

# CARACTERIZACIÓN DE AEROSOLES ATMOSFÉRICOS MEDIANTE EL USO DE DIVERSAS TÉCNICAS ANALÍTICAS: PIXE, CROMATOGRAFÍA IÓNICA, DIFRACCIÓN DE R-X, MEB Y EDAX.

L.G. Murruni<sup>1,5</sup>, M.E. Debray<sup>1,2</sup>, R. Gettar<sup>3</sup>, A.J. Kreiner<sup>1,2,4</sup>, A. Burlón<sup>1,2</sup>, J. Davidson<sup>2,4</sup>, M. Davidson<sup>2,4</sup>, G. Leyva<sup>1,2</sup>, D. Minsky<sup>1,2</sup>, M.J. Ozafrán<sup>2</sup>, H. Somacal<sup>1,2</sup>, A.G. Ulke<sup>6</sup>, M.E Vázquez<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de Gral. San Martín. <sup>2</sup>Depto. de Física, CAC, CNEA. <sup>3</sup>Unidad de Actividad Química, CAC, CNEA. <sup>4</sup>CONICET. <sup>5</sup>Fundación COMACO. <sup>6</sup>Depto. de Ciencias de la Atmósfera y los Océanos, FCEyN, UBA.

*murruni@tandar.cnea.gov.ar*

El objetivo de este trabajo es el estudio detallado de las características de los aerosoles atmosféricos (TSP, PM<sub>2.5-10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) mediante la aplicación de un conjunto de distintas técnicas analíticas complementarias PIXE, Cromatografía Iónica, Difracción de R-X y MEB/EDAX. El estudio de la composición química, iónica, elemental y morfológico a través de diversas técnicas analíticas permitió inferir las fuentes más probables de aerosoles que confluyen en el sitio de recolección. La identificación de las posibles fuentes se complementó mediante un estudio de retro-trayectorias aplicando un modelo de transporte y dispersión atmosférica.

The aim of this study is the detailed analysis of atmospheric aerosol characteristics (TSP, PM<sub>2.5-10</sub> and PM<sub>2.5</sub>) applying a variety of different and complementary analytical techniques: PIXE, Ion Chromatography, X-Ray Diffraction and MEB/EDAX. The chemical, ion, elemental and morphologic composition study allowed to identify the most probable sources of the collected aerosols. To further advance in the identification of the possible origin of the sampled aerosols, backward trajectories were obtained with the application of a transport and dispersion model.

## I. INTRODUCCIÓN

La población urbana está expuesta a metales y no metales que se encuentran en las partículas suspendidas en la atmósfera. Sus concentraciones a menudo superan los niveles de fondo provenientes de fuentes naturales debido a procesos antropogénicos. Esto da lugar a elevadas concentraciones de metales que pueden constituir un riesgo para la salud de la población<sup>1</sup> Por consiguiente es necesario un estudio detallado de las características físicas y químicas de los aerosoles atmosféricos, ya que esto permitirá conocer su potencial toxicológico. En Argentina, existen antecedentes de estudios destinados a caracterizar la composición de los aerosoles atmosféricos. El trabajo pionero descrito en la ref.2, reportó niveles de Pb en aerosoles totales medidos mediante la técnica PIXE. En dicho estudio, se midió un valor máximo de 3.9 µgPb/m<sup>3</sup>, superior al límite de calidad de aire de 1.5 µgPb/m<sup>3</sup> (Decreto 3395 Prov. de Buenos Aires). Posteriormente, los mismos autores<sup>3</sup> volvieron a medir Pb, y otros elementos, en aerosoles totales, comprobándose que los niveles de Pb habían decrecido considerablemente (valor máximo medido: 0.22 µgPb/m<sup>3</sup>) 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 referencias<sup>4-7</sup>.

## II. MÉTODOS Y RESULTADOS

### Sitio de colección

El sitio de monitoreo está ubicado en la parte exterior del edificio TANDAR (S 34°, 34,44'; W 058°, 30,945'; altura sobre el nivel del mar: 44 m.), Buenos Aires, Argentina.

### Colección de aerosoles atmosféricos

Partículas de aerosoles finos PM<sub>2.5</sub> (diámetro de partícula dp < 2.5µm) y gruesos PM<sub>2.5-10</sub> (2.5 µm < dp < 10 µm) fueron colectadas con un muestreador de partículas Andersen Graseby 240 dicotómico (16.7 l/min<sup>-1</sup>), en tanto que, simultáneamente, aerosoles totales (TSP) fueron recolectados con una bomba AirCon-2 (12 l/min-1). En todos los casos, la colección se realizó sobre filtros de policarbonato (Millipore, Ø 37 mm, 0.45 µm) durante 12 hs diurnas. La campaña de monitoreo se extendió desde el invierno 2003 al verano del 2004. La masa depositada fue determinada usando una microbalanza Mettler M3 (±1µg). Los filtros fueron irradiados antes de la pesada con una fuente de partículas α <sup>244</sup>Cm (6.7 mCi) a fin de evitar la carga electrostática que desestabiliza la balanza. En la Tabla 1 se reportan el número de muestras analizadas (n) y las

concentraciones medidas ( $\mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 10\%$ ) de aerosoles atmosféricos.

Tabla 1. Resumen de los niveles medios, desvío estándar (DE), máximos (Max.) y mínimos (Min.) de aerosoles atmosféricos medidos durante toda la campaña 2003/2004. <sup>a</sup>Media aritmética; <sup>b</sup>calculado como  $\text{PM}_{2.5} + \text{PM}_{2.5-10}$

	Media <sup>a</sup> $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	DE $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	Max. $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	Min. $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
<b>PM<sub>2.5</sub></b> (n = 34)	14	8	35	4
<b>PM<sub>2.5-10</sub></b> (n = 34)	15	6	31	4
<b>PM<sub>10</sub><sup>b</sup></b> (n = 31)	28	11	60	6
<b>TSP</b> (n = 24)	38	13	79	21

### Análisis por PIXE

El método PIXE<sup>8</sup> fue usado para medir metales y no metales (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Br, Cl, S) en un número *n* de muestras de aerosoles  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{PM}_{2.5-10}$  y TSP. La muestra es irradiada con un haz de iones de  $^{16}\text{O}_8^+$  (7<sup>+</sup>) de 50 MeV (sección transversal del haz: 12.5 mm<sup>2</sup>) de energía y los rayos-X producidos son detectados con 2 detectores que operan simultáneamente. Un detector de estado sólido Si(Li) (80 mm<sup>2</sup> área sensible), marca EGG ORTEC, ubicado fuera de la cámara de irradiación, equipado con una ventana de Be de 1 mil (25.1  $\mu\text{m}$ ) de espesor y con una resolución de 190 eV a 5.9 keV ( $K_{\alpha}$  Mn). Los R-X deben atravesar un absorbente de Be/Lexan antes de entrar al detector. El segundo, también es un detector de Si(Li) (10 mm<sup>2</sup> área sensible), marca Oxford Instruments, cuya resolución es 138 eV 5.9 keV ( $K_{\alpha}$  Mn) y posee una ventana ultrafina de ATW2. En este caso, los R-X pasan a través de un absorbente de Kapton (70  $\mu\text{m}$  de espesor) con un agujero centrado de 0.5 mm ("funny filter"). El detector Oxford es más sensible a los rayos X de baja energía, lo cual permite detectar elementos cuyo número atómico *Z* es mayor que 4. Los blancos (muestras o patrones a irradiar) fueron ubicados a 90° del haz de partículas. Los detectores estaban situados a ~5 cm del blanco, a 135° ambos lados con respecto al haz incidente. La corriente de irradiación utilizada fue de aproximadamente 8 nA (eléctricos), siendo el tiempo de irradiación de unos 30-40 min. por muestra, aproximadamente. A fin de cuantificar los elementos mencionados, se realizaron curvas de calibración (curva de sensibilidad y eficiencia) usando estándares MicroMatter® de aproximadamente 50  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  ( $\pm 5\%$ ) de espesor<sup>8</sup>. Las concentraciones medidas son expresadas como masa ( $\mu\text{g}$  o  $\text{ng}$ ) de elemento por unidad de volumen ( $\text{m}^3$ ) de aire muestreado. El límite de detección se define como  $\text{LD} = 3 \sigma_f$ , donde  $\sigma_f$  es el desvío estándar del fondo

local<sup>8</sup>. Los LD ( $\text{ng}$  de elemento en un  $\text{m}^3$  de aire) oscilaron entre 0.4  $\text{ng}/\text{m}^3$  para Ti y 1  $\text{ng}/\text{m}^3$  para el Pb. Considerando una concentración media de aerosol de 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , estos LD corresponden a 27 ppm ( $\mu\text{g}$  de elemento por g de aerosol) en el caso del Ti y 66 ppm en el de Pb. Se informan los niveles elementales (como  $\text{ng}$  de elemento por  $\text{m}^3$  de aire) medidos en la Tabla 2. La Figura 1 muestra un espectro PIXE típico de aerosoles gruesos obtenidos con los dos detectores operando simultáneamente.

Tabla 2. Concentraciones medias de metales y no metales en las fracciones  $\text{PM}_{2.5}$  (*n*=29),  $\text{PM}_{2.5-10}$  (*n*=29) y TSP(*n*=19), expresadas en masa de elemento por  $\text{m}^3$  de aire. Valor medio (Med.), desvío estándar (DE), valores mínimos y máximos (Min.-Max.), registrados. Periodo de monitoreo 2003/ 2004. <sup>1</sup>Expresado en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Los errores analíticos se encuentran entre 10 – 20%.

	PM <sub>2.5</sub> Med; DE; Min- Max. $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$	PM <sub>2.5-10</sub> Med; DE; Min- Max. $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$	TSP Med; DE; Min- Max. $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$
<b>Cl<sup>1</sup></b>	0.18 (0.18) 0.03 – 0.50	1.14 (1.41) 0.10 – 2.70	2.03 (1.82) 0.20 – 5.20
<b>S<sup>1</sup></b>	0.30 (0.10) 0.90 - 0.44	0.15 (0.08) 0.10 - 0.30	0.62 (0.40) 0.20 - 1.20
<b>Ti</b>	6 (2) 3 - 9	16 (3) 3 - 77	37 (31) 7 - 100
<b>V</b>	4 (2) 3 - 6	3 (1) 1 - 8	7 (5) 3 - 16
<b>Cr</b>	2 (1) 1 - 3	2 (1) 1 - 18	5 (3) 2 - 10
<b>Mn</b>	2 (1) 1 - 15	5 (4) 1 - 20	5 (2) 2 - 77
<b>Fe</b>	89 (45) 15 - 213	415 (193) 86 - 856	691 (423) 89 - 1498
<b>Ni</b>	2 (1) 1 - 5	7 (5) 1 - 23	12 (10) 2 - 32
<b>Cu</b>	7 (5) 1 - 33	6 (4) 1 - 15	13 (9) 5 - 54
<b>Zn</b>	26 (20) 1 - 238	18 (14) 2 - 83	35 (30) 3 - 960
<b>Br</b>	7 (3) 3 - 13	5 (2) 2 - 7	14 (5) 7 - 23
<b>Pb</b>	24 (9) 9 - 71	20 (7) 9 - 41	41 (5) 12 - 164

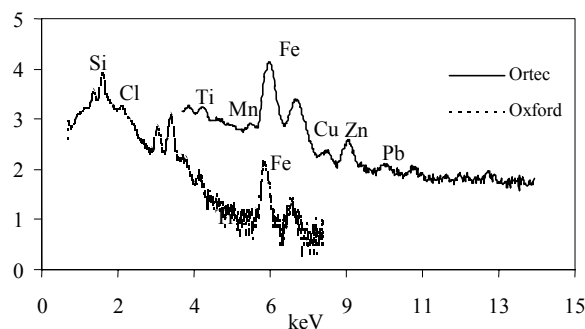


Figura 1. Espectros típicos de los aerosoles atmosféricos gruesos obtenidos con  $^{16}\text{O}$  a 50 MeV y dos detectores de Si(Li): Ortec y Oxford.

## Cromatografía Iónica

Las especies catiónicas ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) y aniónicas ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) en los aerosoles atmosféricos  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{2.5-10}$  fueron analizadas por cromatografía iónica<sup>9</sup> CI. Los aerosoles finos y gruesos fueron recolectados con un equipo Andersen Graseby 240 ( $16.7 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ) durante 24 hs sobre filtros de teflón ( $2 \mu\text{m}$  poro,  $37 \text{ mm}$ ). Para realizar el análisis se usó un cromatógrafo KNK-500-A equipado con un loop de  $100 \mu\text{l}$  Rheodyne. Los filtros-muestra a analizar fueron sonicados en  $5 \text{ ml}$  de agua Nanopure ( $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ) durante  $40 \text{ min}$  a fin de extraer las especies iónicas solubles de la matriz del filtro<sup>10</sup>. Para los cationes se usó una columna Metrohm (base sílice, Cation 1-2,  $4 \text{ mm DI} \times 125 \text{ mm}$ ), eluyente  $\text{HNO}_3$  (caudal  $0.8 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , pH: 2.5) y la detección se realizó con un detector conductimétrico Alltech 320. Para los aniones la columna fue Wescan Anion s/10 mm (base sílice,  $4.6 \text{ mm ID} \times 100 \text{ mm}$ ), eluyente biftalato de potasio ( $4 \text{ mM}$ , pH: 4.5, caudal  $0.8 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ), y detección UV indirecta Linear UVIS 204 ( $\lambda = 265 \text{ nm}$ ). Un blanco (filtro sin aerosol depositado) fue analizado para determinar el fondo. Soluciones estándar Merck ( $1000 \pm 2 \text{ mg/l}$ ) de las especies iónicas fueron usadas a fin de realizar las curvas de sensibilidad. Cada patrón y muestra fueron filtrados (Nalgene®, tamaño de poro  $0.45 \mu\text{m}$ ) antes de cada inyección. Los límites de detección se encuentran entre  $2 (\text{Mg}^{2+})$  y  $42 (\text{Cl}^-)$   $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ . Se detallan los niveles de especies iónicas medidos (expresados en  $\mu\text{g}$  de ión por  $\text{m}^3$  de aire) en la Tabla 3.

Tabla 3. Concentraciones medias, máximas y mínimas de especies iónicas<sup>1</sup> y aerosoles  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{2.5-10}$  (expresadas en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Desvío Estándar entre paréntesis. Período de monitoreo: 2003/2004. <sup>1</sup>  $n=18 \text{ PM}_{2.5}$ ,  $n = 32 (\text{PM}_{2.5-10})$ . Los errores analíticos se encuentran entre  $10 - 20\%$ .

	<b>PM<sub>2.5</sub></b> Med; DE; Min-Max. $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	<b>PM<sub>2.5-10</sub></b> Med; DE; Min-Max. $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
$\text{Na}^+$	0.09 (0.06); 0.01-1.39	0.47 (0.38); 0.02-1.77
$\text{NH}_4^+$	0.34 (0.21); 0.05-0.77	0.31 (0.07); 0.01-1.48
<b>K</b>	0.16 (0.10); 0.02-1.44	0.07 (0.04); 0.01-0.23
$\text{Mg}^{2+}$	0.2 (0.01); 0.01-0.42	0.04 (0.02); 0.01-0.18
$\text{Ca}^{2+}$	0.09 (0.06); 0.01-0.63	0.38 (0.17); 0.17-0.82
<b>Cl<sup>-</sup></b>	0.13 (0.09); 0.01-0.63	0.35 (0.30); 0.01-3.89
$\text{NO}_3^-$	0.30 (0.20); 0.03-1.36	0.45 (0.30); 0.05-6.38
$\text{SO}_4^{2-}$	0.78 (0.41); 0.23-1.70	0.32 (0.13); 0.15-0.66

Las especies iónicas  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Mg}^{2+}$  están altamente correlacionadas entre sí en la fracción gruesa, siendo los factores de correlación  $r = 0.91$  entre  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ ,  $r = 0.86$  entre  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  y  $r = 0.90$  entre  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , en un nivel de confianza  $p = 0.05$ . A fin de explorar las relaciones entre los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Mg}^{2+}$  e inferir sus fuentes, se ha realizado un gráfico para ilustrar dichas asociaciones. La Figura 2 muestra la relación entre  $\text{Cl}^-$  y la suma  $\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$  (expresado como nanoequivalente químico por  $\text{m}^3$  de aire,  $\text{neq}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de los resultados obtenidos y aquella en el agua de mar  $\text{Cl}^- = 0.95 (\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+})$ . En dicha figura puede verse que la pendiente de la curva de regresión lineal ajustada a los datos experimentales coincide con la relación entre  $\text{Cl}^-$  y la suma  $\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$  en el agua de mar. Este resultado es similar al reportado por otro autor<sup>11</sup>. Esto podría señalar que estos iones tienen un origen marino.

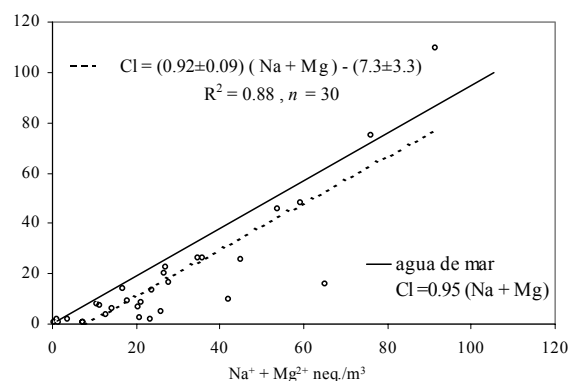


Figura 2. Relación entre  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$  en aerosoles gruesos. Los valores se expresan en nequivalente de ión por  $\text{m}^3$  de aire. La línea punteada corresponde a la regresión lineal de los resultados experimentales (círculos), en tanto que la continua es la relación de estos iones en el agua de mar.

Cabe mencionar que existe buena correlación entre el  $\text{Ca}^{2+}$  medido en la fracción gruesa y los aerosoles  $\text{PM}_{2.5-10}$  ( $r = 0.68$ ,  $p = 0.05$ ). No se han hallado otras correlaciones significativas entre los demás iones, ni en la fracción gruesa ni en la fina.

## Análisis por Difracción de R-X

Con el objetivo de individualizar los sólidos cristalinos que forman parte de la matriz de los aerosoles atmosféricos, se realizó un análisis por difracción<sup>12</sup> de R-X sobre muestras de aerosoles totales depositados sobre un filtro de teflón ( $2 \mu\text{m}$  tamaño de poro,  $37 \text{ mm}$  de diámetro, área efectiva  $7 \text{ cm}^2$ ). Los aerosoles atmosféricos fueron recolectados con una bomba AirCon-2 ( $20 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ) durante varios días (verano 2004) hasta alcanzar una densidad superficial de  $620 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ , superior a la densidad mínima  $220 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  mencionada por otro investigador<sup>13</sup> para realizar este tipo de estudio. La masa total depositada fue determinada con una balanza analítica Mettler AJ 150 ( $\pm 0.1 \text{ mg}$ ). Un blanco (filtro sin material depositado) fue analizado a fin de conocer el fondo que

produce el material soporte. El análisis se realizó con un difractómetro Philips PW3710, equipado con un tubo de R-X de Cu Ka (8.03 keV; 30 mA, 40 kV). El difractograma fue adquirido durante 17 hs ininterumpidas, a pasos de 0.02° (25 seg./ paso), entre 20° y 70° 2θ. El área de irradiación fue 5x15 mm. La Figura 3 muestra el difractograma obtenido.

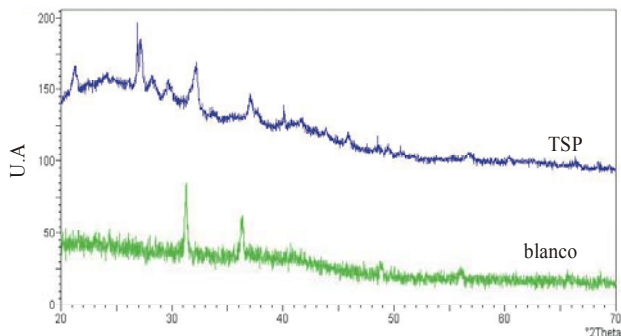


Figura 3. Difractograma de aerosoles atmosféricos totales depositados sobre un filtro de teflón. La intensidad de los picos se expresa en unidades arbitrarias (U.A).

La identificación de los sólidos cristalinos en cada difractograma se realizó manualmente usando un programa especial (Philips PW1876 PC-IDENTIFY version 1 1995) que cuenta con una base de datos. Los sólidos cristalinos fueron individualizados a través de la concordancia entre sus líneas de difracción características y aquellas obtenidas en el difractograma. Se han identificado micas (biotita, margarita), esmectitas (montmorillonita, illita/montmorillonita), feldspatos (albita, anortita, labradorita, microclina), goetita, cuarzo, calcita, koktaita, sulfato de Cu, sulfato de Ca, ferricopiapita y clinoferrosilita.

### MEB y EDAX sobre muestras de aerosoles atmosféricos.

A fin de caracterizar la morfología y composición de partículas atmosféricas individuales, muestras de aerosoles gruesos y totales fueron analizadas con un microscopio electrónico de barrido (MEB) Philips SEM 515, equipado un detector de R-X Si(Li) EDAX ECON IV (10 mm<sup>2</sup>) con una ventana de Be de 13 μm de espesor para realizar estudios por dispersión de energía (EDAX). Las muestras de aerosoles, depositadas sobre filtros de policarbonato Millipore® HTPP (0.4 μm tamaño de poro, 37 mm diámetro), fueron recubiertas con Ag (a fin disipar la carga eléctrica negativa que se generaría en la muestra por el bombardeo con electrones) antes del análisis. El recubrimiento con la película conductora de Ag se realizó mediante sputtering (Balzers SCD 040, 30 mA, 180 seg., gas Ar), obteniéndose un espesor uniforme de 30 nm. Las micrografías se realizaron con magnificaciones entre 500 y 25000, con electrones de 25 keV de energía y 40 μA de corriente. El estudio de la composición elemental de partículas individuales se llevó a cabo por Análisis de R-X Dispersivo en Energía<sup>14</sup> (EDAX), irradiando la partícula con un haz (sección transversal del haz: 0.3-

314 μm<sup>2</sup>) de electrones acelerados a 25 keV de energía y con una corriente de irradiación de 40 μA, siendo 60 segundos el tiempo de medición.

Se han detectado partículas de aluminosilicatos, biogénicas, carbonosas, NaCl, y partículas compuestas de Ca y S (atribuibles a CaSO<sub>4</sub>), entre otras. La Figura 4 muestra algunas micrografías de las partículas halladas.

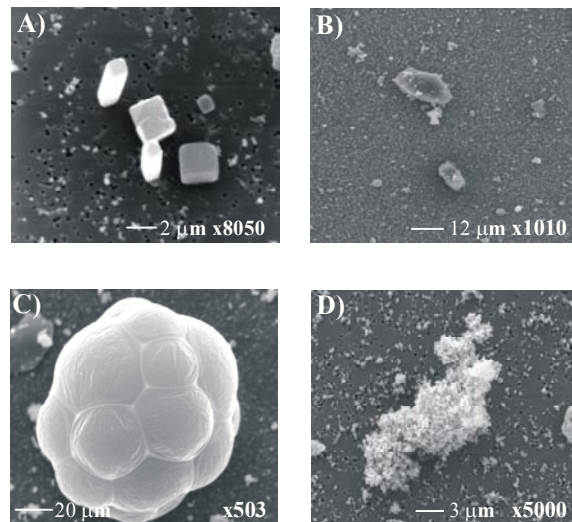


Figura 4. Micrografías sobre muestras de aerosoles atmosféricos gruesos y totales. A) partícula de NaCl; B) aluminosilicato; C) grano de polen; D) aglomerado de partículas carbonosas.

### Retrotrayectorias

Se realizó un estudio exploratorio mediante el cálculo de retro-trayectorias desde el sitio de monitoreo, para caracterizar el flujo de aire y su relación con las condiciones meteorológicas e identificar las regiones de origen de las parcelas de aire. Se obtuvieron retrotrayectorias tridimensionales a 3 días (72 hs.), utilizando la información meteorológica provista por el National Centers for Environmental Prediction (NCEP). Esta consiste de análisis meteorológicos producidos cada 6 horas (00, 06, 12, 18 UTC), utilizando un modelo global de 1° de resolución horizontal y 14 niveles verticales e incluyendo los datos observacionales disponibles. Para cada periodo considerado, se calcularon las trayectorias de parcelas de aire arribando al sitio de monitoreo cada 6 horas. En cada caso, se obtuvieron 6 retrotrayectorias. Se muestran 4 casos los cuales se correlacionan con el hallazgo de partículas de NaCl en los aerosoles gruesos y totales.

Como muestra la Figura 5, durante el período de colección iniciado el 11/07/03 se produce una incursión de una masa de aire polar con desplazamiento rápido e importantes tramos recorridos sobre zonas oceánicas. Los casos de enero están caracterizados por parcelas de aire que recorren distancias relativamente cortas con desplazamiento lento sobre el Océano Atlántico, siguiendo una circulación anticiclónica. El caso de febrero muestra características similares en cuanto a la

zona de origen y desplazamiento, aunque las trayectorias son en su mayor parte de sur a norte.

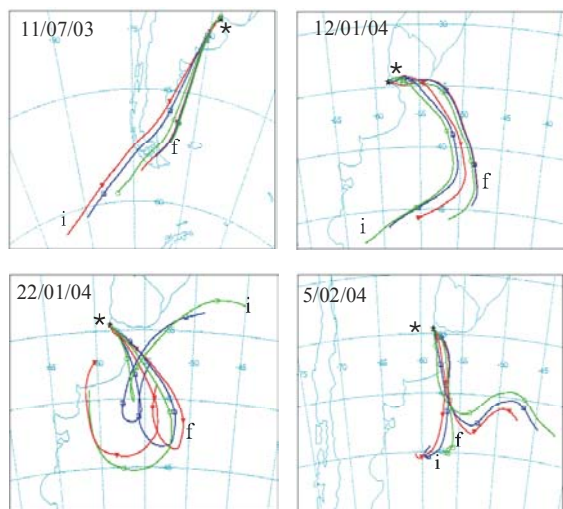


Figura 5. Retrotrayectorias de las masas de aire arribando al sitio de colección (\*) de aerosoles atmosféricos. Se muestran 6 retrotrayectorias para cada uno de los días estudiados, en intervalos de 6 horas. Trayectoria inicial (i), trayectoria final (f).

### III. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los niveles de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  reportados no superan los valores guía establecidos por el Decreto No 3395 prov. Buenos Aires de  $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y por la Environmental Protection Agency (EPA),  $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectivamente.

Esta es la primera vez en Argentina que se miden metales y no metales en 3 fracciones de aerosoles colectados simultáneamente. Particularmente, no hay antecedentes de mediciones de S y Cl total en aerosoles finos, gruesos y totales. El nivel máximo de Pb medido en TSP es  $0.16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , siendo comparable al máximo  $0.22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  reportado en la ref.3 para la Ciudad de Buenos Aires. El valor medido reafirma la disminución de la contaminación por Pb atmosférico desde 1989, año en que el mismo grupo<sup>2</sup> midió un nivel de  $3.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Buenos Aires. Los elementos Pb, Zn y Cu tienen un origen antropogénico<sup>4</sup>, en tanto que Fe, Ti, V, Cr y Mn son elementos asociados al suelo terrestre<sup>15</sup>. El Br es un elemento relacionado a fuentes diferentes del suelo<sup>15</sup>.

Las concentraciones medias de S medidas por PIXE en las fracciones  $PM_{2.5}$  ( $0.30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) y  $PM_{2.5-10}$  ( $0.15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) corresponderían a  $0.90$  y  $0.45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ , respectivamente, valores comparables a los medidos por CI en ambas fracciones. Este resultado, sumado al hallazgo de  $\text{CaSO}_4$  por XRD y partículas compuestas de S y Ca por MEB/EDAX, sugiere que muy probablemente una forma en la que está presente el S sería  $\text{CaSO}_4$ . Esta especie ha sido hallada en el concreto de los edificios<sup>16</sup> de Buenos Aires, de modo que una

f fuente de S en los aerosoles atmosféricos podría ser la erosión de los materiales de la construcción.

Las retro-trayectorias muestran que masas de aire con importante recorrido sobre regiones oceánicas inciden sobre el sitio de monitoreo (Bs.As), correlacionándose esto con el hallazgo de sales marinas (NaCl) en muestras de aerosoles gruesos y totales. Esto es consistente con la alta asociación ( $r = 0.86-0.91$ ) entre los iones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en la fracción gruesa.

Hasta la presentación de este trabajo, no hay antecedentes publicados de análisis por XRD sobre aerosoles atmosféricos totales. El presente análisis permitió identificar sólidos cristalinos que componen la matriz de los aerosoles atmosféricos. Se han identificado feldespatos, sílice, micas, calcita, sulfato de calcio, arcillas, concordando esta información con la mineralogía del suelo pampeano reportada por otros investigadores<sup>17,18</sup>. Otros compuestos tales como koktaita y ferricopiapita también han sido observados en aerosoles atmosféricos en diversos estudios<sup>13,19</sup>.

El análisis EDAX corroboró la presencia de silicatos, sulfato de calcio y sales marinas en los aerosoles atmosféricos. Además, permitió detectar partículas carbonosas aglomeradas emitidas por los vehículos, con morfologías reportadas por otro autor<sup>20</sup>.

La aplicación de diversas técnicas analíticas en el estudio de los aerosoles atmosféricos ha permitido un conocimiento detallado de sus características químicas y físicas. Esta información es valiosa a la hora de sacar conclusiones acerca de las fuentes probables de los aerosoles atmosféricos. En base a la información reportada en este trabajo, concluimos que existen al menos 3 fuentes de aerosoles atmosféricos en el sitio de estudio: 1) fuentes antropogénicas (emisión vehicular y erosión de materiales), 2) corteza terrestre (silicatos), y 3) sales marinas (NaCl).

### Referencias

- 1 - Fernández Espinosa, A.J., Rodríguez, M.T., Barragán de la Rosa, F.J., Sánchez Jiménez, J.C., 2001. **Size distribution of metals in urban aerosols in Sevilla (Spain)**. Atmospheric Environment 35, 2595-2601.
- 2 - 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.
- 3 - 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.
- 4 - Bilos, C., Colombo, J.C., Skopupka, C.N., Rodríguez Presa, M.J., 2001. **Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina**. Environmental Pollution 111, 149-158.

5 - Plá R.R. 2001. **Diagnostico Ambiental del Area Metropolitana de Buenos Aires. Sistema de Información Ambiental.** pp. 70-77. Editores: Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo. UBA.

6 - 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.

7 - 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.

8 -Johansson, S.A., Campbell, J.L. **PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis**, Ed., John Wiley and Son. Ic., (1988).

9 - Fritz, J.S., Douglas, T.G. in **Ion Chromatography**, Ed., Wiley-VHC. (2000).

10 -Landsberger, S., Creatchman, M. **Elemental Analysis of Airborne Particles.** Ed., Gordon and Breach Science Publishers. (1999).

11 - Willison, M.J., Clarke, A.G, Zek, E.M. 1989. **Chloride aerosols in Central Northern England.** Atmospheric Environment, vol. 23, 10, pp.2231-2239.

12 - Skoog, D., Leary, J. **Análisis Instrumental**, Ed., McGraw-Hill. (1994).

13 - Smith D., Harrison R., Luhana L., Casimiro Pio A., Castro L. Tariq M., Hayat S., Quraishi T. 1996. **Concentrations of particulate airborne polycyclic aromatic hydrocarbons and metals collected in Lahore, Pakistan.** Atmospheric Environment 30, No. 23, 4031-4040.

14 - Goldstein, J. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**, Ed., Plenum Press (1992).

15 - Milford J, Davisson C. 1985. **The sizes particulate trace elements in the atmosphere- A review.** Journal of he Air Pollution Association. Vol. 35, No. 12.

16 - Duffö 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.

17 - Zárata M. 2003. **Loess of southern South America.** Quaternary Science Reviews 22, 1987-2006.

18 - Ramsperger B., Peinemann N., Stahr K. 1998. **Deposition rates and characteristics of Aeolian dust in the semi-arid and sub-humid regions of the Argentinean Pampa.** Journal of Arid Environments 39, 467-476.

19 - Zhou G., Tazaki K. 1996. **Seasonal variation of gypsum on aerosols and its effect on the acidity of wet precipitation on the Japan Sea side of Japan.**

Atmospheric Environment 30, No. 19, 3301-3308.

20 - 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.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean reconocer la colaboración de la Lic. Mariana Rosenbusch, de la Unidad de Actividad Química del Centro Atómico Constituyentes, en el estudio MEB/EDAX., y la de Alicia Petragalli por su asistencia técnica en el análisis XRD. Ana G. Ulke agradece el apoyo financiero del subsidio UBACYT X170.