm E.E | E.E | | Media \pm E.E | E.E | | Media \pm E.E | E.E | | Media \pm E.E | E.E | | P-valor ^a |
| Cu* | I | 15,66 \pm 0,73 | A | 15,37 \pm 1,99 | A | 16,47 \pm 1,99 | A | 12,34 \pm 1,62 | A | 11,43 \pm 1,41 | A | 0,0518 | | | | |
| | II | 5,88 \pm 0,19 | B | 5,03 \pm 0,37 | B | 5,53 \pm 0,54 | B | s/d | B | 5,16 \pm 0,34 | B | 0,1257 | | | | |
| | III | 6,50 \pm 0,18 | a B | 5,89 \pm 0,28 | ab B | 7,02 \pm 0,52 | a B | s/d | B | 5,52 \pm 0,43 | b B | * | | | | |
| p-vabr ^A | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** |
| Ni* | I | 6,69 \pm 0,32 | B | 6,83 \pm 0,86 | B | 5,92 \pm 0,86 | B | 5,07 \pm 0,71 | B | 5,43 \pm 0,55 | B | 0,1233 | | | | |
| | II | 5,94 \pm 0,16 | B | 5,39 \pm 0,32 | B | 5,84 \pm 0,46 | B | s/d | B | 5,49 \pm 0,29 | B | 0,3367 | | | | |
| | III | 9,51 \pm 0,75 | A | 7,64 \pm 1,16 | A | 7,96 \pm 2,18 | A | s/d | A | 6,62 \pm 1,78 | A | 0,3325 | | | | |
| p-vabr ^A | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** |
| Pb* | I | 10,40 \pm 1,07 | a A | 7,21 \pm 1,86 | ab | 6,71 \pm 1,86 | ab A | 6,29 \pm 1,52 | b | 5,12 \pm 1,17 | b A | ** | | | | |
| | II | 5,53 \pm 0,25 | a B | 4,24 \pm 0,51 | b | 1,23 \pm 0,71 | c B | s/d | B | 2,74 \pm 0,45 | c B | *** | | | | |
| | III | 5,85 \pm 0,42 | a B | 4,89 \pm 0,66 | ab | 3,11 \pm 1,24 | b B | s/d | B | 2,74 \pm 1,01 | b B | * | | | | |
| p-vabr ^A | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** |
| Mn* | I | 114,1 \pm 3,59 | b | 142,1 \pm 9,84 | a | 126,8 \pm 9,84 | ab | 104,26 \pm 8,04 | b | 133,3 \pm 6,96 | a | ** | | | | |
| | II | 91,59 \pm 4,09 | ab | 109,9 \pm 8,18 | a | 73,97 \pm 11,56 | b | s/d | a | 107,4 \pm 7,31 | a | * | | | | |
| | III | 106,2 \pm 10,10 | | 101,4 \pm 15,75 | | 90,42 \pm 29,46 | | s/d | | 124,1 \pm 24,05 | | 0,8177 | | | | |
| p-vabr ^A | 0,0892 | | 0,6205 | | 0,0977 | | 0,4461 | | 0,4461 | | | | | | | |
| Co* | I | 1,04 \pm 0,04 | a A | 1,01 \pm 0,10 | a | 0,92 \pm 0,11 | ab A | 0,73 \pm 0,08 | b | 0,74 \pm 0,06 | b A | *** | | | | |
| | II | 0,84 \pm 0,04 | a B | 0,75 \pm 0,07 | ab B | 0,59 \pm 0,10 | b B | n/d | B | 0,58 \pm 0,07 | b B | ** | | | | |
| | III | 0,83 \pm 0,03 | a B | 0,60 \pm 0,05 | b B | 0,65 \pm 0,10 | ab B | n/d | B | 0,66 \pm 0,08 | ab AB | ** | | | | |
| p-vabr ^A | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** |
| Cd* | I | 0,46 \pm 0,05 | a C | 0,22 \pm 0,14 | ab C | 0,13 \pm 0,14 | b B | 0,16 \pm 0,11 | b | 0,07 \pm 0,11 | b C | ** | | | | |
| | II | 0,88 \pm 0,03 | a B | 0,67 \pm 0,07 | b B | 0,81 \pm 0,14 | ab A | s/d | A | 0,64 \pm 0,06 | b B | ** | | | | |
| | III | 1,15 \pm 0,02 | a A | 0,96 \pm 0,04 | b A | 0,68 \pm 0,09 | c A | s/d | A | 0,73 \pm 0,06 | c A | *** | | | | |
| p-vabr ^A | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** |

En negrita y con asterisco se identifican a los elementos extraídos con HNO_3 y medidos por EAA.

Letras en minúscula se utilizan para comparar las subáreas de muestreo. Letras en mayúscula se utilizan para comparar los períodos de muestreo.

Los valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente ($p \geq 0,05$).

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05.

** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01.

*** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001. s/d: sin datos

Tabla B7. (Continuación).

| | Período | C | | SO | | NE | | E | | O | | ANOVA p-valor ^a |
|----------------------|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----|--------|-------------------------------|
| | | Media ± E.E. | Media ± E.E. | Media ± E.E. | Media ± E.E. | Media ± E.E. | Media ± E.E. | Media ± E.E. | Media ± E.E. | | | |
| Zn* | I | 28,17 ± 1,15 | A | 31,72 ± 3,16 | A | 35,44 ± 3,16 | A | 32,99 ± 2,58 | 27,33 ± 2,24 | A | 0,1054 | |
| | II | 17,58 ± 0,58 | C | 17,61 ± 1,16 | B | 21,24 ± 1,64 | B | s/d | 18,71 ± 1,16 | B | 0,1863 | |
| | III | 21,64 ± 0,90 | B | 20,95 ± 1,40 | B | 21,57 ± 2,62 | B | s/d | 17,23 ± 2,14 | B | 0,3122 | |
| p-valor ^A | | *** | ** | 0,0592 | | | | | *** | | | |
| Fe* | I | 2686 ± 123 | B | 3112 ± 338 | B | 3081 ± 338 | B | 2387 ± 276 | 3021 ± 239 | B | 0,2678 | |
| | II | 1783 ± 113 | c | 2015 ± 226 | bc | 2987 ± 320 | a | s/d | 2528 ± 203 | ab | *** | |
| | III | 3477 ± 276 | A | 3319 ± 430 | A | 3730 ± 804 | A | s/d | 2759 ± 657 | A | 0,7469 | |
| p-valor ^A | | *** | 0,1162 | 0,6597 | | | | | 0,3663 | | | |
| Ca | I | 32865 ± 3197 | a | 15690 ± 8756 | ab | 13832 ± 8756 | b | 17354 ± 7149 | ab | ab | * | |
| | II | 16969 ± 794 | a | 11577 ± 1589 | b | 12517 ± 2247 | ab | s/d | 13522 ± 1421 | ab | ** | |
| | III | 26994 ± 2327 | a | 13998 ± 3801 | b | 15429 ± 6584 | ab | s/d | 11570 ± 6584 | b | ** | |
| p-valor ^A | | *** | 0,6614 | 0,1571 | | | | | ** | | | |
| Br | I | 8,08 ± 0,23 | B | 8,16 ± 0,62 | B | 8,38 ± 0,62 | B | 8,04 ± 0,51 | 8,94 ± 0,44 | A | 0,5278 | |
| | II | 9,37 ± 0,28 | A | 8,86 ± 0,56 | A | 8,52 ± 0,79 | A | s/d | 7,87 ± 0,50 | B | 0,0792 | |
| | III | 7,05 ± 0,25 | b | 8,38 ± 0,40 | a | 8,46 ± 0,74 | a | s/d | 8,37 ± 0,61 | a | * | |
| p-valor ^A | | *** | 0,2538 | 0,9926 | | | | | 0,3948 | | | |
| Na | I | 3343 ± 115 | b | 4785 ± 315 | a | 3459 ± 315 | b | 4288 ± 257 | a | a | *** | |
| | II | 1811 ± 91 | b | 1819 ± 183 | b | 1715 ± 258 | b | s/d | 2449 ± 163 | a | ** | |
| | III | 2025 ± 96 | b | 2781 ± 150 | a | 2376 ± 281 | ab | s/d | 2457 ± 229 | ab | *** | |
| p-valor ^A | | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | | |
| Sm | I | 2,22 ± 0,12 | b | 2,29 ± 0,32 | ab | 1,73 ± 0,32 | b | 2,33 ± 0,27 | ab | a | ** | |
| | II | 0,52 ± 0,05 | b | 0,80 ± 0,10 | ab | 0,45 ± 0,15 | b | s/d | 0,95 ± 0,09 | a | *** | |
| | III | 0,98 ± 0,04 | B | 1,13 ± 0,07 | B | 1,05 ± 0,12 | B | s/d | 1,14 ± 0,10 | B | 0,2360 | |
| p-valor ^A | | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | | |

En negrita y con asterisco se identifican a los elementos extraídos con HNO₃ y medidos por EAA.

Letras en minúscula se utilizan para comparar las subáreas de muestreo. Letras en mayúscula se utilizan para comparar los períodos de muestreo.

Los valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente (p ≥ 0,05).

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05.

** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01.

*** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001. s/d: sin datos

Tabla B7. (Continuación).

| Período | C | | SO | | NE | | E | | O | | ANOVA p-valor ^a | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------|---------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|--------|---------|-------------------------------|---|-------|--------|--------|---|--------|--------|--------|--------|---|--------|
| | Media | ± E.E | Media | ± E.E | Media | ± E.E | Media | ± E.E | Media | ± E.E | | | | | | | | | | | | |
| I | 0,10 | ± 0,005 | b | A | 0,13 | ± 0,01 | ab | A | 0,09 | ± 0,01 | b | A | 0,13 | ± 0,01 | a | A | ** | | | | | |
| Lu | 0,03 | ± 0,003 | b | C | 0,04 | ± 0,01 | a | B | 0,02 | ± 0,01 | b | C | s/d | 0,05 | ± 0,01 | a | B | *** | | | | |
| III | 0,05 | ± 0,002 | B | B | 0,06 | ± 0,003 | B | B | 0,06 | ± 0,01 | B | B | s/d | 0,06 | ± 0,01 | B | B | 0,0555 | | | | |
| p-valor ^A | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | | | | |
| I | 0,61 | ± 0,03 | A | A | 0,82 | ± 0,09 | A | A | 0,59 | ± 0,12 | A | A | 0,79 | ± 0,07 | A | A | 0,0671 | | | | | |
| U | 0,21 | ± 0,02 | C | C | 0,29 | ± 0,05 | B | B | 0,29 | ± 0,07 | B | B | s/d | 0,31 | ± 0,04 | B | B | 0,1024 | | | | |
| III | 0,31 | ± 0,01 | b | B | 0,42 | ± 0,02 | a | B | 0,33 | ± 0,04 | ab | B | s/d | 0,40 | ± 0,03 | a | B | *** | | | | |
| p-valor ^A | *** | | *** | | *** | | *** | | 0,2738 | | *** | | *** | | *** | | *** | | | | | |
| I | 0,60 | ± 0,03 | b | A | 0,79 | ± 0,08 | ab | A | 0,58 | ± 0,08 | b | A | 0,71 | ± 0,06 | ab | A | A | ** | | | | |
| Yb | 0,19 | ± 0,02 | b | C | 0,25 | ± 0,03 | ab | B | 0,14 | ± 0,05 | b | C | s/d | 0,32 | ± 0,03 | a | B | *** | | | | |
| III | 0,33 | ± 0,01 | B | B | 0,40 | ± 0,02 | B | B | 0,34 | ± 0,04 | B | B | s/d | 0,40 | ± 0,03 | B | B | 0,0541 | | | | |
| p-valor ^A | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | | | | |
| I | 105,6 | ± 4,75 | A | A | 118,6 | ± 13,01 | A | A | 95,37 | ± 13,01 | A | A | 118,1 | ± 10,6 | A | A | 126,55 | ± 9,20 | A | 0,1934 | | |
| Ba | 41,91 | ± 2,17 | ab | C | 53,13 | ± 4,48 | ab | C | 40,10 | ± 6,34 | b | B | s/d | 55,41 | ± 4,01 | a | B | 55,41 | ± 4,01 | a | B | * |
| III | 60,46 | ± 1,99 | b | B | 75,13 | ± 3,11 | a | B | 62,29 | ± 5,82 | ab | B | s/d | 61,68 | ± 4,75 | b | B | 61,68 | ± 4,75 | b | B | *** |
| p-valor ^A | *** | | *** | | *** | | *** | | ** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | | |
| I | 2,03 | ± 0,07 | b | A | 2,67 | ± 0,19 | a | A | 2,02 | ± 0,19 | b | A | 2,26 | ± 0,16 | ab | A | A | 2,57 | ± 0,14 | a | A | ** |
| As | 0,92 | ± 0,17 | b | C | 2,71 | ± 0,34 | a | A | 0,85 | ± 0,48 | b | C | s/d | 1,42 | ± 0,31 | b | B | 1,42 | ± 0,31 | b | B | *** |
| III | 1,19 | ± 0,12 | b | B | 2,22 | ± 0,18 | a | A | 1,43 | ± 0,34 | b | B | s/d | 1,32 | ± 0,27 | b | B | 1,32 | ± 0,27 | b | B | *** |
| p-valor ^A | *** | | *** | | 0,848 | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | | |
| I | 0,32 | ± 0,02 | c | A | 0,36 | ± 0,05 | bc | A | 0,51 | ± 0,05 | ab | A | 0,54 | ± 0,04 | a | A | A | 0,34 | ± 0,04 | c | A | *** |
| Sb | 0,16 | ± 0,01 | C | C | 0,18 | ± 0,02 | C | C | 0,16 | ± 0,03 | C | C | s/d | 0,21 | ± 0,02 | B | B | 0,21 | ± 0,02 | B | B | 0,0663 |
| III | 0,23 | ± 0,01 | b | B | 0,24 | ± 0,02 | b | B | 0,33 | ± 0,03 | a | A | s/d | 0,22 | ± 0,03 | b | B | 0,22 | ± 0,03 | b | B | * |
| p-valor ^A | *** | | *** | | *** | | *** | | 0,0557 | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | | |

Letras en minúscula se utilizan para comparar las subáreas de muestreo. Letras en mayúscula se utilizan para comparar los períodos de muestreo.

Los valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente ($p \geq 0,05$).

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05.

*** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01.

*** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001. s/d: sin datos

Tabla B7. (Continuación).

| Período | C | | | SO | | | NE | | | E | | | O | | | ANOVA p-valor ^a |
|----------------------|-------|--------|-----|-------|--------|------|-------|--------|------|-------|--------|----|-------|--------|------|-------------------------------|
| | Media | ± E.E | | Media | ± E.E | | Media | ± E.E | | Media | ± E.E | | Media | ± E.E | | |
| I | 13,07 | ± 0,77 | b A | 13,96 | ± 2,12 | ab A | 10,97 | ± 2,12 | b A | 13,49 | ± 1,73 | b | 19,16 | ± 1,50 | a A | ** |
| II | 3,15 | ± 0,34 | b C | 4,89 | ± 0,69 | ab B | 2,84 | ± 0,97 | b C | s/d | | | 6,29 | ± 0,61 | a B | *** |
| III | 5,65 | ± 0,28 | B | 6,58 | ± 0,43 | B | 6,65 | ± 0,81 | B | s/d | | | 7,22 | ± 0,66 | B | 0,0792 |
| p-valor ^A | *** | | | *** | | | *** | | | | | | *** | | | |
| I | 42,03 | ± 2,47 | A | 56,75 | ± 6,76 | A | 48,61 | ± 6,76 | A | 45,73 | ± 5,52 | A | 50,02 | ± 4,78 | A | 0,2291 |
| II | 20,60 | ± 0,70 | b C | 23,00 | ± 1,41 | ab B | 21,99 | ± 1,99 | ab B | s/d | | | 25,62 | ± 1,26 | a B | ** |
| III | 26,11 | ± 1,07 | B | 26,96 | ± 1,66 | B | 30,74 | ± 3,11 | B | s/d | | | 27,63 | ± 2,54 | B | 0,5481 |
| p-valor ^A | *** | | | *** | | | * | | | | | | *** | | | |
| I | 0,90 | ± 0,06 | A | 1,28 | ± 0,16 | A | 0,78 | ± 0,16 | A | 1,10 | ± 0,13 | A | 1,14 | ± 0,13 | A | 0,0872 |
| II | 0,29 | ± 0,03 | b C | 0,49 | ± 0,06 | a B | 0,27 | ± 0,09 | b C | s/d | | | 0,55 | ± 0,06 | a B | *** |
| III | 0,45 | ± 0,03 | b B | 0,60 | ± 0,04 | a B | 0,48 | ± 0,08 | ab B | s/d | | | 0,57 | ± 0,08 | ab B | * |
| p-valor ^A | *** | | | *** | | | *** | | | | | | ** | | | |
| I | 25,01 | ± 1,55 | b A | 30,86 | ± 4,25 | ab A | 21,33 | ± 4,25 | b A | 27,13 | ± 3,47 | ab | 35,53 | ± 3,01 | a A | * |
| II | 6,17 | ± 0,66 | b C | 9,57 | ± 1,32 | ab B | 5,53 | ± 1,86 | b C | s/d | | | 11,96 | ± 1,18 | a B | *** |
| III | 10,6 | ± 0,58 | b B | 13,64 | ± 0,90 | a B | 11,31 | ± 1,68 | ab B | s/d | | | 13,88 | ± 1,37 | a B | * |
| p-valor ^A | *** | | | *** | | | *** | | | | | | *** | | | |
| I | 3,85 | ± 0,24 | b A | 5,24 | ± 0,64 | ab A | 3,45 | ± 0,64 | b A | 4,46 | ± 0,53 | ab | 5,67 | ± 0,46 | a A | ** |
| II | 0,95 | ± 0,10 | b C | 1,49 | ± 0,20 | ab B | 0,88 | ± 0,29 | b C | s/d | | | 1,8 | ± 0,18 | a B | *** |
| III | 1,63 | ± 0,08 | b B | 2,07 | ± 0,13 | a B | 1,85 | ± 0,25 | ab B | s/d | | | 2,20 | ± 0,20 | a B | * |
| p-valor ^A | *** | | | *** | | | *** | | | | | | *** | | | |
| I | 30,46 | ± 1,71 | A | 40,16 | ± 4,69 | A | 38,99 | ± 4,69 | A | 38,44 | ± 3,83 | A | 36,26 | ± 3,32 | A | 0,0811 |
| II | 19,17 | ± 1,13 | b C | 21,05 | ± 2,26 | ab B | 8,94 | ± 3,20 | c C | s/d | | | 24,52 | ± 2,02 | a B | ** |
| III | 26,17 | ± 1,47 | b B | 31,65 | ± 2,29 | a B | 30,63 | ± 4,28 | ab B | s/d | | | 21,16 | ± 3,49 | b B | * |
| p-valor ^A | *** | | | *** | | | *** | | | | | | ** | | | |

Letras en minúscula se utilizan para comparar las subáreas de muestreo. Letras en mayúscula se utilizan para comparar los períodos de muestreo.

Los valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente ($p \geq 0,05$).

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05.

** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01.

*** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001. s/d. sin datos

Tabla B7. (Continuación).

| Período | C | | SO | | NE | | E | | O | | ANOVA p-valor ^a | |
|----------------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------------------------------|--------|
| | Media | ± E.E | Media | ± E.E | Media | ± E.E | Media | ± E.E | Media | ± E.E | | |
| Hf | I | 1,55 ± 0,08 | b A | 2,04 ± 0,22 | ab A | 1,49 ± 0,22 | b A | 1,87 ± 0,18 | b | 2,42 ± 0,16 | a A | *** |
| | II | 0,4 ± 0,05 | b C | 0,7 ± 0,1 | ab B | 0,36 ± 0,14 | b C | s/d | | 0,81 ± 0,09 | a B | *** |
| | III | 0,72 ± 0,04 | b B | 0,95 ± 0,06 | a B | 0,89 ± 0,12 | ab B | s/d | | 0,99 ± 0,09 | a B | ** |
| | | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | | |
| Cs | I | 1,93 ± 0,10 | A | 2,37 ± 0,28 | A | 1,58 ± 0,28 | A | 2,03 ± 0,23 | A | 2,19 ± 0,20 | A | 0,261 |
| | II | 0,78 ± 0,05 | C | 0,84 ± 0,10 | C | 0,56 ± 0,14 | C | s/d | | 0,87 ± 0,09 | B | 0,2683 |
| | III | 1,31 ± 0,09 | B | 1,11 ± 0,14 | B | 0,93 ± 0,25 | B | s/d | | 1,00 ± 0,21 | B | 0,2740 |
| | | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | | |
| p-valor ^A | | | | | | | | | | | | |
| Tb | I | 0,23 ± 0,01 | b A | 0,29 ± 0,04 | ab A | 0,21 ± 0,04 | b A | 0,22 ± 0,03 | b | 0,32 ± 0,03 | a A | * |
| | II | 0,07 ± 0,01 | b C | 0,10 ± 0,01 | a C | 0,07 ± 0,02 | ab C | s/d | | 0,10 ± 0,01 | a B | ** |
| | III | 0,11 ± 0,01 | b B | 0,16 ± 0,01 | a B | 0,13 ± 0,02 | ab B | s/d | | 0,14 ± 0,02 | ab B | ** |
| | | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | | |
| p-valor ^A | | | | | | | | | | | | |
| Sc | I | 2,66 ± 0,11 | b A | 3,84 ± 0,30 | a A | 2,66 ± 0,30 | b A | 3,14 ± 0,24 | ab | 3,57 ± 0,21 | a A | *** |
| | II | 0,87 ± 0,07 | b C | 1,22 ± 0,14 | ab C | 0,75 ± 0,20 | b C | s/d | | 1,41 ± 0,13 | a B | ** |
| | III | 1,44 ± 0,06 | b B | 1,83 ± 0,10 | a B | 1,67 ± 0,19 | ab B | s/d | | 1,67 ± 0,15 | ab B | * |
| | | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | | |
| p-valor ^A | | | | | | | | | | | | |
| Rb | I | 24,95 ± 0,94 | b A | 36,74 ± 2,56 | a A | 24,28 ± 2,56 | b A | 32,62 ± 2,09 | a | 33,83 ± 1,81 | a A | *** |
| | II | 14,96 ± 0,87 | C | 13,03 ± 1,74 | C | 15,75 ± 2,46 | B | s/d | | 16,34 ± 1,56 | B | 0,5523 |
| | III | 17,17 ± 0,85 | B | 17,77 ± 1,32 | B | 16,52 ± 2,47 | B | s/d | | 14,50 ± 2,02 | B | 0,5864 |
| | | *** | *** | *** | * | * | *** | *** | *** | *** | | |
| p-valor ^A | | | | | | | | | | | | |
| Fe | I | 8570 ± 411 | b A | 10873 ± 1126 | ab A | 7777 ± 1126 | b A | 10046 ± 919 | ab | 12049 ± 796 | a A | ** |
| | II | 3619 ± 321 | C | 3136 ± 643 | C | 2102 ± 909 | C | s/d | | 3771 ± 575 | B | 0,3967 |
| | III | 4737 ± 213 | b B | 5844 ± 332 | a B | 5346 ± 622 | ab B | s/d | | 5597 ± 508 | ab B | * |
| | | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | | |
| p-valor ^A | | | | | | | | | | | | |

Letras en minúscula se utilizan para comparar las subáreas de muestreo. Letras en mayúscula se utilizan para comparar los períodos de muestreo.

Los valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente ($p \geq 0,05$).

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05.

** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01.

*** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001. s/d: sin datos

Tabla B7. (Continuación).

| | C | | | SO | | | NE | | | E | | | O | | | ANOVA p-valor ^a | | | | | | |
|----------------------|---------|-------|--------|-------|-------|------|--------|-------|---|-------|--------|-----|-------|-------|--------|-------------------------------|------|--------|----|-----|--------|--|
| | Período | Media | ± E.E | Media | ± E.E | | Media | ± E.E | | Media | ± E.E | | Media | ± E.E | | | | | | | | |
| Co | I | 3,48 | ± 0,12 | b | A | 4,53 | ± 0,33 | a | A | 3,45 | ± 0,33 | b | A | 3,96 | ± 0,27 | ab | 4,52 | ± 0,24 | a | A | *** | |
| | II | 1,79 | ± 0,12 | C | C | 1,70 | ± 0,25 | C | C | 1,33 | ± 0,35 | C | C | n/d | | | 2,07 | ± 0,22 | B | B | 0,3334 | |
| | III | 2,16 | ± 0,08 | b | B | 2,65 | ± 0,12 | a | B | 2,51 | ± 0,22 | ab | B | n/d | | | 2,29 | ± 0,18 | ab | B | ** | |
| p-valor ^A | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | |
| Ta | I | 0,22 | ± 0,01 | c | A | 0,30 | ± 0,03 | ab | A | 0,24 | ± 0,03 | bc | A | 0,27 | ± 0,02 | abc | 0,33 | ± 0,02 | a | A | *** | |
| | II | 0,10 | ± 0,01 | B | B | 0,09 | ± 0,02 | C | C | 0,07 | ± 0,03 | C | C | n/d | | | 0,11 | ± 0,02 | B | B | 0,6252 | |
| | III | 0,11 | ± 0,01 | b | B | 0,15 | ± 0,01 | a | B | 0,14 | ± 0,02 | ab | B | n/d | | | 0,14 | ± 0,01 | ab | B | ** | |
| p-valor ^A | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | |
| Eu | I | 0,36 | ± 0,02 | b | A | 0,45 | ± 0,05 | ab | A | 0,32 | ± 0,05 | b | A | 0,40 | ± 0,04 | b | 0,51 | ± 0,51 | a | A | ** | |
| | II | 0,14 | ± 0,01 | B | B | 0,12 | ± 0,03 | C | C | 0,10 | ± 0,04 | C | C | n/d | | | 0,15 | ± 0,02 | B | B | 0,6687 | |
| | III | 0,18 | ± 0,01 | B | B | 0,21 | ± 0,01 | B | B | 0,20 | ± 0,02 | B | B | n/d | | | 0,21 | ± 0,02 | B | B | 0,0930 | |
| p-valor ^A | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | *** | | |

Letras en minúscula se utilizan para comparar las subáreas de muestreo. Letras en mayúscula se utilizan para comparar los períodos de muestreo.

Los valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente ($p \geq 0,05$).

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05.

** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01.

*** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001. s/d: sin datos

B2. Diferencias entre las subáreas y períodos de muestreo: Deposición atmosférica total de metales pesados.

Los metales Cu, Co, Pb, Ni y Ca presentaron valores de deposición significativamente superiores en las inmediaciones de la planta cementera (C) a lo largo de los cinco períodos de muestreo (Tabla B8). Para el caso de Cd, se encontraron los máximos valores de deposición en las zonas C y SO, siendo prácticamente no detectable en las zonas NE y CONTROL. Con respecto a la comparación en la deposición de elementos ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) en función a los períodos de muestreo, se observa que en el quinto muestreo trimestral (primavera), todos los elementos se hallaron enriquecidos en (C) y en algunas ocasiones también en el período I (primavera), lo que podría indicar que en estos períodos la planta de cemento Yocsina puede haber presentado algunas irregularidades en su funcionamiento (esto puede observarse gráficamente en las Figuras B1 a B8). Un aspecto importante a destacar es que en el quinto período de muestreo, a diferencia del resto, los valores de Ca, Cd, Ni y Pb fueron igualmente elevados en C seguido por SO, indicando probablemente que esta es la dirección hacia la cual son dispersados estos contaminantes desde esa fuente de emisión.

El enriquecimiento de los metales pesados en los períodos I y V, también observado en el sitio CONTROL, nos podría estar indicando la posible influencia de las condiciones meteorológicas en estos muestreos que se realizaron en primavera; estación caracterizada en Córdoba por fuertes vientos con arrastre de material. Los niveles de deposición hallados en el sitio CONTROL estuvieron, por lo general, por debajo de los niveles medidos en el área de estudio con excepción de Zn, pudiendo estar relacionado en este caso con la aplicación de pesticidas (Pignata et al., 2002; XCG, 2007).

Tabla B8. Análisis de varianza (ANOVA), utilizando los factores "subáreas de muestreo" y "períodos de muestreo" como criterios de clasificación para la deposición total ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ día}^{-1}$) de metales pesados en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| | C | | | SO | | | NE | | | CONTROL | | | ANOVA p-valor ^a | | | | | |
|----------------------|---------|--------|---------|-------|--------|--------|---------|--------|-----|---------|---------|----|-------------------------------|---------|---------|----|--------|--------|
| | Período | Media | ± E.E. | Media | ± E.E. | | Media | ± E.E. | | Media | ± E.E. | | | | | | | |
| Cu | I | 64,40 | ± 10,95 | a | AB | 49,52 | ± 6,32 | a | A | 23,50 | ± 7,74 | b | 6,55 | ± 10,95 | b | B | ** | |
| | II | 45,72 | ± 3,37 | a | B | 21,59 | ± 4,13 | bc | B | 35,10 | ± 5,83 | ab | 6,58 | ± 5,83 | c | B | *** | |
| | III | 39,49 | ± 3,83 | a | B | 18,58 | ± 8,13 | b | B | s/d | | | 8,99 | ± 11,50 | b | B | * | |
| | IV | 19,86 | ± 4,34 | | B | 18,07 | ± 4,34 | | B | 30,57 | ± 4,34 | | 9,34 | ± 7,53 | | B | 0,0898 | |
| | V | 96,60 | ± 13,31 | a | A | 21,97 | ± 22,07 | b | B | 34,80 | ± 15,60 | b | 24,70 | ± 31,21 | b | A | ** | |
| p-valor ^A | | *** | | | ** | | | | | 0,3766 | * | | | | | | | |
| Co | I | 28,03 | ± 2,09 | a | | 19,11 | ± 1,21 | b | AB | 15,78 | ± 1,48 | b | BC | 6,25 | ± 2,09 | c | CD | *** |
| | II | 22,65 | ± 1,43 | a | | 10,05 | ± 1,75 | b | D | 11,32 | ± 2,47 | b | C | 8,07 | ± 2,47 | b | BC | *** |
| | III | 25,23 | ± 2,57 | a | | 14,72 | ± 5,46 | ab | C | s/d | | | | 5,31 | ± 7,72 | b | D | * |
| | IV | 22,74 | ± 1,80 | a | | 20,62 | ± 1,80 | ab | A | 16,68 | ± 1,80 | bc | B | 12,60 | ± 3,12 | c | A | * |
| | V | 38,82 | ± 4,62 | a | | 15,43 | ± 7,66 | b | BC | 20,21 | ± 5,42 | b | A | 9,98 | ± 10,84 | b | B | * |
| p-valor ^A | | 0,0877 | | *** | | ** | | | | ** | | | | | | | | |
| Ni | I | 29,79 | ± 3,73 | a | B | 23,40 | ± 2,16 | a | B | 9,20 | ± 2,64 | b | B | 8,35 | ± 3,73 | b | B | ** |
| | II | 26,80 | ± 1,29 | a | B | 10,40 | ± 1,58 | b | B | 6,65 | ± 2,23 | b | B | 9,98 | ± 2,23 | b | B | *** |
| | III | 25,16 | ± 2,87 | | B | 15,99 | ± 6,09 | | B | s/d | | | | 7,93 | ± 8,61 | | B | 0,1128 |
| | IV | 61,43 | ± 7,30 | a | B | 36,05 | ± 7,30 | b | B | 66,31 | ± 7,30 | a | A | 39,14 | ± 12,64 | ab | A | * |
| | V | 170,56 | ± 20,29 | a | A | 105,17 | ± 27,47 | ab | A | 27,35 | ± 23,79 | b | B | 10,62 | ± 47,58 | b | B | *** |
| p-valor ^A | | *** | | ** | | ** | | | *** | | | | | | | | | |
| Pb | I | 63,55 | ± 10,64 | a | B | 63,53 | ± 6,14 | a | B | 59,80 | ± 7,52 | a | A | 9,94 | ± 10,64 | b | B | ** |
| | II | 53,67 | ± 2,40 | a | B | 33,16 | ± 2,94 | b | B | 17,20 | ± 4,16 | c | B | 11,96 | ± 4,16 | c | B | *** |
| | III | 83,22 | ± 8,15 | a | B | 69,07 | ± 17,29 | ab | AB | s/d | | | | 11,39 | ± 24,46 | b | B | * |
| | IV | 61,71 | ± 7,76 | ab | B | 47,51 | ± 7,76 | bc | B | 79,45 | ± 7,76 | a | A | 18,90 | ± 13,44 | c | B | ** |
| | V | 186,0 | ± 18,81 | a | A | 121,56 | ± 25,46 | ab | A | 81,00 | ± 22,05 | b | A | 49,61 | ± 44,11 | b | A | ** |
| p-valor ^A | | *** | | * | | * | | | ** | | | | | | | | | |

Letras en minúscula se utilizan para comparar las subáreas de muestreo. Letras en mayúscula se utilizan para comparar los períodos de muestreo.

Los valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente ($p \geq 0,05$).

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05.

** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01.

*** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001. s/d: sin datos

Tabla B8. (Continuación).

| | C | | SO | | NE | | CONTROL | | ANOVA p-valor ^a |
|----------------------|--------------|----------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|--------|-------------------------------|
| | Media ± E.E. | | Media ± E.E. | | Media ± E.E. | | Media ± E.E. | | |
| Cd | I | 5,80 ± 0,39 a AB | 0,78 ± 0,23 b | 0,00 ± 0,00 b | 0,00 ± 0,00 b | 0,00 ± 0,00 b | 0,00 ± 0,00 b | *** | |
| | II | 0,61 ± 0,29 B | 0,00 ± 0,00 B | 0,00 ± 0,00 s/d | 0,00 ± 0,00 s/d | 0,00 ± 0,00 s/d | 0,00 ± 0,00 s/d | 0,4830 | |
| | III | 2,45 ± 0,84 B | 0,00 ± 0,00 B | 0,14 ± 0,29 B | 0,00 ± 0,00 B | 0,00 ± 0,00 B | 0,00 ± 0,00 B | 0,3662 | |
| | IV | 0,80 ± 0,29 B | 0,00 ± 0,00 B | 0,00 ± 0,00 A | 0,00 ± 0,00 A | 0,00 ± 0,00 A | 0,00 ± 0,00 A | 0,2339 | |
| | V | 7,08 ± 1,76 ** | 5,38 ± 2,38 0,1446 | 0,00 ± 0,00 0,2311 | 0,00 ± 0,00 0,2311 | 0,00 ± 0,00 s/d | 0,00 ± 0,00 s/d | 0,0698 | |
| p-valor ^A | | | | | | | | | |
| Ca | I | 95881 ± 4543 a AB | 24723 ± 2623 b | 19873 ± 3213 bc | 11688 ± 4543 c | 13815 ± 8644 b | 16645 ± 47624 BC | *** | |
| | II | 62184 ± 4991 a B | 20849 ± 6112 b | 21486 ± 8644 b | 13815 ± 8644 b | 16645 ± 47624 BC | 19533 ± 12747 b | *** | |
| | III | 91314 ± 15875 B | 19122 ± 33675 B | s/d | 40613 ± 7360 b | 26469 ± 10053 ab | 26469 ± 10053 ab | 0,0945 | |
| | IV | 71800 ± 7360 a B | 28054 ± 7360 b | 40613 ± 7360 b | 24062 ± 50269 b | 0,1807 | 0,1807 | ** | |
| | V | 231631 ± 42870 ** | 129757 ± 58046 0,2083 | 24062 ± 50269 0,1807 | 24062 ± 50269 0,1807 | * | * | * | |
| p-valor ^A | | | | | | | | | |
| Fe | I | 17438 ± 2614 a A | 19184 ± 1509 a | 6667 ± 1848 b | 2368 ± 2614 b | 2548 ± 928 b | 3142 ± 2864 C | *** | |
| | II | 5643 ± 536 a B | 2350 ± 657 b | 3029 ± 928 b | 2548 ± 928 b | 3142 ± 2864 C | 7021 ± 1402 B | ** | |
| | III | 8644 ± 955 B | 7700 ± 2025 B | s/d | 6653 ± 2462 b | 17212 ± 4925 ab | 17212 ± 4925 ab | 0,2112 | |
| | IV | 7464 ± 810 B | 5784 ± 810 B | 5643 ± 810 B | 6653 ± 2462 b | 17212 ± 4925 ab | 17212 ± 4925 ab | 0,3690 | |
| | V | 21937 ± 2100 *** | 15843 ± 2843 *** | 6653 ± 2462 0,1186 | 6653 ± 2462 0,1186 | *** | *** | ** | |
| p-valor ^A | | | | | | | | | |
| Zn | I | 336,87 ± 58,70 | 228,36 ± 33,89 | 162,77 ± 41,50 | 117,50 ± 58,70 | 128,80 ± 74,20 | 276,01 ± 153,66 | 0,0870 | |
| | II | 305,73 ± 42,84 | 151,45 ± 74,20 | 121,02 ± 52,47 | 128,80 ± 74,20 | 276,01 ± 153,66 | 152,87 ± 38,77 | 0,0697 | |
| | III | 313,91 ± 51,22 | 127,75 ± 108,65 | s/d | 155,70 ± 22,39 | 328,38 ± 57,40 | 328,38 ± 57,40 | 0,3207 | |
| | IV | 152,39 ± 22,39 | 153,34 ± 22,39 | 155,70 ± 22,39 | 217,98 ± 28,70 | 0,1734 | 0,1734 | 0,9996 | |
| | V | 260,75 ± 27,06 | 191,08 ± 33,14 | 217,98 ± 28,70 | 217,98 ± 28,70 | *** | *** | 0,1629 | |
| p-valor ^A | | | | | | | | | |

Letras en minúscula se utilizan para comparar las subáreas de muestreo. Letras en mayúscula se utilizan para comparar los períodos de muestreo.

Los valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente ($p \geq 0,05$).

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05.

** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01.

*** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001. s/d: sin datos

Figura B1. Gráficos de cajas mostrando la mediana y rangos de las tasas de deposición atmosférica total de Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) en muestreadores pasivos expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba (muestreos trimestrales I a V).

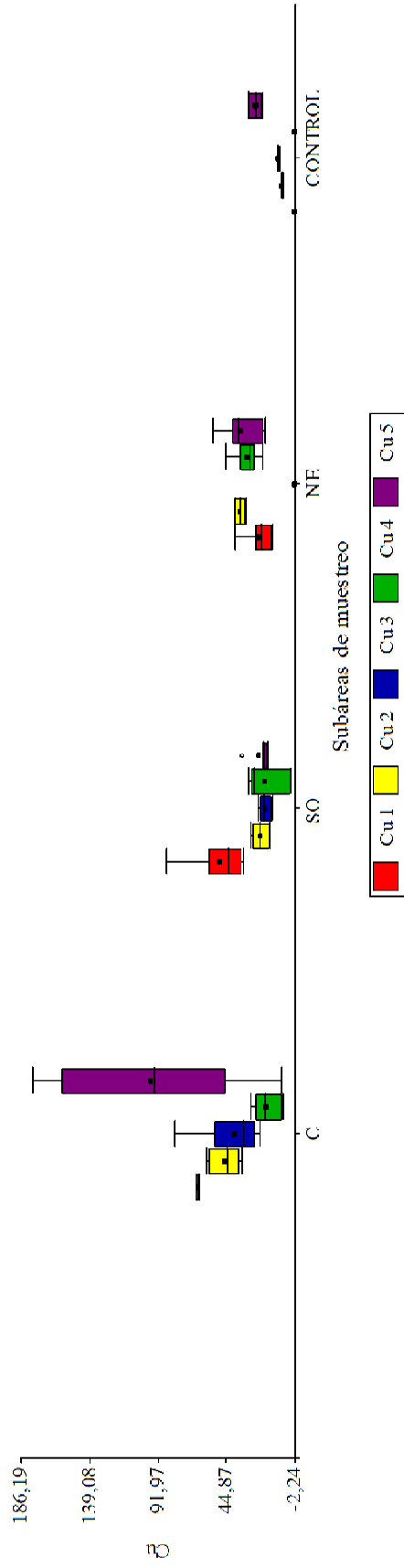


Figura B2. Gráficos de cajas mostrando la mediana y rangos de las tasas de deposición atmosférica total de Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) en muestreadores pasivos expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba (muestreos trimestrales I a V).

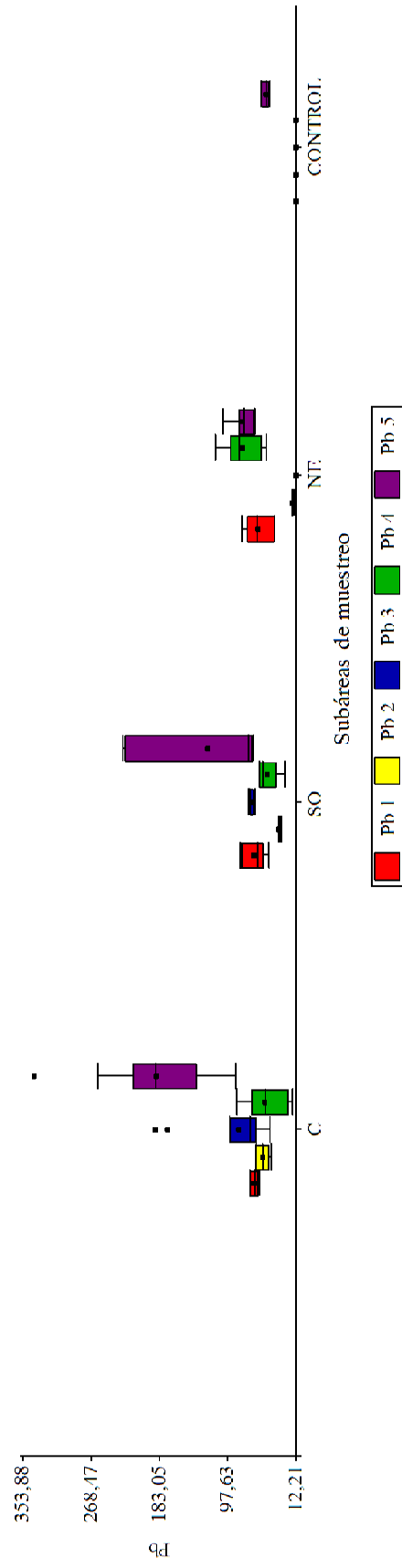


Figura B3. Gráficos de cajas mostrando la mediana y rangos de deposición atmosférica total de Co ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) en muestreadores pasivos expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba (muestreos trimestrales I a V).

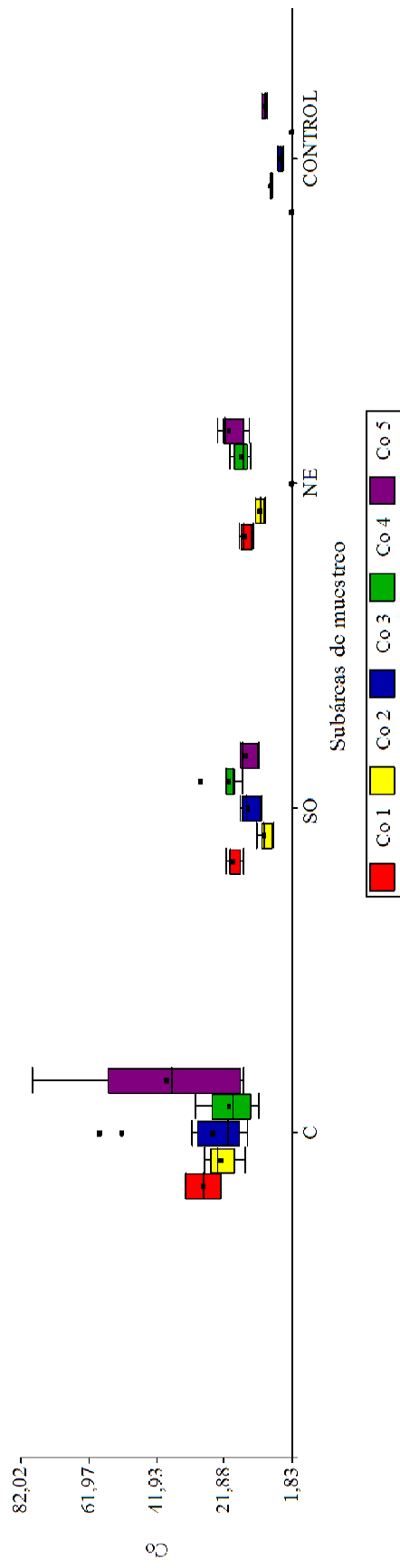


Figura B4. Gráficos de cajas mostrando la mediana y rangos de deposición atmosférica total de Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) en muestreadores pasivos expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba (muestreos trimestrales I a V).

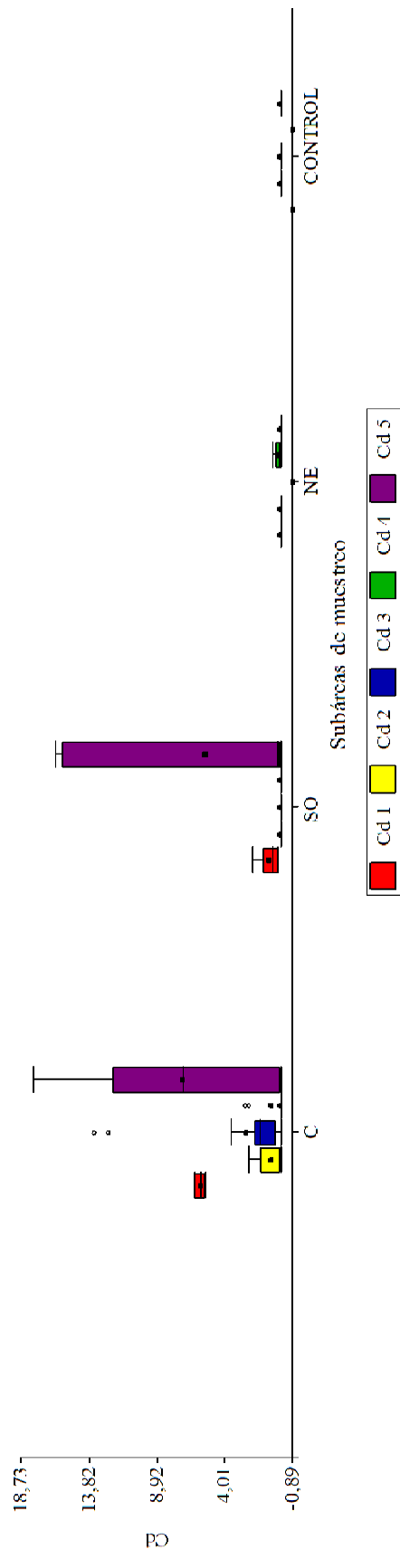


Figura B5. Gráficos de cajas mostrando la mediana y rangos de las tasas de deposición atmosférica total de Ca ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) en muestreadores pasivos expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba (muestreos trimestrales I a V).

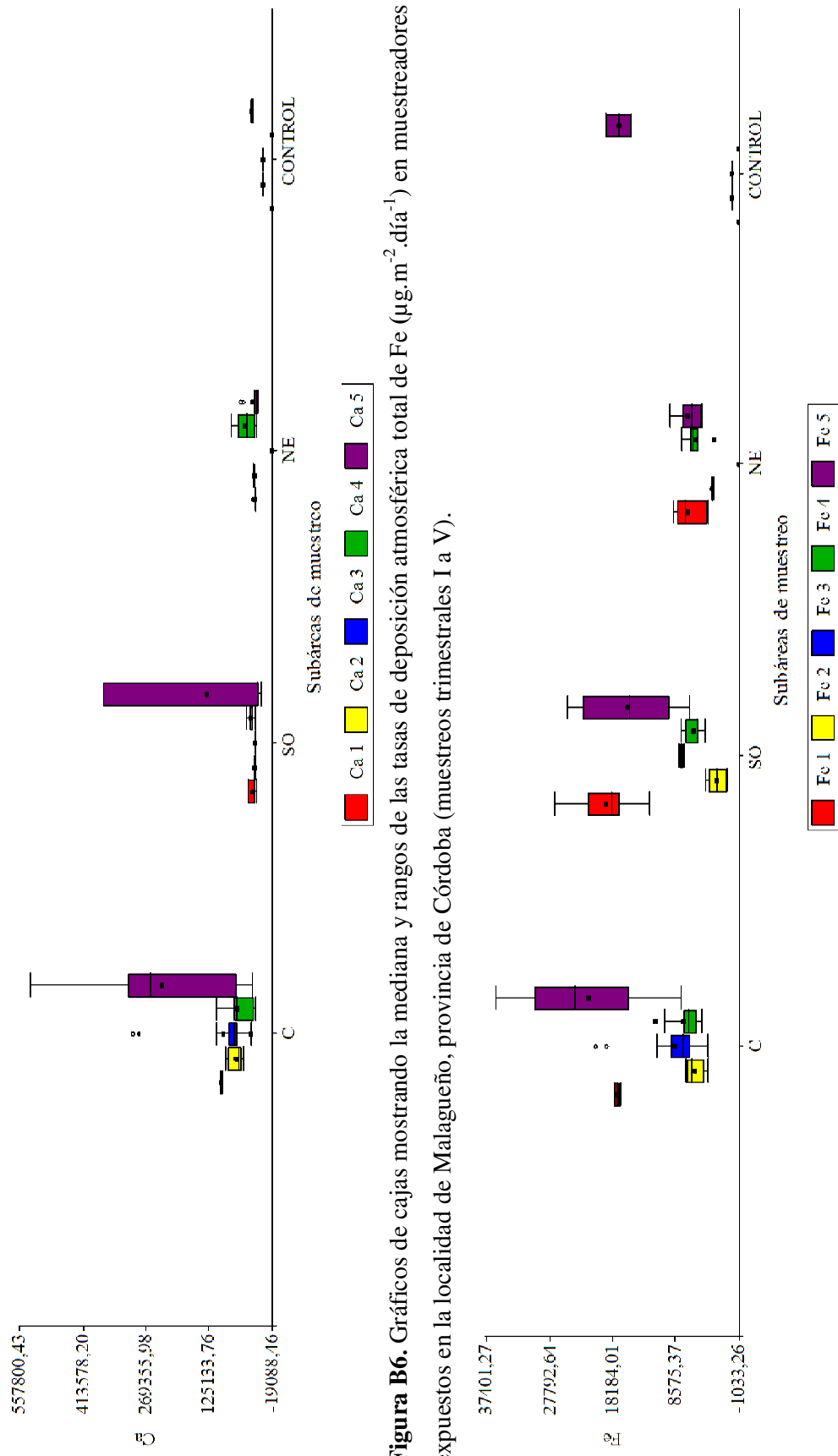


Figura B7. Gráficos de cajas mostrando la mediana y rangos de las tasas de deposición atmosférica total de Ni ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) en muestreadores pasivos expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba (muestreos trimestrales I a V).

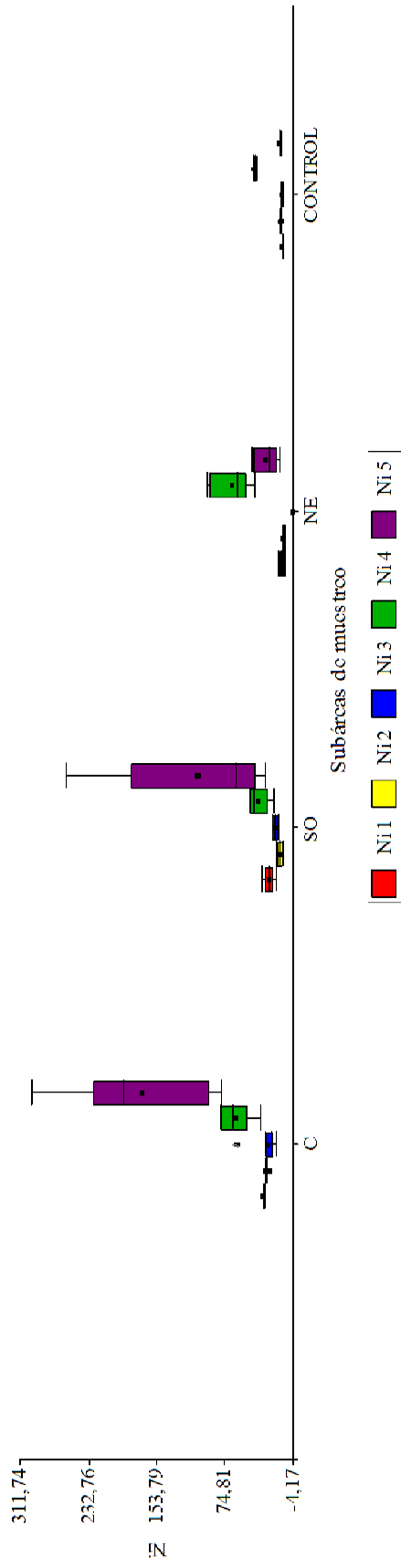


Figura B8. Gráficos de cajas mostrando la mediana y rangos de las tasas de deposición atmosférica total de Zn ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) en muestreadores pasivos expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba (muestreos trimestrales I a V).

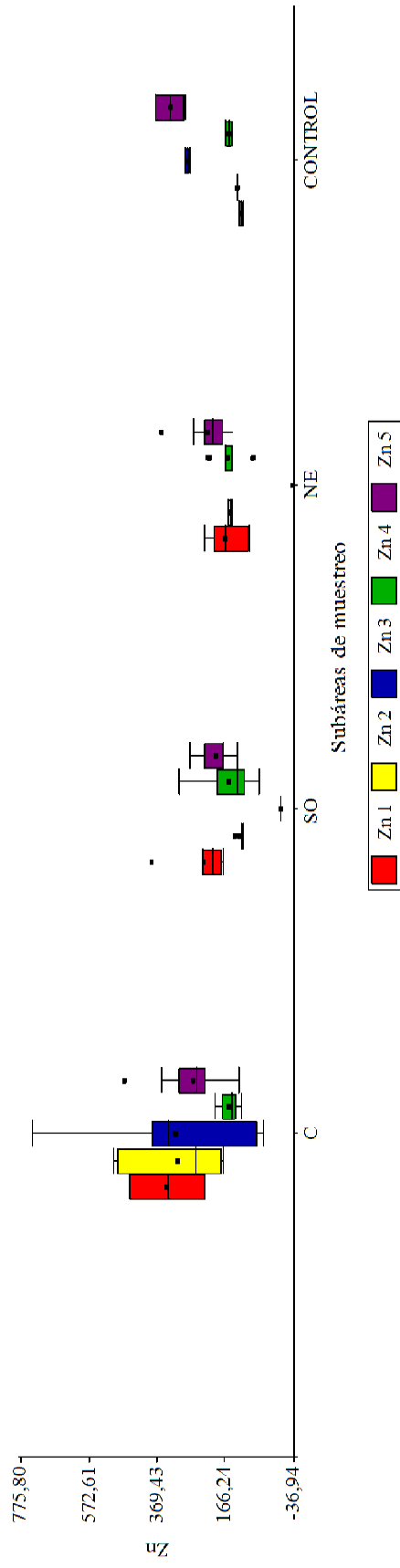


Figura B9. Valores medios de cada factor de enriquecimiento (*EB ratio*) para los metales acumulados en individuos de *T. capillaris* en el período de muestreo I (Septiembre-Marzo, 2009-2010) en relación a las subáreas de muestreo. $EB > 1.75$ indica la presencia de fuentes antropogénicas.

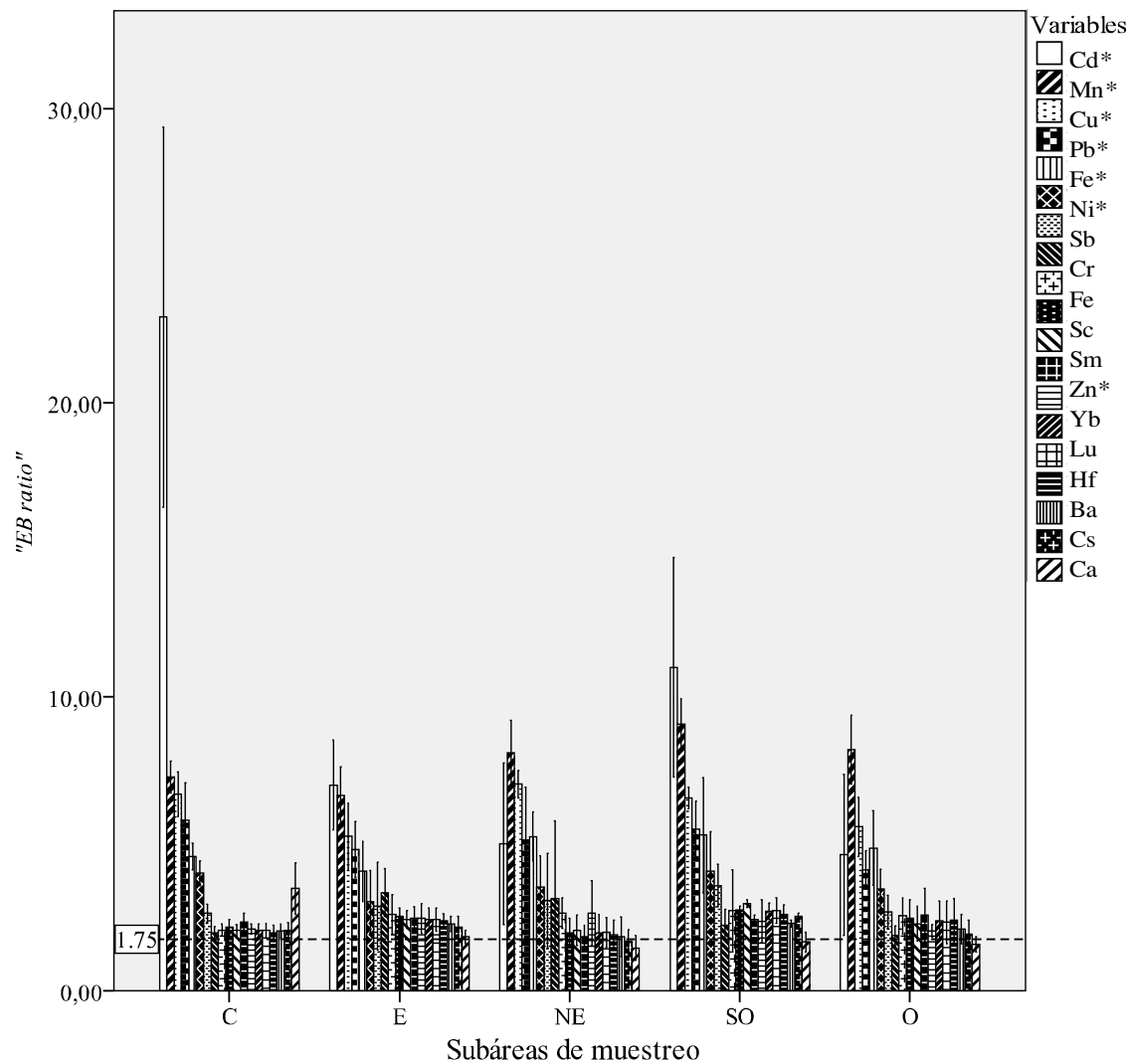


Figura B10. Valores medios de cada factor de enriquecimiento (*EB ratio*) para los metales acumulados en individuos de *T. capillaris* en el período de muestreo II (Marzo, Septiembre, 2010) en relación a las subáreas de muestreo. $EB > 1.75$ indica la presencia de fuentes antropogénicas.

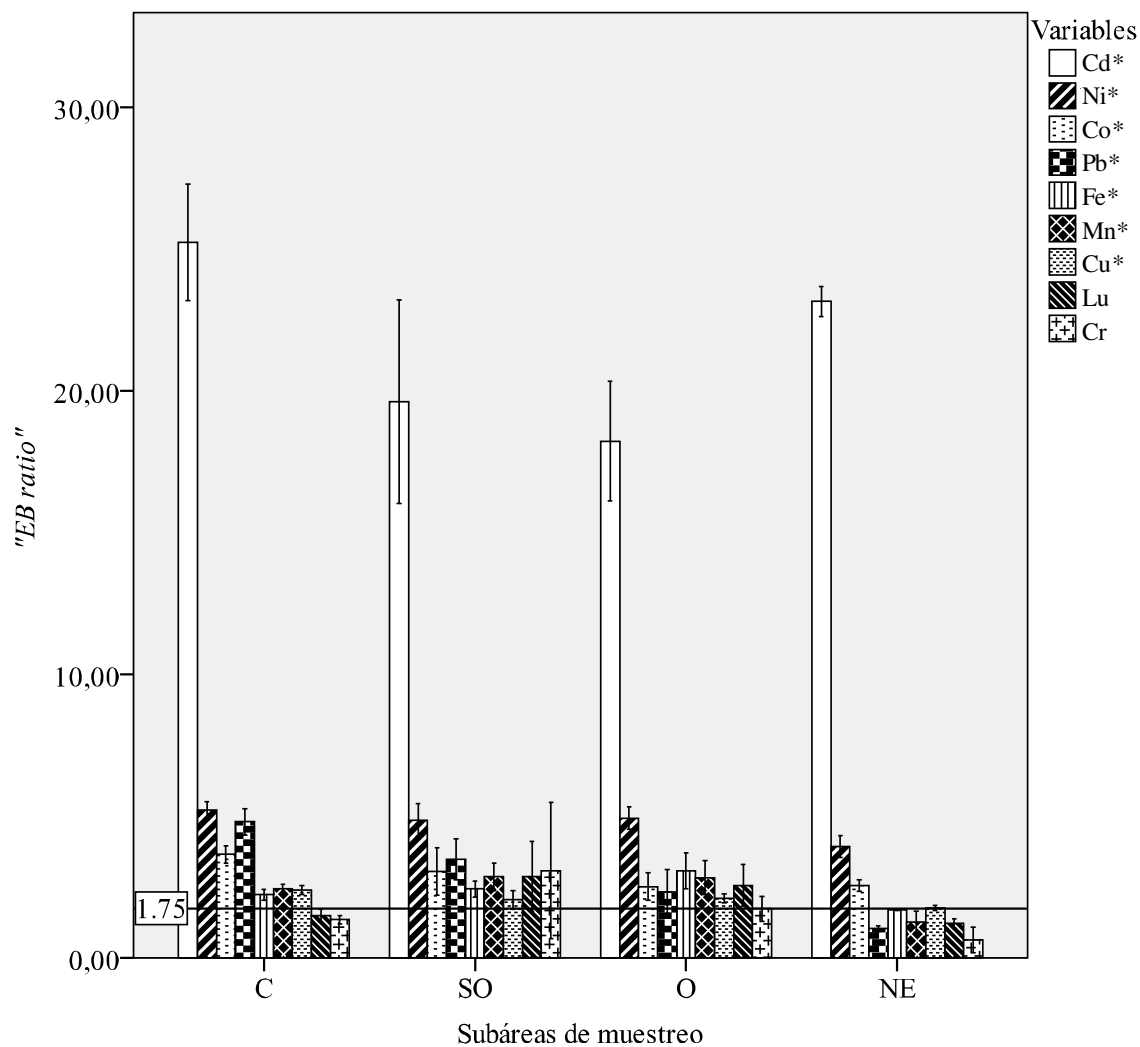


Figura B11. Valores medios de cada factor de enriquecimiento (*EB ratio*) para los metales acumulados en individuos de *T. capillaris* en el período de muestreo III (Septiembre-Marzo, 2010-2011) en relación a las subáreas de muestreo. $EB > 1.75$ indica la presencia de fuentes antropogénicas.

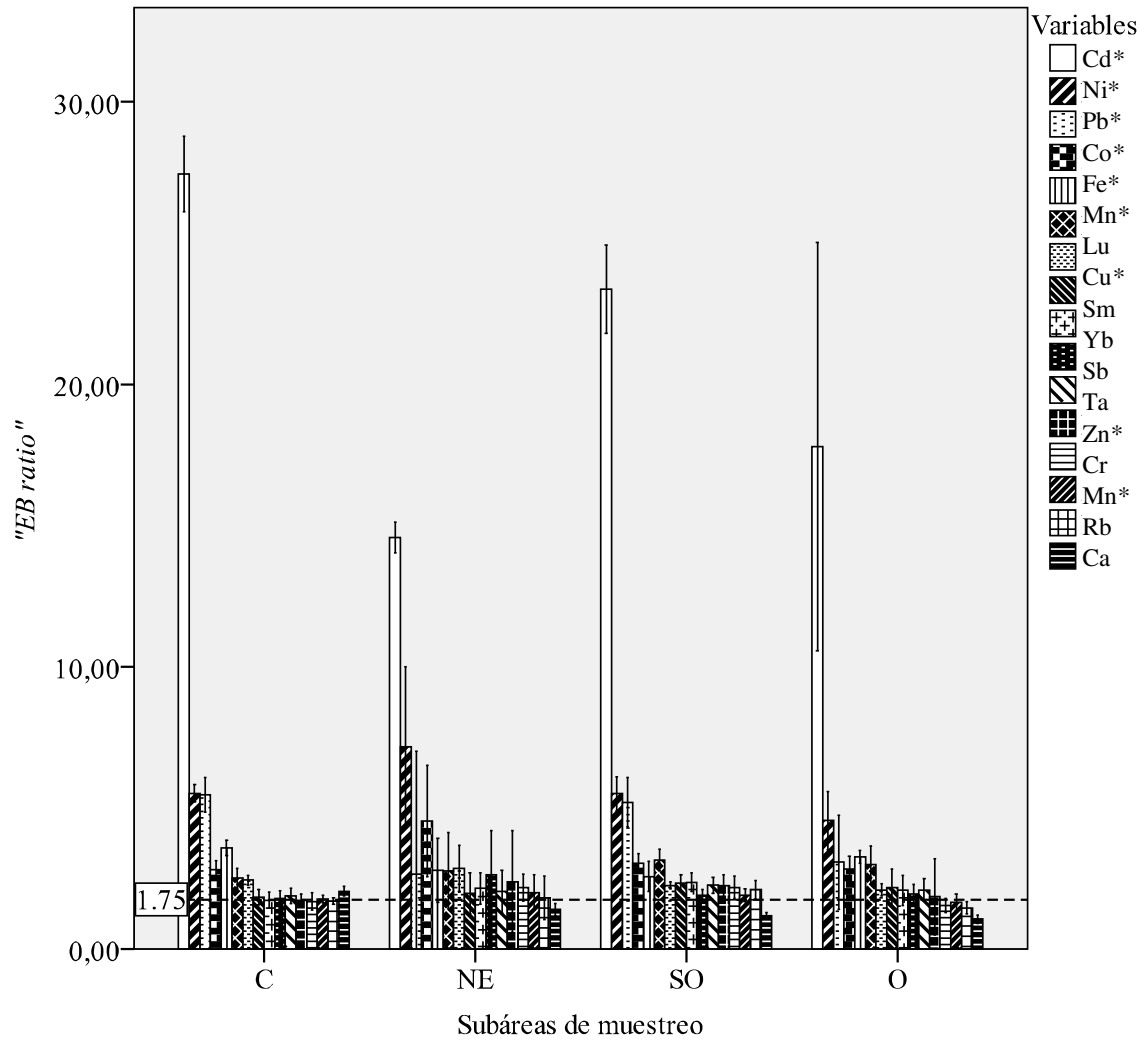


Tabla B9. Asignación de componentes y caracterización de fuentes de emisión de metales pesados y elementos traza acumulados en individuos de *T. capillaris* expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba (a partir del Análisis de Componentes Principales).

| Período de muestreo I | Período de muestreo II | Período de muestreo III |
|--|---|---|
| 21 elementos litogénicos (basural) | 17 elementos litogénicos (basural) | 20 elementos litogénicos (hornos de ladrillos) |
| Cu, Ni, Cd, Pb, Co _{EEAA} , Ca, Fe _{EEAA} , Cs (planta de cemento) | Rb, Fe _{AAAN} , Co _{AAAN} , Ta, Eu (resuspensión de suelos) | Cu, Zn _{EEAA} , Ni, Fe _{EEAA} , Mn, Ca, Cr, Cs, Rb (planta de cemento y resuspensión de suelos) |
| Fe _{EEAA} , Mn, Cr (resuspensión de suelos) | Cu, Ni, Cd, Pb, Co _{EEAA} , Ca, Br, Cs (planta de cemento) | Cd, Pb, Co _{EEAA} , Ca, Cs, Rb (planta de cemento) |
| Zn _{EEAA} , Sb, Cr (tránsito vehicular) | Cu, Zn _{EEAA} , Ni, Cr (resuspensión de suelos) | Br (tránsito vehicular) |

ANEXO C- CAPÍTULO IV

Figura C1. Valores de concentración de HAPs acumulados en individuos de *T. capillaris* ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba, para la subárea “C” en los cuatro períodos de muestreo.

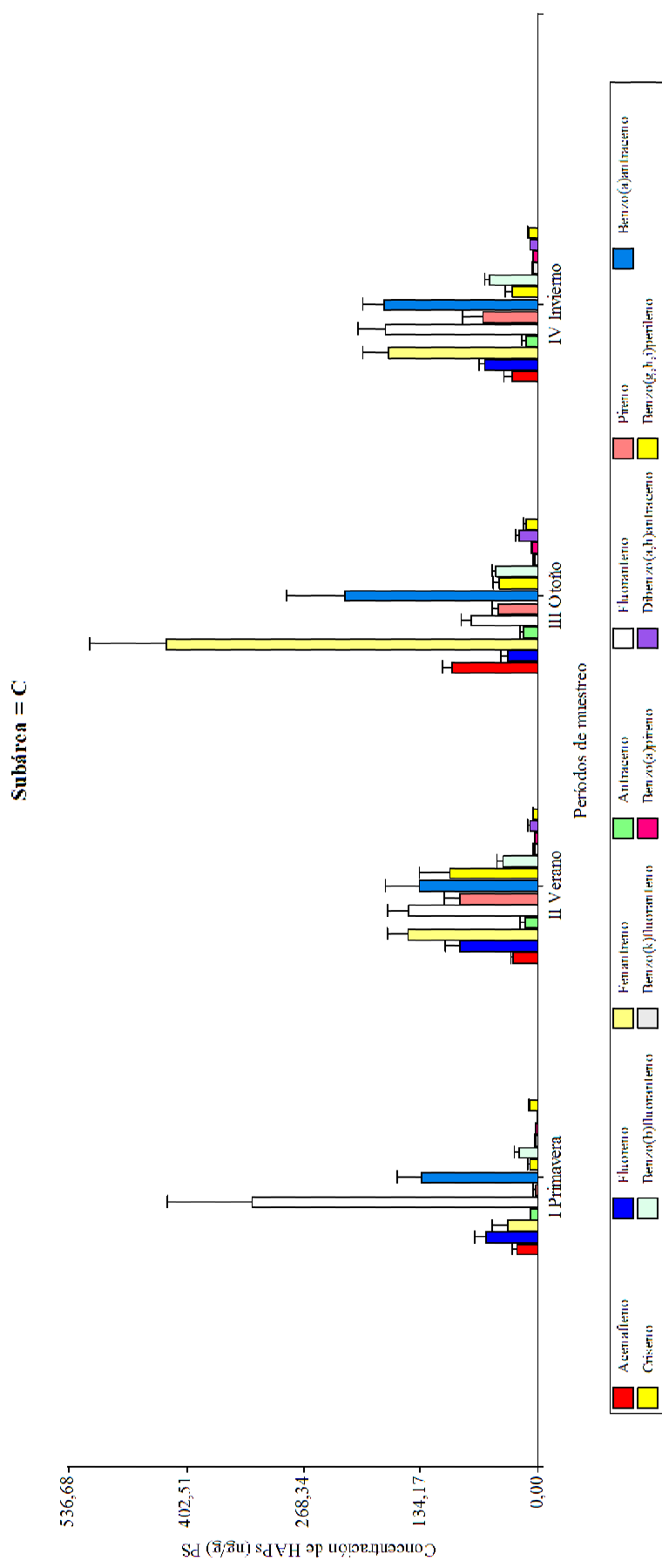


Figura C2. Valores de concentración de HAPs acumulados en individuos de *T. capillaris* ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba, para la subárea “E” en los dos períodos de muestreo.

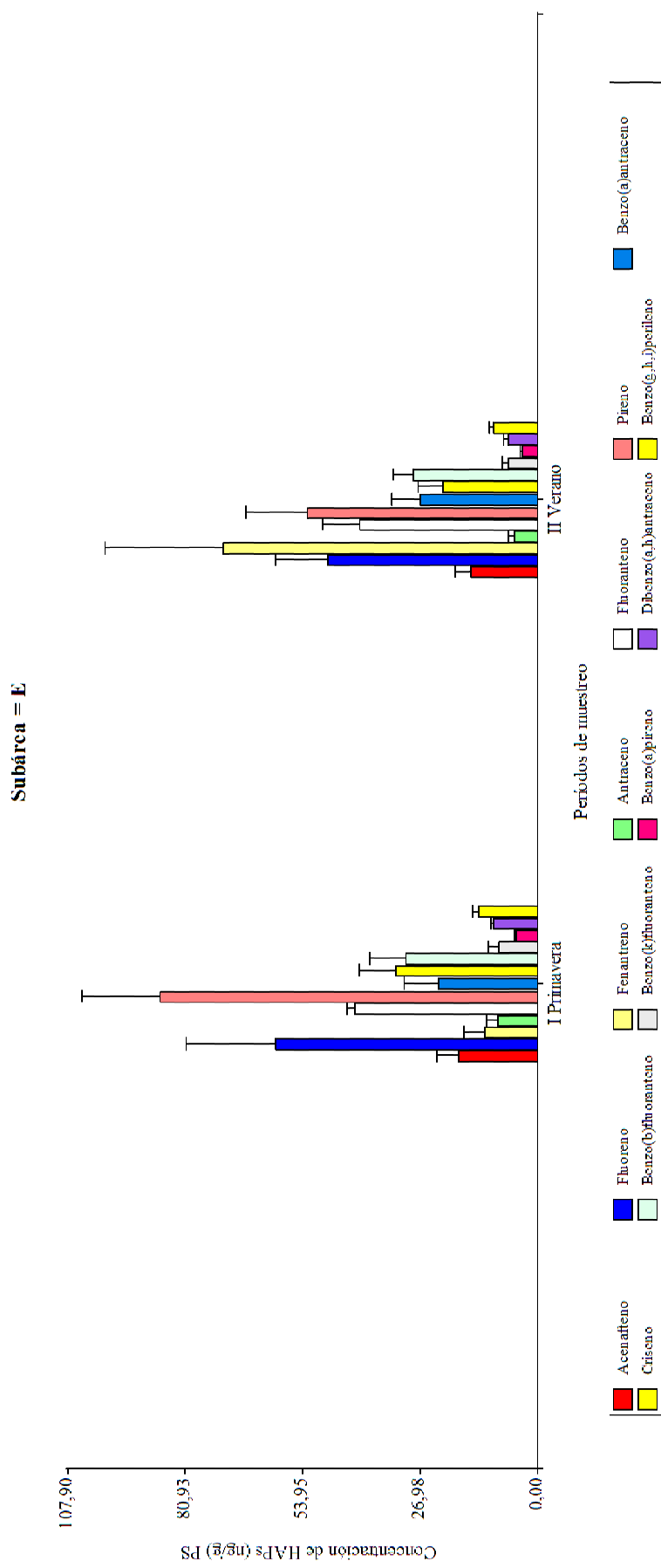


Figura C3. Valores de concentración de HAPs acumulados en individuos de *T. capillaris* ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba, para la subárea “NE” en los cuatro períodos de muestreo.

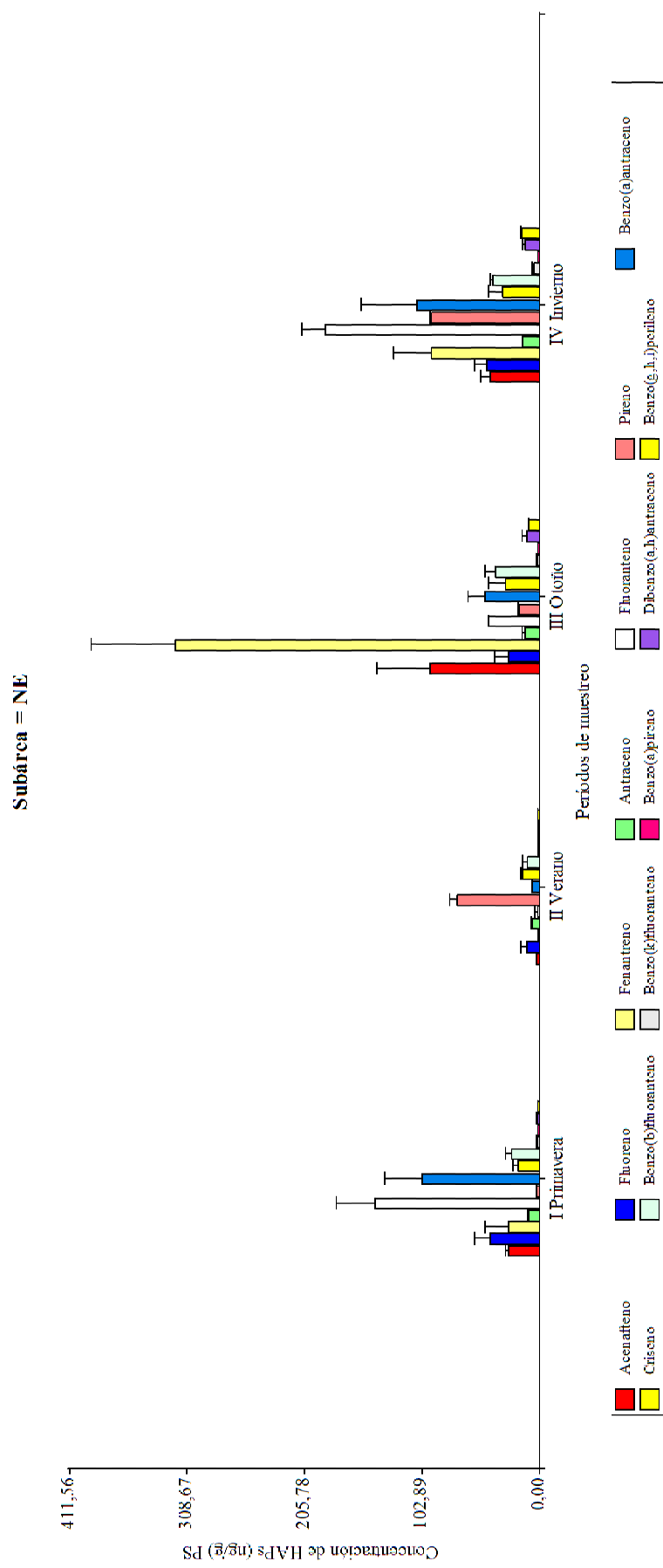


Figura C4. Valores de concentración de HAPs acumulados en individuos de *T. capillaris* ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba, para la subárea "O" en los cuatro períodos de muestreo.

Subárea = O

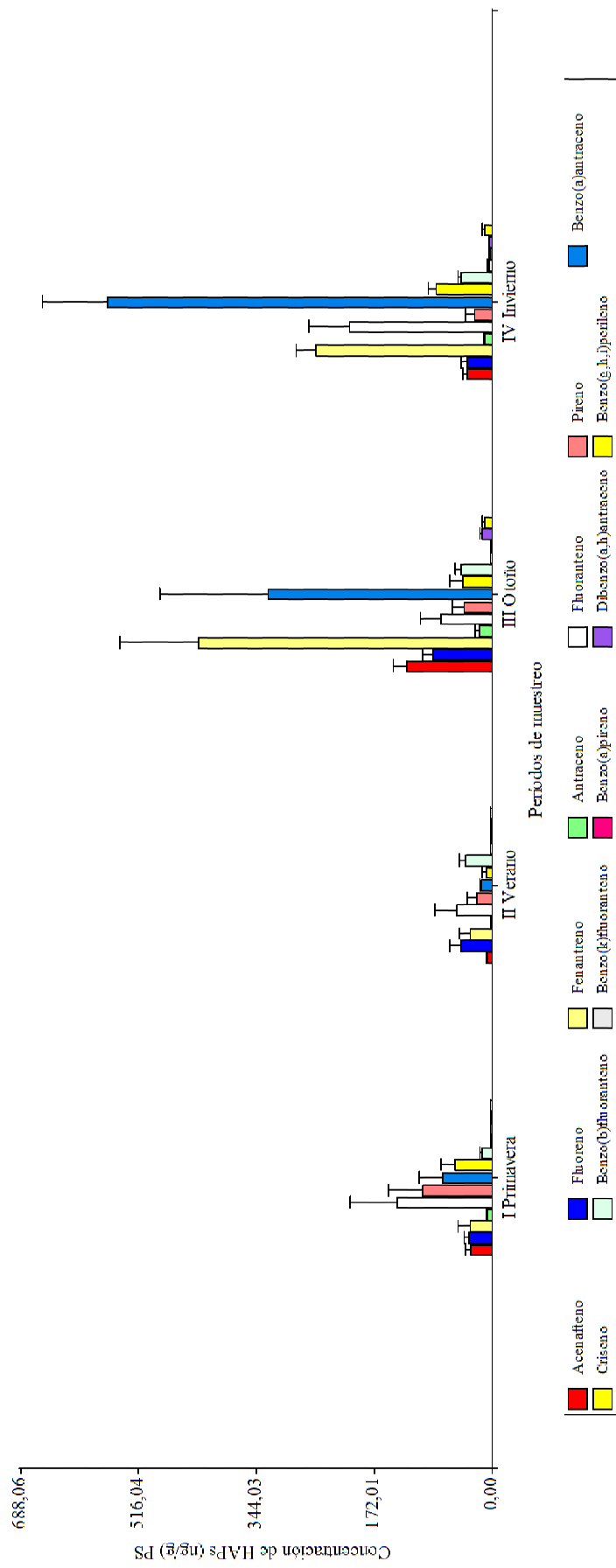


Figura C5. Valores de concentración de HAPs acumulados en individuos de *T. capillaris* ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba, para la subárea “SO” en los cuatro períodos de muestreo.

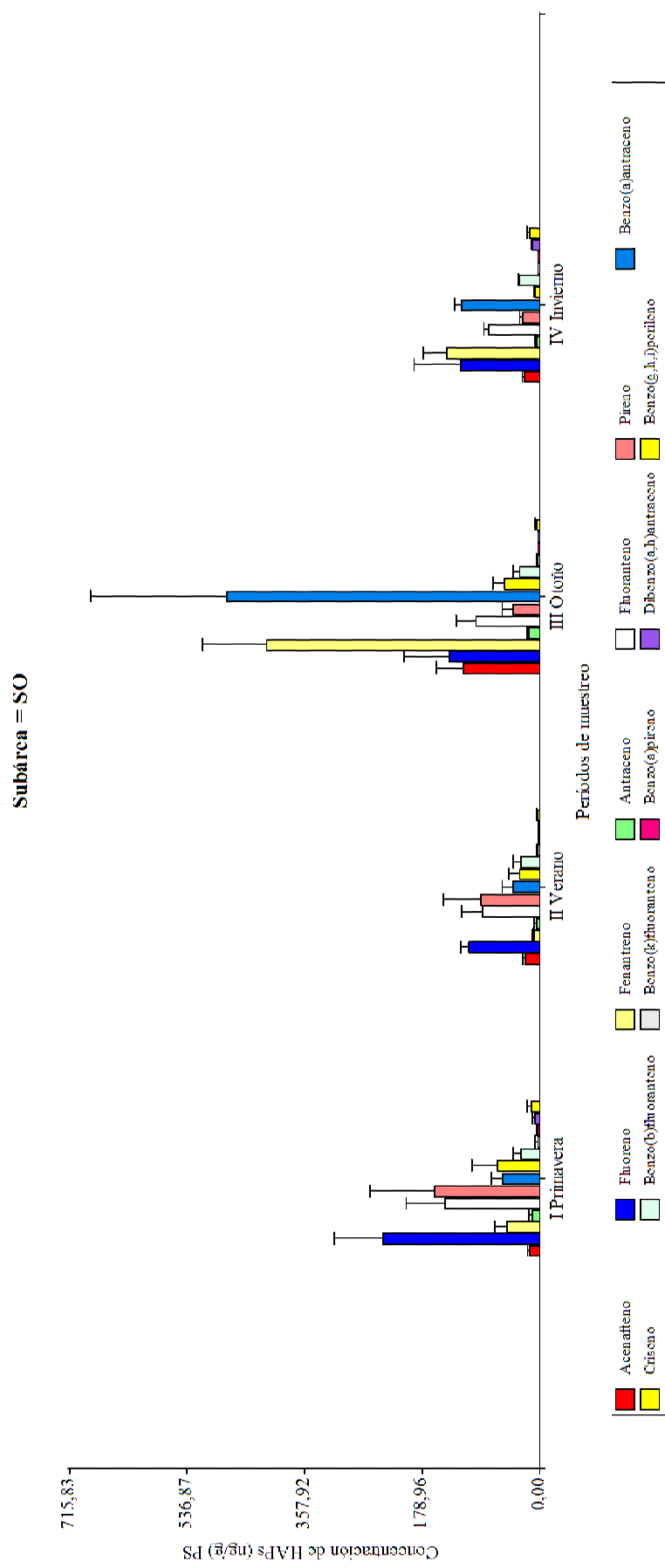


Tabla C1. Estadística descriptiva de HAPs (ng.g⁻¹ PS) cuantificados en individuos de *T. capillaris* para los períodos trimestrales de muestreo I, II, III y IV expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| Variable | Período de muestreo I: Primavera | | | | | | Período de muestreo II: Verano | | | | | |
|-----------------------|----------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | n | Media | E.E. | % C.V. | Mínimo | Máximo | n | Media | E.E. | % C.V. | Mínimo | Máximo |
| Acenafteno | 30 | 22,32 | 2,69 | 64,02 | 1,87 | 61,81 | 50 | 20,14 | 2,28 | 79,89 | 1,53 | 55,35 |
| Fluoreno | 30 | 86,13 | 20,71 | 131,7 | 8,74 | 477,6 | 50 | 71,43 | 10,07 | 99,64 | 1,30 | 300,6 |
| Fenantreno | 30 | 31,89 | 7,13 | 122,4 | 1,12 | 111,5 | 50 | 91,23 | 14,88 | 115,3 | 0,46 | 409,9 |
| Antraceno | 30 | 8,54 | 1,34 | 86,15 | 0,29 | 30,65 | 50 | 9,50 | 2,72 | 202,4 | 0,14 | 81,03 |
| Fluoranteno | 30 | 158,3 | 32,63 | 112,9 | 8,58 | 619,3 | 50 | 95,90 | 15,00 | 110,6 | 0,21 | 372,6 |
| Pireno | 30 | 76,97 | 25,29 | 180,0 | 0,34 | 518,3 | 50 | 72,41 | 11,61 | 113,4 | 0,06 | 328,2 |
| Benzo(a)antraceno | 30 | 75,23 | 13,62 | 99,18 | 4,24 | 250,5 | 50 | 77,85 | 20,07 | 182,3 | 1,85 | 641,3 |
| Criseno | 30 | 38,16 | 10,17 | 146,0 | 0,37 | 216,0 | 50 | 58,90 | 17,83 | 214,0 | 0,21 | 617,8 |
| Benzo(b)fluoranteno | 30 | 23,13 | 3,02 | 71,49 | 5,08 | 60,47 | 50 | 33,92 | 3,64 | 75,90 | 2,16 | 95,29 |
| Benzo(k)fluoranteno | 30 | 4,13 | 0,76 | 100,2 | 0,36 | 16,42 | 50 | 4,35 | 0,47 | 75,78 | 0,55 | 12,31 |
| Benzo(a)pireno | 30 | 3,46 | 0,41 | 64,30 | 0,90 | 9,64 | 50 | 2,93 | 0,32 | 76,80 | 0,18 | 8,08 |
| Dibenzo(a,h)antraceno | 30 | 4,54 | 0,88 | 105,7 | 0,84 | 18,40 | 50 | 6,35 | 1,43 | 158,9 | 0,19 | 44,84 |
| Benzo(g,h,i)perileno | 30 | 8,33 | 1,44 | 94,37 | 1,85 | 32,95 | 50 | 5,52 | 0,54 | 68,76 | 1,20 | 15,01 |
| Σ LMW | | 307,2 | | | 20,60 | 1301 | | 288,2 | | | 3,64 | 1219 |
| Σ HMW | | 234,0 | | | 13,98 | 1123 | | 262,2 | | | 6,40 | 1763 |
| HAPs Totales | | 541,2 | | | 34,58 | 2424 | | 550,4 | | | 10,04 | 2982 |

E.E. = Error Estandar; % C.V. = porcentaje Coeficiente de Variación.

Tabla CI. (Continuación)

| Variable | Período de muestreo III: Otoño | | | | | | Período de muestreo IV: Invierno | | | | | |
|-----------------------|--------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|----------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | n | Media | E.E. | % C.V. | Mínimo | Máximo | n | Media | E.E. | % C.V. | Mínimo | Máximo |
| Acenafteno | 42 | 111,8 | 12,32 | 71,44 | 12,18 | 321,8 | 22 | 31,30 | 4,09 | 61,25 | 8,20 | 69,32 |
| Fluoreno | 42 | 67,93 | 18,12 | 172,8 | 2,24 | 557,4 | 22 | 53,60 | 3,64 | 31,86 | 18,85 | 78,25 |
| Fenantreno | 42 | 417,8 | 47,63 | 73,89 | 0,60 | 1084 | 22 | 175,2 | 16,65 | 46,56 | 31,88 | 312,2 |
| Antraceno | 42 | 15,75 | 2,16 | 88,85 | 2,55 | 63,78 | 22 | 10,10 | 1,26 | 58,76 | 2,03 | 19,08 |
| Fluoranteno | 42 | 76,62 | 10,05 | 84,99 | 17,37 | 265,0 | 22 | 157,1 | 18,48 | 55,16 | 67,53 | 319,9 |
| Pireno | 42 | 39,64 | 5,67 | 92,72 | 5,30 | 136,4 | 22 | 51,90 | 10,12 | 91,48 | 2,55 | 167,7 |
| Benzo(a)antraceno | 42 | 276,9 | 65,63 | 153,6 | 7,68 | 1690 | 22 | 181,3 | 18,47 | 47,77 | 21,76 | 298,0 |
| Criseno | 42 | 44,23 | 6,72 | 98,49 | 1,46 | 164,2 | 22 | 33,24 | 6,73 | 95,03 | 4,71 | 104,8 |
| Benzo(b)fluoranteno | 42 | 42,00 | 3,78 | 58,32 | 4,48 | 89,16 | 22 | 43,96 | 3,00 | 31,96 | 24,77 | 73,67 |
| Benzo(k)fluoranteno | 42 | 3,95 | 0,38 | 61,93 | 0,47 | 12,20 | 22 | 4,77 | 0,37 | 36,28 | 2,74 | 7,70 |
| Benzo(a)pireno | 42 | 4,15 | 0,66 | 103,7 | 0,19 | 22,48 | 22 | 3,82 | 0,29 | 35,24 | 1,78 | 6,29 |
| Dibenzo(a,h)antraceno | 42 | 14,27 | 2,23 | 101,4 | 0,87 | 53,70 | 22 | 9,46 | 0,89 | 44,14 | 2,80 | 15,13 |
| Benzo(g,h,i)perileno | 42 | 10,37 | 1,25 | 78,21 | 1,37 | 38,33 | 22 | 12,93 | 1,52 | 55,17 | 3,86 | 31,88 |
| Σ LMW | | 689,9 | | | 34,94 | 2292 | | 427,3 | | | 128,5 | 798,7 |
| Σ HMW | | 435,5 | | | 21,82 | 2207 | | 341,4 | | | 64,97 | 705,1 |
| HAPs Totales | | 1125 | | | 56,76 | 4499 | | 768,8 | | | 193,5 | 1504 |

E.E. = Error Estandar; % C.V. = porcentaje Coeficiente de Variación.

Tabla C2. Análisis de varianza (ANOVA), utilizando los factores "subáreas de muestreo" y "períodos de muestreo" para la acumulación (ng.g⁻¹ PS) de HAPs en individuos de *T. capillaris* expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| HAPs | Período | C | | SO | | NE | | E | | O | | ANOVA p-valor ^a |
|----------------------|---------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|-------------|---------------|------|-------------------------------|
| | | Media ± E.E. | | Media ± E.E. | | Media ± E.E. | | Media ± E.E. | | Media ± E.E. | | |
| Acenafeno | I | 23,69 ± 5,85 | B | 14,78 ± 2,68 | B | 26,92 ± 2,95 | B | 14,63 ± 4,19 | 15,36 ± 3,6 | 30,43 ± 7,45 | B | 0,1927 |
| | II | 28,08 ± 3,51 | a B | 21,05 ± 4,62 | ab B | 2,94 ± 0,43 | c | 15,36 ± 3,6 | bc | 6,94 ± 1,83 | bc C | ** |
| | III | 113,3 ± 13,92 | A | 117,0 ± 40,89 | A | 62,8 ± 20,53 | A | | | 125,9 ± 19,25 | A | 0,2602 |
| | IV | 29,96 ± 8,80 | B | 22,58 ± 4,46 | B | 42,96 ± 8,9 | B | | | 35,38 ± 7,96 | B | 0,3385 |
| p-valor ^A | | *** | * | | | 0,0797 | | 0,6093 | | *** | | |
| Fluoreno | I | 59,01 ± 13,09 | ab A | 237,4 ± 76,42 | a | 43,44 ± 14,12 | b | 54,64 ± 19,21 | b | 33,87 ± 7,17 | b | ** |
| | II | 88,69 ± 18,14 | ab A | 107,5 ± 13,17 | a | 10,93 ± 5,56 | c | 48,12 ± 12,15 | ab | 45,45 ± 16,96 | b | *** |
| | III | 37,90 ± 7,76 | bc B | 137,9 ± 70,30 | ab | 7,46 ± 1,83 | c | | | 85,84 ± 15,48 | a | ** |
| | IV | 54,21 ± 2,82 | b A | 69,85 ± 3,43 | a | 46,10 ± 10,55 | bc | | | 35,50 ± 8,50 | c | ** |
| p-valor ^A | | ** | 0,1147 | | 0,0619 | | 0,6382 | | 0,0680 | | | |
| Fenantreno | I | 34,37 ± 18,35 | C | 50,16 ± 17,39 | BC | 7,54 ± 1,06 | BC | 10,59 ± 4,53 | | 33,32 ± 16,33 | B | 0,2556 |
| | II | 149,6 ± 22,90 | a B | 8,94 ± 2,61 | b C | 1,45 ± 0,54 | b | 72,11 ± 27,03 | b | 31,92 ± 16,04 | b B | *** |
| | III | 434,7 ± 78,09 | A | 455,9 ± 83,13 | A | 218,4 ± 55,14 | A | | | 427,8 ± 115,8 | A | 0,8259 |
| | IV | 194,7 ± 21,22 | ab AB | 141,7 ± 27,40 | bc B | 95,00 ± 33,55 | c B | | | 257,0 ± 33,55 | a A | * |
| p-valor ^A | | *** | *** | | *** | | 0,1300 | | *** | | | |
| Antraceno | I | 7,91 ± 1,84 | B | 10,11 ± 5,73 | B | 9,45 ± 0,77 | B | 7,40 ± 1,94 | | 6,87 ± 2,13 | A | 0,9363 |
| | II | 14,67 ± 5,43 | AB | 5,17 ± 3,08 | B | 6,40 ± 1,02 | B | 5,27 ± 1,42 | | 2,24 ± 1,04 | B | 0,2383 |
| | III | 16,31 ± 3,45 | A | 16,1 ± 3,84 | A | 7,38 ± 2,71 | A | | | 18,10 ± 5,61 | A | 0,4872 |
| | IV | 8,34 ± 2,25 | b AB | 5,36 ± 1,38 | b AB | 14,52 ± 0,28 | a | | | 16,29 ± 0,71 | a A | ** |
| p-valor ^A | | * | * | | 0,2831 | | 0,2772 | | ** | | | |
| Fluoranteno | I | 327,1 ± 96,21 | A | 142,9 ± 62,02 | A | 143,9 ± 33,93 | A | 35,62 ± 1,31 | | 138,1 ± 68,34 | A | 0,0687 |
| | II | 147,7 ± 24,99 | a BC | 87,05 ± 30,62 | ab | 2,45 ± 1,35 | c | 40,78 ± 8,45 | ab | 51,70 ± 31,79 | bc B | *** |
| | III | 73,51 ± 9,67 | C | 97,27 ± 29,94 | B | 42,74 ± 2,03 | B | | | 75,54 ± 29,45 | A | 0,7085 |
| | IV | 174,7 ± 31,80 | a AB | 79,60 ± 4,10 | b | 187,2 ± 20,40 | a A | | | 208,3 ± 59,90 | a A | * |
| p-valor ^A | | ** | 0,8555 | | *** | | 0,6722 | | 0,1530 | | | |

Períodos de muestreo: I (primavera); II (verano); III (otoño); IV (invierno).

Letras en minúscula se utilizan para comparar las subáreas de muestreo. Letras en mayúscula se utilizan para comparar los períodos de muestreo.

Los valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente ($p \geq 0,05$).

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05.

** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01.

*** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001. s/d: sin datos

Tabla C2. (Continuación)

| HAPs | Período | C | | | SO | | | NE | | | E | | | O | | | ANOVA p-valor ^a | | | | |
|----------------------|---------|--------|---------|----|--------|--------|---------|--------|--------|---------|---------|--------|-------|---------|--------|-------|-------------------------------|---------|--------|--------|-----|
| | | Media | ± E.E. | | Media | ± E.E. | | Media | ± E.E. | | Media | ± E.E. | | Media | ± E.E. | | | | | | |
| Pireno | I | 3,35 | ± 1,65 | b | B | 158,9 | ± 100,6 | ab | 2,74 | ± 0,22 | b | D | 77,49 | ± 15,86 | a | 100,7 | ± 50,54 | ab | * | | |
| | II | 88,60 | ± 18,45 | A | A | 90,37 | ± 55,54 | | 71,91 | ± 6,20 | B | B | 52,92 | ± 13,90 | | 22,51 | ± 13,05 | | 0,0896 | | |
| | III | 42,84 | ± 5,86 | A | A | 41,01 | ± 16,17 | | 18,31 | ± 1,05 | C | C | | | | 40,59 | ± 17,31 | | 0,4106 | | |
| | IV | 63,20 | ± 22,80 | A | A | 25,55 | ± 4,65 | | 95,10 | ± 0,65 | A | A | | | | 25,65 | ± 13,35 | | 0,0637 | | |
| p-valor ^A | | *** | | | 0,6079 | | | *** | | | | 0,1616 | | | 0,3786 | | | | | | |
| Benzo(a)antraceno | I | 133,0 | ± 28,97 | a | AB | 55,53 | ± 18,13 | abcB | 103,0 | ± 32,35 | ab | A | 20,54 | ± 8,41 | c | 72,10 | ± 35,36 | bc | B | * | |
| | II | 135,8 | ± 38,47 | a | B | 40,92 | ± 15,70 | ab | B | 5,82 | ± 0,40 | b | B | 26,84 | ± 6,55 | ab | 16,17 | ± 1,01 | ab | B | * |
| | III | 203,3 | ± 60,80 | | AB | 475,6 | ± 207,4 | A | A | 50,17 | ± 23,65 | A | | | | | 326,0 | ± 158,5 | A | 0,1134 | |
| | IV | 275,5 | ± 16,56 | a | A | 119,0 | ± 19,12 | b | AB | 107,0 | ± 23,41 | b | A | | | | 160,8 | ± 23,41 | b | A | *** |
| p-valor ^A | | * | | | * | | | ** | | | | 0,7767 | | | ** | | | | | | |
| Criseno | I | 9,80 | ± 2,91 | B | B | 64,41 | ± 39,85 | | 18,57 | ± 4,71 | | | 29,85 | ± 8,43 | | 53,85 | ± 21,90 | A | 0,4347 | | |
| | II | 101,3 | ± 35,10 | a | A | 30,94 | ± 18,20 | bc | 14,69 | ± 2,15 | abc | | 21,75 | ± 5,90 | ab | 8,50 | ± 4,62 | c | B | ** | |
| | III | 40,79 | ± 6,97 | A | A | 53,48 | ± 18,94 | | 40,59 | ± 20,40 | | | | | | 43,10 | ± 19,33 | A | 0,9222 | | |
| | IV | 29,14 | ± 8,88 | b | AB | 7,50 | ± 0,92 | b | 32,38 | ± 11,68 | b | | | | | 80,90 | ± 11,78 | a | A | *** | |
| p-valor ^A | | * | | | 0,2049 | | | 0,7929 | | | | 0,3513 | | | ** | | | | | | |
| Benzo(b)fluoranteno | I | 21,96 | ± 5,13 | B | B | 28,63 | ± 9,90 | | 25,11 | ± 4,77 | AB | AB | 23,93 | ± 7,12 | | 13,68 | ± 3,17 | B | 0,2017 | | |
| | II | 40,75 | ± 5,85 | a | AB | 28,10 | ± 11,16 | ab | 9,85 | ± 4,60 | b | B | 28,70 | ± 4,56 | ab | 37,17 | ± 11,18 | a | AB | * | |
| | III | 49,01 | ± 4,06 | a | A | 31,18 | ± 10,68 | b | 27,40 | ± 10,97 | ab | A | | | | 45,31 | ± 7,93 | a | A | ** | |
| | IV | 55,05 | ± 5,40 | a | A | 30,45 | ± 2,25 | c | 40,80 | ± 2,15 | bc | A | | | | 45,20 | ± 3,95 | ab | A | ** | |
| p-valor ^A | | * | | | 0,9490 | | | * | | | | 0,9471 | | | * | | | | | | |
| Benzo(k)fluoranteno | I | 3,31 | ± 0,31 | a | A | 4,42 | ± 1,94 | ab | 2,55 | ± 0,62 | ab | B | 6,93 | ± 1,53 | a | 1,71 | ± 0,60 | b | C | * | |
| | II | 4,49 | ± 0,62 | ab | | 3,62 | ± 0,95 | ab | 1,02 | ± 0,27 | c | C | 6,79 | ± 1,30 | a | 2,71 | ± 0,79 | bc | BC | ** | |
| | III | 4,31 | ± 0,34 | a | A | 3,99 | ± 1,39 | ab | 2,44 | ± 0,51 | b | B | | | | 3,76 | ± 0,46 | a | AB | * | |
| | IV | 5,66 | ± 0,40 | a | A | 2,96 | ± 0,08 | b | 5,22 | ± 1,10 | a | A | | | | 5,22 | ± 0,98 | a | A | ** | |
| p-valor ^A | | 0,2458 | | | 0,9979 | | | ** | | | | 0,3587 | | | ** | | | | | | |

Períodos de muestreo: I (primavera); II (verano); III (otoño); IV (invierno).

Letras en minúscula se utilizan para comparar las subáreas de muestreo. Letras en mayúscula se utilizan para comparar los períodos de muestreo.

Los valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente ($p \geq 0,05$).

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05.

** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01.

*** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001. s/d: sin datos

Tabla C2. (Continuación)

| HAPs | Período | C | | SO | | NE | | E | | O | | ANOVA p-valor ^a |
|-----------------------|---------|--------------|------|--------------|-------|--------------|--------|--------------|-----|--------------|------|-------------------------------|
| | | Media ± E.E. | | Media ± E.E. | | Media ± E.E. | | Media ± E.E. | | Media ± E.E. | | |
| Benzo(a)pireno | I | 2,58 ± 0,54 | B | 4,19 ± 1,55 | | 1,84 ± 0,45 | | 3,79 ± 0,56 | | 3,26 ± 0,64 | A | 0,4469 * |
| | II | 3,60 ± 0,49 | a B | 1,85 ± 0,72 | ab | 0,77 ± 0,18 | b | 3,62 ± 0,49 | a | 1,61 ± 0,89 | ab B | |
| | III | 6,17 ± 1,10 | a A | 3,00 ± 1,18 | a | 1,02 ± 0,13 | c | | | 2,09 ± 0,23 | b A | |
| | IV | 5,24 ± 0,22 | a A | 2,82 ± 0,10 | c | 2,30 ± 0,26 | c | | | 3,98 ± 0,44 | b A | |
| p-valor ^A | | ** | | 0,5259 | | 0,0928 | | 0,0762 | | * | | |
| Dibenzo(a,h)antraceno | I | 1,41 ± 0,27 | c C | 7,19 ± 3,10 | ab AB | 2,50 ± 0,58 | bc B | 8,14 ± 1,11 | a | 1,92 ± 0,36 | c BC | ** |
| | II | 9,41 ± 2,78 | a B | 1,85 ± 0,46 | b B | 0,99 ± 0,30 | bc B | 6,72 ± 1,06 | a | 1,55 ± 0,76 | b C | *** |
| | III | 20,47 ± 3,59 | a A | 2,99 ± 0,54 | b B | 13,25 ± 6,30 | ab A | | | 13,37 ± 4,46 | a A | *** |
| | IV | 9,25 ± 0,60 | a AB | 10,75 ± 2,40 | a A | 12,75 ± 1,20 | a A | | | 4,65 ± 0,90 | b AB | * |
| p-valor ^A | | *** | * | | *** | | 0,0917 | | *** | | | |
| Benzo(g,h,i)perileno | I | 9,02 ± 1,76 | a A | 13,09 ± 5,80 | a | 2,25 ± 0,16 | b C | 11,9 ± 1,16 | a | 3,43 ± 0,30 | b B | *** |
| | II | 5,29 ± 0,61 | b B | 3,85 ± 1,41 | c | 2,18 ± 0,18 | c C | 10,01 ± 1,14 | a | 2,82 ± 0,73 | c B | *** |
| | III | 13,11 ± 1,96 | a A | 5,54 ± 1,36 | b | 8,83 ± 0,48 | ab B | | | 10,34 ± 3,47 | ab A | ** |
| | IV | 11,02 ± 0,96 | A | 14,80 ± 5,34 | | 15,76 ± 1,12 | A | | | 11,10 ± 2,08 | A | 0,6316 |
| p-valor ^A | | *** | | 0,0913 | *** | | 0,0839 | | ** | | | |

Períodos de muestreo: I (primavera); II (verano); III (otoño); IV (invierno).

Letras en minúscula se utilizan para comparar las subáreas de muestreo. Letras en mayúscula se utilizan para comparar los períodos de muestreo.

Los valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente ($p \geq 0,05$).

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05.

** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01.

*** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001. s/d: sin datos

Tabla C3. Valores de factor de enriquecimiento (*EB ratio*) para los HAPs acumulados en individuos de *T. capillaris* expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba en relación a cada subárea (C, E, NE, O y SO) para los cuatro períodos de muestreo.

| Variable | PERIODO DE MUESTREO I: PRIMAVERA | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|----------------------------------|---------------|---|---------------|---|-----------------|----|---------------|---|---------------|---|---------------|----|---------------|--|
| | C | | | E | | | NE | | | O | | | SO | | |
| | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | |
| ACN | 8 | 15,94 ± 8,34 | 6 | 12,39 ± 8,56 | 2 | 21,77 ± 1,38 | 8 | 20,84 ± 14,44 | 6 | 10,13 ± 4,49 | 8 | 20,84 ± 14,44 | 6 | 10,13 ± 4,49 | |
| FLN | 8 | 2,65 ± 1,22 | 6 | 2,61 ± 2,19 | 2 | 0,90 ± 0,00 | 8 | 1,47 ± 0,88 | 6 | 10,34 ± 8,15 | 8 | 1,47 ± 0,88 | 6 | 10,34 ± 8,15 | |
| PHE | 8 | 6,24 ± 7,18 | 6 | 1,99 ± 1,99 | 2 | 0,99 ± 0,13 | 8 | 5,46 ± 7,57 | 6 | 8,22 ± 6,98 | 8 | 5,46 ± 7,57 | 6 | 8,22 ± 6,98 | |
| ANT | 8 | 143,7 ± 67,27 | 6 | 154,1 ± 99,16 | 2 | 135,9 ± 8,84 | 8 | 114,4 ± 100,5 | 6 | 168,4 ± 233,9 | 8 | 114,4 ± 100,5 | 6 | 168,4 ± 233,9 | |
| FLT | 8 | 101,0 ± 70,8 | 6 | 14,24 ± 1,61 | 2 | 29,22 ± 3,27 | 8 | 47,14 ± 65,97 | 6 | 48,76 ± 51,85 | 8 | 47,14 ± 65,97 | 6 | 48,76 ± 51,85 | |
| PYR | 8 | 2,04 ± 2,18 | 6 | 55,11 ± 28,24 | 2 | 1,74 ± 0,35 | 8 | 64,12 ± 91,06 | 6 | 101,2 ± 157,0 | 8 | 64,12 ± 91,06 | 6 | 101,2 ± 157,0 | |
| BaA | 8 | 9,19 ± 4,03 | 6 | 1,51 ± 1,28 | 2 | 3,09 ± 1,40E-03 | 8 | 4,75 ± 6,59 | 6 | 3,66 ± 2,93 | 8 | 4,75 ± 6,59 | 6 | 3,66 ± 2,93 | |
| CHR | 8 | 0,95 ± 0,68 | 6 | 2,22 ± 1,46 | 2 | 0,75 ± 0,00 | 8 | 3,69 ± 4,25 | 6 | 4,41 ± 6,69 | 8 | 3,69 ± 4,25 | 6 | 4,41 ± 6,69 | |
| BbF | 8 | 20,88 ± 10,08 | 6 | 25,52 ± 17,58 | 2 | 14,86 ± 3,52 | 8 | 11,59 ± 7,59 | 6 | 24,26 ± 20,56 | 8 | 11,59 ± 7,59 | 6 | 24,26 ± 20,56 | |
| BkF | 8 | 12,53 ± 2,49 | 6 | 33,07 ± 20,69 | 2 | 5,52 ± 0,52 | 8 | 6,35 ± 6,31 | 6 | 16,39 ± 17,64 | 8 | 6,35 ± 6,31 | 6 | 16,39 ± 17,64 | |
| BaP | 8 | 86,21 ± 36,9 | 6 | 165,8 ± 34,22 | 2 | 35,50 ± 7,78 | 8 | 108,5 ± 60,38 | 6 | 139,8 ± 126,6 | 8 | 108,5 ± 60,38 | 6 | 139,8 ± 126,6 | |
| DBA | 8 | 0,51 ± 0,29 | 6 | 2,60 ± 0,59 | 2 | 0,40 ± 0,05 | 8 | 0,51 ± 0,26 | 6 | 1,90 ± 2,00 | 8 | 0,51 ± 0,26 | 6 | 1,90 ± 2,00 | |
| BghiP | 8 | 15,79 ± 10,59 | 6 | 29,33 ± 6,66 | 2 | 5,41 ± 0,28 | 8 | 7,45 ± 1,86 | 6 | 28,45 ± 30,89 | 8 | 7,45 ± 1,86 | 6 | 28,45 ± 30,89 | |

| Variable | PERIODO DE MUESTREO II: VERANO | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|--------------------------------|---------------|----|---------------|---|---------------|----|---------------|---|---------------|---|---------------|----|---------------|--|
| | C | | | E | | | NE | | | O | | | SO | | |
| | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | |
| ACN | 24 | 19,23 ± 11,78 | 10 | 10,52 ± 7,81 | 4 | 2,01 ± 0,58 | 6 | 4,75 ± 3,07 | 6 | 14,42 ± 7,75 | 6 | 4,75 ± 3,07 | 6 | 14,42 ± 7,75 | |
| FLN | 24 | 3,86 ± 3,87 | 10 | 2,09 ± 1,67 | 4 | 0,48 ± 0,48 | 6 | 1,98 ± 1,81 | 6 | 4,68 ± 1,40 | 6 | 1,98 ± 1,81 | 6 | 4,68 ± 1,40 | |
| PHE | 24 | 24,52 ± 18,39 | 10 | 11,82 ± 14,01 | 4 | 0,24 ± 0,18 | 6 | 5,23 ± 6,44 | 6 | 1,47 ± 1,05 | 6 | 5,23 ± 6,44 | 6 | 1,47 ± 1,05 | |
| ANT | 24 | 244,4 ± 443,8 | 10 | 87,86 ± 74,85 | 4 | 106,7 ± 34,11 | 6 | 37,39 ± 42,51 | 6 | 86,19 ± 125,6 | 6 | 37,39 ± 42,51 | 6 | 86,19 ± 125,6 | |
| FLT | 24 | 50,41 ± 41,78 | 10 | 13,92 ± 9,12 | 4 | 0,84 ± 0,92 | 6 | 17,65 ± 26,58 | 6 | 29,71 ± 25,6 | 6 | 17,65 ± 26,58 | 6 | 29,71 ± 25,6 | |
| PYR | 24 | 56,44 ± 57,56 | 10 | 33,71 ± 28,01 | 4 | 45,80 ± 7,90 | 6 | 14,34 ± 20,35 | 6 | 57,56 ± 86,65 | 6 | 14,34 ± 20,35 | 6 | 57,56 ± 86,65 | |
| BaA | 24 | 8,94 ± 12,42 | 10 | 1,77 ± 1,36 | 4 | 0,38 ± 0,05 | 6 | 1,06 ± 0,16 | 6 | 2,70 ± 2,53 | 6 | 1,06 ± 0,16 | 6 | 2,70 ± 2,53 | |
| CHR | 24 | 6,95 ± 11,78 | 10 | 1,49 ± 1,28 | 4 | 1,01 ± 0,29 | 6 | 0,58 ± 0,77 | 6 | 2,12 ± 3,06 | 6 | 0,58 ± 0,77 | 6 | 2,12 ± 3,06 | |
| BbF | 24 | 34,53 ± 24,28 | 10 | 24,33 ± 12,22 | 4 | 8,34 ± 7,79 | 6 | 31,50 ± 23,21 | 6 | 23,81 ± 23,18 | 6 | 31,50 ± 23,21 | 6 | 23,81 ± 23,18 | |
| BkF | 24 | 16,63 ± 11,25 | 10 | 25,14 ± 15,18 | 4 | 3,78 ± 2,03 | 6 | 10,05 ± 7,17 | 6 | 13,42 ± 8,59 | 6 | 10,05 ± 7,17 | 6 | 13,42 ± 8,59 | |
| BaP | 24 | 119,9 ± 80,79 | 10 | 120,8 ± 51,93 | 4 | 25,58 ± 12,30 | 6 | 53,78 ± 72,22 | 6 | 61,72 ± 58,92 | 6 | 53,78 ± 72,22 | 6 | 61,72 ± 58,92 | |
| DBA | 24 | 2,48 ± 3,59 | 10 | 1,77 ± 0,88 | 4 | 0,26 ± 0,16 | 6 | 0,41 ± 0,49 | 6 | 0,49 ± 0,30 | 6 | 0,41 ± 0,49 | 6 | 0,49 ± 0,30 | |
| BghiP | 24 | 11,50 ± 6,47 | 10 | 21,76 ± 7,86 | 4 | 4,75 ± 0,79 | 6 | 6,12 ± 3,87 | 6 | 8,36 ± 7,51 | 6 | 6,12 ± 3,87 | 6 | 8,36 ± 7,51 | |

D.E.: Desvío Estándar

Tabla C3. (Continuación)

| PERIODO DE MUESTREO III: OTOÑO | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|----|---------------|---|---------------|---|---------------|----|---------------|---|--------------|---|--------------|
| | C | | | NE | | | O | | | SO | | |
| | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. |
| ACN | 18 | 67,60 ± 31,08 | 6 | 65,31 ± 79,49 | 8 | 86,21 ± 37,30 | 10 | 80,16 ± 88,56 | | | | |
| FLN | 18 | 1,52 ± 1,54 | 6 | 1,16 ± 1,30 | 8 | 3,74 ± 1,91 | 10 | 6,00 ± 9,68 | | | | |
| PHE | 18 | 69,71 ± 60,27 | 6 | 52,26 ± 29,4 | 8 | 70,12 ± 53,71 | 10 | 67,94 ± 51,18 | | | | |
| ANT | 18 | 262,8 ± 270,2 | 6 | 199,7 ± 139,0 | 8 | 301,6 ± 264,3 | 10 | 268,4 ± 202,2 | | | | |
| FLT | 18 | 26,13 ± 15,23 | 6 | 14,98 ± 1,30 | 8 | 25,78 ± 28,43 | 10 | 33,20 ± 32,31 | | | | |
| PYR | 18 | 29,12 ± 16,59 | 6 | 11,35 ± 1,22 | 8 | 25,86 ± 31,18 | 10 | 26,12 ± 32,56 | | | | |
| BaA | 18 | 14,57 ± 18,54 | 6 | 3,13 ± 2,43 | 8 | 21,48 ± 29,53 | 10 | 31,33 ± 43,20 | | | | |
| CHR | 18 | 3,04 ± 2,11 | 6 | 2,05 ± 2,44 | 8 | 2,95 ± 3,75 | 10 | 3,67 ± 4,10 | | | | |
| BbF | 18 | 40,56 ± 15,93 | 6 | 32,25 ± 20,16 | 8 | 38,40 ± 19,02 | 10 | 26,43 ± 28,63 | | | | |
| BkF | 18 | 16,65 ± 5,50 | 6 | 9,24 ± 3,01 | 8 | 13,94 ± 4,86 | 10 | 14,78 ± 16,30 | | | | |
| BaP | 18 | 215,5 ± 170,8 | 6 | 61,61 ± 43,28 | 8 | 69,58 ± 21,63 | 10 | 99,97 ± 124,4 | | | | |
| DBA | 18 | 5,74 ± 4,35 | 6 | 3,12 ± 2,64 | 8 | 3,53 ± 3,33 | 10 | 0,79 ± 0,45 | | | | |
| Bghp | 18 | 29,59 ± 19,86 | 6 | 19,07 ± 1,72 | 8 | 22,47 ± 21,32 | 10 | 12,04 ± 9,35 | | | | |

| PERIODO DE MUESTREO IV: INVIERNO | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|---|---------------|---|---------------|---|---------------|---|---------------|---|--------------|---|--------------|
| | C | | | NE | | | O | | | SO | | |
| | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. | n | Media ± D.E. |
| ACN | 8 | 20,52 ± 17,04 | 4 | 29,43 ± 12,18 | 4 | 24,24 ± 10,91 | 6 | 15,47 ± 7,49 | | | | |
| FLN | 8 | 2,36 ± 0,35 | 4 | 2,01 ± 0,92 | 4 | 1,54 ± 0,74 | 6 | 3,04 ± 0,37 | | | | |
| PHE | 8 | 32,57 ± 10,60 | 4 | 15,57 ± 10,66 | 4 | 42,12 ± 9,31 | 6 | 23,23 ± 14,25 | | | | |
| ANT | 8 | 139,0 ± 106,1 | 4 | 242,0 ± 9,44 | 4 | 271,6 ± 23,75 | 6 | 89,28 ± 56,26 | | | | |
| FLT | 8 | 59,61 ± 30,68 | 4 | 63,87 ± 13,92 | 4 | 71,10 ± 40,89 | 6 | 27,17 ± 3,45 | | | | |
| PYR | 8 | 40,26 ± 41,09 | 4 | 60,56 ± 0,83 | 4 | 16,34 ± 16,98 | 6 | 16,27 ± 7,27 | | | | |
| BaA | 8 | 18,15 ± 1,50 | 4 | 7,05 ± 6,49 | 4 | 10,59 ± 1,89 | 6 | 7,84 ± 1,93 | | | | |
| CHR | 8 | 2,00 ± 1,72 | 4 | 2,22 ± 1,60 | 4 | 5,55 ± 1,61 | 6 | 0,51 ± 0,16 | | | | |
| BbF | 8 | 46,66 ± 12,90 | 4 | 34,59 ± 3,67 | 4 | 38,29 ± 6,69 | 6 | 25,81 ± 4,72 | | | | |
| BkF | 8 | 20,99 ± 4,22 | 4 | 19,33 ± 8,15 | 4 | 19,37 ± 7,19 | 6 | 10,97 ± 0,74 | | | | |
| BaP | 8 | 174,9 ± 20,92 | 4 | 76,67 ± 17,79 | 4 | 132,6 ± 29,23 | 6 | 93,72 ± 8,68 | | | | |
| DBA | 8 | 2,44 ± 0,44 | 4 | 3,36 ± 0,63 | 4 | 1,23 ± 0,48 | 6 | 2,83 ± 1,56 | | | | |
| Bghp | 8 | 23,96 ± 5,93 | 4 | 34,25 ± 4,86 | 4 | 24,15 ± 9,00 | 6 | 32,16 ± 28,42 | | | | |

D.E.: Desvío Estándar

Tabla C4. Estadística descriptiva de parámetros fisiológicos medidos en individuos de *T. capillaris* expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba para los períodos trimestrales de muestreo I, II, III y IV.

| Variable | Unidades | Período de muestreo I: Primavera | | | | | Período de muestreo II: Verano | | | | | | |
|------------|---|----------------------------------|-------|------|--------|--------|--------------------------------|-----|-------|------|--------|--------|--------|
| | | n | Media | E.E. | % C.V. | Mínimo | Máximo | n | Media | E.E. | % C.V. | Mínimo | Máximo |
| Cl-a | mg.g ⁻¹ PS | 90 | 1,65 | 0,06 | 35,62 | 0,34 | 2,81 | 108 | 2,15 | 0,06 | 27,76 | 0,69 | 3,98 |
| Cl-b | mg.g ⁻¹ PS | 90 | 0,74 | 0,03 | 36,84 | 0,14 | 1,30 | 108 | 0,86 | 0,02 | 28,09 | 0,24 | 1,60 |
| Feo-a | mg.g ⁻¹ PS | 90 | 1,92 | 0,07 | 33,85 | 0,50 | 3,49 | 108 | 1,24 | 0,03 | 28,02 | 0,48 | 2,19 |
| Feo-b | mg.g ⁻¹ PS | 90 | 0,77 | 0,03 | 33,03 | 0,20 | 1,39 | 108 | 1,14 | 0,05 | 44,77 | 0,23 | 4,19 |
| Carot | mg.g ⁻¹ PS | 90 | 0,32 | 0,01 | 39,19 | 0,04 | 0,57 | 108 | 0,43 | 0,01 | 34,09 | 0,17 | 0,76 |
| HPDC | μmol.g ⁻¹ PS | 90 | 12,82 | 0,64 | 47,46 | 1,94 | 28,54 | 108 | 18,66 | 1,04 | 57,97 | 3,65 | 73,03 |
| MDA | nmol.g ⁻¹ PS | 90 | 112,0 | 3,00 | 27,00 | 71,00 | 229,0 | 108 | 104,8 | 2,93 | 29,05 | 25,15 | 191,6 |
| S | mg.g ⁻¹ PS | 90 | 1,22 | 0,04 | 32,78 | 0,51 | 2,41 | 108 | 0,88 | 0,03 | 32,43 | 0,28 | 1,60 |
| Feo-a/Cl-a | - | 90 | 1,01 | 0,02 | 14,83 | 0,84 | 1,43 | 108 | 0,58 | 0,01 | 13,54 | 0,23 | 0,80 |
| Cl-b/Cl-a | - | 90 | 0,44 | 0,01 | 8,04 | 0,31 | 0,52 | 108 | 0,41 | 0,01 | 15,32 | 0,26 | 0,54 |
| PS/PF | - | 90 | 0,27 | 0,01 | 24,16 | 0,19 | 0,42 | 108 | 0,23 | 0,00 | 16,30 | 0,17 | 0,41 |
| IDF | - | 90 | 2,10 | 0,08 | 38,23 | 0,47 | 4,47 | 105 | 3,60 | 0,18 | 51,71 | 0,87 | 11,08 |
| pH | - | 90 | 7,10 | 0,06 | 7,64 | 5,95 | 8,40 | 102 | 6,29 | 0,05 | 7,87 | 5,68 | 7,81 |
| CE | μS.cm ⁻¹ .ml ⁻¹ .g ⁻¹ PF | 90 | 0,41 | 0,02 | 58,42 | 0,08 | 1,27 | 102 | 0,34 | 0,03 | 97,18 | 0,07 | 2,59 |

E.E. = Error Estandar; % C. V. = porcentaje Coeficiente de Variación. PS: Peso Seco. PF: Peso Fresco.

Tabla C4. (Continuación)

| Variable | Unidades | Período de muestreo III: Otoño | | | | | Período de muestreo IV: Invierno | | | | | | |
|------------|---|--------------------------------|-------|------|--------|--------|----------------------------------|-----|-------|------|--------|--------|--------|
| | | n | Media | E.E. | % C.V. | Mínimo | Máximo | n | Media | E.E. | % C.V. | Mínimo | Máximo |
| Cl-a | mg.g ⁻¹ PS | 98 | 2,13 | 0,05 | 22,25 | 0,96 | 3,03 | 110 | 1,48 | 0,03 | 21,82 | 0,83 | 2,56 |
| Cl-b | mg.g ⁻¹ PS | 98 | 1,01 | 0,03 | 24,69 | 0,39 | 1,51 | 110 | 0,68 | 0,02 | 31,95 | 0,11 | 1,74 |
| Feo-a | mg.g ⁻¹ PS | 98 | 0,61 | 0,02 | 31,01 | 0,19 | 1,24 | 110 | 1,65 | 0,04 | 27,41 | 0,63 | 2,64 |
| Feo-b | mg.g ⁻¹ PS | 98 | 3,42 | 0,10 | 27,79 | 0,93 | 5,21 | 110 | 1,02 | 0,06 | 63,38 | 0,45 | 3,22 |
| Carot | mg.g ⁻¹ PS | 98 | 0,39 | 0,01 | 22,25 | 0,20 | 0,56 | 110 | 0,30 | 0,01 | 27,57 | 0,08 | 0,64 |
| HPDC | μmol.g ⁻¹ PS | 98 | 34,67 | 0,86 | 24,59 | 10,13 | 62,87 | 110 | 25,05 | 0,71 | 29,87 | 11,81 | 49,24 |
| MDA | nmol.g ⁻¹ PS | 92 | 86,35 | 2,10 | 23,02 | 44,59 | 165,4 | 110 | 83,18 | 1,43 | 17,06 | 52,21 | 130,8 |
| S | mg.g ⁻¹ PS | 101 | 0,74 | 0,02 | 24,51 | 0,30 | 1,37 | 110 | 0,71 | 0,02 | 34,92 | 0,26 | 1,27 |
| Feo-a/Cl-a | - | 93 | 0,29 | 0,01 | 25,07 | 0,09 | 0,57 | 105 | 1,16 | 0,02 | 17,61 | 0,52 | 1,55 |
| Cl-b/Cl-a | - | 93 | 0,48 | 0,00 | 8,58 | 0,38 | 0,57 | 105 | 0,47 | 0,01 | 32,36 | 0,05 | 1,4 |
| PS/PF | - | 96 | 0,22 | 0,00 | 12,65 | 0,18 | 0,31 | 105 | 0,32 | 0,01 | 17,79 | 0,23 | 0,55 |
| IDF | - | 84 | 4,42 | 0,15 | 31,03 | 1,85 | 9,65 | 105 | 3,78 | 0,13 | 34,96 | 1,83 | 8,25 |
| pH | - | 101 | 6,60 | 0,11 | 16,90 | 4,74 | 9,65 | 93 | 6,88 | 0,11 | 15,88 | 5,63 | 10,71 |
| CE | μS.cm ⁻¹ .ml ⁻¹ .g ⁻¹ PF | 104 | 0,38 | 0,03 | 70,82 | 0,06 | 1,32 | 93 | 1,65 | 0,18 | 100,9 | 0,35 | 9,33 |

E.E. = Error Estandar; % C. V. = porcentaje Coeficiente de Variación. PS: Peso Seco. PF: Peso Fresco.

Tabla C5. Análisis de varianza (ANOVA), utilizando el factor "subáreas de muestreo" y "períodos de muestreo" para parámetros fisiológicos medidos en individuos de *T. capillaris* expuestos en la localidad de Malagueño, provincia de Córdoba.

| Período | C | | SO | | NE | | E | | O | | ANOVA | | CONTROL | |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------------------|--------------|---------------|----|
| | Media ± E.E. | E.E. | Media ± E.E. | E.E. | Media ± E.E. | E.E. | Media ± E.E. | E.E. | Media ± E.E. | E.E. | p - valor ^a | Media ± E.E. | E.E. | |
| Cl-a | I | 1,63 ± 0,08 | a B | 1,86 ± 0,16 | a | 2,07 ± 0,23 | a A | 1,75 ± 0,16 | a B | 1,28 ± 0,15 | b D | * | 0,35 ± 0,32 | C |
| | II | 2,12 ± 0,07 | b A | 1,91 ± 0,15 | b | 1,99 ± 0,17 | b A | 2,19 ± 0,13 | b A | 2,69 ± 0,17 | a A | ** | 2,80 ± 0,21 | A |
| | III | 2,10 ± 0,07 | A | 2,12 ± 0,12 | A | 2,00 ± 0,16 | A | s/d | s/d | 2,25 ± 0,12 | B | 0,6431 | 2,63 ± 0,20 | A |
| | IV | 1,37 ± 0,04 | b C | 1,66 ± 0,07 | a | 1,34 ± 0,10 | b B | s/d | s/d | 1,69 ± 0,08 | a C | *** | 1,46 ± 0,12 | B |
| p-valor ^A | *** | 0,0520 | *** | * | *** | * | *** | * | *** | * | * | *** | *** | |
| Cl-b | I | 0,72 ± 0,04 | b C | 0,85 ± 0,07 | ab AB | 0,95 ± 0,11 | a A | 0,78 ± 0,07 | ab | 0,57 ± 0,07 | c B | * | 0,19 ± 0,15 | C |
| | II | 0,85 ± 0,03 | b B | 0,69 ± 0,06 | c | 0,85 ± 0,07 | bc A | 0,90 ± 0,05 | b | 1,12 ± 0,07 | a A | *** | 1,10 ± 0,08 | A |
| | III | 1,00 ± 0,04 | A | 1,03 ± 0,07 | A | 0,95 ± 0,08 | A | s/d | s/d | 1,10 ± 0,07 | A | 0,4424 | 0,94 ± 0,10 | AB |
| | IV | 0,68 ± 0,03 | C | 0,75 ± 0,05 | B | 0,53 ± 0,07 | B | s/d | s/d | 0,64 ± 0,06 | B | 0,0946 | 0,73 ± 0,09 | B |
| p-valor ^A | *** | *** | *** | 0,1004 | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | |
| Feo-a | I | 1,83 ± 0,10 | A | 2,02 ± 0,19 | A | 2,34 ± 0,26 | A | 2,16 ± 0,18 | A | 1,75 ± 0,17 | AB | 0,1851 | 0,42 ± 0,37 | B |
| | II | 1,24 ± 0,04 | C | 1,16 ± 0,09 | B | 1,13 ± 0,11 | C | 1,33 ± 0,08 | B | 1,27 ± 0,11 | B | 0,5280 | 1,56 ± 0,13 | A |
| | III | 0,58 ± 0,02 | D | 0,53 ± 0,04 | C | 0,53 ± 0,05 | D | s/d | s/d | 0,63 ± 0,04 | C | 0,1814 | 0,69 ± 0,06 | B |
| | IV | 1,57 ± 0,05 | c B | 1,92 ± 0,09 | a A | 1,60 ± 0,13 | bc B | s/d | s/d | 1,89 ± 0,10 | ab A | ** | 1,69 ± 0,16 | A |
| p-valor ^A | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | |
| Feo-b | I | 0,74 ± 0,04 | C | 0,81 ± 0,07 | B | 0,94 ± 0,10 | B | 0,85 ± 0,07 | B | 0,70 ± 0,06 | D | 0,2128 | 0,18 ± 0,14 | D |
| | II | 1,08 ± 0,06 | b B | 0,98 ± 0,12 | b B | 0,94 ± 0,14 | b B | 1,22 ± 0,11 | b A | 2,04 ± 0,14 | a B | *** | 1,22 ± 0,17 | B |
| | III | 3,41 ± 0,10 | b A | 4,00 ± 0,19 | a A | 3,19 ± 0,25 | b A | s/d | s/d | 3,69 ± 0,19 | ab A | * | 3,86 ± 0,31 | A |
| | IV | 0,85 ± 0,08 | b C | 1,22 ± 0,13 | a B | 0,71 ± 0,20 | b B | s/d | s/d | 1,29 ± 0,15 | a C | ** | 0,81 ± 0,24 | C |
| p-valor ^A | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | |
| Carot. | I | 0,32 ± 0,02 | ab B | 0,36 ± 0,04 | a AB | 0,42 ± 0,05 | a A | 0,33 ± 0,04 | ab | 0,25 ± 0,03 | b C | * | 0,09 ± 0,07 | C |
| | II | 0,42 ± 0,02 | A | 0,42 ± 0,04 | A | 0,39 ± 0,05 | A | 0,42 ± 0,04 | A | 0,53 ± 0,05 | A | 0,2480 | 0,56 ± 0,06 | A |
| | III | 0,38 ± 0,01 | A | 0,41 ± 0,02 | A | 0,37 ± 0,03 | AB | s/d | s/d | 0,40 ± 0,02 | B | 0,5566 | 0,59 ± 0,04 | A |
| | IV | 0,27 ± 0,01 | c C | 0,33 ± 0,02 | b B | 0,30 ± 0,02 | bc B | s/d | s/d | 0,38 ± 0,02 | a B | *** | 0,35 ± 0,03 | B |
| p-valor ^A | *** | * | * | * | * | * | 0,0747 | *** | *** | *** | *** | *** | *** | |
| HPDC | I | 14,81 ± 0,85 | a D | 11,81 ± 1,64 | ab C | 13,06 ± 2,32 | ab B | 11,66 ± 1,64 | ab | 8,49 ± 1,47 | b C | ** | 6,62 ± 3,28 | D |
| | II | 19,36 ± 1,44 | C | 17,74 ± 3,06 | C | 18,69 ± 3,53 | B | 15,54 ± 2,73 | B | 27,99 ± 3,53 | B | 0,1071 | 11,33 ± 4,32 | C |
| | III | 34,86 ± 0,93 | b A | 34,85 ± 1,71 | b A | 34,95 ± 2,21 | b A | s/d | s/d | 42,16 ± 1,71 | a A | *** | 27,84 ± 2,70 | A |
| | IV | 23,42 ± 0,89 | b B | 28,97 ± 1,42 | a B | 17,33 ± 2,17 | a B | s/d | s/d | 31,60 ± 1,68 | a B | *** | 19,38 ± 2,66 | B |
| p-valor ^A | *** | *** | *** | *** | *** | *** | 0,1757 | *** | *** | *** | *** | *** | *** | |
| MDA | I | 118,5 ± 4,21 | ab A | 99,44 ± 8,15 | bc B | 97,40 ± 11,52 | bc A | 88,40 ± 8,15 | c B | 126,8 ± 7,29 | a A | ** | 37,24 ± 16,29 | C |
| | II | 111,2 ± 3,55 | A | 120,7 ± 7,52 | A | 99,00 ± 8,68 | A | 102,4 ± 6,73 | A | 107,4 ± 8,68 | B | 0,3067 | 63,61 ± 10,64 | A |
| | III | 90,12 ± 2,55 | a B | 70,10 ± 4,71 | b C | 83,03 ± 6,08 | ab B | s/d | s/d | 91,81 ± 4,71 | a B | ** | 51,95 ± 7,45 | B |
| | IV | 87,70 ± 1,80 | a B | 78,26 ± 2,89 | b C | 83,28 ± 4,41 | ab B | s/d | s/d | 73,74 ± 3,42 | b C | ** | 64,43 ± 5,40 | A |
| p-valor ^A | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | |

Letras en minúscula se utilizan para comparar las subáreas de muestreo. Letras en mayúscula se utilizan para comparar los períodos de muestreo. Los valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente ($p \geq 0,05$).

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05.

** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01.

*** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001. s/d: sin datos

Tabla C5. (Continuación).

| Período | C | | SO | | NE | | E | | O | | ANOVA | | CONTROL | |
|----------------------|-------|--------------|-------|-------------|--------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|--------|-------------|------|
| | Media | E.E. | Media | E.E. | Media | E.E. | Media | E.E. | Media | E.E. | Media | E.E. | Media | E.E. |
| S | I | 1,28 ± 0,05 | b A | 1,19 ± 0,10 | b A | 1,10 ± 0,14 | bc A | 1,60 ± 0,10 | a A | 0,81 ± 0,09 | c A | *** | 1,05 ± 0,19 | A |
| | II | 0,91 ± 0,03 | b B | 0,67 ± 0,07 | c B | 0,80 ± 0,08 | bc B | 1,22 ± 0,06 | a B | 0,83 ± 0,08 | bc A | *** | 0,68 ± 0,09 | B |
| | III | 0,85 ± 0,02 | a BC | 0,70 ± 0,03 | b B | 0,72 ± 0,05 | b B | s/d | s/d | 0,61 ± 0,03 | b B | *** | 0,60 ± 0,06 | B |
| | IV | 0,75 ± 0,03 | C | 0,72 ± 0,05 | C | 0,67 ± 0,08 | B | s/d | s/d | 0,76 ± 0,06 | AB | 0,7783 | 0,45 ± 0,10 | C |
| p-valor ^A | *** | *** | *** | *** | * | | | *** | *** | * | | *** | *** | |
| Feo-a/Cl-a | I | 0,99 ± 0,02 | bc B | 0,91 ± 0,04 | c B | 0,94 ± 0,06 | bc B | 1,04 ± 0,04 | ab A | 1,13 ± 0,03 | a A | *** | 1,19 ± 0,08 | A |
| | II | 0,59 ± 0,01 | a C | 0,62 ± 0,02 | a C | 0,57 ± 0,02 | a C | 0,61 ± 0,02 | a B | 0,45 ± 0,02 | b B | *** | 0,56 ± 0,03 | B |
| | III | 0,28 ± 0,01 | D | 0,25 ± 0,01 | D | 0,27 ± 0,01 | D | s/d | s/d | 0,28 ± 0,01 | C | 0,0598 | 0,26 ± 0,01 | C |
| | IV | 1,16 ± 0,03 | A | 1,19 ± 0,05 | A | 1,20 ± 0,07 | A | s/d | s/d | 1,12 ± 0,05 | A | 0,7683 | 1,16 ± 0,08 | B |
| p-valor ^A | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | | *** | *** | |
| Cl-b/Cl-a | I | 0,44 ± 0,01 | BC | 0,47 ± 0,01 | A | 0,46 ± 0,01 | A | 0,45 ± 0,01 | A | 0,45 ± 0,01 | AB | 0,1034 | 0,54 ± 0,02 | A |
| | II | 0,41 ± 0,01 | C | 0,37 ± 0,02 | B | 0,43 ± 0,02 | B | 0,41 ± 0,02 | B | 0,42 ± 0,02 | BC | 0,1421 | 0,39 ± 0,02 | B |
| | III | 0,48 ± 0,01 | AB | 0,48 ± 0,01 | A | 0,47 ± 0,01 | A | s/d | s/d | 0,49 ± 0,01 | A | 0,4873 | 0,36 ± 0,02 | B |
| | IV | 0,51 ± 0,02 | a A | 0,45 ± 0,03 | ab A | 0,40 ± 0,05 | b | s/d | s/d | 0,37 ± 0,04 | b C | ** | 0,51 ± 0,06 | A |
| p-valor ^A | *** | *** | *** | *** | 0,0922 | | | ** | ** | *** | | *** | *** | |
| PS/PF | I | 0,26 ± 0,01 | b B | 0,25 ± 0,02 | bc BC | 0,20 ± 0,02 | c B | 0,28 ± 0,02 | ab A | 0,31 ± 0,02 | a A | ** | 0,22 ± 0,03 | |
| | II | 0,23 ± 0,004 | b C | 0,28 ± 0,01 | a AB | 0,23 ± 0,01 | b B | 0,21 ± 0,01 | b B | 0,20 ± 0,01 | b B | *** | 0,22 ± 0,01 | |
| | III | 0,22 ± 0,004 | C | 0,23 ± 0,01 | C | 0,24 ± 0,01 | C | s/d | s/d | 0,23 ± 0,01 | B | 0,5490 | 0,20 ± 0,01 | |
| | IV | 0,34 ± 0,01 | a A | 0,29 ± 0,01 | b A | 0,32 ± 0,02 | ab A | s/d | s/d | 0,31 ± 0,01 | b A | ** | 0,21 ± 0,02 | |
| p-valor ^A | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | | 0,3260 | - | |
| IDF | I | 2,34 ± 0,11 | a C | 1,82 ± 0,22 | bc B | 1,27 ± 0,31 | c B | 2,23 ± 0,22 | ab B | 1,79 ± 0,19 | bc C | ** | 1,55 ± 0,74 | B |
| | II | 3,79 ± 0,25 | B | 3,84 ± 0,53 | A | 3,17 ± 0,61 | A | 3,84 ± 0,47 | A | 3,51 ± 0,61 | AB | 0,8975 | 1,97 ± 0,54 | A |
| | III | 4,70 ± 0,19 | a A | 3,80 ± 0,38 | b A | 4,24 ± 0,44 | ab A | s/d | s/d | 4,13 ± 0,34 | ab A | * | 2,14 ± 0,50 | A |
| | IV | 4,24 ± 0,17 | a B | 3,21 ± 0,27 | b A | 3,29 ± 0,41 | b A | s/d | s/d | 3,26 ± 0,31 | b B | ** | 2,14 ± 0,50 | A |
| p-valor ^A | *** | *** | ** | *** | ** | ** | *** | *** | *** | *** | | ** | ** | |
| pH | I | 7,49 ± 0,06 | a AB | 6,76 ± 0,11 | b A | 6,44 ± 0,15 | b A | 6,73 ± 0,11 | b A | 6,76 ± 0,10 | b A | *** | 6,02 ± 0,22 | B |
| | II | 6,54 ± 0,06 | a C | 6,06 ± 0,15 | b BC | 6,03 ± 0,15 | b B | 6,05 ± 0,12 | b B | 6,08 ± 0,15 | b B | *** | 6,07 ± 0,18 | B |
| | III | 7,19 ± 0,14 | a B | 5,91 ± 0,25 | b C | 5,48 ± 0,32 | b C | s/d | s/d | 6,12 ± 0,28 | b B | *** | 6,54 ± 0,40 | A |
| | IV | 7,66 ± 0,12 | a A | 6,28 ± 0,17 | b B | 5,87 ± 0,32 | b B | s/d | s/d | 6,19 ± 0,20 | b B | *** | 5,84 ± 0,32 | C |
| p-valor ^A | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | | *** | *** | |
| CE | I | 0,49 ± 0,03 | a B | 0,28 ± 0,06 | b B | 0,36 ± 0,09 | ab B | 0,41 ± 0,06 | ab A | 0,28 ± 0,06 | b B | ** | 0,11 ± 0,13 | B |
| | II | 0,41 ± 0,05 | a B | 0,42 ± 0,11 | B | 0,38 ± 0,11 | B | 0,24 ± 0,09 | B | 0,20 ± 0,11 | B | 0,2638 | 0,18 ± 0,13 | B |
| | III | 0,45 ± 0,03 | a B | 0,28 ± 0,06 | b B | 0,19 ± 0,08 | b B | s/d | s/d | 0,33 ± 0,07 | ab B | * | 0,16 ± 0,10 | B |
| | IV | 2,43 ± 0,21 | a A | 0,83 ± 0,31 | b A | 0,99 ± 0,59 | b A | s/d | s/d | 0,73 ± 0,38 | b A | *** | 0,64 ± 0,59 | A |
| p-valor ^A | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | | *** | *** | |

Letras en minúscula se utilizan para comparar las subáreas de muestreo. Letras en mayúscula se utilizan para comparar los períodos de muestreo.

Los valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente ($p \geq 0,05$).

* Significativo con un nivel de probabilidad de 0,05.

** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,01.

*** Significativo con un nivel de probabilidad de 0,001. s/d: sin datos

ANEXO D- CAPÍTULO V

D1. Validación de datos meteorológicos modelados

Tabla D1. Valores de los estadísticos para el análisis de datos meteorológicos medidos (provenientes del Servicio Meteorológico Nacional: SMN) y datos meteorológicos modelados (provenientes de la aplicación del modelo Weather Research and Forecasting model: WRF) en superficie, para el período de validación (25/06/2012 – 25/08/2012).

| Variable | n | Media WRF | Media SMN | D.E.WRF | D.E.SMN | AB | FB | NMSE | RMSE | FAC2 | IOA | GM | R ² |
|-----------|------|-----------|-----------|---------|---------|--------|---------------|--------------|---------|---------------|-------|--------------|----------------|
| Vviento | 1434 | 2,855 | 3,537 | 1,719 | 2,345 | -0,682 | -0,213 | 0,493 | 2,232 | 67,55 | 0,667 | 0,170 | 0,489 |
| Dirviento | 1431 | 167,730 | 176,220 | 111,288 | 116,845 | -8,49 | -0,049 | 1,435 | 132,906 | 68,27 | 0,632 | 1,030 | 0,325 |
| Temp | 1478 | 283,276 | 285,100 | 4,981 | 5,945 | -1,824 | -0,006 | 0,000 | 3,262 | 100,00 | 0,910 | 0,994 | 0,892 |

Vviento: velocidad de viento (m/s); Dirviento: dirección de viento (grados azimut); Temp: temperatura (k); WRF: datos meteorológicos modelados (Weather and Research Forecasting model); SMN: datos meteorológicos medidos (Servicio Meteorológico Nacional); DE: Desvío estándar; AB: sesgo absoluto; FB: sesgo fraccional; NMSE: error cuadrático medio normalizado; RMSE: raíz del error medio normalizado; FAC2: factor de dos; IOA: índice de ajuste; GM: media geométrica; R²: coeficiente de correlación. En negrita se resaltan las variables que cumplen con al menos uno de los requisitos establecidos por Chang y Hanna (2004) y Kumar et al. (2006).

Figura D1. Análisis de series de tiempo de los valores de velocidad de viento (m/s) medidos (provenientes del Servicio Meteorológico Nacional: SMN, e identificados en color rojo) y modelados (provenientes de la aplicación del modelo Weather Research and Forecasting model: WRF, e identificados en color azul) en superficie, para el período de validación (25/06/2012 – 25/08/2012).

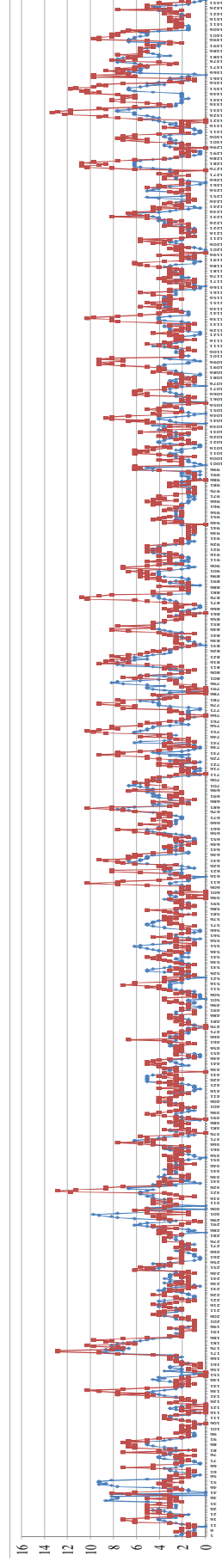


Figura D2. Análisis de series de tiempo de los valores de dirección de viento (grados azimut) medidos (provenientes del Servicio Meteorológico Nacional: SMN e identificados en color rojo) y modelados (provenientes de la aplicación del modelo Weather Research and Forecasting model: WRF e identificados en color azul) en superficie, para el período de validación (25/06/2012 – 25/08/2012).

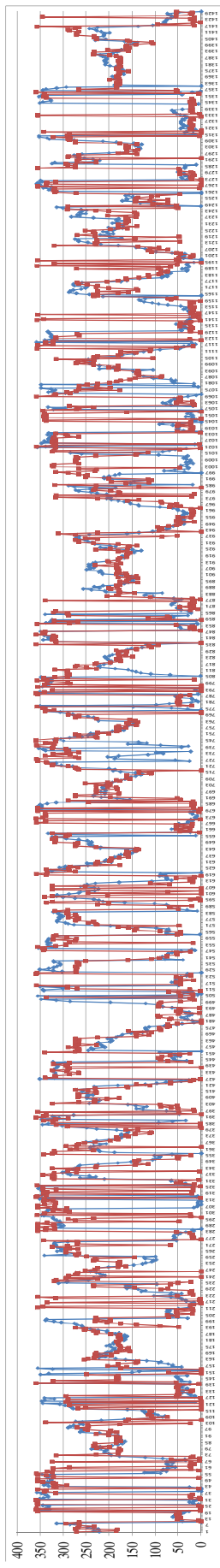
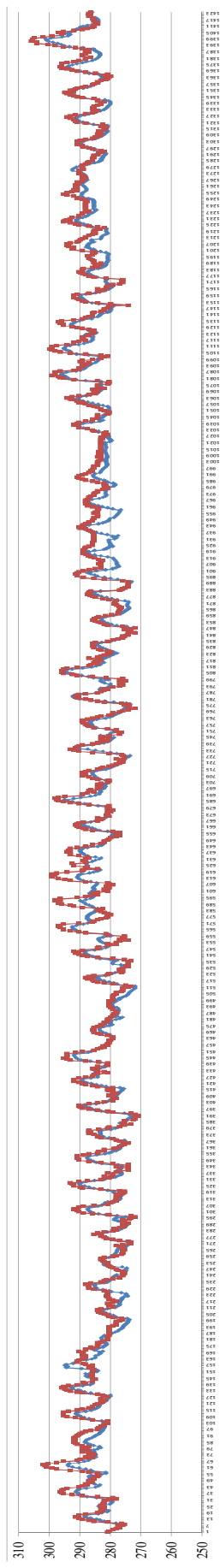


Figura D3. Análisis de series de tiempo de los valores de temperatura (k) medidos (provenientes del Servicio Meteorológico Nacional: SMN e identificados en color rojo) y modelados (provenientes de la aplicación del modelo Weather Research and Forecasting model: WRF e identificados en color azul) en superficie, para el período de validación (25/06/2012 – 25/08/2012).



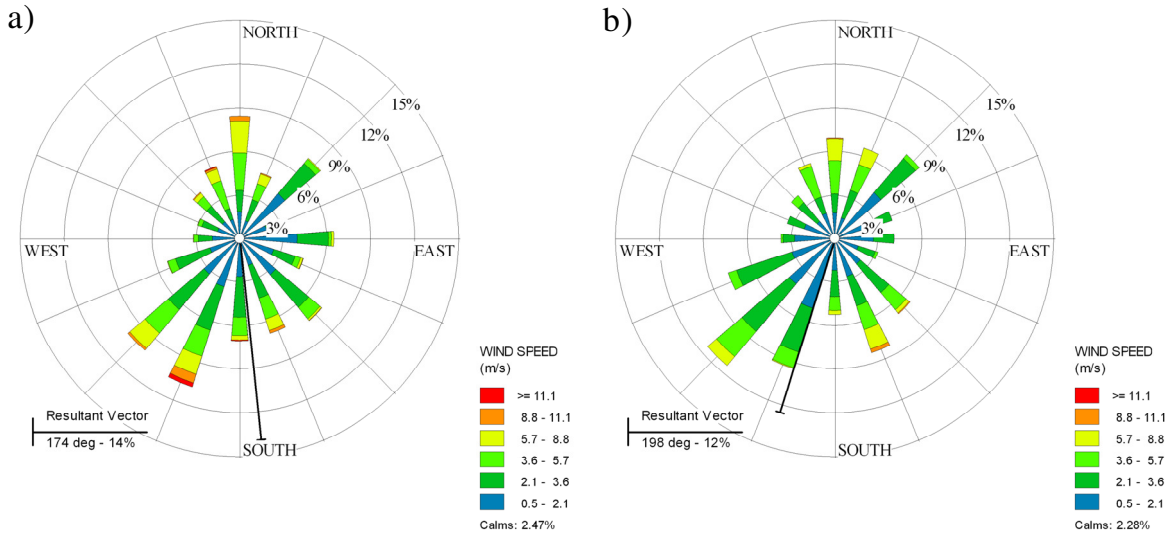
D1. Análisis de variables meteorológicas en el período de validación

Tabla D2. Valores mínimos, máximos y medios de variables meteorológicas medidas (pertenecientes al Servicio Meteorológico Nacional) y modeladas (utilizando el Weather Research and Forecasting model) en superficie, para el período de validación del modelo AERMOD (25/06/2012 – 25/08/2012).

| | Variable | Media | Mín | Máx |
|-----|----------------------------|-------|-------|-------|
| SMN | Temperatura (°C) | 12,1 | -2,1 | 32,9 |
| | Humedad relativa (%) | 52,7 | 5,0 | 100,0 |
| | Presión atmosférica (hPa) | 962,0 | 946,0 | 978,0 |
| | Precipitación (mm) | 0,0 | 0,0 | 1,0 |
| | Velocidad del viento (m/s) | 3,5 | 0,0 | 13,4 |
| WRF | Temperatura (°C) | 10,2 | -1,1 | 28,1 |
| | Humedad relativa (%) | 58,0 | 10,0 | 100,0 |
| | Presión atmosférica (hPa) | 947,6 | 936,0 | 962,0 |
| | Precipitación (mm) | 0,0 | 0,0 | 0,8 |
| | Velocidad del viento (m/s) | 2,8 | 0,0 | 9,8 |

Se confeccionaron rosas de los vientos (representando las frecuencias de direcciones y velocidades de viento) utilizando el software WRPlot de Lakes Environmental. La rosa de los vientos promedio para el período de validación se presenta en la Figura D4, y dado que interesa conocer las direcciones predominantes en el desplazamiento de la pluma de contaminantes, en esta figura se indican las direcciones del flujo de aire (*flow vector*). Se puede apreciar que las direcciones del viento con mayor periodicidad fueron aquellas que se dirigieron hacia el S, SSO, SO y N (vientos del N, NNE, NE y S).

Figura D4. Rosas de los vientos correspondientes al período de validación, utilizando a) datos meteorológicos medidos (pertenecientes al Servicio Meteorológico Nacional) y b) datos meteorológicos modelados utilizando el Weather Research and Forecasting model) para el período de validación del modelo AERMOD (25/06/2012 – 25/08/2012).



ANEXO E- CAPÍTULO VI

Tabla E1. Peso molecular y distribución en fase atmosférica de HAPs prioritarios para la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA).

| HAP* | PM | Distribución gas/partícula |
|-------|-----|-----------------------------|
| NAP | 128 | Fase gaseosa |
| ACN | 152 | Fase gaseosa |
| FLN | 203 | Fase gaseosa |
| PHE | 178 | Fases gaseosa y particulada |
| ANT | 178 | Fases gaseosa y particulada |
| FLT | 203 | Fases gaseosa y particulada |
| PYR | 203 | Fases gaseosa y particulada |
| BaA | 228 | Fase particulada |
| CHR | 228 | Fase particulada |
| BbF | 252 | Fase particulada |
| BkF | 252 | Fase particulada |
| BaP | 252 | Fase particulada |
| DBA | 278 | Fase particulada |
| BghiP | 276 | Fase particulada |

*Son 14 de los 16 HAPs prioritarios para la USEPA los analizados en este estudio.

Figura E1. Serie de tiempo de valores de concentración de NAP (ng.m^{-3}) para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).

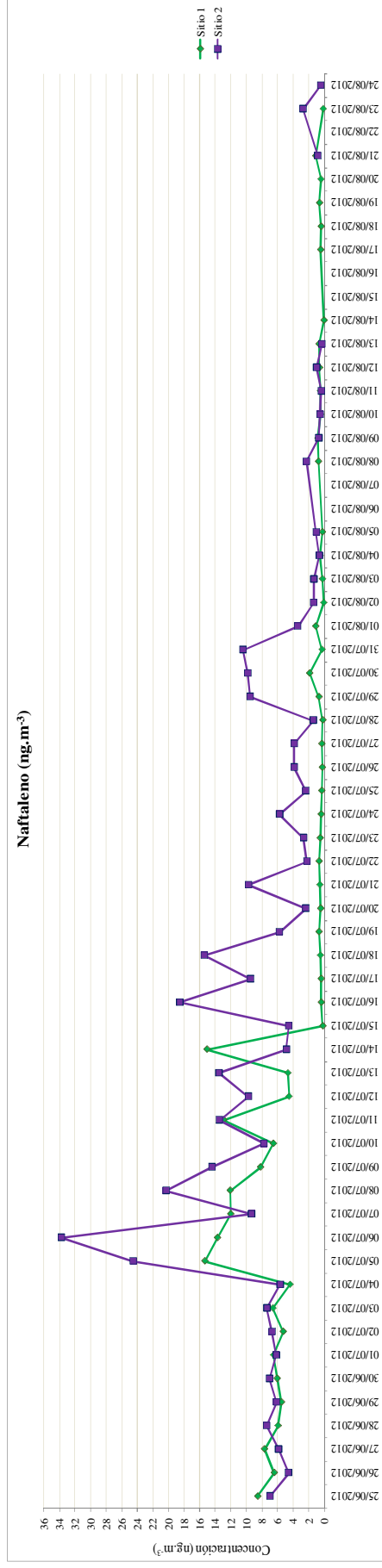


Figura E2. Serie de tiempo de valores de concentración de ACN (ng.m^{-3}) para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).

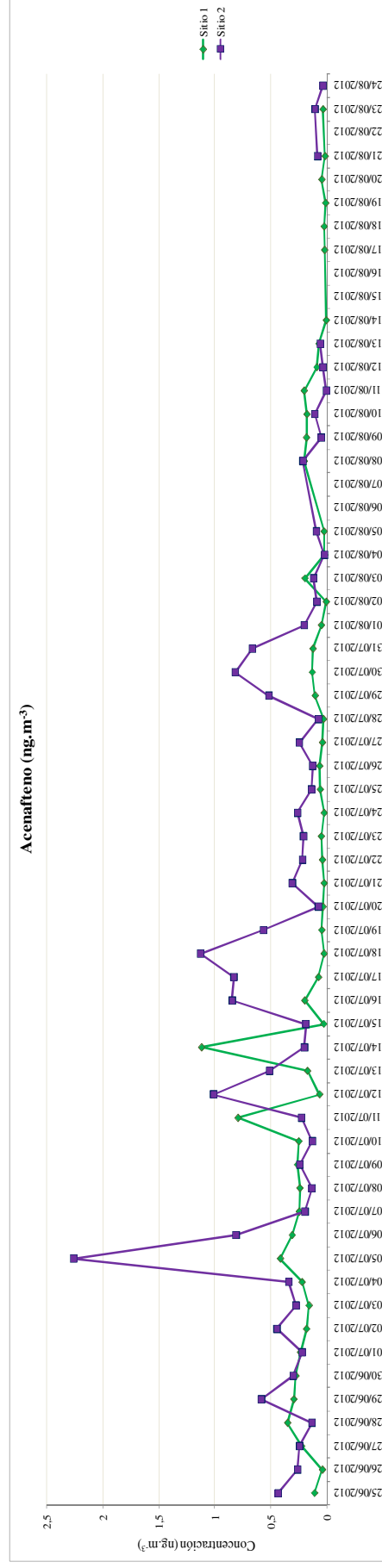


Figura E3. Serie de tiempo de valores de concentración de FLN ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).

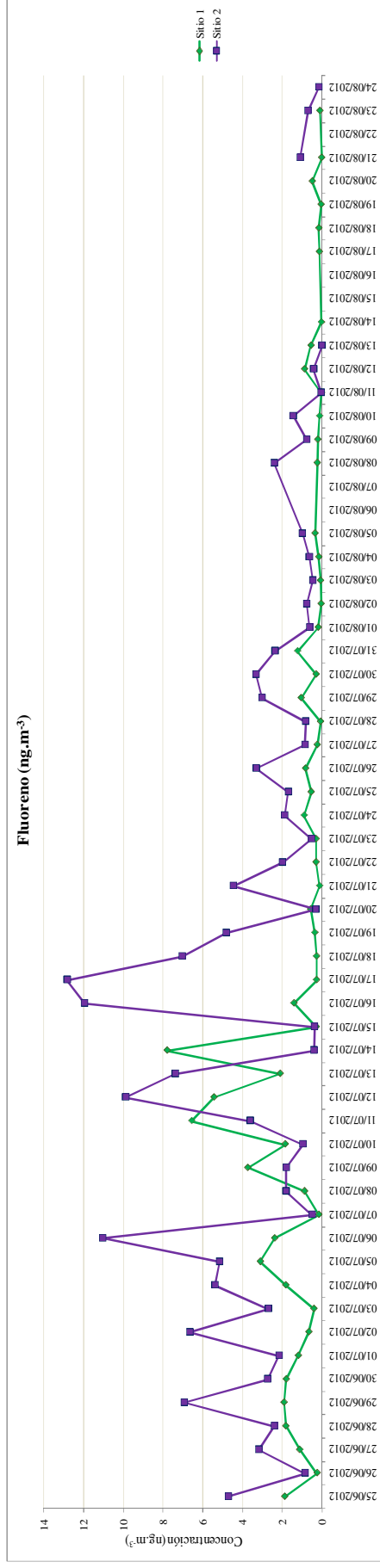


Figura E4. Serie de tiempo de valores de concentración de PHE ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).

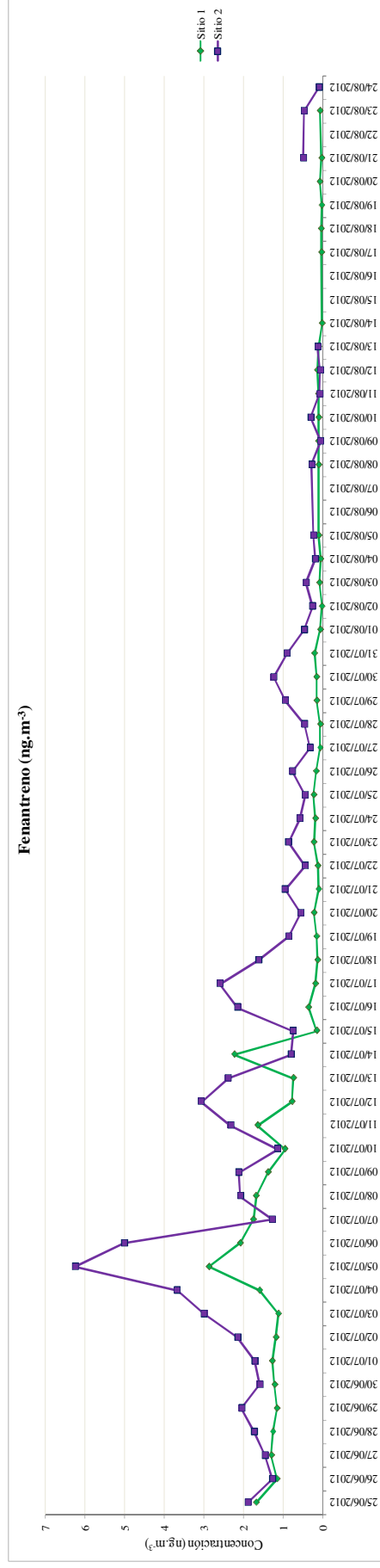


Figura E5. Serie de tiempo de valores de concentración de ANT (ng.m^{-3}) para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).

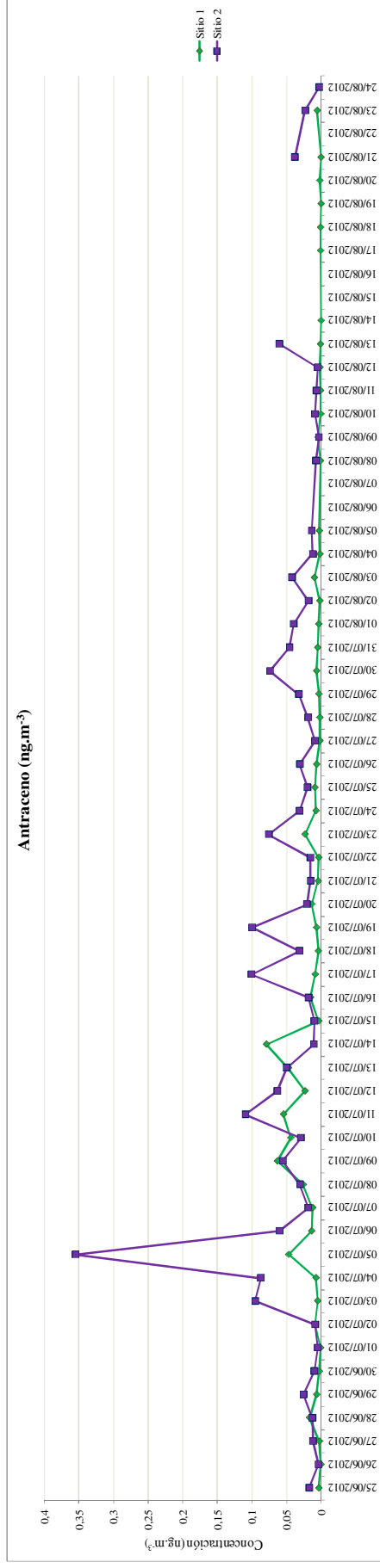


Figura E6. Serie de tiempo de valores de concentración de FLT (ng.m^{-3}) para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).

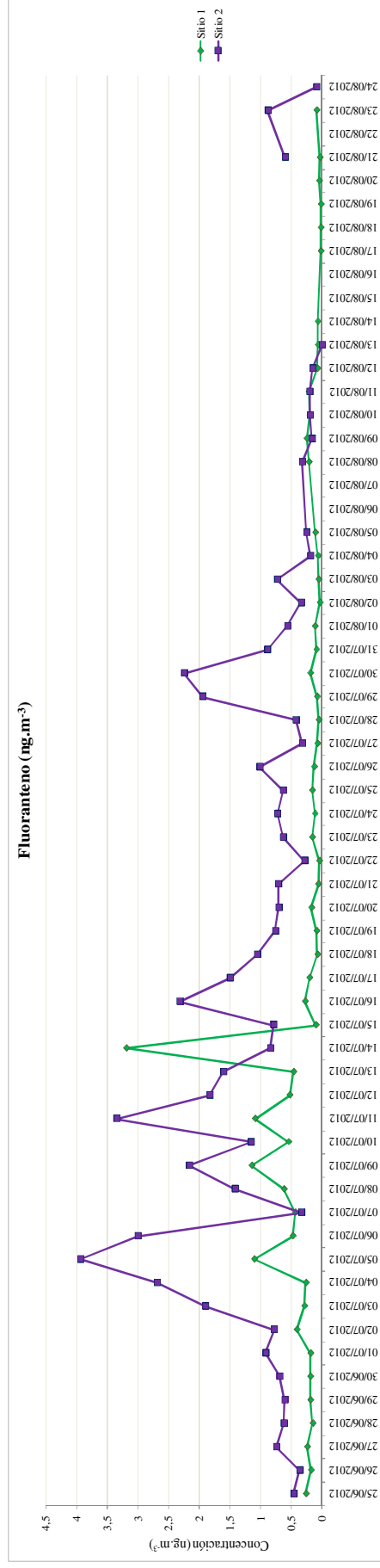


Figura E7. Serie de tiempo de valores de concentración de PYR ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).

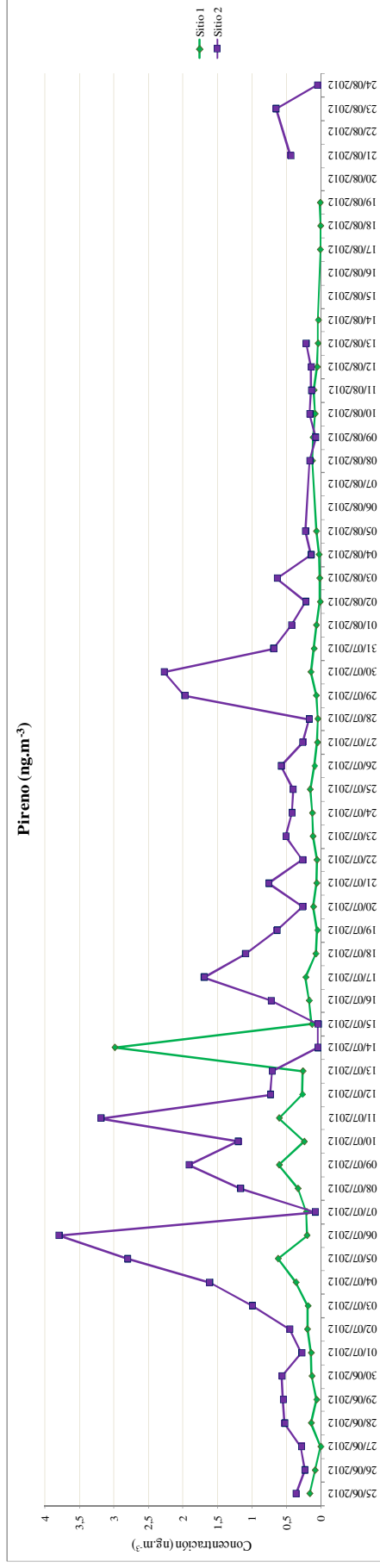


Figura E8. Serie de tiempo de valores de concentración de BaA ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).

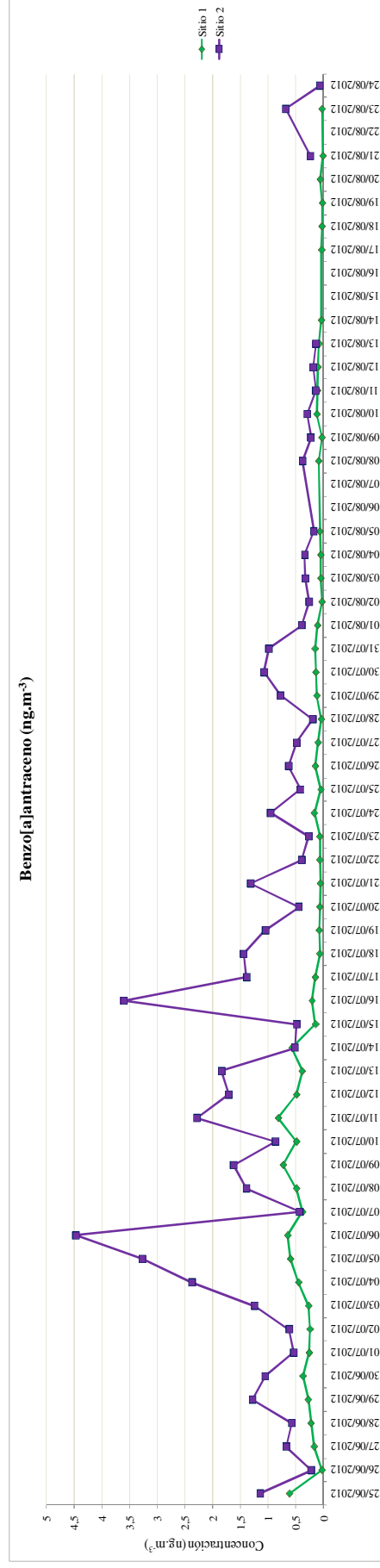


Figura E9. Serie de tiempo de valores de concentración de CHR ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).

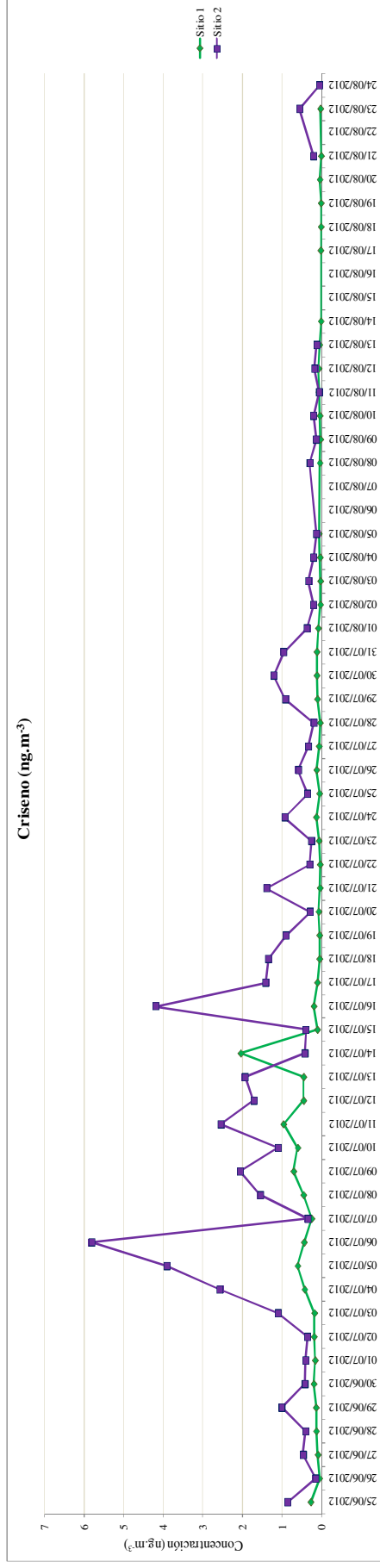


Figura E10. Serie de tiempo de valores de concentración de BbF ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).

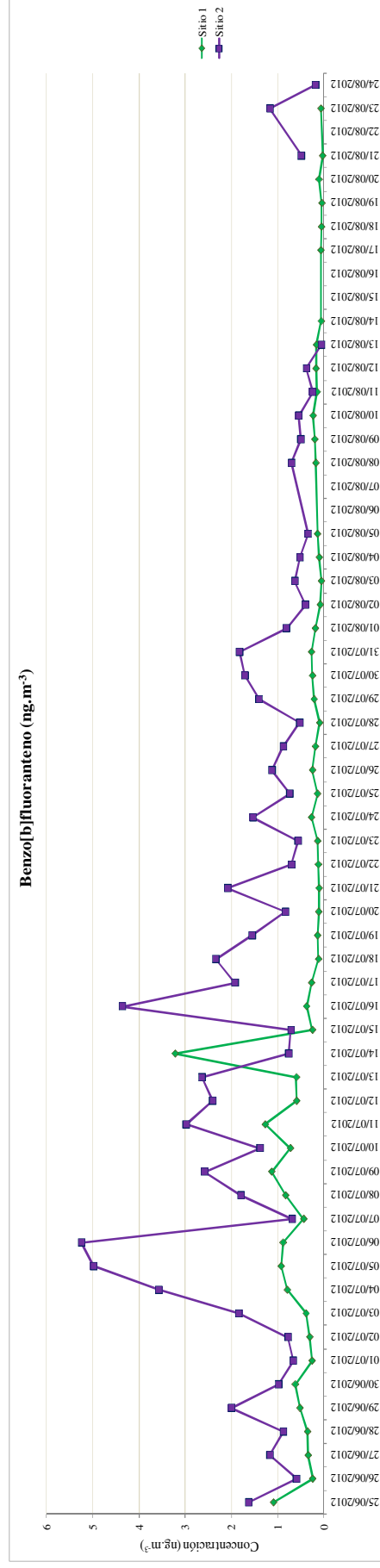


Figura E11. Serie de tiempo de valores de concentración de BkF ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).

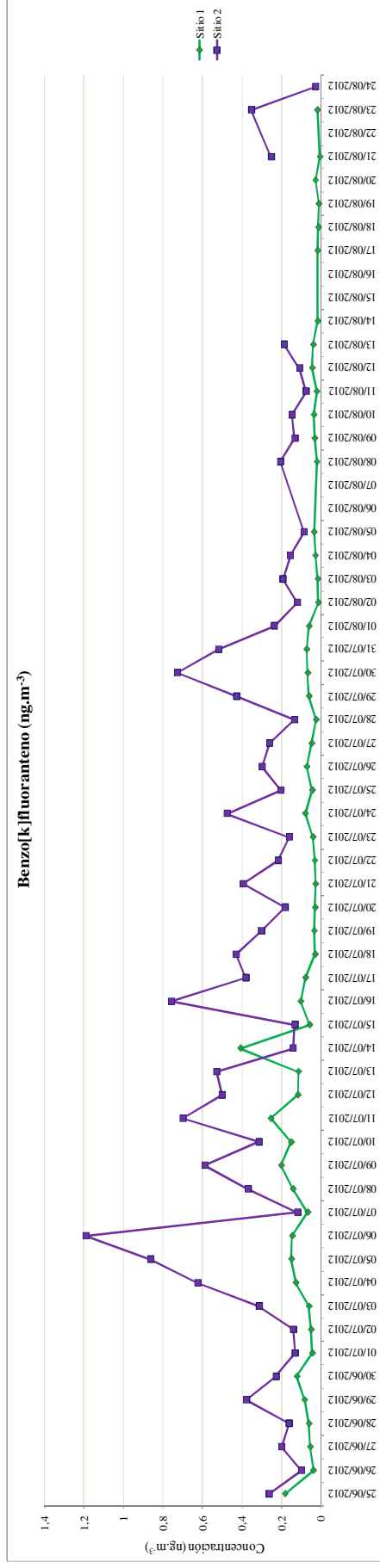


Figura E12. Serie de tiempo de valores de concentración de BaP ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).

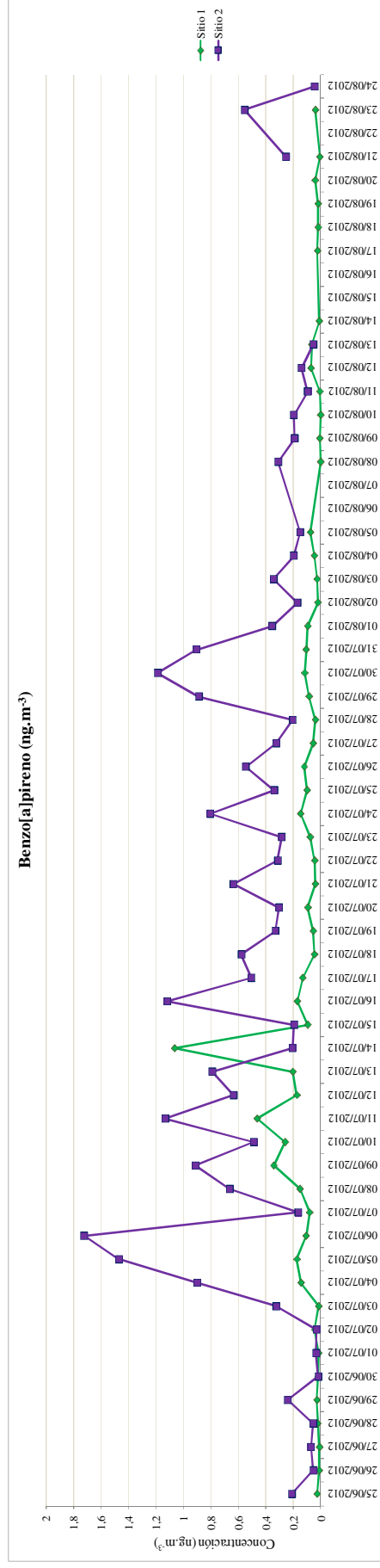


Figura E13. Serie de tiempo de valores de concentración de DBA ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).

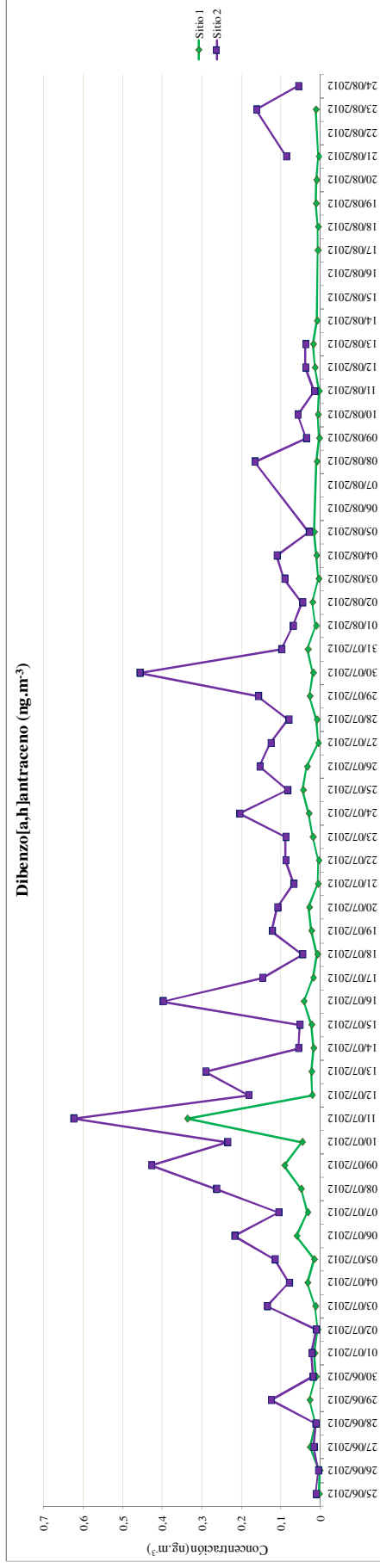
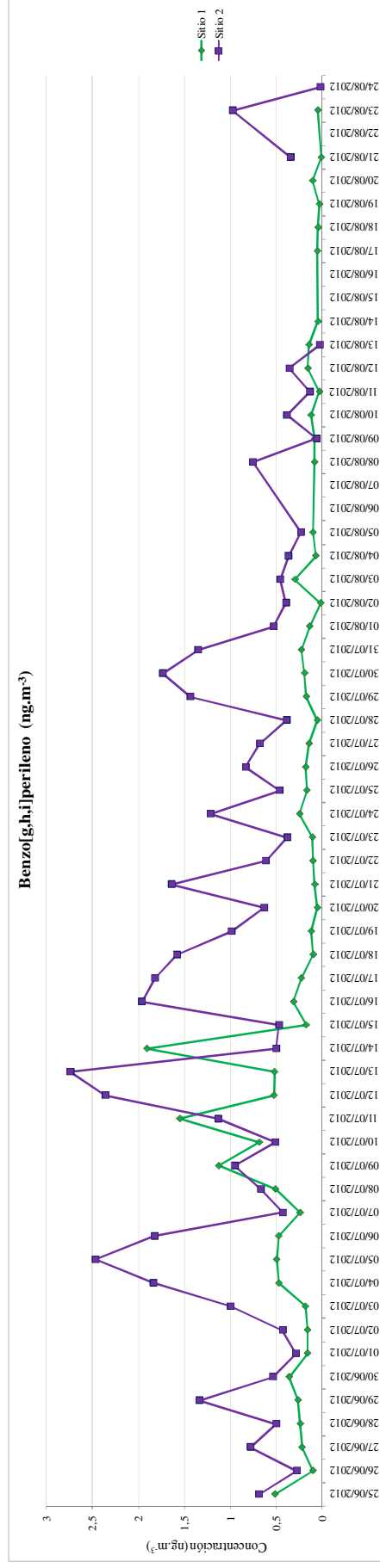


Figura E14. Serie de tiempo de valores de concentración de BghiP ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) para los sitios de monitoreo 1 (Yocsina) y 2 (Malagueño).



REFERENCIAS

- Abdul-Wahab S. 2006. Impact of fugitive dust emissions from cement plants on nearby communities. *Ecological Modelling* 195(3-4): 338–48.
- Abimbola AF, Kehinde-Phillips OO, Olatunji AS. 2007. The Sagamu cement factory, SW Nigeria: Is the dust generated a potential health hazard? *Environmental Geochemistry and Health* 29:163–167.
- Abril AB, Bucher EH. 2009. A comparison of nutrient sources of the epiphyte *Tillandsia capillaris* attached to trees and cables in Cordoba, Argentina. *Journal of Arid Environments* 73: 393–395.
- Abril GA, Diez SC. 2012. Modelado de la dispersión de material particulado PM₁₀ mediante la estimación de las tasas de emisión considerando la influencia de la meteorología local. Trabajo presentado en el Congreso Argentino de Meteorología (CONGREMET). Mendoza.
- Abril GA, Wannaz ED, Mateos AC, Invernizzi R, Plá RR, Pignata ML. 2014a. Characterization of atmospheric emission sources of heavy metals and trace elements through a local-scale monitoring network using *T. capillaris*. *Ecological Indicators* 40: 153-161.
- Abril GA, Wannaz ED, Pignata ML. 2014b. Source characterization and seasonal variations of atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at an industrial and semi-urban area through a local-scale biomonitoring network using *T. capillaris*". *Microchemical Journal* 116: 77–86.
- Abril GA, Wannaz ED, Mateos AC, Pignata ML. 2014c. Biomonitoring of airborne particulate matter emitted from a cement plant and comparison with dispersion modelling results. *Atmospheric Environment* 82: 154-163.
- Abu-Allaban M, Abu-Qudais H. 2011. Impact assessment of ambient air quality by cement industry: a case study in Jordan. *Aerosol and Air Quality Research* 11: 802–810.
- Adalpe Ugalde F, Flores Maldonado J. 2005. Métodos estadísticos aplicados a contaminación atmosférica. Departamento de Estudios del Ambiente. Gerencia de Ciencias Ambientales. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. México, D.F., 5 pp.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1995. Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Division of Toxicology/Toxicology Information Branch. Atlanta, Georgia, 487 pp.
- Akbar KF, Hale WHG, Headley AD, Athar M. 2006. Heavy Metal Contamination of Roadside Soils. *Journal of Soil and Water Research* 1(4):158-163.
- Aleman VE, López Jiménez PA. 2004. Dispersión de contaminantes en la atmósfera. Alfaomega. México, 218 pp.
- Al-Khashman O, Shawabkeh R. 2006. Metals distribution in soils around the cement factory in southern Jordan. *Environmental pollution* 140(3): 387–94.
- Alkio M, Tabuchi TM, Wang X, Colón-Carmona A. 2005. Stress responses to polycyclic aromatic hydrocarbons in *Arabidopsis* include growth inhibition and hypersensitive response-like symptoms. *Journal of Experimental Botany* 56 (421): 2983–2994.
- Altwickler ER, Canter LW, Cha SS, Chuang KT, Liu DHF, Ramachandran G, Raufer RK, Reist PC, Sanger AR, Turk A, Wagner CP. 1999. Chapter 5: Air Pollution. In: Environmental Engineer's Handbook, Liu DHF, Liptak BG (Eds), ISBN: 0-8493-9971-8, United States of America.
- Amato F, Viana M, Richard A, Furger M, Prévôt ASH, Nava S, Lucarelli F, Alastuey A, Reche C, Moreno T, Pandolfi M, Pey J, Querol X. 2011. Size and Time-resolved Roadside Enrichment of Atmospheric Particulate Pollutants. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11(6): 2917–31.
- Augusto S, Máguas C, Matos J, Pereira MJ, Soares A, Branquinho C. 2009. Spatial modeling of PAHs in lichens for fingerprinting of multisource atmospheric pollution. *Environmental Science and Technology* 43: 7762–7769.
- Augusto S, Máguas C, Matos J, Pereira MJ, Branquinho C. 2010. Lichens as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: a comparison with soil, air and vegetation. *Environmental Pollution* 158: 483–489.
- Augusto S, Gonzalez C, Vieira AR, Máguas C, Branquinho C. 2011. Evaluating sources of PAHs in urban streams based on land use and biomonitors. *Environmental Science and Technology* 45 (8): 3731–3738.
- Augusto S, Pereira MJ, Máguas C, Branquinho C. 2013. A step towards the use of biomonitors as estimators of atmospheric PAHs for regulatory purposes. *Chemosphere* 92: 626–632.
- Azimi S, Ludwig A, Thévenot DR, Colin J-L. 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *Science of the Total Environment* 308: 247-256.
- Azimi S, Rocher V, Garnaud S, Varrault G, Thevenot DR. 2005. Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France). *Chemosphere* 61: 645-652.
- Baek SO, Field RA, Goldstone ME, Kirk PW, Lester JN, Perry R. 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fates and behavior. *Water Air and Soil Pollution* 60: 279–300.

- Barbeito O, Cisneros J, Ambrosino S, Degiovani A. 2006. Carta hidro-geomorfológica de la ciudad de Córdoba y su área de influencia. Cartografía del riesgo hídrico de la provincia de Córdoba. Programa BID 1287/OC-AR.
- Bargagli R, Monaci F, Borghini F, Bravi F, Agnorelli C. 2002. Mosses and lichens as biomonitors of trace metals. A comparison study on *Hypnum cupressiforme* and *Parmelia carperata* in a former mining district in Italy. *Environmental Pollution* 116: 279–287.
- Baroutian S, Mohebbi A, Soltani Goharrizi A. 2006. Measuring and modeling particulate dispersion: A case study of a Kerman Cement Plant. *Journal of Hazardous Materials* 136: 468–474.
- Barrado AI, García S, Barrado E, Pérez RM. 2012. PM_{2.5}-bound PAHs and hydroxy-PAHs in atmospheric aerosol samples: Correlations with season and with physical and chemical factors, *Atmospheric Environment* 49: 224–232.
- Barratt R. 2001. Atmospheric dispersion modelling: an introduction to practical applications. Business and the Environment: Practitioner Series. London, UK: Earthscan, 166 pp.
- Bell JNB, Treshow M. 2002. Air pollution and plant life. Wiley and Sons, Chichester, 352 pp.
- Benz BW, Martin CE. 2006. Foliar trichomes, boundary layers, and gas exchange in 12 species of epiphytic *Tillandsia* (Bromeliaceae). *Journal of Plant Physiology* 163: 648–656.
- Bermúdez GMA, Rodríguez JH, Pignata ML. 2009. Comparison of the air pollution biomonitoring ability of three *Tillandsia* species and the lichen *Ramalina celastri* in Argentina. *Environmental Research* 109: 6–14.
- Bermúdez GMA, Moreno M, Invernizzi R, Plá RR, Pignata ML. 2010. Heavy metal pollution in topsoils near a cement plant: The role of organic matter and distance to the source to predict total and HCl-extracted heavy metal concentrations. *Chemosphere* 78: 375–381
- Bermúdez GMA, Pignata ML. 2011. Antioxidant response of three *Tillandsia* species transplanted to urban, agricultural, and industrial Areas. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 61: 401–413.
- Bermúdez GMA. 2011. Respuesta de *Usnea amblyoclada* (Müll. Arg.) y *Triticum aestivum* L. a la contaminación por metales pesados en Córdoba, Argentina. Relación con la composición elemental de suelos superficiales y material particulado atmosférico. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad nacional de Córdoba, 306 pp.
- Bermúdez GMA, Jasan R, Plá RR, Pignata ML. 2012. Heavy metals and trace elements in atmospheric fall-out: Their relationship with topsoil and wheat element composition. *Journal of Hazardous Materials* 213–214: 447–456.
- Birgül A, Tasdemir Y, Cindoruk SS. 2011. Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler. *Atmospheric Research* 101: 341–353.
- Boruvka L, Vacha R. 2006. Chapter 9: Litavka river aluminium as a model area heavily polluted with potential risk elements: some methods for studying polluted soils. In: Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils edited by Jean-Louis Morel (Pr.), Guillaume Echevarria, Nadezhda Goncharova, 360 pp.
- Boström, CE, Gerde P, Hanberg A, Jernstrom B, Johansson C, Kyrklund T, Rannug A, Tornqvist M, Victorin K, Westerholm R. 2002. Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environmental Health Perspectives* 110: 451–488.
- Branquinho C, Gaio-Oliveira G, Augusto S, Pinho P, Maguas C, Correia O. 2008. Biomonitoring spatial and temporal impact of atmospheric dust from a cement industry *Environmental Pollution* 151: 292–299.
- Brighigna L, Papini A, Mosti S, Cornia A, Bocchini P, Galletti G. 2002. The use of tropical bromeliads (*Tillandsia* spp.) for monitoring atmospheric pollution in the town of Florence, Italy. *Revista de Biología Tropical* 50: 577–584.
- Buchanan BB, Gruissem W, Jones RL. 2002. Biochemistry and Molecular Biology of Plants. American Society of Plant Physiologists. Rockville, MD, EEUU, 1367 pp.
- Buse A, Ashmore M, Harmens H, Büker P, Hayes F, Williams P, Emberson L, Cinderby S, Ashmore M, Holland M. 2003. Air pollution and vegetation. Vegetation Annual Report 2002/2003, The United Nations Economic Commission for Europe International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops (UNECE- ICP), 50 pp.
- Cabido D, Cabido M, Garré SM, Gorgas JA, Miatello R, Rambaldi S, Ravelo A, Tassile JL. 2003. Regiones naturales de la provincia de Córdoba, serie- publicaciones técnicas. Agencia Córdoba D.A.C y T-Dirección Ambiente, 102 pp.
- Cabrera Vivas FC. 2008. Evaluación de un modelo de dispersión de contaminantes atmosféricos con la técnica espectroscópica DOAS Pasiva. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de Maestría, 73 pp.
- California Air Resources Board (CARB). 2003. Miscellaneous Processes Methodologies. Farming operations. Agricultural land preparation: section 7.4 + Agricultural harvest operations: section 7.5 (Revised).
- Canadian Characterization Guidelines. 2001. Ambient Particulate Matter. Canadian Chemical Procedure's Association. Ottawa, p.88.

- Cañas MS, Carreras HA, Orellana L, Pignata ML. 1997. Correlation between environmental conditions and foliar chemical parameters in *Ligustrum lucidum* Ait. exposed to urban air pollutants. *Journal of Environmental Management* 49: 167–181.
- Capitanelli R. 1979. Geomorfología y Clima. En: R. Miatello, M. Roqué, T. Racagni, H. Oddone, R. Capitanelli, J. Vázquez, A. López Robles, D. Sosa, M. Saez, E. Bucher, J. Abalos, R. Luti, M. Galera, N. Muller de Ferreira, N. Berzal, M. Nores, M. Herrera y J. Barrera, Geografía física de la Provincia de Córdoba. Con el auspicio del Banco de la provincia de Córdoba, Boldt, Córdoba.
- Caputo M, Giménez M, Schlamp M. 2003. Intercomparison of atmospheric dispersion models. *Atmospheric Environment* 37: 2435-2449.
- Carreras HA, Gudiño GL, Pignata ML. 1998. Comparative biomonitoring of atmospheric quality in five zones of Córdoba city (Argentina) employing the transplanted lichen of *Usnea* sp. *Environmental Pollution* 103: 317-325.
- Carreras HA, Pignata ML. 2002. Biomonitoring of heavy metals and air quality in Cordoba City, Argentina, using transplanted lichens. *Environmental Pollution* 117: 77–87.
- Carreras HA, Rodríguez JH, González CM, Wannaz ED, García Ferreryra F, Pérez CA, Pignata ML. 2009. Assessment of the relationship between total suspended particles and the response of two biological indicators transplanted to an urban area in central Argentina. *Atmospheric Environment* 43: 2944-2949.
- Ceburnis D, Sakalys J, Armolaitis K, Valiulis D, Kivietkus K. 2002. In-stack emissions of heavy metals estimated by moss biomonitoring method and snow-pack analysis. *Atmospheric Environment* 36: 1465–1474.
- Censo Provincial. 2008. Gobierno de la Provincia de Córdoba.
- Chang JC, Hanna SR. 2004. Air quality model performance evaluation. *Meteorology and Atmospheric Physics* 87: 167–196.
- Chang KF, Fang GC, Chen JC, Wu YS. 2006. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asia: A review from 1999 to 2004. *Environmental Pollution* 142: 388-396.
- Chatwin PC. 1982. The use of statistics in describing and predicting the effects of dispersing gas clouds. *Journal of Hazardous Materials* 6: 213–230.
- Chen KS, Li HC, Wang HK, Wang WC, Lai CH. 2009. Measurement and receptor modeling of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in urban Kaohsiung, Taiwan. *Journal of Hazardous Materials* 166: 873–879.
- Chen S-C, Liao C-M. 2006. Health risk assessment on human exposed to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources. *Science of the Total Environment* 366: 112–123
- Chetwittayachan T, Shimazaki D, Yamamoto K. 2002. A comparison of temporal variation of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (pPAHs) concentration in different urban environments: Tokyo, Japan, and Bangkok, Thailand, *Atmospheric Environment* 36: 2027-2037.
- Clement R, Eiceman G, Koester C. 1995. Environmental Analysis. *Analytical Chemistry* 67(12): 221-255.
- Coêlho Dias JW. 2007. Handi-vol, amostrador de partículas portátil. Manual de operacao. Energetica Qualidade do ar, 55 pp.
- Cong Z, Kang S, Zhang Y, Li Z. 2010. Atmospheric wet deposition of trace elements to central Tibetan Plateau. *Applied Geochemistry* 25: 1415-1421.
- Conti ME, Cecchetti G. 2000. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment. *Environmental Pollution* 114: 471-492.
- Coria G, Carreras HA, González CM, Gudiño G, Wannaz ED, Pignata ML. 2001. Response to a lichen and two epiphytic vascular species as indicators of air pollution. En: Bioindication and air quality in European cities. Research, Application, Communication, 203-208.
- Cowherd C, Muleski GE, Kinsey JS. 1988. Control of open fugitive dust sources, EPA-450/3-88-008, U. S. EPA, Research Triangle Park, NC, 60 pp.
- Csanady GT. 1973. Turbulent diffusion in the environment (Reidel Publishing Co., Boston 1973), 248 pp.
- Cunningham SD, Shann JR, Crowley DE, Anderson TA. 1997. Phytoremediation of contaminated water and soil. In: Kruger EL, Anderson TA, Coats JR (eds) Phytoremediation of soil and water contaminants. ACS Symposium Series 664. American Chemistry Society, Washington DC, pp 2–19.
- Dalmasso A, Candia R, Llera J. 1997. La vegetación como indicadora de la contaminación por polvo atmosférico. *Multequina* 6: 85-91.
- Daly A, Zannetti P. 2007. An introduction to air pollution – definitions, classifications, and history. Chapter 1 of ambient air pollution (P. Zannetti, D. Al-Ajmi, and S. Al-Rashied, Editor). Published by The Arab School for Science and Technology (ASST) and The EnviroComp Institute, 411 pp.
- De Nicola F, Lancellotti C, Prati MV, Giulia M, Alfani A. 2011. Biomonitoring of PAHs by using *Quercus ilex* leaves: source diagnostic and toxicity assessment. *Atmospheric Environment* 45: 1428-1433.
- De Souza Pereira M, Heitmann D, Reifenhäuser W, Meire RO, Santos LS, Torres JPM, Malm O, Körner W. 2007. Persistent organic pollutants in atmospheric deposition and biomonitoring with *Tillandsia usneoides* (L.) in an industrialized area in Rio de Janeiro state, southeast Brazil – Part II: PCB and PAH. *Chemosphere* 67: 1736-1745.

- DeMarini D, Brooks L, Warren S, Kobayashi T, Gilmour M, Singh P. 2004. Bioassay-directed fractionation and salmonella mutagenicity of automobile and forklift diesel exhaust particles. *Environmental Health Perspectives* 112(8):814-819.
- Deng WJ, Louie PKK, Liu WK, Bi XH, Fu JM, Wong MH. 2006. Atmospheric levels and cytotoxicity of PAHs and heavy metals in TSP and PM_{2.5} at an electronic waste recycling site in southeast China. *Atmospheric Environment* 40: 6945–6955.
- Diez SC. 2012. Análisis de la sensibilidad del riesgo provocado por material particulado PM₁₀, frente a cambios en el modelado por simulación Monte Carlo. Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Córdoba. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental.
- Directiva 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council. 2004. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32004L0107:en:NOT>.
- Dongarrá G, Manno E, Varrica D. 2009. Possible markers of traffic-related emissions. *Environmental Monitoring and Assessment* 154 (1-4): 117-125.
- Donnelly RP, Lyons TJ, Flassak T. 2009. Evaluation of results of a numerical simulation of dispersion in an idealized urban area for emergency response modelling. *Atmospheric Environment* 43: 4416-4423.
- Durant JL, Busby WF Jr, Lafleur AL, Penman BW, Crespi CL. 1996. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research* 371: 123-157.
- Durant JL, Lafleur AL, Busby WF Jr, Donhoffner LL, Penman BW, Crespi CL. 1999. Mutagenicity of C₂₄H₁₄ PAH in human cells expressing CYP1A1. *Mutation Research* 446: 1-14.
- Egyptian Environmental Affairs Agency (EEAA). 2005. Environmental impact assessment guidelines for cement manufacturing plants. Environmental Management Sector. Arab Republic of Egypt, 21 pp.
- European Cement Association (Cembureau). 1999. Best available techniques for the cement industry. Reference document. Brussels, 223 pp.
- European Environmental Agency (EAA). 1983. Guidelines on studies in environmental epidemiology. Environmental Health Criteria No. 27. Environmental Health Criteria documents.
- Fernández Camacho R. 2011. Origen y características de las partículas finas y ultrafinas en el aire ambiente de Huelva. Universidad de Huelva, 286 pp.
- Fernández JA, Aboal JR, Real C, Carballeira A. 2007. A new moss biomonitoring method for detecting sources of small scale pollution. *Atmospheric Environment* 41(10): 2098–2110.
- Ferrat L, Pergent-Martini C, Romeo M. 2003. Assessment of the use of biomarkers in aquatic plants for the evaluation of environmental quality: application to seagrasses. *Aquatic Toxicology* 65: 187- 204.
- Figueiredo MG, Nogueira C, Saiki M, Milian FM, Domingos M. 2006. Assessment of atmospheric metallic pollution in the metropolitan region of São Paulo, Brazil, employing *Tillandsia usneoides* L. as biomonitor. *Environmental pollution* 145: 279-292.
- Flores Román MA, 2010. Identificación de las fuentes puntuales asociadas con las emisiones extraordinarias de SO₂ en la ZMVM, aplicando un modelo de trayectoria. Tesis de Maestría. Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura. Instituto Politécnico Nacional. México, 94 pp.
- Fraenzle O. 2003. Bioindicators and environmental stress assessment. In: Markert BA, Breure AM, Zechmeister HG. ed. Bioindicators and biomonitors. Elsevier, Amsterdam, 41-84.
- Francisca FM, Carro Pérez ME. 2009. Assessment of natural arsenic in groundwater in Cordoba Province, Argentina. *Environmental Geochemistry and Health* 31(6):673-82.
- Frati L, Brunialti G, Loppi S. 2005. Problems related to lichen transplants to monitor trace element deposition in repeated surveys: a case study from central Italy. *Journal of Atmospheric Chemistry* 52: 221-230.
- Galán P. 1999. Manual de tecnologías de medición de concentración de gases y material particulado en chimeneas y atmósfera. Secretaría de de Desarrollo Sustentable y Política Ambiental. Buenos Aires, Argentina, 132 pp.
- García Martínez R. 2007. Determinación de metales pesados en la precipitación pluvial de una zona urbana (Ciudad de México) y de una zona rural (Rancho Viejo, Edo. de México). Tesis Doctoral. Posgrado en Ciencias de la Tierra. Universidad Nacional Autónoma de México, 199 pp.
- García-Díaz CJ, Gosalvez-Zafrilla JM. 2012. Uncertainty and Sensitive Analysis of Environmental Model for Risk Assessments: An Industrial Case Study. *Reliability Engineering & System Safety* 107: 16–22.
- Garnaud S, Mouchel J-M, Chebbo G, Thévenot DR. 1999. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *Science of the Total Environment* 235: 235-245.
- Ghenai C, Lin CX. 2006. Dispersion modeling of PM₁₀ released during decontamination activities. *Journal of Hazardous Materials* 132 (1): 58-67.
- Gifford F.A. 1960. Atmospheric dispersion calculations using the generalized Gaussian plume model. *Nuclear Safety* 2: 56-59.
- Gilliam RC, Hogrefe C, Rao ST. 2006. New methods for evaluating meteorological models used in air quality applications. *Atmospheric Environment* 40: 5073-5086.

- Gómez DR, Fernanda Giné M, Sánchez Bellato AC, Smichowski P. 2005. Antimony: a traffic-related element in the atmosphere of Buenos Aires, Argentina. *Journal of Environmental Monitoring* 7(12):1162-8.
- González Cairós S. 2009. Paralelización de la obtención de datos de entrada del modelo de concentraciones de HYSPLIT. Serie de Notas Técnicas Digitales del Centro de Investigación Atmosférica de Izaña, 123 pp.
- González Carletto S. 2002. Cementos Minetti. Práctica Profesional Supervisada. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Cuyo, 36 pp.
- González CM, Pignata ML. 1994. The influence of air pollution on soluble proteins, chlorophyll degradation, MDA, sulphur and heavy metals in a trasplanted lichen. *Journal of Chemical Ecology* 9:105-113.
- González CM, Casanovas SS, Pignata ML. 1996. Biomonitoring of air pollutants from traffic and industries employing *Ramalina ecklonii* (Spreng.) Mey. and Flot. In Córdoba, Argentina. *Environmental Pollution* 91: 269-277.
- Grantz DA, Garner JHB, Johnson DW. 2003. Ecological effects of particulate matter. *Environment International* 29: 213-239.
- Guderian R. 1986. Terrestrial ecosystems: particulate deposition. In: Legge AH, Krupa SV, editors. Air pollutants and their effects on the terrestrial ecosystem. Advances in environmental science and technology, vol. 18. New York (NY): Wiley. 339-63.
- Guerrero Molina OJ. 2013. Desarrollo de una metodología para evaluar la cobertura espacial de la red de monitoreo de la calidad del aire de Bogotá. Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Universidad Nacional de Colombia, 211 pp.
- Hanna SR, Briggs GA, Hosker Jr RP. 1982. Handbook on atmospheric diffusion. Atmospheric Turbulence and Diffusion Laboratory. National Oceanic and Atmospheric Administration. ISBN 0-87079-127-3. Published by the Technical Information Center, U.S. Department of Energy. United States 102 pp.
- Harrison RM, Smith DJT, Luhana L. 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham UK. *Environmental Science and Technology* 30: 825-832.
- Heath RL, Packer L. 1968. Photoperoxidation in isolated chloroplast. I. Kinetics and stoichiometry of fatty acids peroxidation. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 125: 189-198.
- Holmes NS, Morawska L. 2006. A review of dispersion modeling and its application to the dispersion of particles: an overview of different dispersion models available. *Atmospheric Environment* 40: 5902-5928.
- Hopenhayn-Rich C, Biggs ML, Smith AH. 1998. Lung and kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Cordoba, Argentina. *International Journal of Epidemiology* 27:561-569.
- Hopke PK. 2003. Recent developments in receptor modeling. *Journal of Chemometrics* 17 (5): 255-265.
- Hu J, Liu CQ, Zhang GP, Zhang YL. 2012. Seasonal variation and source apportionment of PAHs in TSP in the atmosphere of Guiyang, Southwest China. *Atmospheric Research* 118: 271-279.
- Huang X, Ilhan O, Aras Ak. 1994. Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile. *Atmospheric Environment* 28: 1380-1392.
- Huntzinger DN, Eatmon TD. 2009. A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of Cleaner Production* 17: 668-675.
- Corporación Financiera Internacional (IFC). 2007. Guías sobre medio ambiente, salud y seguridad para la fabricación de cemento y cal. Grupo del Banco Mundial.
- Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). 2001. Reference document on Best Available Techniques in the cement and lime manufacturing industries. European Comission, 127 pp.
- Isikli B, Ali Demir T, Akar T, Berber A, Urer SM, Kalyoncu C, Canbek M. 2006. Cadmium exposure from the cement dust emissions: A field study in a rural residence. *Chemosphere* 63: 1546-1552.
- Ismail M, Muhammad D, Ullah Khan F, Munsif F, Ahmad T, Ali S, Khalid M, Haq NU, Ahmad M. 2012. Effect of brick kilns: emissions on heavy metal (Cd and Cr) content of contiguous soil and plants. *Sarhad Journal of Agriculture* 28: 165-170.
- Jacobson MZ. 2005. Fundamentals of Atmospheric Modeling. Second Edition. ISBN-10 0-521-54865-9. Cambridge University Press, New York, 829 pp.
- Jining C, Yi Q. 2009. Point sources of pollution: local effects and control. Volume I. Department of Environmental Science and Engineering. Tsinghua University, Beijing, China, 442 pp.
- Jung KH, Yan B, Chillrud SN, Perera FP, Whyatt R, Camann D, Kinney PL, Miller RL. 2010. Assessment of Benzo(a)pyrene-equivalent carcinogenicity and mutagenicity of residential indoor versus outdoor Polycyclic Aromatic Hydrocarbons exposing young children in New York City. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 7: 1889-1900.
- Kabata-Pendias A, Pendias H. 2001. Trace elements in soils and plants. CRS Press, Boca Raton, 238 pp.
- Kabata-Pendias A, Mukherjee A. 2007. Trace elements from soil to human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 550 pp.
- Kakosimos KE, Assael MJ, Katsarou AS. 2011. Application and evaluation of AERMOD on the assessment of particulate matter pollution caused by industrial activities in the Greater Thessaloniki area. *Environmental Technology* 32 (6): 593-608.

- Kavouras IG, Koutrakis P, Tsapakis M, Lagoudaki E, Stephanou EG, Baer DV, Oyola P. 2001. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environmental Science and Technology* 35: 2288-2294.
- Khalili NR, Scheff PA, Holsen TM. 1995. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engine highway tunnels and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment* 29: 533-542.
- Khoder MI, Hassan SK. 2008. Weekday/weekend differences in ambient aerosol level and chemical characteristics of water-soluble components in the city centre. *Atmospheric Environment* 42: 7483-7493.
- Kiely G. 1999. Ingeniería Ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión. Madrid. Mc. Graw-Hill, 1330 pp.
- Kim Oanh Thi N, Pongkiatkul P, Upadhyay N, Hopke PP. 2009. Designing ambient particulate matter monitoring program for source apportionment study by receptor modeling. *Atmospheric Environment* 43: 3334-3344.
- Kuang YW, Zhou GY, Wen, DZ, Li J, Sun FF. 2011. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in tree-rings of Masson pine (*Pinus massoniana* L.) from two industrial sites in the Pearl River Delta, south China. *Journal of Environmental Monitoring* 13: 2630-2637.
- Kulkarni P, Venkataraman C. 2000. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmospheric Environment* 34: 2785-2790.
- Kumar A. 2004. Understanding the USEPA's AERMOD Modeling System. Department of Civil Engineering. University of Toledo 25 pp.
- Kumar A, Dixit S, Varadarajan C, Vijayan A, Masuraha A. 2006. Evaluation of the AERMOD dispersion model as a function of atmospheric stability for an urban area. *Environmental Progress* 25 (2): 141-151.
- Lee B-K, Vu VT. 2010. Sources, distribution and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter. Chapter 5. In: "Air Pollution", book edited by Vanda Villanyi, ISBN 978-953-307-143-5, pp. 99-122.
- Lee DS, Kingdon RD, Pacyna JM, Bouwman AF, Tegen I. 1999. Modeling base cations in Europe-sources, transport and deposition of calcium. *Atmospheric Environment* 33: 2241-2256.
- Lee DS, Pacyna JM. 1999. An industrial emissions inventory of calcium for Europe. *Atmospheric Environment* 33: 1687-1697.
- Levin AG, Pignata ML. 1995. *Ramalina ecklonii* as bioindicator of atmospheric pollution in Argentina. *Canadian Journal of Botany* 73: 1196-1202.
- Librando V, Fazzino SD. 1993. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitro derivatives in atmospheric particulate matter of Augusta city. *Chemosphere* 27: 1649-1656.
- Loppi S, Putorti E, Signorini C, Fommei S, Pirintzos SA, De Dominicis V. 1998. A retrospective study using epiphytic lichens as biomonitors of air quality: 1980 and 1996 (Tuscany, central Italy). *Acta Oecológica* 19: 405-408.
- Madloul NA, Saidur R, Hossain MS, Rahim NA. 2011. A critical review on energy use and savings in the cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15: 2042-2060.
- Mandre M, Klo J, Ots K, Tuulmets L. 1999. Changes in phytomass and nutrient partitioning in young conifers in extreme alkaline growth conditions. *Environmental Pollution* 105: 209-220.
- Manno E, Varrica D, Dongarra G. 2006. Metal distribution in road dust samples collected in an urban area close to a petrochemical plant at Gela, Sicily. *Atmospheric Environment* 40: 5929-5942.
- Marino D. 2009. Estudio teórico-experimental sobre la acción (geno)tóxica de compuestos orgánicos de relevancia ambiental. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de La Plata.
- Markert B. 2007. Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 21(1):77-82.
- Marvin CH, Hewitt LM. 2007. Analytical methods in bioassay-directed investigations of mutagenicity of air particulate material. *Reviews in Mutation Research* 636: 4-35.
- Mead JF. 1987. Free radical mechanism of lipid damage and consequences for cellular membrane. En: *Free Radicals in Biology*. Pryor, W.A. (Ed.). London: Academic Press, pp 76-122.
- Melas D, Kioutsioukis I, Ziomas I. 2000. Neural network model for predicting peak photochemical pollutant levels. *Air & Waste Management Association* 50: 495-501.
- Menso RM, Amuchastegui M. 2000. Base geomorfológica para el control de las inundaciones al Oeste de la ciudad de Córdoba (R.A.). Memorias del XVIII Congreso Nacional del Agua, Termas de Río Hondo, Santiago del Estero, Tema 9: Geomorfología, Erosión y Sedimentación.
- Menzel DB. 1976. The role of free radicals in the toxicity of air pollutants (nitrogen oxides and ozone). En: *Free Radicals in Biology*. Vol. 2. Pryor, W.A. (Ed.). New York: Academic Press, 181-203.
- Mijić Z, Rajšić S, Žekić A, Perišić M, Stojić A, Tasić M. 2010a. Characteristics and application of receptor models to the atmospheric aerosols research. En: Kumar, A. (Ed.) *Air Quality*. Sciyo, Rijeka, Croatia, 382 pp.

- Mijić Z, Stojić A, Perišić M, Rajšić S, Tasić M, Radenković M, Joksić J. 2010b. Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment* 44: 3630-3637.
- Mishra VK, Kim KH, Kang CH, Choi KC. 2004. Winter time and distribution of airborne lead in Korea. *Atmospheric Environment* 38: 2653–2664.
- Mokrzycki E, Uliasz-bochen A. 2003. Use of alternative fuels in the Polish cement industry. *Applied Energy* 74: 101–111.
- Morello-Frosch RA, Woodruff TJ, Axelrad DA, Caldwell JC. 2000. Air toxics and health risks in California: the public health implications of outdoor concentrations. *Risk Analysis* 20(2): 273-91.
- Moussiopoulos N, Berge E, Bøhler T, de Leeuw F, Grønseki KE, Mylona S, Tombrou M. 1996. Ambient air quality pollutant dispersion and transport models. European Topic Centre on Air Quality. European Environment Agency, 212 pp.
- Motelay-Massei A, Ollivon D, Garban B, Tiphagne Larcher K, Zimmerlin I, Chevreuril M. 2007. PAHs in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy. *Chemosphere* 67: 312–321.
- Mugica V, Torres M, Salinas E, Gutierrez M, García R. 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere of Mexico city. In: Air pollution, book edited by Vanda Villanyi, ISBN 978-953-307-143-5, Rijeka, Croatia.
- Mugica V, Vallesa R, Aguilar J, Figueroa J, Mugica F. 2011. PM_{2.5} source apportionment applying material balance and receptor models in the MAMC. In: Monitoring, control and effects of air pollution, Andrzej G. Chmielewski (Ed.), ISBN: 8:103-118. 978-953-307-526-6, InTech, Disponible en: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/18379.pdf>
- National Air Quality Management Programme (NAQMP). 2008. Publication Series B: Book 7. Air pollution dispersion and topographical effects. Department of Environmental Affairs and Tourism. Republic of South Africa, 17 pp.
- National Institute of Water and Atmospheric Research (NIWAR). 2004. Good practice guide for atmospheric dispersion modelling. Aurora Pacific Limited and Earth Tech Incorporated for the Ministry for the Environment. Wellington, New Zealand, 142 pp.
- National Pollutant Inventory (NPI). 2008. Emission estimation technique manual for cement manufacturing. Australian Government – Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts, 41 pp.
- National Research Council (NRC). 2009. Global sources of local pollution: an assessment of long-range transport of key air pollutants to and from the United States. Washington, DC: The National Academies Press, 248 pp.
- Navia R, Rivela B, Lorber KE, Méndez R. 2006. Recycling contaminated soil as alternative raw material in cement facilities: life cycle assessment. *Resources, Conservation and Recycling* 48(4): 339–56.
- NCAR Earth System Laboratory-Mesoscale & Microscale Meteorology. Guía de usuarios del Weather Research Forecasting Model (WRF) Capítulo 3: Preprocessing System (WPS). Disponible en el sitio web: http://www.mmm.ucar.edu/wrf/users/docs/user_guide_V3/users_guide_chap5.htm# Descripti on_of_Namelist.
- Neshuku MN. 2012. Comparison of the performance of two atmospheric dispersion models (AERMOD and ADMS) for open pit mining sources of air pollution. Masters of Science in Applied Science: Environmental Technology. University of Pretoria, 90 pp.
- Nielsen T, Jorgensen H, Larsen J, Poulsen M. 1996. City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects. *Science of the Total Environment* 189:41–49.
- Nimis P, Lazzarin G, Lazzarin A, Skert N. 2000. Biomonitoring of trace elements with lichens in Veneto (NE Italy). *Science of the Total Environment* 225: 97-111.
- Nisbet IC, LaGoy PK. 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory toxicology and pharmacology* 16: 290-300.
- Nriagu JO, Pacyna JM. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 1669: 14–139.
- Ocanto CA. 2008. Estudio geoambiental de un sector de la cabecera de cuenca del arroyo La Cañada, departamento Santa María, Córdoba. Tesis de Maestría. Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Córdoba, 101 pp.
- Ohura T, Amagai T, Fusaya M, Matsushita H. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor environments and factors affecting their concentrations. *Environmental Science and Technology* 38: 77–83.
- Ohura T, Noda T, Amagai T. 2005. Prediction of personal exposure to PM_{2.5} and carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons by their concentrations in residential microenvironments. *Journal of Environmental Science and Technology* 39: 5592–5599.
- Olaleye VF, Oluyemi EA. 2010. Effects of cement flue dusts from a Nigerian cement plant on air, water and planktonic quality. *Environmental Monitoring Assessment* 162:153–162.

- Olcese LE, Toselli BM. 2002. Some aspects of air pollution in Córdoba, Argentina. *Atmospheric Environment* 36: 299–306
- Onder S, Dursun S, Gezgin S, Demirbas A. 2007. Determination of heavy metal pollution in grass and soil of city centre green areas (Konya, Turkey). *Polish Journal of Environmental Studies* 16: 145-154.
- Orecchio, S. 2010. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of a Natural Reserve (Isola delle Femmine) (Italy) located in front of a plant for the production of cement. *Journal of Hazardous Materials* 173: 358–368.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). 1996. *Proposed Air Quality Guidelines for Europe*. World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). 2000. Guidelines for Air Quality, Health-Based Guidelines. World Health Organization, Geneva, 71 pp.
- Organización Mundial de la Salud –Oficina de Europa (EURO-OMS). 2000. Air Quality Guidelines - Second Edition. Chapter 5.9 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). 2004. Guías para la calidad del aire. OPS/CEPIS/PUB/04.110. Publicado por la Organización Mundial de la Salud, Ginebra. Cluster of Sustainable Development and Healthy Environment. Departamento de Protección del Medio Humano. Programa de Salud Ocupacional y Ambiental. Lima, Perú, 239 pp.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). 2006. Cobalt and inorganic cobalt compounds. Concise International Chemical Assessment Document 69. Ottawa, Canada, 93 pp.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). 2008. Air Quality Guidelines for Europe-second edition. WHO Regional Publications, European Series, No. 92. Copenhagen, 273 pp.
- Organización Mundial de la Salud (OMS) 2010a. WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants. WHO Regional Office for Europe. DK-2100 Copenhagen, Denmark 206 pp.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). 2010b. Environment and health risks: a review of the influence and effects of social inequalities. Europe. DK-2100 Copenhagen, Denmark, 268 pp.
- Organización Panamericana de la Salud (OPS). 2007. Evaluación de los efectos de la contaminación del aire en la salud de América Latina y el Caribe. Área de Desarrollo Sostenible y Salud Ambiental. ISBN 92 75 12598 8. Washington, D.C., 72 pp.
- Pacyna JM, Pacyna EG. 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources. *Environmental Review* 9:269–298.
- Palus J, Rydzynski K, Dziubaltowska E, Wyszynska K, Natarajan AT, Nilsson R. 2003. Genotoxic effects of occupational exposure to lead and cadmium. *Mutation Research* 540: 19-28.
- Pandey J, Pandey U. 2009. Accumulation of heavy metals in dietary vegetables and cultivated soil horizon on organic farming system in relation to atmospheric deposition in a seasonally dry tropical region of India. *Environmental Monitoring and Assessment* 148: 61-74.
- Papini A, Tani G, Di Falco P, Brighigna L. 2010. The ultrastructure of the development of *Tillandsia* (Bromeliaceae) trichome, and details of the wing cells degeneration. *Flora* 205 (2): 94-100.
- Park SS, Kim YJ, Kang CH. 2002. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment* 36: 2917–2924.
- Park SS, Kim JG, Jeong MJ, Song BJ. 2011. Source identification of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial complex using diagnostic ratios and multivariate factor analysis. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 60: 576–589.
- Pasquill F. 1974. Atmospheric Diffusion. The Dispersion of Windborne Material from Industrial and Other Sources (2nd Ed). ISBN 10: 0853120153. John Wiley and Sons. New York, 447 pp.
- Patiño L, Virga D. 2000. Incineración de residuos industriales en hornos de la industria del cemento.
- Pearson LC. 1985. Air pollution damage to cell membranes in lichens. I: development of a simple monitoring test. *Atmospheric Environment*: 19: 209–212.
- Peralta C, Liborio M. 2010. Aportes para un diagnóstico de la cuenca La Lagunilla - La Cañada (Córdoba). RASADEP 1-Numero Especial. Cambios de uso de la tierra. Causas, consecuencias y mitigación. Asociación Argentina de Ecología de Paisajes. 191 – 204.
- Peralta C. 2011. Aspectos urbanísticos. En: Estudio del área protegida Carlos Paz: caracterización física de la zona delimitada como área protegida por Ordenanza 5310, Municipalidad de Villa Carlos Paz. Ed: Abril EG. Grupo Interdisciplinario-Universidad Nacional de Córdoba.
- Pérez Camaño JL. 2004. Sistema integrado para la modelización y el análisis de la calidad del aire en modo operacional. Tesis doctoral de la Facultad de Informática, Universidad Politécnica de Madrid, España, 200 pp.
- Pérez Camaño JL. 2004. Sistema integrado para la modelización y el análisis de la calidad del aire en modo operacional. Universidad Politécnica de Madrid. Facultad de informática. Tesis doctoral, 209 pp.
- Pernía B, De Sousa A, Reyes R, Castrillo M. 2008. Biomarcadores de contaminación por cadmio en las plantas. *Interciencia* 2 (33): 112-119.

- Pfeiffer HN, Barclay-Estrup P. 1992. The use of a single lichen species, *Hypogimmia physodes*, as an indicator of air quality in Northwestern Ontario. *Bryologist* 95: 3-42.
- Pignata ML, Gudiño GL, Wannaz ED, Plá RR, González CM, Carreras HA, Orellana L. 2002. Atmospheric quality and distribution of heavy metals in Argentina employing *Tillandsia capillaris* as a biomonitor. *Environmental Pollution* 120: 59-68.
- Pignata ML, Plá RR, Martínez MS, Jasan RS, Rodríguez JH, Wannaz ED, Gudiño GL, Carreras HA, González CM. 2007. Distribution of atmospheric trace elements and air quality in Argentina employing the lichen *Ramalina celastri* as a passive biomonitor. Detection of air pollution sources. *International Journal of Environment and Health* 1: 29-46.
- Pignata ML, Gudihno G, Abril GA. 2011. Contaminación y biomonitorio. En: Estudio del área protegida Carlos Paz: caracterización física de la zona delimitada como área protegida por Ordenanza 5310, Municipalidad de Villa Carlos Paz. Ed: Abril EG. Grupo Interdisciplinario-Universidad Nacional de Córdoba.
- Plan Provincial de Manejo del Fuego (PPMF). 2007. Guía para la Prevención de los Incendios Forestales en Córdoba. Agencia Córdoba Ambiente Sociedad del Estado. Gobierno de la Provincia de Córdoba.
- Ponce MB, Gambaudo SP. 2005. Capítulo V: Carbonatos en Argentina. En: Minerales para la Agricultura en Latinoamérica. Eds. Ing. Hugo Nielson, Lic. Roberto Sarudiansky. Universidad de San Martín. Buenos Aires, 561 pp.
- Pope CA. 2000. Epidemiology of fine particulate air pollution and human health: biologic mechanisms and who's at risk? *Environmental Health Perspectives* 108 (4): 713-23.
- Pope CA, Dockery DW. 2006. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution. *Journal of the Air & Waste Management Association* 56:709-742.
- Prajapati SK, Tripathi BD. 2008. Biomonitoring seasonal variation of urban air polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using *Ficus benghalensis* leaves. *Environmental Pollution* 151: 543-548.
- Princewill C, Adanma N. 2011. Metal concentration in soil and plants in abandoned cement factory. *International Conference on Biotechnology and Environment Management*. 18: 146-150.
- Raes F, Van Dingenen R, Vignati E, Wilson J, Putaud JP, Seinfeld JH, Adams P. 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment* 34: 4215-4240.
- Ramírez N, Cuadras A, Rovira E, Marcé RM, Borrull F. 2011. Risk assessment related to atmospheric polycyclic Aromatic hydrocarbons in gas and particle phases near industrial sites. *Environmental Health Perspectives* 119 (8): 1110-1116.
- Rao CS. 2005. Uncertainty analysis in atmospheric dispersion modeling. *Pure and Applied Geophysics* 162(10): 1893-1917.
- Rao CS. 2006. Environmental pollution control engineering. New age international publishers. Revised second edition, New Delhi, India, 419 pp.
- Ratola N, Amigo J, Alves A. 2010. Levels and sources of PAHs in selected sites from Portugal: Biomonitoring with *Pinus pinea* and *Pinus pinaster* needles. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 58: 631-647.
- Ravindra K, Sokhi R, Van Grieken R. 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42: 2895-2921.
- Richards JR. 2000. Control of gaseous emissions. APTI Course 415. Third edition. Environmental Protection Environmental Research Center. United States, 341 pp.
- Rincón De Hoyos ME. 2012. Acoplamiento del modelo de mesoescala WRF al modelo de calidad de aire Calpuff. Facultad de Ciencias, Departamento de Geociencias. Universidad Nacional de Colombia, 128 pp.
- Robinson DC, Wellburn AR. 1991. Seasonal changes in the pigments of Norway spruce, *Picea abies* (L.) Karst, and the influence of summer ozone exposures. *New Phytologist* 119: 251-259.
- Robson MG, Toscano WA. 2007. Risk Assessment for Environmental Health, Jossey-Bass, Inc., San Francisco, CA, 628 pp.
- Rodríguez JH, Pignata ML, Fangmeier A, Klumpp A. 2010. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in the bioindicator plants *Tillandsia capillaris* and *Lolium multiflorum* exposed at PM₁₀ monitoring stations in Stuttgart (Germany). *Chemosphere* 80: 208-215.
- Rodríguez JH, Weller SB, Wannaz ED, Klumpp A, Pignata ML. 2011. Air quality biomonitoring in agricultural areas nearby to urban and industrial emission sources in Córdoba province, Argentina, employing the bioindicator *Tillandsia capillaris*. *Ecological Indicators* 11: 1673-1680.
- Rossini P, Matteucci G, Guerzoni S. 2010. Atmospheric fall-out of metals around the Murano glass-making district (Venice, Italy). *Environmental Science and Pollution Research* 17: 40-48.
- Ruskin I, Kumar PBAN, Dushenkov S, Salt DE. 1994. Bioconcentration of heavy metals by plants. *Current Option in Biotechnology* 5: 285-290.
- Sacchi GA. 2011. Suelos. En: Estudio del área protegida Carlos Paz: caracterización física de la zona delimitada como área protegida por Ordenanza 5310, Municipalidad de Villa Carlos Paz. Ed: Abril EG. Grupo Interdisciplinario-Universidad Nacional de Córdoba.

- Salma I, Maenhaut W. 2006. Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city. *Environmental Pollution* 143: 479-488.
- Sanz Sá JM. 1991. La contaminación atmosférica. Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente. Madrid, 168 pp.
- Sanz-Landaluze J, Bocanegra-Salazar M, Ortiz-Pérez D, Cámara C. 2010. Miniaturised method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in leaf samples. *Journal of Chromatography A* 1217: 3567-3574.
- Schuhmacher M, Domingo JL, Garreta J. 2004. Pollutants emitted by a cement plant: health risks for the population living in the neighborhood. *Environmental research* 95(2): 198-206.
- Schuhmacher M, Nadal M, Domingo L. 2009. Environmental monitoring of PCDD/Fs and metals in the vicinity of a cement plant after using sewage sludge as a secondary fuel. *Chemosphere* 74: 1502-1508.
- Schvarzer J, Petelski NC. 2005. La industria del cemento en la Argentina. Un balance de la producción, la capacidad instalada y los cambios empresarios, tecnológicos y de mercado durante las últimas dos décadas. Centro de Estudios de la Situación y Perspectivas de la Argentina. Universidad de Buenos Aires 28 pp.
- Seangkiatiyuth K, Surapipith V, Tantrakarnapa K, Lothongkum AW. 2011. Application of the AERMOD modeling system for environmental impact assessment of NO₂ emissions from a cement complex. *Journal of Environmental Sciences* 23(6): 931-940.
- Seagrave J, McDonald J, Gigliotti A, Nikula K, Seilkop S, Gurevich M, Mauderly J. 2002. Mutagenicity and in vivo toxicity of combined particulate and semivolatile organic fractions of gasoline and diesel engine emissions. *Toxicological Sciences* 70:212.
- Seinfeld JH. 1978. Atmospheric pollution: physical and chemical fundamentals. New York: Mc Graw-Hill, 558 pp.
- Seinfeld JH. 1986. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. John Wiley & Sons, New York, 138 pp.
- Seinfeld J, Pandis S. 2008. Atmospheric Chemistry and Physics. From Air pollution to climate change, J. Wiley and Sons, Inc. Second Edition. ISBN: 978-0-471-72018-8, 1232 pp.
- Servicio Meteorológico Nacional. 2012. <http://www.smn.gov.ar/>
- Shi J, Peng Y, Li W, Qiu W, Bai Z, Kong S, Jin T. 2010. Characterization and source identification of PM₁₀-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Tianjin, China. *Aerosol and Air Quality Research* 10: 507-518.
- Sidhu S, Dellinger B. 1995. Proceedings of the International Speciality Conference on Waste Combustion in Boilers and Industrial Furnaces. A&WMA, Kansas City, March, p. 199.
- Sidhu S, Kasti N, Edwards P, Dellinger B. 2001. Hazardous air pollutants formation from reactions of raw meal organics in cement kilns. *Chemosphere* 42: 499-506.
- Simcik MF, Eisenreich SJ, Lioy PJ. 1999. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment* 33:5071-5079.
- Sincich S, Maggi R. 2008. Prácticas culturales de recuperación documental: el archivo histórico de la municipalidad de Malagueño, Provincia de Córdoba.
- Singh G, Prabha J, Giri S. 2006. Comparison and performance evaluation of dispersion models FDM and ISCST3 for a gold mine at Goa. *Industrial Pollution control* 22 (2): 297-303.
- Singh SK. 1993. Phytomonitoring of urban-industrial pollutants: A new approach. *Environmental Monitoring and Assessment* 24: 27-34.
- Skamarock WC, Klemp JB, Dudhia J, Gill DO, Barker DM, Duda MG, Huang XY, Wang W, Powers JG. 2008. A description of the advanced research WRF version 3, Tech. Note, NCAR/TN-475+STR, 125 pp. National Centre of Atmospheric Research, Boulder, Colorado, 125 pp.
- Slezakova K, Pires JC, Castro D, Alvim-Ferraz MC, Delerue-Matos C, Morais S, Pereira MC. 2013. PAH air pollution at a Portuguese urban area: carcinogenic risks and sources identification. *Environmental Science and Pollution Research (international)* 20(6): 3932-45.
- Sloof J. 1993. Biomonitoring trace-element air pollution. PhD Thesis Institute Technische Universiteit Delft. pp. 163.
- Smichowski P, Gómez D, Giné MF, Sánchez Bellato AC, Rosa S. 2005. Antimony in airborne particulate matter emitted by natural and anthropogenic sources: A case study in Argentina. 1st International Workshop on Antimony in the Environment, Heidelberg, 43 pp.
- Smith DJT, Harrison RM. 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles. In: Harrison, R.M., Van Grieken, R. (Eds.), *Atmospheric Particles*. John Wiley & Sons, 253-294.
- Sojini OS, Sonibare OO, Ekundayo O, Zeng EY. 2010. Biomonitoring potentials of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by higher plants from an oil exploration site, Nigeria. *Journal of Hazardous Materials* 184: 759-764.
- Song H, Wang YS, Sun CC, Wu ML, Peng YL, Deng C, Li QP. 2011. Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons exposure on antioxidant system activities and proline content in *Kandelia candel*. *International Journal of Oceanography and Hydrobiology* 40 (3): 9-18.
- Sportisse B. 2010. *Fundamentals in Air Pollution: From Processes to Modelling*. Springer Dordrecht Heidelberg. London, New York, 350 pp.

- Srivastava A, Rao BPS. 2011. Urban Air Pollution Modeling. In: Air Quality – Models and applications. Ed. Dragana Popović. Intechweb.org. Croatia, 15 pp.
- Srogi K. 2007. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters* 5: 169–195.
- St-Amand AD, Mayer PM, Blais JM. 2009. Modeling PAH uptake by vegetation from the air using field measurements. *Atmospheric Environment* 43: 4283–4288.
- Stein AF, Isakov V, Godowitch J, Draxler RR. 2007. A hybrid modeling approach to resolve pollutant concentrations in an urban area. *Atmospheric Environment* 41: 9410–9426.
- Stewart RC, Bewley JD. 1980. Lipid peroxidation associated with accelerated aging of soybean axes. *Journal of Plant Physiology* 65(2): 245–248.
- Taiz L, Zeiger E. 2006. Plant Physiology. 4a ed. Sinauer. Sunderland, MA, EEUU, 764 pp.
- Tan J, Guo S, Ma Y, Duan J, Cheng Y, He K, Yang F. 2011. Characteristics of particulate PAHs during a typical haze episode in Guangzhou, China. *Atmospheric Research* 102: 91–98.
- Tartakovsky D, Broday DM, Stern E. 2013. Evaluation of AERMOD and CALPUFF for predicting ambient concentrations of Total Suspended Particulate Matter (TSP) emissions from a quarry in complex terrain. *Environmental pollution* 179: 138–45.
- Tham YMF, Takeda K, Sakugawa H. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with atmospheric particles in Higashi Hiroshima, Japan: Influence of meteorological conditions and seasonal variations. *Atmospheric Research* 88: 224–233.
- The Weather Research and Forecasting Model (WRF). <http://www.wrf-model.org/index.php>.
- Thompson G, Rasmussen RM, Manning K. 2004. Explicit forecasts of winter precipitation using an improved bulk microphysics scheme, Part I: Description and sensitivity analysis. *Monthly Weather Review* 132: 519–542.
- Thornhill DA, de Foy B, Herndon SC, Onasch TB, Wood EC, Zavala M, Molina LC, Gaffney JS, Marley NA, Marr LC. 2008. Spatial and temporal variability of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8: 3093–3105.
- Tonneijck A, Van Dijk C, Dueck T. 2002. Plant monitoring of air quality around waste incinerators. En: Bioindication and air quality in European cities. Research, Application, Communication. Altbach 67–75.
- Trenholm A, Gorman P, Jungclaus G. 1984. Performance evaluation of full-scale hazardous waste incinerators. Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency, Hazardous Waste Engineering Research Laboratory.
- Türkan I, Henden E, Celic U, Kivilcim S. 1995. Comparison of moss and bark samples as biomonitors of heavy metals in a highly industrialized area in Izmir, Turkey. *Science of the Total Environment* 166: 61–67.
- Turner D B. 1964. A diffusion model for an urban area. *Journal of Applied Meteorology and Climatology* 3: 83–91.
- Turner BD. 1970. Workbook of Atmospheric Dispersion Estimates. PHS Publication N° 999-AP-26. U.S. Department of Health, Education and Welfare, National Air Pollution Control Administration.
- Turner BD. 1994: Workbook of Atmospheric Dispersion Estimates: An Introduction to Dispersion. Second Edition. ISBN-10: 156670023X. United States, 192 pp.
- Ugalde F, Flores J. 2005. Métodos estadísticos aplicados a contaminación atmosférica. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Departamento de Estudios del Ambiente. Gerencia de Ciencias Ambientales. México, D.F. Documento presentado en el marco del 2do Curso Regional de capacitación sobre evaluación e interpretación de datos analíticos de contaminación atmosférica por partículas CNEA–OIEA (Buenos Aires, Argentina).
- Ultrafine Particle Size Distributions in Air Pollution Monitoring Networks (UFIPOLNET). 2007. Ultrafine Particles in Urban Air. International Conference in Dresden.
- United Nations Economic Commission for Europe (UNECE). 2013. Guidance document on best available techniques for controlling emissions of heavy metals and their compounds from the source categories listed in annex II of the Heavy Metals Protocol to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, 32 pp.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1980. Ambient water quality criteria for polycyclic aromatic hydrocarbons. Criteria and Standards Division, Environmental Protection Agency, Washington, D. C. p. A-1 to B-6. EPA-440/5-80-069.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1984. Health effects assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Cincinnati, OH: Environmental Protection Agency. EPA Report No. 540/1–86–013.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1995. Emission Factor Documentation for AP-42, Section 11.6. Portland Cement Manufacturing, 26 pp.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1996. Air Quality Criteria for Particulate Matter: Volumes I, II and III. EPA/600/AP-95/001a-cf. Office of Research and Development: Washington, D.C.

- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1997. AP 42, Fifth Edition Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1998. Revised draft user's guide for the AERMOD terrain processor (AERMAP). Office of air quality planning standards. Research Triangle Park, North Carolina.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2001. Procedures document for National emission inventory, criteria air pollutants (1985-1999). AP-42, EPA-454/R-01-006.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2002. User's Guide for AMS/EPA Regulatory Model –AERMOD, Office of Air Quality Planning and Standards Emissions, Monitoring, and Analysis Division, 228 pp.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2003. Appendix A to 40 CFR. Part 423–126 Priority Pollutants.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2004. Air quality criteria for particulate matter. EPA 600/P-99/002aF-bF. Washington, DC, 125 pp.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2005. SI-409: Basic Air Pollution Meteorology. Air Pollution Training Institute (APTI). Washington, DC.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2008a. Cement Sector. Trends in Beneficial Use of Alternative Fuels and Raw Materials. ICF International. Washington, 107 pp.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2008b. Investigation of the dust impacts from the Port Adelaide Waterfront Redevelopment Project on the Le Fevre Peninsula Primary School Scientific Services Branch Department of Health SA Health September. A report prepared for the SA Health, South Australia from data provided by the EPA
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2011. <http://www.epa.gov/air/criteria.html>
- Valavanidis A, Fiotakis K, Vlahogianni T, Bakeas EB, Triantafyllaki S, Paraskevopoulou V, Dassenakis M. 2006. Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece). *Chemosphere* 65:760-768
- Varrica D, Bardelli F, Dongarrá G, Tamburo E. 2013. Speciation of Sb in airborne particulate matter, vehicle brake linings, and brake pad wear residues. *Atmospheric Environment* 64: 18-24.
- Venegas LE, Martin PB. 2004. Concentración de material particulado en aire en la Ciudad de Buenos Aires. In: AIDIS Argentina. Desafíos ambientales y del saneamiento en el siglo XXI. Buenos Aires, AIDIS Argentina.
- Venegas LE, Mazzeo NA. 2012. La velocidad del viento y la dispersión de contaminantes en la atmósfera. Argentina: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Segundo Congreso Latinoamericano de Ingeniería del Viento. La Plata, Buenos Aires.
- Vera Castellano A, López Cancio J, Santana Alemán P, Santana Rodríguez J. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria. *Environment International* 29: 475–480.
- Vianna AN, Gonçalves D, Brandão F, De Barros RP, Amado Filho GM, Meire RO, Torres JP, Malm O, D'Oliveira Júnior A, Andrade LR. 2011. Assessment of heavy metals in the particulate matter of two Brazilian metropolitan areas by using *Tillandsia usneoides* as atmospheric biomonitor. *Environmental Science and Pollution Research* 18: 416-427.
- Vittori Antisari L, Dinelli E, Buscaroli A, Covelli S, Pontalti F, Vianello G. 2009. Potentially toxic elements along soil profiles in an urban park, an agricultural farm, and the San Vitale pinewood (Ravenna, Italy). *Environmental quality* 2: 1-14.
- Walker CH. 1996. Biomarkers and environmental risk assessment. *Pesticide Outlook*. 77-12.
- Wang Y, Liang L, Shi J, Jiang G. 2005. Chemometrics methods for the investigation of methylmercury and total mercury contamination in mollusks samples collected from coastal sites along the Chinese Bohai Sea. *Environmental Pollution* 135: 457–467.
- Wannaz ED, Carreras HA, Pérez C, Pignata ML. 2006. Assessment of heavy metal accumulation in two species of *Tillandsia* in relation to atmospheric emission sources in Argentina. *The Science of the Total Environment* 361(1-3): 267–78.
- Wannaz ED, Pignata ML. 2006. Calibration of four species of *Tillandsia* as air pollution biomonitors. *Journal of Atmospheric Chemistry* 53: 185-209.
- Wannaz ED, Harguinteguy CA, Jasan R, Plá RR, Pignata ML. 2008. Identification of atmospheric trace-element sources by passive biomonitoring employing PCA and variogram analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 88: 229-243.
- Wannaz ED. 2008. Evaluación de la calidad atmosférica en la provincia de Córdoba mediante el empleo de *Tillandsia* (Bromeliaceae): intercomparación de especies como bioindicadoras. Tesis Doctoral dirigida por la Dra. Ma. Luisa Pignata. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y naturales, Universidad Nacional de Córdoba, 209 pp.

- Wannaz ED, Carreras HA, Abril GA, Pignata ML. 2011. Maximum values of Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ in the biomonitor *Tillandsia capillaris* (Bromeliaceae): Relationship with cell membrane damage. *Environmental and Experimental Botany* 74: 296–301.
- Wannaz ED, Carreras HA, Rodríguez JH, Pignata ML. 2012. Use of biomonitors for the identification of heavy metals emission sources. *Ecological Indicators* 20: 163–169.
- Wannaz ED, Abril GA, Rodríguez JH, Pignata ML. 2013. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial and urban areas using passive air samplers and leaves of *Tillandsia capillaris*. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1: 1028-1035.
- Wark K, Warner CF. 2004. Contaminación del aire: Origen y control, Limusa Noruega – Wiley, ISBN 9789681819545, Mexico, 652 pp.
- Weisberg M, Joseph P, Hale B, Beyersmann D. 2003. Molecular and cellular mechanisms of cadmium carcinogenesis. *Toxicology* 192: 95-110.
- Willmott CJ. 1984. On the evaluation of model performance in physical geography. In *Spatial Statistics and Models*, Gaile GL, Willmott CJ (eds). D. Reidel: Boston; 443–460.
- Wintermans JFGM, De Mots A. 1965. Spectrophotometric characteristics of chlorophylls a and b and their phaeophytins in ethanol. *Biochimica et Biophysica Acta* 169: 448-453.
- Wolterbeek B. 2002. Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Environmental pollution* 120: 11-21.
- World Business Council for Sustainable Development (WBCSD). 2012. Guidelines for Emissions Monitoring and Reporting in the Cement Industry. Emissions Monitoring and Reporting, 40 pp.
- XCG Consultants. 2007. Best Management Practices. Chemical Manufacturing Sector: pesticide, fertilizer and other agricultural chemical manufacturing. Cadmium, chromium, copper, mercury, zinc and nonylphenol and its ethoxilates. Prepared for the Ministry of the Environment. Land and Water Policy Ranch. Toronto, Canada.
- Yang HH, Lee WJ, Chen SJ, Lai SO. 1998. PAH emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Materials* 60: 159–174.
- Zambrano García A, Medina Coyotzin C, Rojas Amaro A, López Veneroni D, Chang Martínez L, Sosa Iglesias G. 2009. Distribution and sources of bioaccumulative air pollutants at Mezquital Valley, Mexico, as reflected by the atmospheric plant *Tillandsia recurvata* L. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 9 (2): 5809–52.
- Zanvetto R, Ravelo AC. 2011. Climatología. En: Estudio del área protegida Carlos Paz: caracterización física de la zona delimitada como área protegida por Ordenanza 5310, Municipalidad de Villa Carlos Paz. Ed: Abril EG. Grupo Interdisciplinario-Universidad Nacional de Córdoba.
- Zeiger E. 1998. Identification of rodent carcinogens and noncarcinogens using genetic toxicity tests: premises, promises, and performance. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 28:85–95.
- Zevenhoven R, Kilpinen P. 2004. Trace elements, alkali metals. En: Control of pollutants in flue gases and fuel gases. ISBN 951-22-5527-8. Espoo/Turku, Finland.