

## **CALIDAD DEL AIRE (COVS, MCOVS Y MOHOS) EN ÁREAS URBANAS E INDUSTRIALES DE LA REGION CAPITAL, PROVINCIA DE BUENOS AIRES.**

Colman Lerner Esteban<sup>1</sup>, Müller Andrea<sup>2</sup>, Lespade Paola<sup>3</sup>, Aguilar Myriam<sup>1</sup>, Matamoros Natalia<sup>3</sup>, Schlink Uwe<sup>2</sup>, Massolo Laura<sup>1</sup>, Porta Andrés<sup>1,3</sup>

1. CIMA, Centro de Investigaciones del Medio Ambiente, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. 47 y 115. 1900 La Plata. Tel./fax: 0221-4229329
2. UFZ, Helmholtz Centre for Environmental Research-UFZ, Leipzig-Halle, Germany.
3. LIS, Laboratorio de Ingeniería Sanitaria, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata. 47 No 200. 1900 La Plata. Tel./fax: 0221-4277714

Correo electrónico de contacto: dir.lis@ing.unlp.edu.ar

**Palabras Clave:** calidad del aire, Compuestos orgánicos volátiles, hongos ambientales

### **INTRODUCCIÓN**

La contaminación del aire representa una amenaza importante para la salud pública en todo el mundo. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) más de dos millones de muertes prematuras anuales son atribuibles a los efectos de la contaminación del aire en espacios abiertos urbanos (extramuros) y en espacios cerrados (intramuros). Más de la mitad de esta carga de enfermedad recae en las poblaciones de los países en desarrollo (1-4).

Numerosos estudios epidemiológicos ponen en evidencia como la exposición crónica a contaminantes relacionados al tráfico vehicular y la industria química y petroquímica, tales como material particulado (MP), metales, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), compuestos orgánicos volátiles (COVs) y gases inorgánicos (SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>), produce efectos adversos al desarrollo y la función pulmonar, además del incremento de la morbilidad respiratoria, expresada frecuentemente en término de diagnóstico de asma o enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC), e incremento de la mortalidad principalmente en niños. De todo esto resulta importante caracterizar y cuantificar la contaminación del aire, reconocer y evaluar efectos sobre la salud y caracterizar las fuentes principales de su emisión (4-10).

En particular, los COVs y MCOVs (metabolitos fúngicos volátiles) comprenden un grupo importante de contaminantes de aire. Influyen sobre la salud humana, actuando como tóxicos, irritantes de mucosas y conjuntivas, generando alteraciones del sistema nervioso y alergias, además de generar alteraciones en la función pulmonar. Incluso algunos son reconocidos carcinógenos, como el benceno y el percloroetileno. Estos síntomas se incrementan en poblaciones próximas a rutas de alto tránsito vehicular, o establecimientos industriales. Respecto a la calidad de aire intramuros, debe tenerse presente que en general se transcurre más del 80% del tiempo en ambientes internos (domicilios, escuelas, oficinas, comedores, etc.). Por tal motivo, resulta fundamental conocer los niveles de COVs tanto en ambientes extramuros como intramuros, para poder asociarlos con efectos observados en la salud (5-11).

En este contexto se presentan los resultados obtenidos durante la campaña de monitoreo de COVs y MCOVs 2007-2008 en la región comprendida por los Partidos de La Plata, y Ensenada, comparando los resultados obtenidos en dos zonas con distinta fuente de contaminación y una zona control, y con los resultados de una campaña anterior realizada en el período 2000-2002.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Región de estudio.

La región comprendida por los Partidos de La Plata y Ensenada, cuenta con una población aproximada de 700.000 habitantes y presenta dos importantes fuentes emisoras de contaminantes. En primer lugar, un importante polo industrial petroquímico (Ensenada), en el cual se destaca la refinería de petróleo más importante del país, con una capacidad de procesamiento de unos 38.000 m<sup>3</sup>/día de crudo. Cercana a ésta, se ubican otras industrias subsidiarias productoras de compuestos aromáticos (benceno, tolueno, xilenos), alifáticos (pentano, hexano, heptano), anhídrido maleico y coque de petróleo, entre otros. Por otro lado, el casco urbano de La Plata con un tránsito vehicular de unos 180.000 automotores registrados, algunos con motores diesel utilizados para el transporte de pasajeros o cargas de la más variada índole. La zona control, ubicada al norte del partido de La Plata (Gonnet-City Bell) es de tipo residencial, con un fuerte crecimiento urbano en los últimos años (5, 12-14).

En la región fueron seleccionadas tres zonas de análisis comparativo, en función del relevamiento previo de parámetros de calidad de aire (5, 12-14).

- Zona industrial, con influencia del Polo Petroquímico de Ensenada
- Zona urbana, con influencia de tránsito vehicular (casco urbano de La Plata)
- Zona control, residencial con influencia limitada de tránsito y de emisiones industriales

### Muestreo COVs y MCOVs:

Se desarrolló un monitoreo cubriendo las distintas estaciones: otoño, invierno, primavera y verano, focalizando particularmente el período invernal, colocando equipos monitores pasivos (3M 3500) en viviendas familiares y escuelas, tanto en ambientes intramuros como en extramuros de las distintas zonas. El período de muestreo es de 30 días, período que permite alcanzar la sensibilidad adecuada, y obtener una muestra integrada de la concentración de exposición para quienes habitan en ese lugar. Los 3M para aire extramuros (107) se dispusieron a cubierta de la lluvia, mientras que los destinados a muestrear el aire intramuros (73) fueron colocados a 50 cm del cielo raso, entre 1,5 a 2 metros de altura (5, 12-14).

### Muestreo de mohos ambientales

Se utilizó un recolector de bioaerosoles a tiempo y caudal determinado (Merck MAS-100), con placa con medio específico de cultivo y el hisopado de sitios con presencia de contaminación fúngica relevante. El mismo aspira el aire a través de una placa perforada y lo hace impactar sobre una superficie de agar DG- 18 (dicloran glicerol con cloranfenicol para selectividad) contenido en una caja de petri. Se utilizaron para muestreos extramuros un caudal de 50litros/minuto y para intramuros 100 l/min (15-17).

### Análisis de COVs y MCOVs

La metodología consiste en desorber los COVs de la matriz del 3M mediante 1.5 ml de CS<sub>2</sub> (bajo en benceno) con 1% de metanol. El análisis se realizó inyectando 1 µL splitless por muestra en un cromatógrafo gaseoso con detección por espectroscopia de masas equipado con una columna RTX-1 (60 m 0.32 mm I.D., 1.0 µm film; Restek). El horno se mantuvo a 43 °C

durante 5 min, y se usó una rampa hasta 200 °C, 2.5 °C/min. La temperatura de inyección fue de 250 °C. Se utilizó una energía de ionización de 70 eV, y una temperatura de fuente de 200 °C. El área de cada COV se obtiene integrando los respectivos fragmentos mediante el programa Turbomass, versión 4.4 (5, 12-14).

La solución stock de patrones de COVs y MCOVs fueron preparados a partir los reactivos originales de alta pureza con metanol. Para cada análisis se preparan 5 valores de concentración en CS<sub>2</sub> cubriendo un rango de 0.8-4 µg / mL, con un patrón interno (benceno), que son inyectados en las condiciones antes descriptas. La concentración promedio de cada componente presente en cada muestra fue calculada a partir de la ecuación provista por 3M (1986):  $c (\mu\text{g} / \text{m}^3) = m t^{-1} r^{-1} A$ ; con m = masa absoluta de cada analito (µg), t = tiempo de muestreo (min), r = coeficiente de recuperación, A = parámetro difusivo, conformado por el coeficiente de difusión individual, el área de difusión del 3M y su distancia de difusión interna.

Los coeficientes de recuperación se determinaron mediante la inyección de una cantidad conocida en un muestreador 3M y tratamiento descripto. La recuperación fue de entre 98 y 102%. Los límites de detección de los componentes se estimaron como la desviación triple estándar (SD) de cinco mediciones repetidas de blancos del monitor, encontrándose los valores de 0,01 a 0,05 µg/m<sup>3</sup> para el muestreo de 30 días (5, 13).

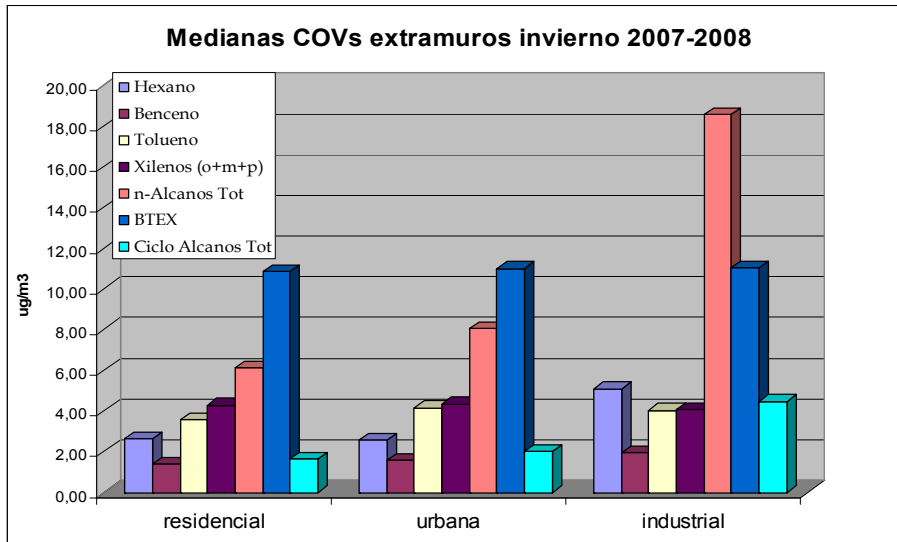
Se analizaron **29 COVs**: alcanos (hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano); cicloalcanos (metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano); hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno, m-xileno, p-xileno, o-xileno, estireno, 4-etiltolueno, 3-etiltolueno, 2-etiltolueno, naftaleno); hidrocarburos clorados (clorobenceno, tricloretileno, tetracloretileno); terpenos (a-pineno, b-pineno, 2-careno, 3-careno, limoneno). Del mismo modo se analizaron **20 MCOVs**: 2-metilfurano, 3-metilfurano, 2-metil-1-propanol, 2-pentanol, 3-metil-1-butanol, dimetildisulfuro, 1-pentanol, 2-hexanona, 1-octeno, 2-heptanona, 3-octanona, Geosmin, 1-octen-3-ol, 2-octanona, 3-octanol, 2-nonanona, Fenchon, a-terpinol, Thujiopsen, 1-decanol.

### **Análisis de mohos ambientales**

El análisis consiste en el recuento de las UFC en placa (o del hisopado sembrado en placas con el mismo medio) incubada durante 3-5 días, a 25 °C, y la identificación macro y micromorfológicas de las especies de interés, en particular hongos filamentosos (género y especies), mediante observación al microscopio con tinción de azul de lactofenol (15-17)

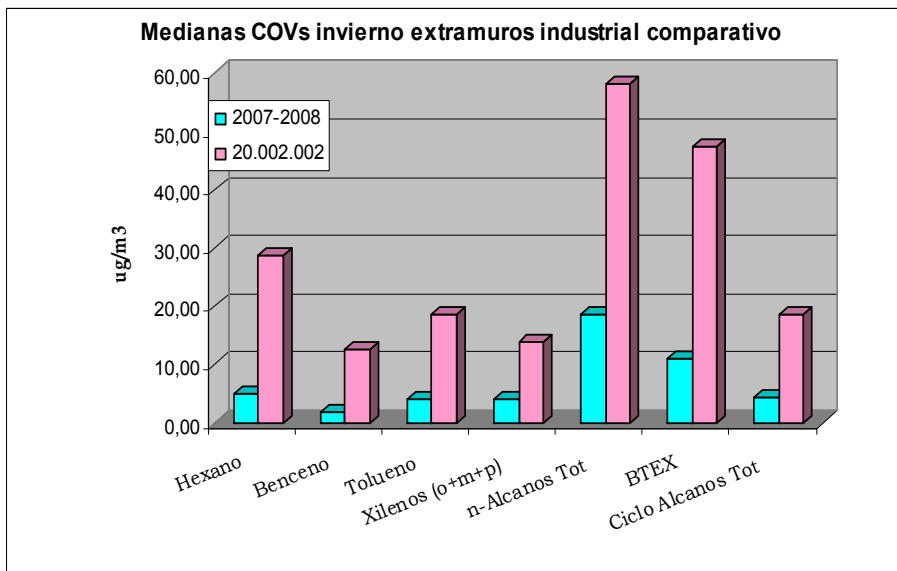
## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Se analizaron 29 COVs. En la Figura 1 se muestran los valores hallados en mediciones extramuros para invierno, período 2007-2008. En la misma se pueden observar los niveles claramente superiores de alcanos y cicloalcanos en zona industrial, seguida por la urbana y finalmente la zona control. Los niveles de BETX, indicador de tránsito, son comparables entre ellas. Esto último probablemente debido al importante incremento del parque automotor (500.000 nuevas unidades anuales en todo el país), que impacta en la zona control, fundamentalmente en los principales caminos de acceso a la ciudad de La Plata, formándose largas caravanas de vehículos que avanzan a paso de hombre, y al incremento de la urbanización de la zona control en los últimos años.



**Figura 1:** Medianas correspondientes a COVs extramuros en invierno, 2007-2008

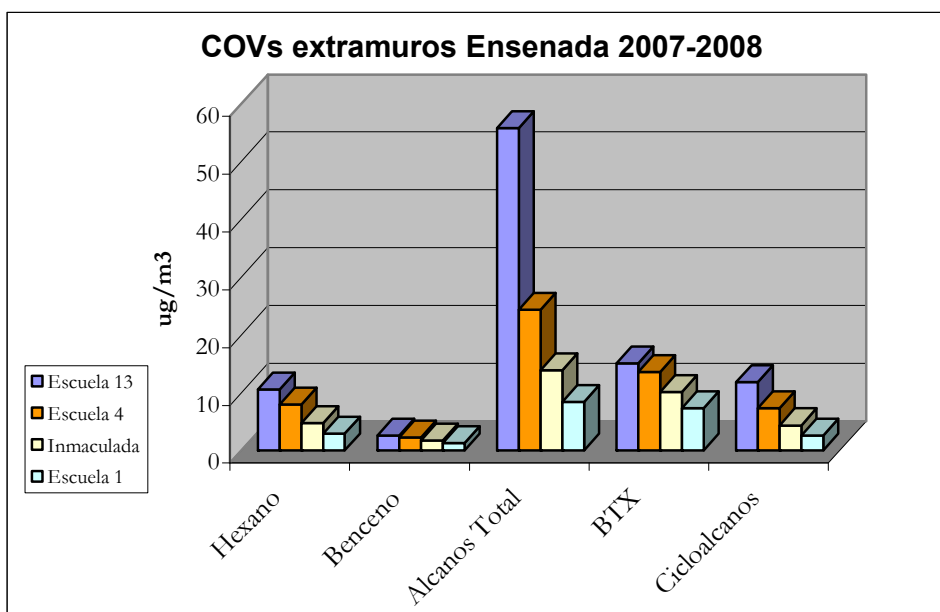
Es interesante señalar que si bien se mantuvieron las relaciones entre las concentraciones en las distintas zonas, con concentraciones más elevadas en la zona industrial, se ha observado en primer lugar una franca disminución de los valores de COVs en Ensenada en el período 2007-2008 en comparación con el período 2000-2002 (7, 18), como se muestra en la Figura 2. Esta tendencia ha sido confirmada por el análisis de los datos preliminares obtenidos para el muestreo 2010.



**Figura 2:** Medianas correspondientes a COVs extramuros en zona industrial comparando los valores del período 2000-2002 con el 2007-2008

Esta disminución está asociada a una decisión del Organismo Provincial de Desarrollo Sostenible de controlar de modo más estricto las emisiones del Polo Petroquímico, y una mejora tecnológica introducida en éste para minimizar pérdidas de compuestos volátiles y semivolátiles. La decisión del OPDS es fruto también de la presentación de los resultados anteriores a dicho organismo junto a una propuesta de control y fiscalización.

Una última observación de la zona industrial, es que al analizar los valores de COVs de las escuelas en el período, cuando se las ordena en función de su proximidad al Polo, es evidente la influencia que la cercanía ejerce, ver Figura 3. Este gradiente de concentraciones confirma los resultados obtenidos en estudios anteriores al analizar estadísticamente el impacto de vivir a menos de 1 km del Polo sobre la capacidad respiratoria, evidenciándose una clara disminución de los valores de los parámetros funcionales respiratorios de los niños (12-14).



**Figura 3:** Disminución de valores COVs al alejarse del Polo Petroquímico

Por último, respecto a los COVs intramuros es interesante observar sus valores en general superiores a los extramuros. En la Figura 4, se ve como la familia n-alcanos y el hexano adopta valores superiores para zona industrial, asociados posiblemente a la contaminación del aire extramuros que penetra en la vivienda; mientras que las zonas urbana y control presentan valores superiores de BTEX, probablemente asociados a los garages de las viviendas de esas zonas, que debido a su mejor situación socioeconómica poseen uno o más varios vehículos particulares (5, 12-13).

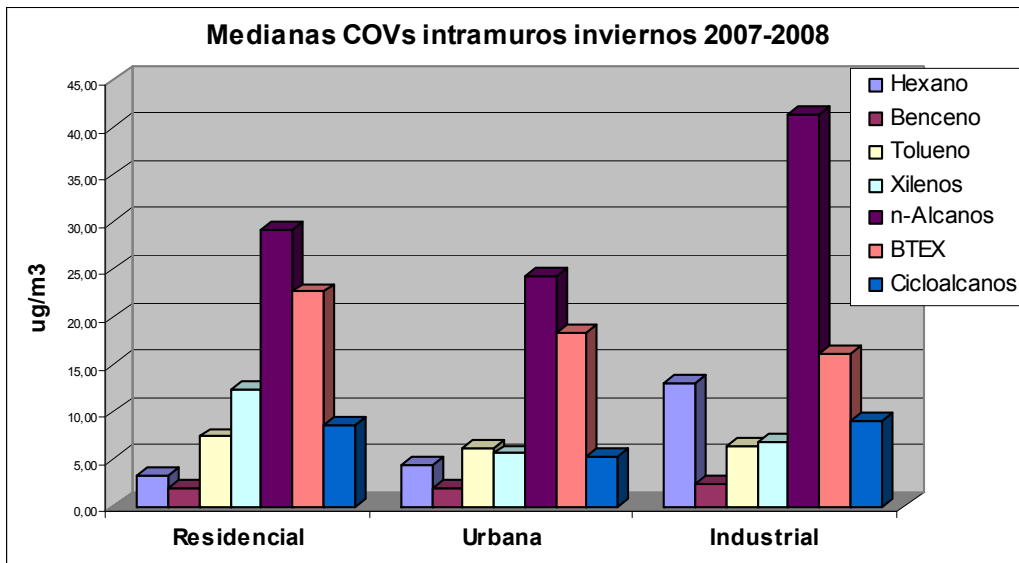


Figura 4: Valores COVs intramuros 2007-2008.

Con referencia a los mohos, las muestras intramuros no muestran diferencias entre las zonas, encontrándose un valor promedio de 560 UFC/m<sup>3</sup>. Como especies más representativas a *Aspergillus versicolor*, *Penicillium expansum*, *Cladosporium cladosporoides*. Respecto a las muestras extramuros, la concentración promedio para todas las zonas fue de 610 UFC/m<sup>3</sup>, con predominio de *Cladosporium cladosporoides*, *Botrytys cinérea* y *Alternaria alternat*. Como dato distintivo, en la zona industrial se ha encontrado la especie *Aspergillus Niger*.

Respecto a los MCOVs, si bien se observan valores menores promedio para la zona control (ver Figura 5), los perfiles se corresponden con las especies de mohos identificadas.

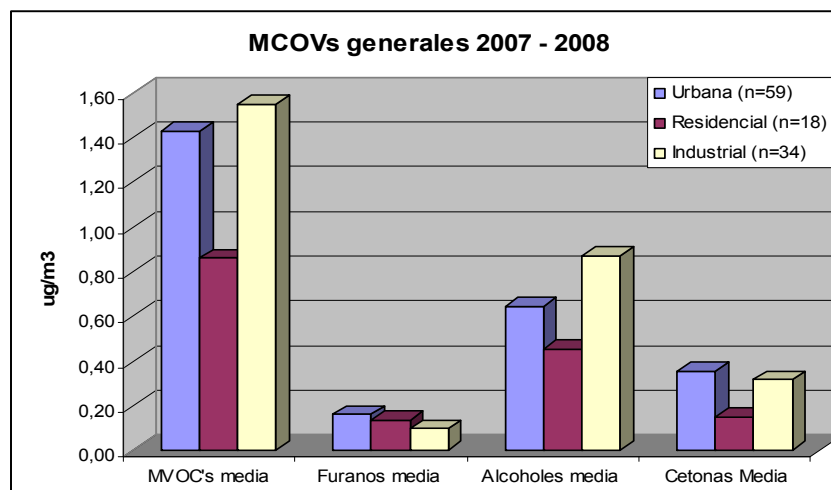


Figura 5: Valores MCOVs por familia de compuestos 2007-2008.

## CONCLUSIONES

Esta nueva campaña de monitoreo confirma las correlaciones encontradas en la anterior y permite evidenciar las mejoras obtenidas al aplicar un control más estricto y específico por parte de las autoridades provinciales de cuidado ambiental. Es notable también el aumento en los niveles de BTX en la zona control, relacionado al aumento del parque automotor, los atascamientos de tránsito e incremento de la urbanización.

Respecto a las correlaciones el monitoreo de COVs (Figura 1) muestra como los tenores correspondientes a Ensenada siguen siendo superiores, fundamentalmente respecto a alcanos y cicloalcanos (hidrocarburos relacionados con el ciclo productivo del Polo), debiendo destacarse sin embargo una disminución general de los valores COVs en Ensenada (Figura 2). Respecto a BTEX, sigue siendo La Plata quien presenta los niveles superiores, claramente relacionado con el nivel de tránsito superior en el casco urbano, observándose sin embargo una tendencia en la zona control a equiparlos. Se observa un claro gradiente en la concentración de COVs a medida que se monitorea alejándose del Polo Petroquímico (Figura 3), disminuyendo las concentraciones de éstos contaminantes a medida que la distancia al Polo se acrecienta, tendencia corroborada por el análisis de los datos preliminares de 2009. Es decir, el aporte de COVs por parte del Polo, como fuente emisora de dichos compuestos, es claro y evidente.

En referencia al estudio de calidad de aire intramuros, se observan valores en general superiores a los extramuros como es habitual en estudios de esta naturaleza (Figura 5). Se evidencian perfiles diferenciados en las zonas, relacionados con sus actividades características y situación socioeconómica.

El monitoreo de mohos no muestra diferencias entre las zonas, ni entre aire intramuros y extramuros. Los valores hallados incluso son similares, predominando en general la especie *Cladosporium cladosporoides*, mientras que en intramuros las familias *Aspergillus sp.* y *Penicillium sp.* y en extramuros *Botrytis sp.* y *Alternaria sp.* Los valores de MCOVs dan una relación de concentración COVs/MCOVs superior a 20:1. Los perfiles encontrados se relacionan con las familias de mohos identificadas.

## Agradecimientos

El presente estudio fue desarrollado mediante subsidios recibidos de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, la Universidad Nacional de La Plata en particular la Facultad de Ingeniería y el Fondo para las Américas. Asimismo el trabajo conjunto con el equipo del UFZ se vio favorecido por el subsidio otorgado en el marco de la cooperación internacional MinCyT (Argentina) – BMBF (Alemania).

A. Porta es miembro de la carrera Investigador Científico de la CIC PBA; E. Colman Lerner becario del CONICET.

## Referencias bibliográficas

1. Organización Mundial de la Salud. "Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Actualización 2005".
2. World Health Organization. "Environmental Health Criteria 237. Principles for Evaluating Health Risks in Children Associated with Exposure to Chemicals". Published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organization and the World Health Organization, Geneva, 2006.
3. Leikauf GD (2002). Hazardous Air Pollutants and Asthma. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 110 (Supplement4): 505-526.
4. Gauderman WJ, Gilliland F, Vora H, et al. Association between air pollution and lung function growth in southern California children. Results from a second cohort. *Am J Respir Crit Care Med* 2002;166:76-84.
5. Massolo L. (2004) "Exposición a contaminantes atmosféricos y factores de riesgo asociados a la calidad de aire en La Plata y alrededores". Tesis doctoral aprobada en Agosto 2004. Facultad Ciencias Exactas, UNLP. Directores: A. Ronco y A. Porta.
6. IPCS, International Programme on chemical safety (2000) Environmental Health criteria 214: Human Exposure Assessment. Geneva, World Health Organization.
7. Sexton K, Adgate J, Ramachandran G, Pratt G, Mongin S, Stock T, Morandi M. Comparison of personal indoor and outdoor exposure to hazardous air pollutants in three urban communities. *Environmental Science & Technology* 2004; 38:423-430.
8. Elliott L., MP. Longnecker, GE. Kissling & SJ. London (2006). Volatile Organic Compounds and Pulmonary Function in the Third National Health and Nutrition Examination Survey, 1988–1994. *Environ. Health Perspectives*, 114: 1210-1214.
9. Adgate, J.L.; Church, T.R.; Ryan, A.D.; Ramachandran, G.; Fredrickson, A.L.; Stock, T.H.; Morandi, M.T.; Sexton, K. Outdoor, Indoor, and Personal Exposure to VOCs in Children. *Environ Health Persp.* 112 (14):1386-1392; 2004.
10. World Health Organization. Protection of the Human Environment. The health effects of indoor air pollution exposure in developing countries, Geneva; 2004.
11. EPA/NIEHS/CDC Centers for children's environmental health and disease prevention research progress review workshop". University of California Berkeley, November 2000.
12. Cianni N., A. Müller, P. Lespade, M. Aguilar, N. Matamoros, E. Colman, M. Martín, V. Chiapperini, L. Bussi, L. Massolo, F. Wichmann, A. Porta. "Calidad del aire y salud infantil en áreas urbanas e industriales de La Plata y Ensenada, Argentina". En: "Contaminación Atmosférica en Argentina. Contribuciones de la II Reunión Anual PROIMCA". Editores: E. Puliafito & N. Quaranta, 37-44. Universidad Tecnológica Nacional, Buenos Aires, 2009.
13. Wichmann FA., LE. Busi, NF. Cianni, L. Massolo, A. Müller, A. Porta, PD. Sly. "Increased asthma and respiratory symptoms in children exposed to petrochemical pollution".. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 12 (3): 632-638, 2009.
14. Massolo L., Rehwagen M., Porta A., Herbarth O., Ronco A., Müller "Indoor-outdoor distribution and risk assessment of volatile organic compounds in the atmosphere of industrial and urban areas". *A. Environmental Toxicology*, 25(4): 339-349, 2010.
15. Müller, A.; Lehmann, I.; Seiffart, A.; Diez, U.; Wetzig, H.; Borte, M.; Herbarth, O. Increased incidence of allergic sensitisation and respiratory diseases due to mould exposure: Results of the Leipzig Allergy Risk children Study. *Int.J.Hyg.Environ.Health* 204: 363-365, 2002
16. Denning DW., BR. O'Driscoll, CM. Hogaboam, P. Bowyer and RM. Niven The link between fungi and severe asthma: a summary of the evidence. *Eur Respir J*, 27:615-626, 2006.
17. Bush RK., JM. Portnoy, A Saxon, AI. Terr, and RA. Wood. "The medical effects of mold exposure". *J Allergy Clin Immunol*, 326-333, 2006