

CARACTERIZACIÓN ELEMENTAL DE AEROSOLES ATMOSFERICOS RECOLECTADOS EN BUENOS AIRES: ANALISIS **macroPIXE**, **microPIXE** Y SEM/EDX.

ELEMENTAL CHARACTERIZATION OF ATMOSPHERIC AEROSOLS COLECTED AT BUENOS AIRES: **macroPIXE**, **microPIXE** Y SEM/EDX ANALYSIS.

L.G. **Murruni**¹, M.E. **Debray**^{1,2}, A.J. **Kreiner**^{1,2,3}, A. **Burlón**^{1,2}, J. **Davidson**^{2,3}, M. **Davidson**^{2,3}, G. **Leyva**^{1,2}, M.J. **Ozafrán**², M.E. **Vázquez**², A.G. **Ulke**⁴ M. **Rosenbusch**⁵.

¹Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de Gral. San Martín.
²Depto. de Física, CAC, CNEA. ³CONICET. ⁴Depto. de Ciencias de la Atmósfera y los Océanos, FCEyN, UBA. ⁵Unidad de Actividad Química, CAC, CNEA.

murruni@tandar.cnea.gov.ar

Muestras de aerosoles atmosféricos totales (TSP) fueron recolectadas en la localidad de San Martín, Buenos Aires (34° S, 58° W), desde 15 de Julio hasta 27 de Agosto del 2003. Dichas muestras han sido analizadas con la técnica PIXE convencional a fin de determinar su composición elemental (Cl, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Pb) global. Una de estas muestras ha sido, adicionalmente, analizada con microPIXE con el objetivo de conocer la composición elemental de las partículas individuales que la conforman. Por otra parte, muestras de aerosoles finos PM_{2.5} y gruesos PM_{2.5-10} han sido recolectadas durante un evento de quema de biomasa, producido en el área de la desembocadura del Río Paraná (Delta, 34°S, 58°W). Estas muestras fueron analizadas con SEM/EDX a fin de caracterizar los aerosoles emitidos durante aquel evento. La caracterización elemental de los aerosoles ha sido complementada con estudios del flujo de aire sobre Buenos Aires y su influencia sobre las características de los aerosoles atmosféricos.

Total suspended particle (TSP) samples have been collected at San Martin, Buenos Aires (34° S, 58° W), from July 15th to August 27th 2003. These samples were analyzed by conventional PIXE and microbeam (microPIXE), in order to determine bulk levels of metal and non-metals (Cl, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Pb) and characterize elemental composition of individual particles. On the other hand, fine (PM_{2.5}) and coarse (PM_{2.5-10}) aerosol samples have been collected during an event of biomass burning that occurred at the Delta of the Paraná river. These last samples were characterized using EDX analysis. The characterization study allowed identifying the most probable sources of the particles. To further confirm the identification of the origin of the collected particles, backward trajectories were calculated using the HYSPLIT model.

I. INTRODUCCIÓN

La movilización, inducida por el hombre, de los metales y no metales hacia la biosfera se ha vuelto un proceso importante en el ciclo geoquímico de estos elementos¹. Este efecto es más evidente en áreas urbanas donde varias fuentes estacionarias y móviles (actividades industriales, producción de energía, construcción, tratamiento de desechos urbanos, emisiones vehiculares) liberan grandes cantidades de metales hacia la atmósfera, suelos y cuerpos de agua muy a menudo excediendo las tasas de emisiones naturales. La atmósfera, en particular, es un compartimiento clave en el ciclo geoquímico global de los elementos traza². Las principales entradas de metales hacia la atmósfera están fuertemente correlacionadas con los procesos de emisión de partículas. Para muchos elementos tóxicos (por ej., Pb, Zn, Cu, Ni, Mn), las entradas antropogénicas son mucho más importantes

que las naturales tales como polvo continental, polvo volcánico, aerosoles marinos, y partículas biogénicas^{3,4}. Desde el punto de vista toxicológico, estudios epidemiológicos han identificado significativas asociaciones entre elevados niveles de partículas en el aire e incrementos en la mortalidad y morbilidad^{5,6,7,8}. Las partículas finas (PM_{2.5}) con diámetros aerodinámicos *da* menores a 2.5 µm son consideradas más tóxicas. Un autor⁹ encontró que la duración de la vida humana se reduce en varios años si las concentraciones de estas partículas superan los 30 µg/m³. Estas partículas frecuentemente provienen de los procesos de combustión¹⁰, exhiben tiempos de residencia atmosféricas¹¹ y son rápidamente inhaladas¹². Por otra parte, algunos estudios toxicológicos han relacionado las partículas gruesas (PM_{2.5-10}) cuyos *da* oscilan entre 2.5 µm y 10 µm, con diferentes daños biológicos^{13,14}. Ha sido bien establecido que las partículas menores a 10

μm en diámetro (PM_{10}) presentan las más altas concentraciones de varios elementos traza tales como Pb, Cd, Zn y Cr¹⁵, es por ello que dichas partículas son consideradas de interés para la salud. Sin embargo, otros metales, tales como Cu y Mn, se hallan muy enriquecidos en las partículas mayores a $10 \mu\text{m}$ en diámetro¹⁵. Estos antecedentes hacen relevante la caracterización química de las partículas atmosféricas totales (también conocidas como Total Suspended Particles, TSP), denominación que incluye a todas las partículas aerotransportadas sin discriminación en sus tamaños, y la identificación de sus fuentes más probables. En Argentina, existen antecedentes de estudios destinados a caracterizar la composición de los aerosoles atmosféricos. El trabajo pionero descrito en la ref.16, reporta niveles de Pb en aerosoles totales medidos mediante la técnica PIXE. En dicho estudio, se midió un valor máximo de $3.9 \mu\text{gPb}/\text{m}^3$, superior al límite de calidad de aire de $1.5 \mu\text{gPb}/\text{m}^3$ (Decreto 3395 Prov. de Buenos Aires). Posteriormente, los mismos autores¹⁷ volvieron a medir Pb, y otros elementos, en aerosoles totales, comprobándose que los niveles de Pb habían decrecido considerablemente (valor máximo medido: $0.22 \mu\text{gPb}/\text{m}^3$) a raíz de la disminución del contenido de Pb en las naftas. Entre otros trabajos realizados sobre aerosoles, totales y discriminados por tamaño, cabe mencionar las referencias¹⁸⁻²⁰. En general, el área de estudio de estos trabajos ha sido preferentemente la Ciudad de Buenos Aires y alrededores. En este estudio nosotros determinamos la concentración de ciertos elementos traza presentes en muestras de partículas atmosféricas totales recolectadas en San Martín ($34^{\circ} 34' \text{ S}$, $58^{\circ} 31' \text{ O}$), Provincia de Buenos Aires, a fin de evaluar la exposición a metales en esta área, estudiar las variaciones diarias en las concentraciones e identificar las fuentes más probables de estas partículas.

II. MÉTODOS Y RESULTADOS

Sitio de colección

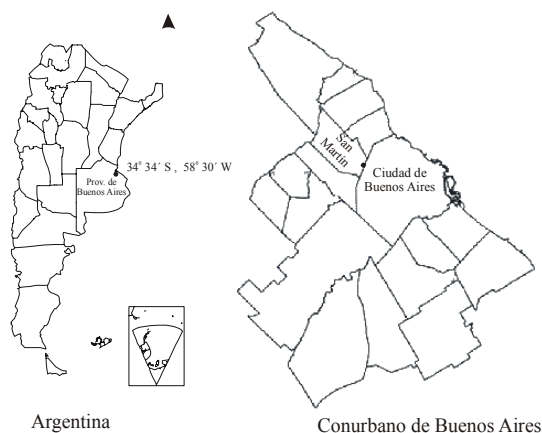


Fig. 1. Ubicación geográfica del sitio de monitoreo, indicado con un punto relleno.

El sitio de monitoreo está ubicado en la parte exterior del edificio TANDAR ($\text{S } 34^{\circ}, 34'$; $\text{W } 058^{\circ}, 31'$; altura

sobre el nivel del mar: 23 m.), San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina (Figura 1). Este sitio es lindero a la Avda. General Paz, por la cual circulan aproximadamente 200000 vehículos por día.

Colección de aerosoles atmosféricos

Partículas atmosféricas totales (TSP) fueron recolectadas con un muestreador AirCon-2 ($12 \text{ l}/\text{min}$) durante 12 horas diurnas. Las partículas fueron depositadas sobre filtros de policarbonato (Millipore HTTP0037, poro $0.45 \mu\text{m}$) durante 12 hs diurnas. La masa total depositada en cada filtro fue determinada usando una microbalanza Mettler M3 ($\pm 1 \mu\text{g}$). Los filtros fueron irradiados antes de cada pesada con una fuente de partículas de U^{233} (226 seg.^{-1} en 2π) a fin de evitar la carga electrostática que desestabiliza la balanza. El muestreo se realizó desde 15 de Julio hasta 27 de Agosto, 2003. Un número total (n) de 9 muestras han sido colectadas y analizadas. El 2 de Noviembre del 2004 se produjo un intenso evento de quema de biomasa en la zona del Delta Argentino (Figura 2), desembocadura del río Paraná, aproximadamente 100 Km de distancia desde San Martín. Este evento provocó que parte de Buenos Aires, especialmente la Ciudad de Buenos Aires y el Conurbano Bonaerense, se cubrieran de un denso humo en horas de la mañana. Durante el transcurso de esa mañana muestras ($n = 2$) de aerosoles finos $\text{PM}_{2.5}$ y gruesos $\text{PM}_{2.5-10}$ fueron colectadas con un muestreador de partículas Andersen Graseby 240 dicotómico ($16.7 \text{ l}/\text{min}$) y depositadas sobre filtros de policarbonato (Millipore HTTP03700). En este caso, el muestro se extendió sólo 3 horas.

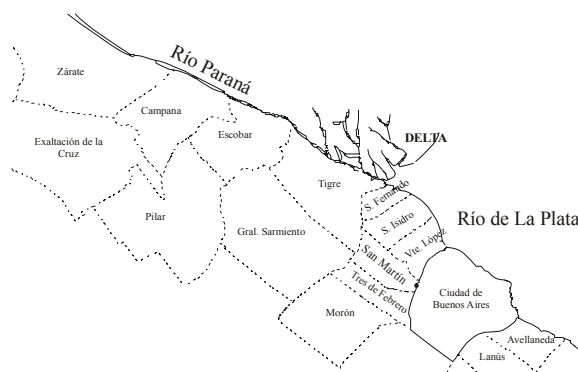


Fig. 2. El mapa indica la ubicación del Delta, en la desembocadura del Río Paraná al Río de La Plata, lugar donde se produjeron eventos de quema de biomasa.

Análisis por PIXE

El análisis PIXE²¹ convencional (macroPIXE) fue desarrollado en el Laboratorio TANDAR, usando haces (diámetro del haz $D_{\text{haz}} 4 \text{ mm}$) de $^{16}\text{O}_8$ a 50 MeV y 8 nA de corriente. Metales y no-metales (S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br y Pb) fueron estudiados en cada una de las muestras. Los rayos X inducidos fueron detectados con dos detectores de Si(Li). Uno de ellos fue un EGG ORTEC (80 mm^2 , ventana de Be de 1

mil), resolución 250 eV a 5.9 keV (Mn Ka), y el otro fue un Oxford Instruments (10 mm², ventana de policarbonato ultrafina 1 μm ATW2), con una resolución de 138 eV en Mn Ka. El análisis fue realizado directamente sobre los filtros, sin recurrir a ningún método de extracción, siendo 40 min el tiempo (Dt) de irradiación por cada muestra. Las curvas de eficiencias de los detectores fueron medidas usando patrones de película delgada MicroMatter^R (50 μg/cm²). Los espectros resultantes fueron estudiados con el programa AXILR para determinar la concentración (en ng/m³) de los elementos, con errores experimentales variando entre 10 y 20 %. Los límites de detección oscilaron entre 0.8 (Ti) and 1.2 (Pb) ng/m³. Espectros de R-X característicos de los aerosoles se muestran en las Figuras 3 y 4, mientras que la Figura 5 presenta las concentraciones medias medidas. El rango de las aplicaciones del acelerador TANDAR se ha extendido al desarrollo de haces de ¹⁶O (50 MeV) focalizados, llamados microhaces. Un triplete de cuadrupolos magnéticos de alta precisión (Oxford Instruments) actúan focalizando los iones acelerados en una zona de unos pocos μm de diámetro. Este microhaz puede barrer una zona de algunos milímetros sobre una muestra de interés. Este instrumento, acoplado a detectores de R-X de Si(Li), ha permitido implementar la técnica microPIXE, que provee información acerca de la distribución de los elementos en forma de mapas bidimensionales (X-Y).

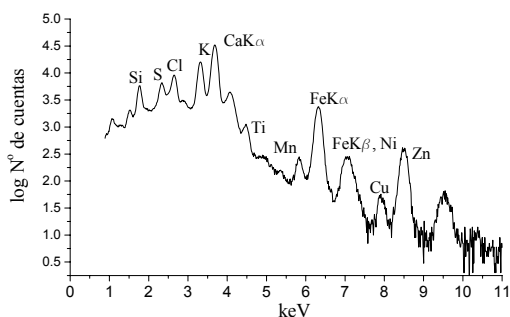


Figura 3. Espectro PIXE de aerosoles totales, adquirido irradiando con ¹⁶O a 50 MeV y con un detector Oxford. Ver texto.

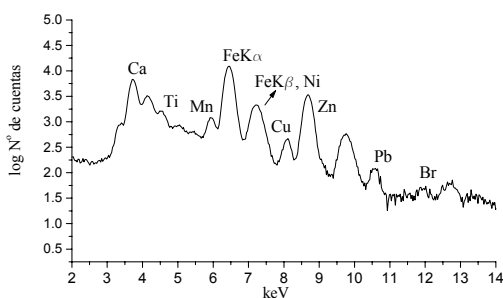


Figura 4. Espectro PIXE de aerosoles totales, adquirido irradiando con ¹⁶O a 50 MeV y con un detector ORTEC. Ver texto.

La Figura 6 muestra algunos mapas elementales obtenidos irradiando una muestra de aerosoles totales

recolectada el 24/07/03. La muestra fue previamente recubierta con una película conductora de Ag mediante sputtering (utilizando un equipo Balzers SCD 040, 30 mA, 180 seg., gas Ar), obteniéndose un espesor uniforme de 30 nm. El análisis fue llevado a cabo con un microhaz de 5x5 μm (¹⁶O a 50 MeV; 100 pA de corriente; tiempo de irradiación 90 minutos), barriendo un área de la muestra de 1 mm². Los R-X fueron registrados con un detector Oxford Instruments de ventana ultrafina, ya mencionado. En la Figura pueden verse asociaciones de Si/Fe/Ca/Cl, S/Ca o S/Fe/Ca/Cl, entre otras.

Cálculo de los Factores de Enriquecimiento

Para evaluar si los aerosoles atmosféricos están enriquecidos en su composición con elementos provenientes del suelo (corteza terrestre) se han calculado los Factores de Enriquecimiento^{18,22-25} (**FEs**). Estos **FEs** se definen como:

$$FE = \frac{\left(\frac{M_e}{Fe} \right)_{aerosol}}{\left(\frac{M_e}{Fe} \right)_{suelo}}$$

donde $(M_e/Fe)_{aerosol}$ es la razón entre las concentraciones de un elemento Me y el Fe, considerado este como elemento de referencia del suelo, en los aerosoles atmosféricos, mientras que $(M_e/Fe)_{suelo}$ es la razón de concentraciones en el suelo. Valores de **FE** cercanos a la unidad sugieren que el elemento Me proviene del suelo, en tanto que valores mayores indican que existen otras fuentes. Debido a la variabilidad espacial en la composición elemental del suelo terrestre, solo factores mayores a 10 sugieren una fuente diferente de esta. Si el **FE** está en el rango 10-500, el elemento es considerado moderadamente enriquecido y aquellos con **FE** mayores a 500 son definidos como altamente enriquecidos.

Los factores de enriquecimientos de los elementos analizados, fueron calculados sobre la base de sus abundancias medias en el suelo terrestre²⁶.

La Figura 7 muestra los valores medios y desvíos estándar de los factores de enriquecimiento calculados para cada uno de los elementos estudiados.

En base a los **FEs** calculados, los elementos Cl, S, Pb, Br, Zn y Cu están enriquecidos, mientras que Ti, V, Cr, Mn, Ni, K y Ca tienen factores de enriquecimiento compatibles con fuentes geológicas. Estos resultados coinciden con los reportados por otros autores¹⁸. Los elementos Pb, Cu y Zn pueden relacionarse a la emisión vehicular. Particularmente el Pb, Cu y Zn provendrían del desgaste de los neumáticos y de los frenos²⁷, no tanto de la quema del combustible. El Br ha sido vinculado a la emisión de los gases de combustión de gasolinas, aunque, tal como el Pb, su valor como

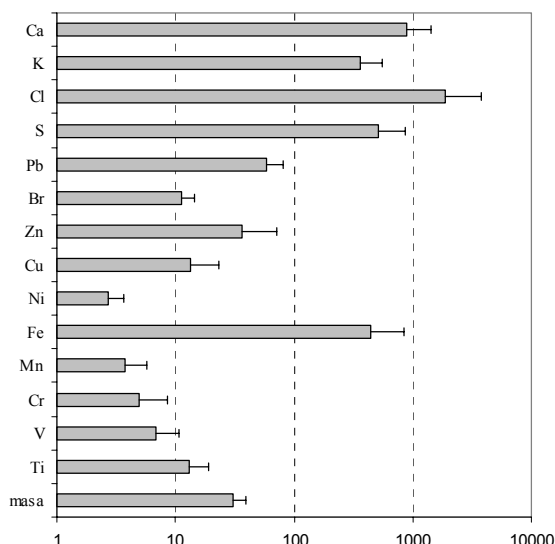


Figura 5. Concentraciones medias (expresadas como ng/m³) de totales y no metales medidas en San Martín (Buenos Aires). La masa total media es expresada en mg/m³. Las barras corresponden al desvío estandar.

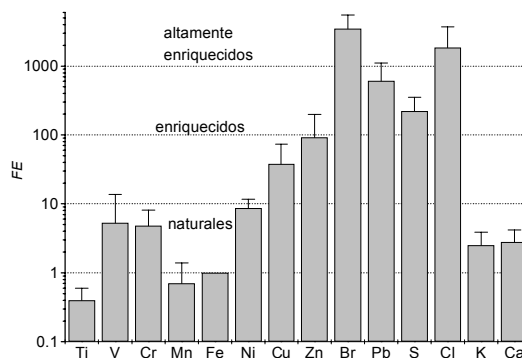


Figura 7. Factores de Enriquecimiento calculados para aerosoles atmosféricos totales. Ver texto.

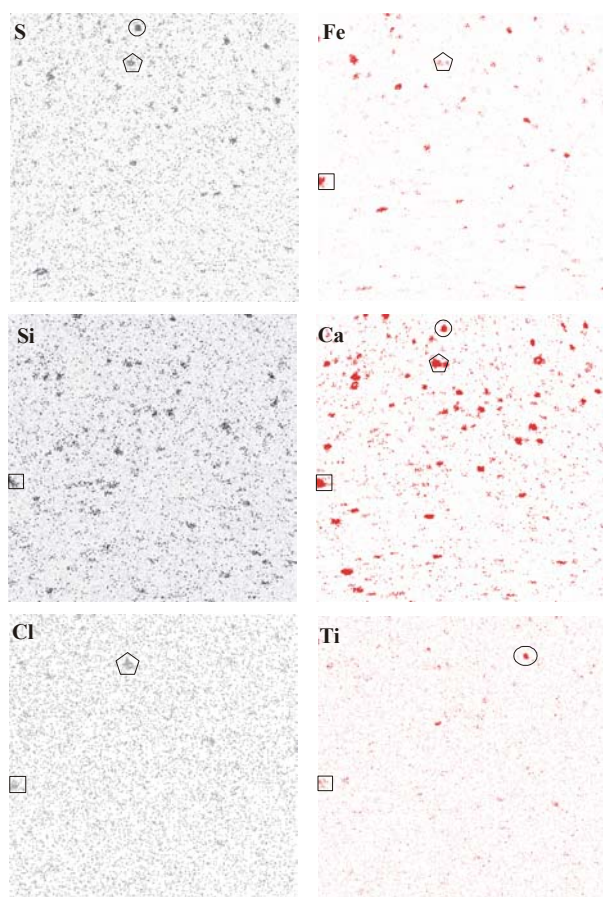


Figura 6. Mapas elementales obtenidos por la técnica microPIXE irradiando (¹⁶O a 50 MeV; 100 pA; haz 5x5 μm) un área de 1 mm² de una muestra de aerosoles atmosféricos totales recolectada el 24/07/03. Las zonas de color intenso indican la ubicación de las partículas en cada mapa. Por ej., la partícula señalada con un cuadrado está compuesta de Fe, Ca, Si, Cl y Ti, mientras que aquella encerrada por una elipse contiene sólo Ti, círculo (S, Ca) y pentágono (Cl, Ca, S, Fe).

marcador de las emisiones vehiculares ha disminuido a medida que las naftas con Pb están siendo reemplazadas^{28,29}. El Cl se encuentra altamente enriquecido en los aerosoles atmosféricos. Su origen podría vincularse al desgaste de los materiales de la construcción, particularmente el concreto, ya que este contiene hasta 300 mg/kg de Cl³⁰, aunque, como se verá más adelante, existen fuentes adicionales más intensas. La concentración media de 0.51 μg/m³ de S reportada en este trabajo equivale a 1.5 μg/m³ de ión sulfato (SO₄²⁻), siendo este valor comparable al 1.1 μg/m³ del ión medido en el mismo sitio de monitoreo durante otra campaña³¹. Esto podría indicar que parte del S estaría asociado al Ca, tal como es puede ser visto en el análisis por microPIXE (Figura 6, ver mapas de S y Ca), formando la sal de sulfato de calcio, CaSO₄, aunque no se halló una clara correlación entre Ca y S, y además el Ca presenta un FE compatible con fuentes naturales, lo cual contrasta con la posibilidad que el S sólo esté presente como CaSO₄. No es extraño encontrar un alto FE para el S y uno muy bajo para el Ca en muestras de aerosoles, tal como fue mencionado por otro autor³². Desafortunadamente, pocos estudios reportan mediciones de S en partículas atmosféricas^{20,31} para el área de Buenos Aires. También se ha encontrado S asociado al grupo Fe/Ca/Cl (Figura 6). Estas partículas pueden ser atribuidas a la erosión de los materiales de la construcción ya que el concreto contiene estos elementos, particularmente Cl, como fue mencionado más arriba. En el estado actual del trabajo, no hemos podido identificar un origen claro del S presente en los aerosoles atmosféricos, salvo sospechar que proviene de la abrasión de los materiales de la construcción.

Análisis por Difracción de R-X

El estudio de algunos materiales podría darnos información acerca de las fuentes de los elementos hallados en los aerosoles atmosféricos. Con esto en mente, un análisis por difracción de R-X³⁵ (XRD) fue realizado sobre una muestra finamente molida y tamizada (#200) de materiales de construcción (concreto y ladrillos en igual proporción) utilizando un difractómetro Philips PW3710, equipado con una fuente de R-X de Cu ($K_{\alpha 1}$ 8.03 keV) energizada a 40 kV y 30 mA. Para el análisis, el polvo fue depositado sobre un soporte de vidrio. Angulos entre 20-70° 2θ fueron barridos a pasos de 0.02° y a una tasa de adquisición de 2 seg/paso. El tiempo total de irradiación fue 1 hr. Un difractograma ha sido obtenido, y subsecuentemente investigado (Philips PW1876, 1995) a fin de caracterizar la composición mineralógica de la muestra. La Figura 8 muestra en espectro de difracción adquirido donde se remarcan algunos de los compuestos identificados. Se han hallado fosfato de aluminio $AlPO_4$, sílice SiO_2 , sulfato de calcio $CaSO_4$, feldespatos tal como microcline $KAlSi_3O_8$, carbonato de calcio $CaCO_3$, óxido de hierro Fe_2O_3 , óxido de calcio CaO y óxido hidróxido de Si y Ca tal como $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$, entre otros. Algunos de estos compuestos coinciden con los encontrados por otros autores en estudios de XRD realizado sobre concreto^{30,33,34}. Los elementos mayoritarios tales como S, K y Ca, identificados en los aerosoles analizados por PIXE, podrían tener uno de sus orígenes en estos materiales debido a la presencia de compuestos químicos que los contienen, sin descartar otras fuentes más o menos relevantes.

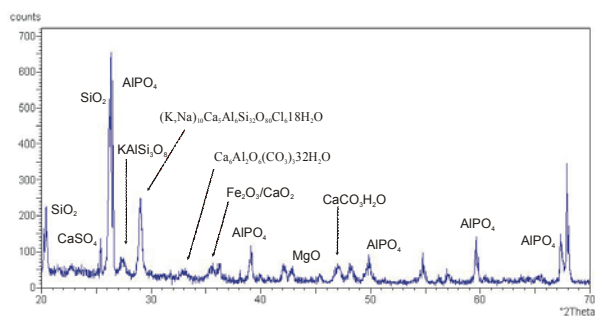


Fig. 8. Patrón de XRD de polvo de materiales de construcción (concreto, mampostería) depositado sobre un soporte de vidrio. Algunos compuestos químicos identificados han sido indicados.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Análisis de R-X Dispersivo en Energía (EDX)

A fin de caracterizar la morfología y composición elemental de partículas atmosféricas individuales, muestras de TSP (colectadas el 24 de Agosto de 2003) y $PM_{2.5-10}$ (colectadas el 2 de Noviembre de 2004) han sido analizadas con un microscopio electrónico de barrido Philips SEM 515, equipado un detector de R-X Si(Li) EDAX ECON IV (10 mm²) con una ventana de Be de 13 μm de espesor para realizar el análisis de R-X Dispersivo en Energía. Cabe señalar, en este contexto, que el SEM/EDX sólo permite el análisis de los

elementos minoritarios y mayoritarios, no así de los elementos traza. Antes de realizar el análisis, la muestra de aerosoles fue recubierta con una película de Ag, mientras que la $PM_{2.5-10}$ ha sido cubierta con carbón, obteniéndose en ambos casos espesores uniformes de 30 nm. Las micrografías y EDX se realizaron con electrones de 25 keV de energía (D_{naz} 0.5- 1 μm), sobre partículas seleccionadas de manera aleatoria. En la muestra TSP (Figura 9A-B) se han detectado partículas ricas en Ti, aglomeraciones carbonosas (agl.C), y partículas compuestas del grupo S/Ca/Si/Fe, entre otras. No hemos visto un origen claro para las partículas ricas en Ti, mientras que las carbonosas pueden ser vinculadas a la emisión vehicular³⁷. Las partículas que contienen mezclas raras de S/Ca/Si/Fe son típicas de los ambientes urbanos y pueden ser atribuidas al desgaste de los materiales de la construcción^{38,39,40}. En la fracción $PM_{2.5-10}$ han sido identificadas abundantes partículas (no mostradas), cuyos espectros se muestran en la Figura 10A-D. Se ha encontrado gran abundancia de partículas que contienen K, elemento considerado como marcador de la quema de biomasa^{41,42}, aunque también se identificaron otros elementos, tales como Na, S y Cl, vinculados a la misma fuente⁴³. Otros elementos como Mg, Cr, Mn, Ti, Fe, P y Al también fueron identificados en las partículas analizadas, y asociados a los elementos característicos de la quema de biomasa más arriba mencionados. Aunque no está claro si provienen de la quema de pastizales, pueden relacionarse a partículas del suelo que son transportadas junto para aquellas producidas durante la quema.

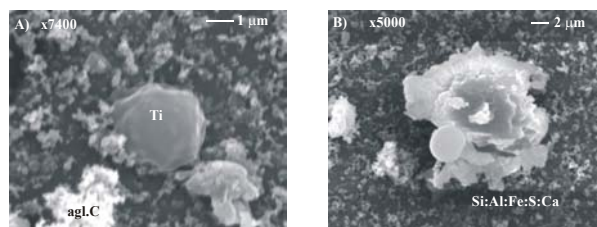


Figura 9. A, B) Fotografías electrónicas de partículas halladas en la muestra de aerosoles totales colectada el 24/07/03 en San Martín. Se indica la composición elemental, obtenida por EDX, de algunas de las partículas halladas.

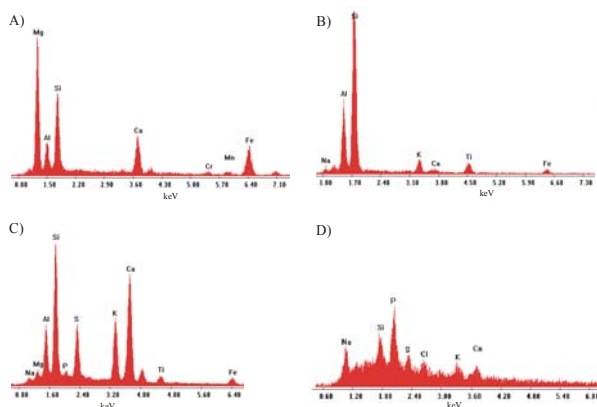


Figura 10. Espectros EDX de partículas halladas en una muestra de aerosoles gruesos $PM_{2.5-10}$ recolectada el 2/11/04 durante un evento de quema de biomasa.

Retrotrayectorias

Retrotrayectorias, calculadas con el modelo de movimiento vertical HYSPLIT⁴⁴ Version 4 (National Oceanic and Atmospheric Administration, Air Resources Laboratory NOAA-ARL, <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>), de las masas de aire arribando a Buenos Aires, fueron usadas en un estudio exploratorio para caracterizar el flujo de aire y contribuir con la identificación de las fuentes de los aerosoles atmosféricos. Se obtuvieron retrotrayectorias tridimensionales a 12 hs. o 48 hs. Para cada caso estudiado, se calcularon las trayectorias de parcelas de aire arribando al sitio de monitoreo cada 6 horas. En cada caso, se obtuvieron 3 retrotrayectorias. Este diseño permitió cubrir las 12 hs de recolección de aerosoles. Los casos estudiados corresponden a los días entre el 15 de Julio hasta 27 de Agosto de 2003, en que tuvo lugar la recolección de las muestras de TSP. También ha sido estudiado el día 2 de Noviembre de 2005, durante aquel evento de quema de biomasa antes mencionado.

Las retro-trayectorias muestran que las masas de aire arriban a Buenos Aires desde la zona del Delta el día 2/11/04 (Figura 11). Al mismo tiempo, hubo varios episodios de quema de biomasa en aquella zona, particularmente cerca de Buenos Aires. La Figura 12 muestra los focos potenciales de incendios, obtenidos usando Web Fire Mapper (<http://maps.geo-g.umd.edu>), el cual es parte de MODIS^{41,45} (moderate-resolution imaging spectroradiometer). Esto explica la densa humareda que cubrió a Buenos Aires aquel día. También explica la entrada de aerosoles atmosféricos cuya composición elemental coincide con la de los aerosoles generados durante la quema de pastizales.

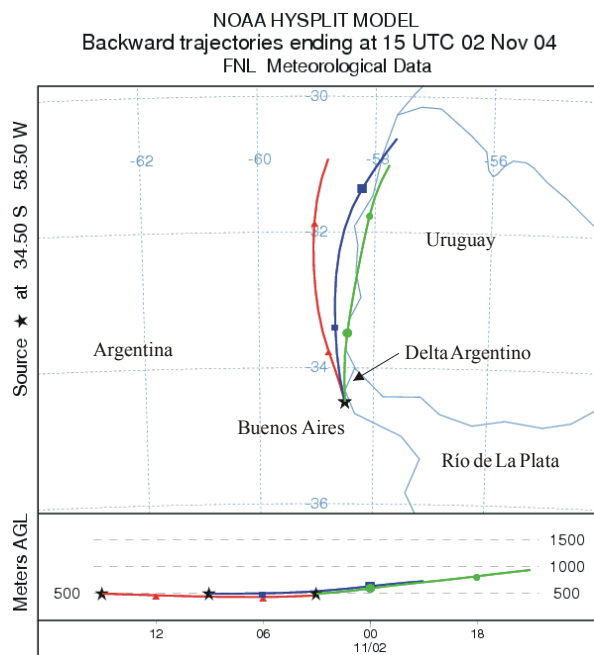


Fig.11. Retro-trayectorias (12 hs) arribando a Buenos Aires el 2 de Noviembre 2004. Las trayectorias arriban a las 00:00, 06:00 y 12:00 hora local.



Fig.12. Focos de incendio obtenido a través de Terra-MODIS en un sector América del Sur durante 1 y 2 de Noviembre 2004.

A fin de hallar alguna correlación entre el origen o recorrido de las masas de aire y la composición elemental de los aerosoles atmosféricos, hemos calculados las retro-trayectorias para días en que se recolectaron las muestras de TSP en San Martín, en el período Julio-Agosto de 2003. Para este análisis se han calculado 9 casos, algunos de los cuales aparecen en la Figura 13.

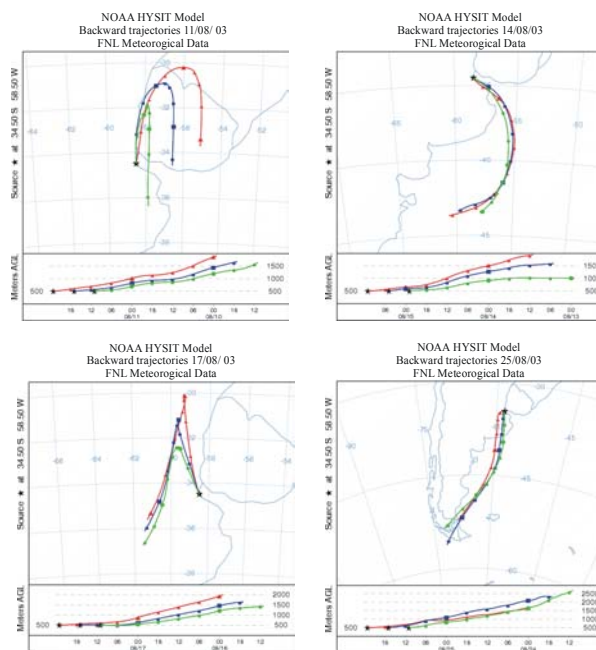


Fig. 13. Retro-trayectorias (48 horas) calculadas usando el modelo HYSPLIT V4 de NOAA-ARL (www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html) Los casos estudiados corresponden al período de monitoreo Julio-Agosto 2003 (ver texto).

De los 9 casos o días estudiados, sólo 3 de ellos (14, 25 y 27 de Agosto 2003) estuvieron bajo la influencia de masas de aire originadas en regiones oceánicas. El resto de los días analizados, se encontraron bajo la influencia de masas de aire que se originaron en y recorrieron

regiones continentales (Fig. 12). La Figura 14 muestra las concentraciones diarias elementales medidas en las muestras arriba mencionadas.

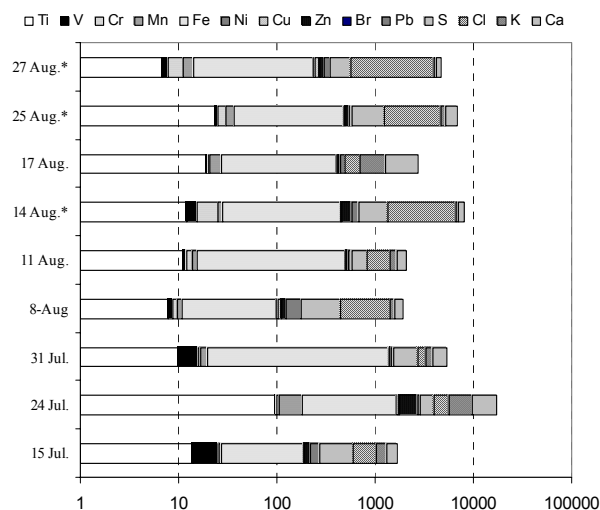


Fig. 14. Concentraciones diarias elementales (espresadas en ng/m^3) de las muestras recolectadas en San Martín (Bs. As) durante Jul.-Ago de 2003. Con un * se indican los días en hubo entrada de masas de aire originadas en regiones oceánicas (ver texto).

En la Figura 13 se puede ver que cuando las masas de aire provienen de regiones oceánicas los niveles de Cl aumentan significativamente. No hemos encontrado otros elementos que se comporten de esta manera. Esto da cuenta de la influencia marina en la composición elemental de los aerosoles atmosféricos. También puede verse que hay un fondo de Cl en la región, aún cuando no hay entrada de masas de aire marinas. La Figura 15 muestra con más claridad las concentraciones diarias de Cl discriminadas en función de las características continentales o marinas de las masas de aire. Dicho fondo podría atribuirse a la erosión de los materiales de la construcción, particularmente el concreto que, como se ha visto, contiene Cl^{30} .

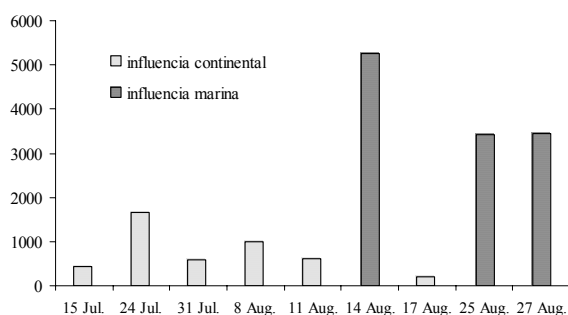


Fig. 15. Concentraciones diarias de Cl (expresadas en ng/m^3) medidas en muestras de TSP recolectadas en San Martín. Los concentraciones de Cl aumentan significativamente cuando Buenos Aires se halla bajo la influencia de masas de aires marinas.

III. CONCLUSIONES

Este trabajo es parte de un estudio más amplio de la caracterización química de aerosoles atmosféricos y la identificación de sus fuentes más probables. Esta es la primera vez, según nuestro conocimiento, que en

Argentina que se reportan mediciones de Cl en aerosoles atmosféricos, no habiendo tampoco antecedentes del uso de retro-trayectorias para estudiar las posibles fuentes de las partículas de aerosoles.

La concentración media de Pb es de $58 \text{ ng}/\text{m}^3$, siendo comparable a los valores reportados por otros autores para la zona de Buenos Aires¹⁷⁻²⁰. El valor medido reafirma la disminución de la contaminación por Pb atmosférico desde 1989, año en que el mismo grupo¹⁶ midió un nivel de $3.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en Buenos Aires.

Los elementos Zn, Cu, Pb y Br pueden vincularse a la emisión vehicular, tanto al consumo de combustibles como al desgaste propiamente dicho de los automóviles. Particularmente, Zn y Cu provendrían del desgaste de los neumáticos.

Otro grupo de elementos Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Ca y K pueden ser asociados a fuentes naturales, tales como la corteza terrestre. Adicionalmente, algunos elementos tales como Ca, K y Fe también podrían provenir del desgaste de los materiales de la construcción, aunque la fuente natural parece ser más importante que esta fuente antropogénica.

El Cl proviene de una fuente natural, la brisa marina. Aunque no podemos descartar la influencia de la zona urbana en sus niveles. A este respecto, probablemente el Cl también provenga, en menor medida, de los materiales de la construcción.

No está claro el origen del S. En parte, podría atribuirse al sulfato de calcio contenido en los materiales de la construcción, aunque esta fuente parece no ser tan influyente como para explicar los niveles medidos. La discusión acerca del origen del S continúa abierta.

Esporádicamente, Buenos Aires recibe aerosoles que se generaron en la quema de pastizales, eventos bastante habituales en el segundo semestre del año. En este sentido, cabe investigar más acerca de la potencial influencia de estos eventos sobre las características químicas de los aerosoles atmosféricos recolectados en Buenos Aires.

Referencias

- 1 - Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. **Quantitative assessment of world wide contamination of air, water and soils by trace elements.** Nature 333, 134-139.
- 2 - Lantzy, R.J., Mackenzie, F.T., 1979. **Atmospheric trace elements: global cycles and assessment of man's impact.** Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 511-525.
- 3 - Nriagu, J.O., 1979. **Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace elements to the atmosphere.** Nature 279, 409-411.
- 4 - Nriagu, J.O., 1989. **A global assessment of natural sources of atmospheric trace elements.** Nature 338, 47-49.

- 5 - Dockery, D.W., Arden Pope III., et al. 1993. **An association between air pollution and mortality in six U.S. cities.** New England Journal of Medicine 329, 1753-1759.
- 6 - Abbey, D., Hwang, B.L., Burchette, R.J., Vancuren, T., and Millis, P.K. 1995. **Estimated longterm ambient concentrations of PM10 and development of respiratory symptoms in a nonsmoking population,** Arch. Environ. Health 50, 139-152.
- 7 - Schwartz, J., Dockery, D.W., Neas, L.M., 1996. **Is daily mortality associated specifically with fine particles?.** Journal of Air and Waste Management Association 46, 927-939.
- 8 - Chapman, R.S., Watkinson W.P., Dreher K.L., Costa D.L. 1997. **Ambient particulate matter and respiratory cardiovascular illness in adults: particle-borne transition metals and the heart-lung axis.** Environmental Toxicology and Pharmacology 4, 331-338.
- 9 - Siegmann K., Scherrer L., Siegmann H.C. 1999. **Physical and chemical properties of airborne nanoscale particles and how to measure the impact on human health.** Journal of Molecular Structure (Theochem) 458, 191-201.
- 10 - Seinfeld, J.H., Pandis S.N. 1998. **Atmospheric Chemistry and Physics.** John Wiley and Sons, New York.
- 11 - Lippman, M., and Schlesinger, R.B., 2000. **Toxicological bases for the setting of health related air pollution standards.** Ann. Rev. Public Health 21, 309-333.
- 12 - Oberdörster, G., Ferin, J., and Lehnert, B.E., 1994. **Correlation between particle size, in vivo particle persistence, and lung injury,** Environ. Health Perspect., 102, 173-179.
- 13 - Hetland R.B., Cassee F.R., Refsnes M., Schwarze P.E., Lag M., Boere A.J.F., Dybing E., 2004. **Release of inflammatory cytokines, cell toxicity and apoptosis lung cells after exposure to ambient air particles of different size fractions.** Toxicology in Vitro 18, 203-212.
- 14 - Schins R.P.F., Lightbody J.H., Borm P.J.A., Shi T., Donaldson K., Stone V. 2004. **Inflammatory effects of coarse and fine particulate matter in relation to chemical and biological constituents.** Toxicology and Pharmacology 195, 1-11.
- 15 - Fang, G., Chang, C., Chu, C., Wu, Y., 2003. **Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM_{2.5} and PM_{2.5-10} aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung.** The Science of the Total Environment 308, 157-166.
- 16 - Caridi, A., Kreiner, A., Davidson, J., Davidson, M., Hojman, D., Santos, D. 1989. **Determination of atmospheric lead of automotive origin.** Atmospheric Environment 23, 2855-2856.
- 17 - Ozafrán, M., Kreiner, A., Debray, M., Hojman, et al., 1999. **Pixe analysis of atmospheric aerosols in the city of Buenos Aires.** International Journal of Pixe 9, 21-28.
- 18 - Bilos, C., Colombo, J.C., Skopupka, C.N., Rodriguez Presa, M.J., 2001. **Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina.** Environmental Pollution 111, 149-158.
- 19 - Bogo, H., Otero, M., Kreiner, A., Ozafrán, M., Negri, M., 2003. **An study of atmospheric particulate matter in Buenos Aires.** Atmospheric Environment 37, 1135-1147.
- 20 - Smichowski P., Gómez D., Dawidowski L., Giné M., Sánchez C., Reich S. 2004. **Monitoring trace metals in urban aerosols from Buenos Aires city. Determination by plasma-based techniques.** J. Environ. Monit., 6, 286-294.
- 21 - Johansson, S.A., Campbell, J.L. **PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis,** Ed., John Wiley and Sons. Inc., (1988).
- 22 - Milford J, Davisson C. 1985. **The sizes particulate trace elements in the atmosphere- A review.** Journal of the Air Pollution Association. Vol. 35, No. 12.
- 23 - Lantzy, R.J., Mackenzie, F.T. 1979. **Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact.** Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 43. Pp. 511-525.
- 24 - Duce, R.A., Hoffman, G.L., Zoller, W.H. 1975. **Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural?.** Science 187, 59-61.
- 25 - Zoller, W.H., Gladney, E.S., Duce, R.A. 1974. **Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole.** Science 183, 198-200.
- 26 - Sparks D.L. 1995. **Environmental Soil Chemistry.** Academic Press. pag. 25-26.
- 27 - Sternbeck, J., Sjodin, A., Andreasson, K. 2002. **Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension- results from two tunnel studies.** Atmospheric Environment 36, 4735-4744.
- 28 - Janssen N.A., Van Mamsom D.F.M., Van der Jagt K., Harssema H., Hoek G. 1997. **Mass concentration and elemental composition of airborne particulate matter at street and background locations.** Atmospheric Environment 31, 8, 1185-1193.
- 29 - Artaxo, P., Oyola, P., Martinez, R. 1999. **Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile.** Nuclear Int. and Meth. in Physics Research B 150, 409-416.
- 30 - Duffó G., Morris W., Raspini I., Saragovi C. 2004. **A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years.** Corrosion Science, vol. 46, 9, 2143-2157.
- 31 - Murrini, L., Debray M., Gettar, R., Kreiner, A.J., Burlón, A., Davidson, J., Davidson, M., Leyva, G., Minsky, D., Ozafrán, M.J., Somacal, H., Ulke, G., Vázquez, M. **Caracterización de aerosoles atmosféricos mediante el uso de diversas técnicas analíticas: PIXE, Cromatografía Iónica, Difracción de R-X, MEB y EDAX.** ANALES DE LA AFA. VOL. 16: 230-235 (2004).

- 32 – Marcazzan, G., Vaccaro, S., Valli, G., Vecchi, R. 2001. **Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy)**. Atmospheric Environment 35, 4639-4650.
- 33 - Dollimore D., Lerdkanchanaporn S., Gupta J.D., Nippani S. 2001. **An examination of recycled Portland cement concrete rich in dolomite and low in calcite obtained from various locations in Ohio**. Thermochemica Acta 367, 311-319.
- 34 - Marinoni N., Pellizon Birelli M., Rostagno C., Pavese A. 2003. **The effects of atmospheric multipollutants on modern concrete**. Atmospheric Environment 37, 701-712.
- 35 - Skoog, D., Leary, J. **Análisis Instrumental**, Ed., McGraw-Hill. (1994).
- 36 - Goldstein, J. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**, Ed., Plenum Press (1992).
- 37 - Bérubé K., Jones T., Williamson B., Winters C., Morgan A., Richards R. 1999. **Physicochemical characterization of diesel particles: Factors for assessing biological activity**. Atmospheric Environment 33, 1599-1614.
- 38 - Moreno T., Gibbons W., Jones T., Richards R. 2003. **The geology of ambient aerosols: characterizing urban and rural/coastal silicate PM_{10-2.5} and PM_{2.5} using high-volume cascade collection and scanning electron microscopy**. Atmospheric Environment 37, 4265-4276.
- 39 - Sitzmann B., Kendall M., Watt J., Williams I. 1999. **Characterization of airborne particles in London by computer-controlled scanning electron microscopy**. The Science of the Total Environment 241, 63-73.
- 40 - Paoletti L., Berardis B., Arriza L., Passacantando M. 2003. **Seasonal effects on the physico-chemical characteristics of PM_{2.1} in Rome: a study by SEM and XPS**. Atmospheric Environment 37, 4869-4879.
- 41 - Niemi, J.V., Tervahattu, H., Vehkamäki, H., Kulmala, M. 2004. **Characterization and source identification of a fine particle episode in Finland**. Atmospheric Environment 38, 5003-5012.
- 42 - Ikegami, M., Okada, K., Zaizen, Y., Makino, Y., Jensen, J.B., Gras, J., Harjanto, H. 2001. **Very high ratios of S/K in individual haze particles over Kalimantan during the 1997 Indonesian forest fires**. Atmospheric Environment 35, 4237-4243.
- 43 - Hays, M., Fine, P., Geron, C., Kleeman, M., Gullet, B. 2005. Open burning of agricultural biomass: **Physical and chemical properties of particle-phase emissions**. Atmospheric Environment 39, 6747-6764.
- 44 - Draxler, R.R. and Rolph, G.D., 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- 45 – Justice, C.O., Giglio, L., Korontzy, S., Owens, J. 2002. **The MODIS fire products**. Remote Sensing of Environment 83, 244-262.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean reconocer la colaboración de Alicia Petragalli, de la Unidad de Actividad Física CNEA, por su asistencia técnica en el análisis XRD.

The authors gratefully acknowledge the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>) used in this publication.