

ANÁLISIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

CIUDAD DE CÓRDOBA, ARGENTINA

AUTORES

**MANZO PABLO
SBARATO VIVIANA
SBARATO DARÍO (dsbarato@yahoo.com.ar)
ORTEGA JOSE EMILIO (jortega@cea.unc.edu.ar)
CAMPOS MANUEL**

Este trabajo ha sido producido en el marco del Programa de Investigación y Desarrollo en Gestión Ambiental que se desarrolla de manera conjunta entre la Maestría en Gestión para la Integración Regional del Centro de Estudios Avanzados de la UNC y del Centro de Información y Documentación Regional de la Secretaría General de la UNC. Siendo sus árbitros el Prof. Ing. Jorge Horacio González (Prof. Titular y Rector UNC), Prof. Dr. Jugo Juri (Prof. Titular, Ex Rector UNC, Ex Ministro de Educación de la Nación) y Prof. Dr. Pedro J. Frías (Prof. Consulto UNC, Presidente Honorario de la Academia Nacional de Derecho y Ciencias Sociales de Córdoba).

Dentro de los principales contaminantes atmosféricos, se encuentra un conjunto de compuestos orgánicos de naturaleza semivolátil. Por sus características fisico-químicas, estos compuestos se encuentran normalmente asociados al material particulado en suspensión (aerosol). Su origen se circunscribe a fuentes móviles, sector industrial, quema de combustibles sólidos y, en menor proporción, emisiones de origen vegetal.

Este tipo de contaminantes es colectado con equipos especiales denominados muestreadores gran volumen. En nuestro laboratorio se realizaron estudios sobre muestras de particulado atmosférico menor a 10 μm (PM10) y también en muestras de particulado atmosférico total (TSP).

Para la recolección de las muestras fueron elegidos dos sitios de la ciudad de Córdoba: La terraza del Correo Central en General Paz y Colon y la terraza del CPC de Villa Libertador. El periodo de muestreo de aproximadamente 24 hs.

Los filtros con muestras de particulado atmosférico son posteriormente procesados en el laboratorio según el esquema de trabajo mostrado en la Figura 1.

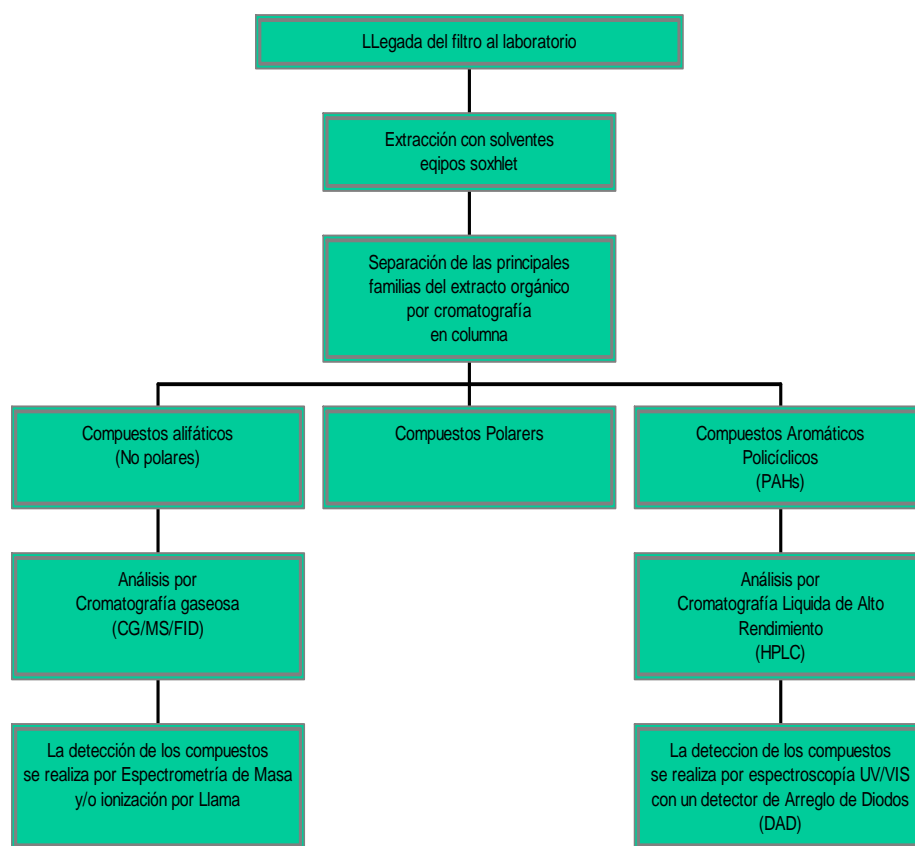


Figura 1. Tratamiento de los filtros de particulado atmosférico en el laboratorio químico.

Dentro de un lapso no mayor a 24 hs. de ingresar en el laboratorio los filtros son colocados en equipos de extracción continua del tipo Soxhlet (se utiliza

Diclorometano como solvente de extracción), la extracción se realiza por 18 hs.. Una vez obtenido el extracto, se lo concentra en un evaporador rotatorio de vacío y luego se intercambia el solvente por hexano. Los extractos en hexanos son separados por cromatografía en columna (Sílica Gel como fase estacionaria) de donde se obtienen tres fracciones :

Fracción no Polar: es la primera fracción que eluye de la columna y está compuesta básicamente por compuestos hidrocarbonados de cadena lineal y cíclicos (compuestos alifáticos de C₁₇ a C₃₆) de origen natural y antropogénico.

Compuestos Aromáticos Policíclicos (PAHs): la segunda fracción separada en la columna está compuesta principalmente por los PAHs y contiene cierta cantidad de hidrocarburos lineales (C₁₂ a C₂₅) insaturados.

Fracción Polar: es la última fracción de componentes que forman la mezcla de compuestos orgánicos del particulado. Por su característica polar quedan retenidos en la columna de separación y hace falta un eluyente fuerte como metanol para sacarlos de la columna. Esta fracción está compuesta por ácidos, cetonas, aldehídos, ésteres, fenoles, etc.

Las fracciones polar y no polar son analizadas posteriormente por CG/MS y los PAHs son analizados por HPLC/DAD.

En la actualidad los criterios analíticos dentro de la química ambiental tienden a una mínima manipulación de las muestras dentro de los laboratorios para disminuir los errores experimentales que se ocasionan en tales acciones. Basándose en esto, nuestros planes futuros (contando con la capacidad instrumental adecuada) para el tratamiento de los filtros consiste en una extracción rápida con Diclorometano y Acetonitrilo con la ayuda de un equipo de ultrasonidos, una posterior concentración por eliminación del solvente y la inyección directa del extracto en el CG/MS, la evaluación de cada grupo de compuestos se realiza luego por el análisis de los cromatogramas de ion extraído.

Fracción no polar

Esta compuesta principalmente por hidrocarburos alifáticos con una longitud de cadena que abarca de 17 a 37 átomos de carbono.

Instrumental de Análisis

Las muestras fueron analizadas por GC acoplado a detector de masas GC-MS. El cromatógrafo de gases utilizado es Hewlett Packard 5890 serie II con el detector de masas Hewlett Packard 5972. La columna utilizada es también Hewlett Packard, HP-5 25 m x 0.22 mm.

Identificación y Cuantificación

Los distintos Hidrocarburos alifáticos fueron identificados en base a sus espectros de masas y por comparación con estándares auténticos. Para una primera etapa se eligieron cinco Hidrocarburos alifáticos para efectuar la cuantificación: n-Octadecano, n-Nonadecano, n-Eicosano, n-Tetracosano y n-Octacosano.

En una segunda etapa se anexaron los restantes estandares para cuantificar la los n-alcanos en un rango que va de los 18 a 33 átomos de carbono.

La metodología de cuantificación utilizada en todos los casos es la de estándar externo, esto significa la confección de curvas de calibración con los estandares a distintas concentraciones, para obtener las regresiones lineales correspondientes.

Resultados Obtenidos

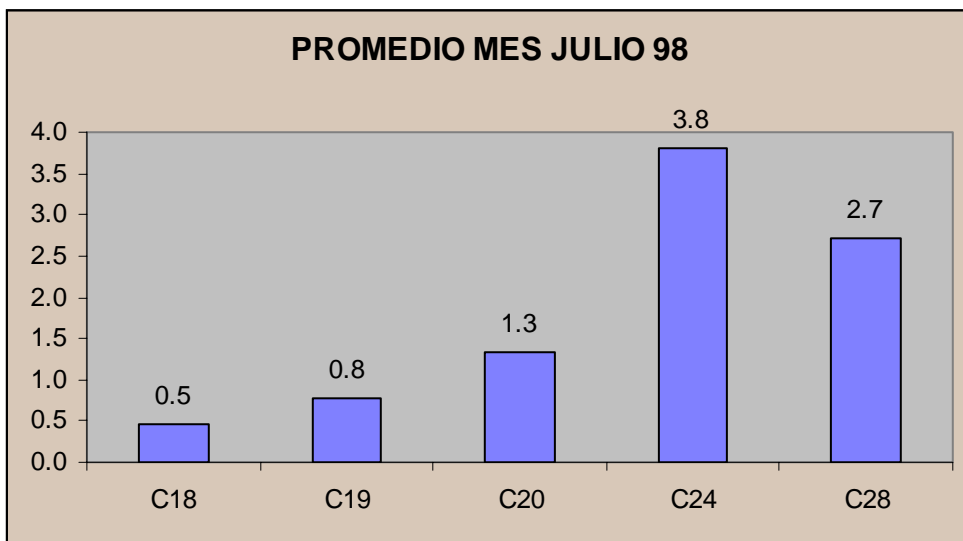
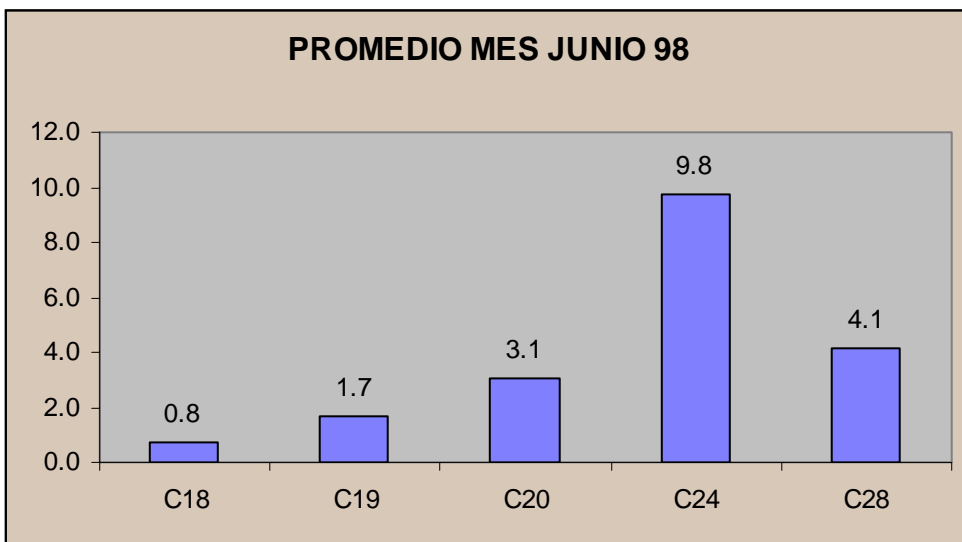
La siguiente tabla contiene las concentraciones detectadas para las fracciones apolares de muestras de particulado PM10 y TSP. Estos datos pertenecen a muestras extraídas en el año 1998 y corresponden a la primera etapa.

MUESTRA (fecha)	n-C₁₈ ng/m ³	n-C₁₉ ng/m ³	n-C₂₀ ng/m ³	n-C₂₄ ng/m ³	n-C₂₈ ng/m ³
1-PM10 (2/6/98)	0.4	0.9	1.0	4.7	2.8
3-PM10 (21/6/98)	1.2	2.2	3.9	13.0	5.5
7-PM10 (21/6/98)	0.3	1.4	2.7	8.2	4.6
8-PM10 (26/6/98)	1.1	2.3	5.1	17.0	5.9
10-PM10 (2/7/98)	< LC	< LC	< LC	0.5	0.3
13-PM10 (14/7/98)	0.6	0.8	1.5	4.6	4.8
15-PM10 (20/7/98)	0.2	0.6	0.7	5.8	3.4
5-PM10 (14/8/98)	0.8	1.6	2.7	5.9	1.9
33-PM10 (17/11/98)	1.2	0.8	0.8	2.3	2.6
2-TSP (20/6/98)	3.0	6.5	11.6	26.3	12.9

4-TSP (26/6/98)	2.7	6.5	11.0	21.8	12.4
19-TSP (25/8/98)	2.9	6.1	8.9	7.6	4.0

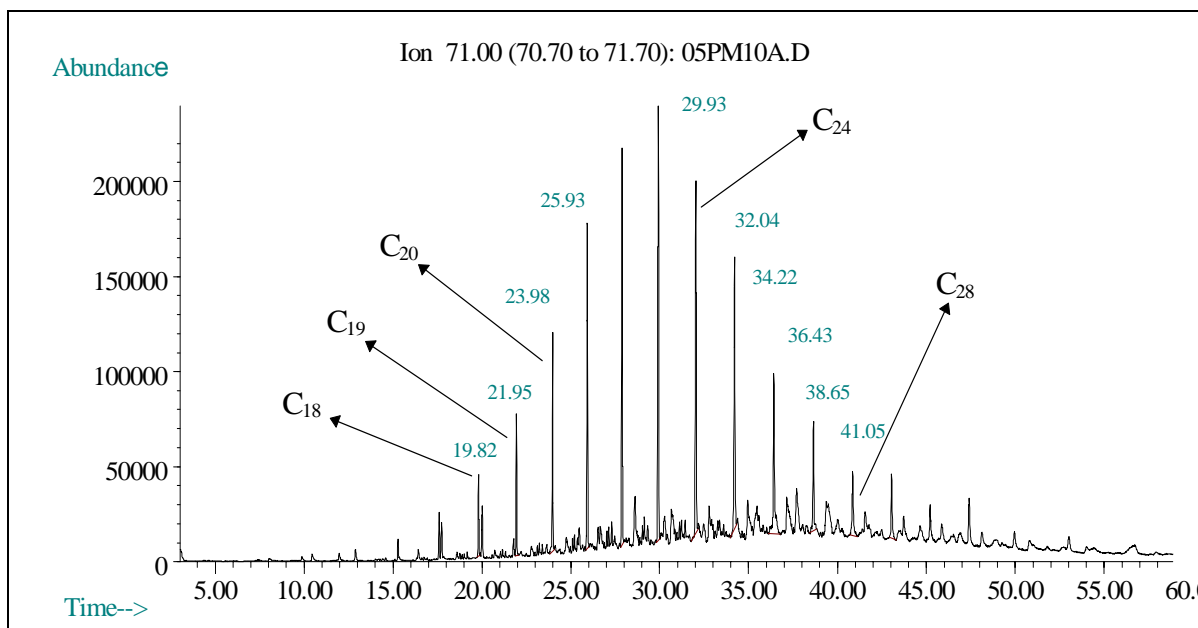
< LC: Cantidad menor al límite de cuantificación.

Los gráficos que se muestran a continuación resumen las concentraciones de apolares promedio (expresadas en ng/STD m3) detectadas en particulado correspondiente a filtros PM10 en los meses de Junio y Julio de 1998.



La siguiente figura muestra un cromatograma obtenido utilizando la

metodología anteriormente descrita. Corresponde a la fracción apolar de una muestra de particulado atmosférico. En la figura se marcaron las señales correspondientes a los compuestos que han sido cuantificados en esta primera etapa, indicando en cada caso la cantidad de átomos de carbono por molécula.



Cromatograma correspondiente al análisis de Hidrocarburos Alifáticos, obtenido por GC-MS para la muestra 5-PM10.

En una segunda etapa se abordó la cuantificación de n-alcános en un rango que va de los 18 a 33 átomos de carbono obteniendo los siguientes resultados (expresados en ng/STDM³):

PM10 JUNIO 1999

	27/6/99 33-PM10	22/6/99 32-PM10	15/6/99 31-PM10	6/09/99 30-PM10	3/6/99 28-PM10
C18	1.31	15.63	7.25	8.72	0.89
C19	1.43	--	0.95	4.54	2.23
C20	1.23	10.62	4.67	7.82	3.35
C21	2.00	3.98	2.27	9.04	5.39
C22	2.44	13.23	5.19	12.75	8.76
C23	3.77	11.67	4.16	10.54	11.77
C24	5.65	15.62	6.05	8.62	12.33
C25	8.08	15.75	6.34	7.14	12.06
C26	9.22	18.36	6.18	6.79	10.61
C27	8.58	14.86	6.62	4.93	10.04
C28	6.48	10.41	4.89	3.89	6.81

C29	6.15	21.89	9.64	5.35	8.14
C30	3.75	7.85	3.13	3.21	3.90
C31	4.48	19.08	10.87	6.41	8.18
C32	2.47	6.40	2.75	2.50	2.95
C33	2.52	11.58	6.32	3.31	4.02

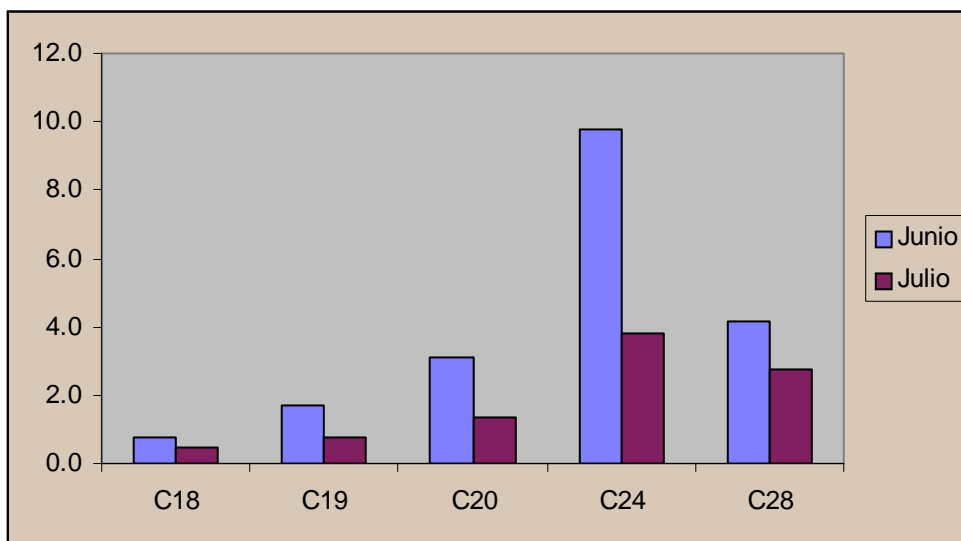
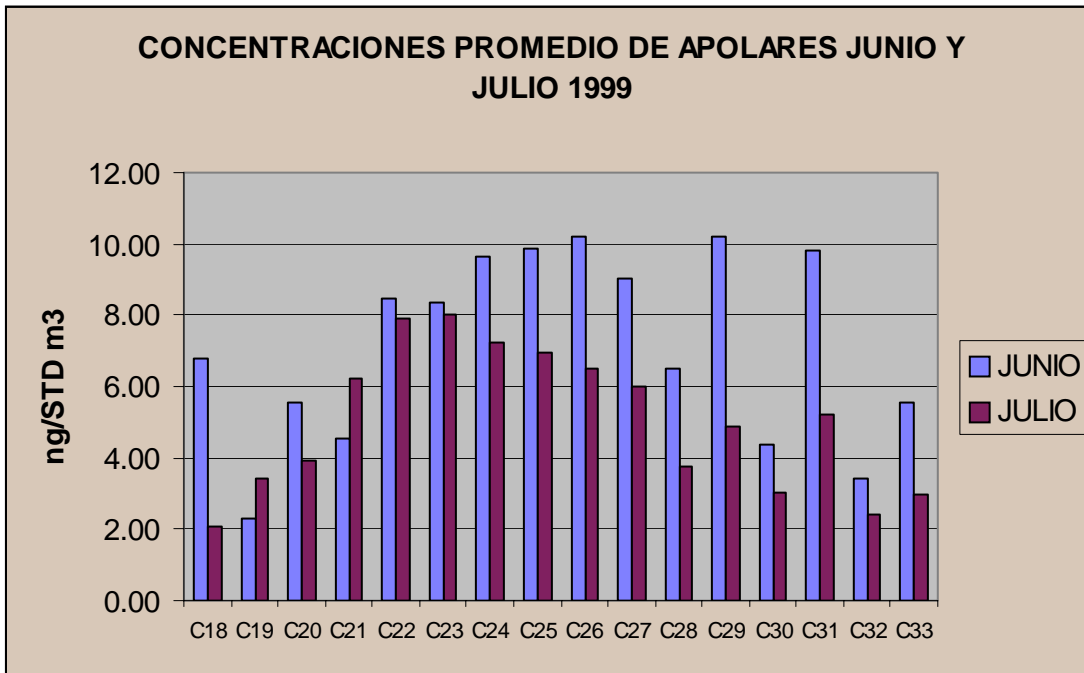
PM10 JULIO 1999

	27/7/99 38-PM10	21/7/99 37-PM10	15/7/99 36-PM10	9/7/99 35-PM10	4/7/99 34-PM10
C18	0.94	2.96	1.99	1.63	2.97
C19	0.72	5.72	4.59	1.48	4.69
C20	0.87	6.82	5.60	0.64	5.73
C21	0.86	9.81	9.32	1.25	9.93
C22	1.24	13.14	12.00	0.92	12.38
C23	1.24	14.59	10.35	1.61	12.18
C24	1.27	13.38	7.84	2.70	11.07
C25	1.97	12.53	6.11	2.64	11.44
C26	1.80	9.24	5.71	5.35	10.30
C27	2.61	8.16	4.58	5.59	9.11
C28	1.43	6.99	2.41	1.91	6.13
C29	4.27	7.86	2.07	3.63	6.67
C30	0.73	4.17	1.97	4.54	3.74
C31	4.36	6.49	2.67	7.20	5.27
C32	0.63	2.87	1.79	3.97	2.69
C33	2.89	3.67	--	5.62	2.62

PM10 AGOSTO 1999

	5/8/99 40-PM10	1/8/99 39-PM10
C18	0.89	1.35
C19	1.02	1.75
C20	0.98	1.78
C21	1.58	2.62
C22	2.20	3.61
C23	2.69	4.30
C24	2.92	4.93
C25	3.72	6.03
C26	3.94	5.88
C27	5.50	6.35
C28	3.63	4.18
C29	8.68	7.42
C30	2.70	2.91

C31	9.68	9.41
C32	2.38	3.33
C33	5.68	7.07



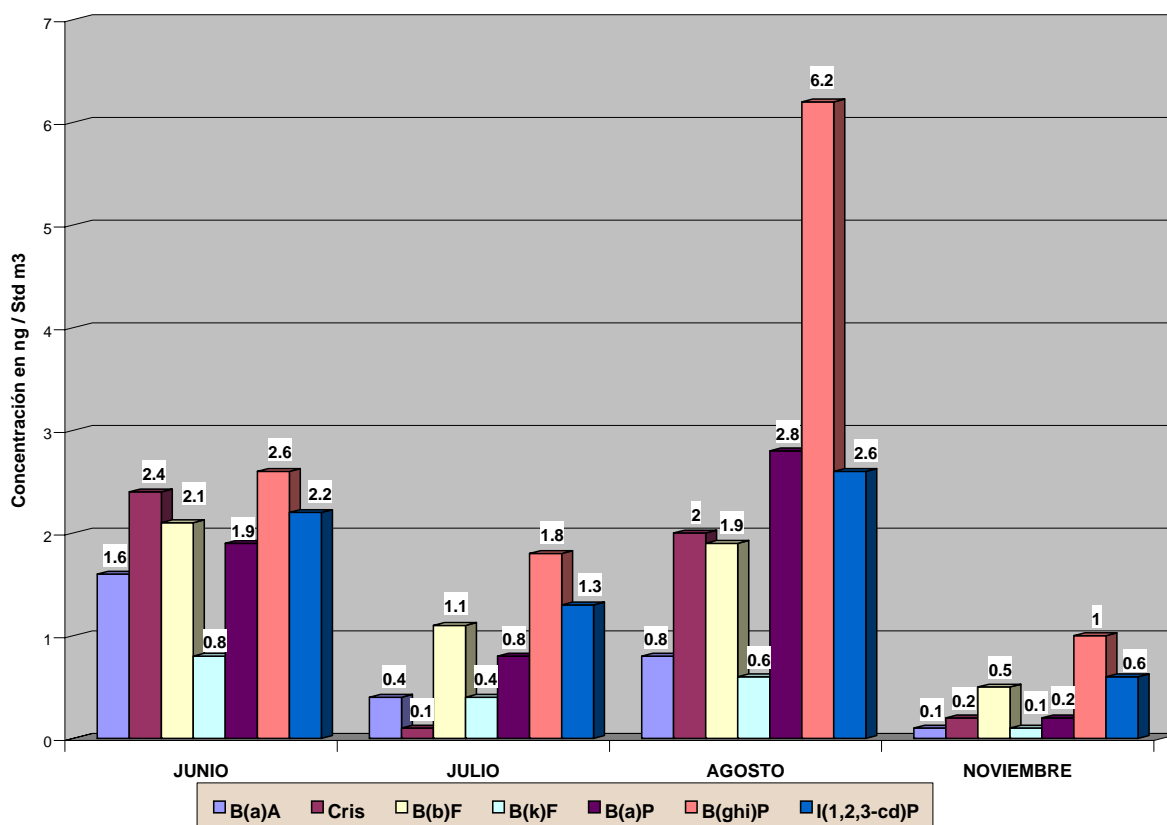
Fracción de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs)

La naturaleza química de estos compuestos ya ha sido descrita en informes anteriores, conjuntamente con los procedimientos analíticos seguidos para efectuar su determinación. A continuación se resumen los resultados analíticos obtenidos en 1998, los cuales se presentan como concentraciones promedios mensuales (los promedios son realizados evaluando entre 2 y 4 mediciones mensuales). El equipo PM-10 se encontraba sobre el CPC de Villa Libertador y el equipo TSP sobre el Correo Central en Colón y Gral. Paz

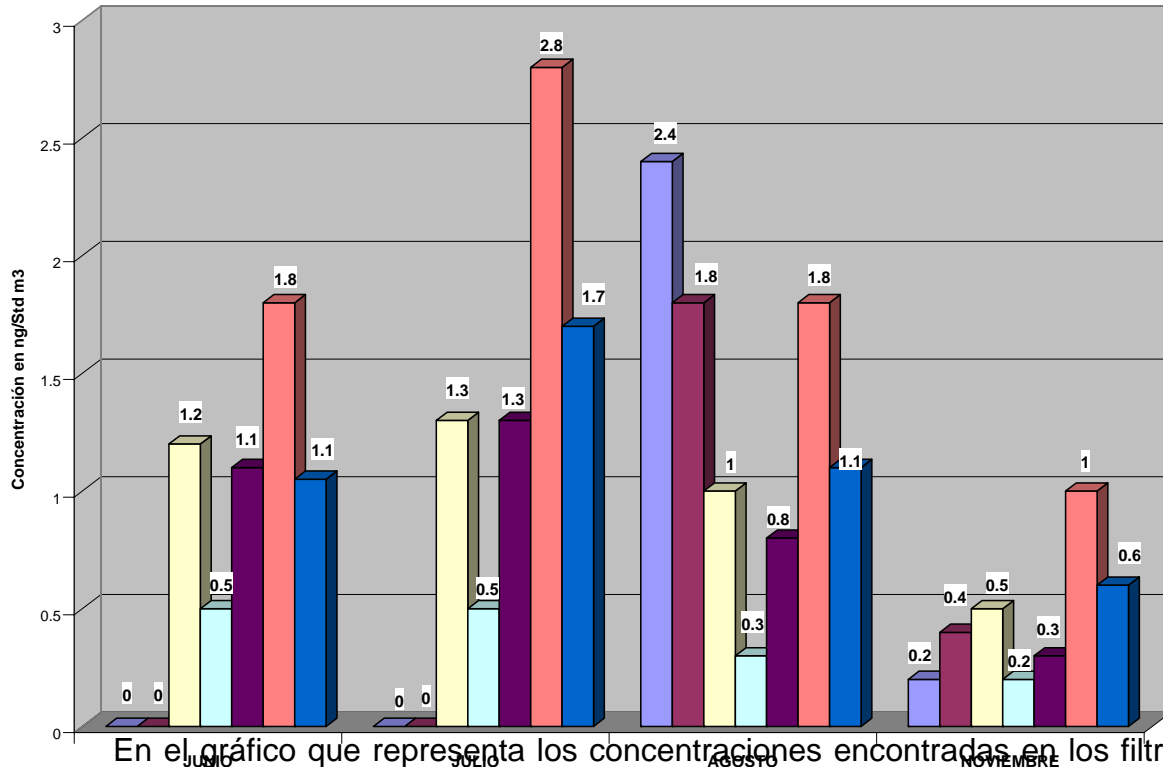
La nomenclatura de los compuestos se abrevia como sigue:

- B(a)A = Benzo(a)antraceno
- Cris = Criseno
- B(b)F = Benzo(b)fluoranteno
- B(k)F = Benzo(k)fluoranteno
- B(a)P = Benzo(a)pireno
- B(ghi)P = Benzo(g,h,i)perileno
- I(123-cd)P = Indeno(1,2,3-c,d)pireno

Concentraciones promedio de PAHs 1998- Filtros PM10



Concentraciones Promedio de PAHs. Filtros TSP 1998



En el gráfico que representa los concentraciones encontradas en los filtros TSP en los meses de Junio y Julio, los valores de 0 (cero) para el B(a)A y Cris se deben a que no pudieron ser cuantificados debido a la presencia de gran cantidad de interferentes. Se confirmó su presencia por análisis espectrales con referencias a estándares auténticos registrados en la biblioteca del HPLC.

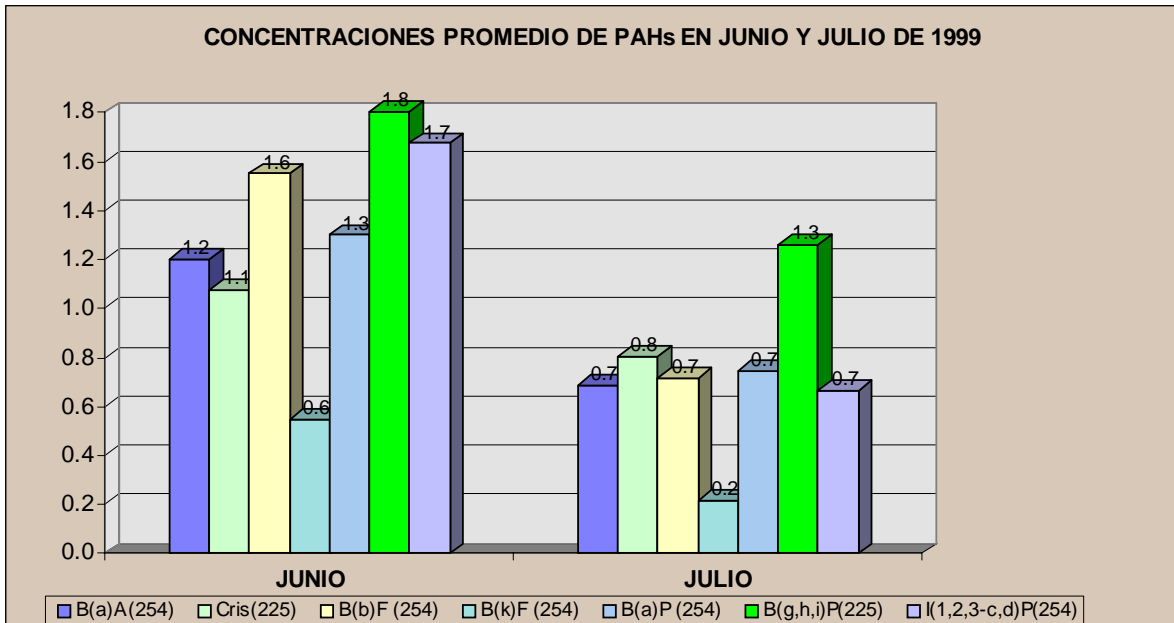
En el proceso de análisis de los datos recolectados, estamos estudiando las características, los posibles orígenes y las relaciones que se observan entre los distintos compuestos que forman la **Materia Orgánica Particulada**.

PAHs Junio 99

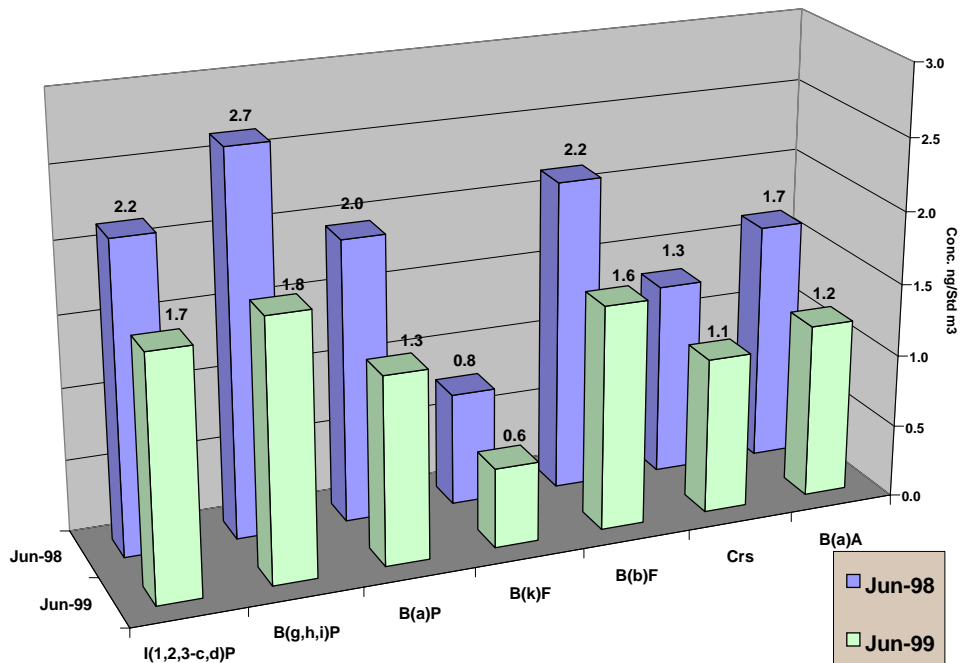
	B(a)A	Cris	B(b)F	B(k)F	B(a)P	B(g,h,i)P	I(1,2,3-c,d)P
28-PM10 (3/6/99)	1.0	0.8	0.9	0.3	0.7	1.4	1
31-PM10 (15/6/99)	0.3	0.3	0.6	0.1	0.4	1	0.7
32-PM10 (21/6/99)	3.3	3.0	4.2	1.6	3.8	4.1	4.3
33-PM10 (27/6/99)	0.2	0.2	0.5	0.2	0.3	0.7	0.7

PAHs Julio 99

	B(a)A	Cris	B(b)F	B(k)F	B(a)P	B(g,h,i)P	I(1,2,3-c,d)P
34-PM10 (4/7/99)	1.7	1.3	1.2	0.5	1.8	2.3	1.7
35-PM10 (9/7/99)	0	0	0	0	0	0.79	0.29
36-PM10 (15/7/99)	0.4	0.66	0.48	0.06	0.28	0.87	0.49
37-PM10 (21/7/99)	1.34	2	1.8	0.53	1.64	2.1	0.7
38-PM10 (27/7/99)	0	0.06	0.1	0	0.01	0.23	0.14



Promedios Mensuales - PAHs- PM10



En la actualidad nos encontramos trabajando en lograr una relación entre las concentraciones de un mismo compuesto medido en con muestras de distinto origen (PM-10 y TSP). Para ello se programan muestreos en paralelo con los dos equipos en un mismo lugar (Colón y Gral. Paz sobre el correo central).

Los niveles de concentración encontrados en algunos puntos de nuestra ciudad, no difieren de lo esperado para una urbe de las características de Córdoba, estando en la mayoría de los casos bajo la media encontrada en ciudades similares de distintas partes del mundo.