



UNIVERSIDAD DE CHILE -FACULTAD DE CIENCIAS -ESCUELA DE CIENCIAS AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA

**“ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN LA ATMÓSFERA DE LAS BASES CHILENAS ARTURO PRAT Y YELCHO EN LA ANTÁRTICA”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de

Química Ambiental

**María José Valdivia Gutiérrez**

Director: Dr. Carlos Manzano Dávila

Codirectora: Dra. María Estrella Alcamán

Marzo, 2023

Santiago – Chile



UNIVERSIDAD DE CHILE -FACULTAD DE CIENCIAS - ESCUELA DE CIENCIAS AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA

### **Informe de Aprobación de Seminario de Título**

Se informa a la Escuela de Ciencias Ambientales y Biotecnología de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, que el Seminario de Título, presentado por

**María José Valdivia Gutiérrez**

**“ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN LA ATMÓSFERA DE LAS BASES CHILENAS ARTURO PRAT Y YELCHO EN LA ANTÁRTICA”**

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de

**Química ambiental**

Dr. Carlos Manzano Dávila

**Director Seminario de Título:** \_\_\_\_\_

Dra. María Estrella Alcamán

**Codirectora Seminario de Título:** \_\_\_\_\_

Comisión Revisora y Evaluadora

Dra. Julieta Orlando

**Presidenta de la Comisión:** \_\_\_\_\_

Dr. Manuel Leiva

**Evaluador:** \_\_\_\_\_

Santiago de Chile, Mayo 2023

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a mis padres, que siempre me han apoyado y motivado a ser mejor, gracias por todo su esfuerzo para darme más de lo que necesito, sin su apoyo no sería la persona que soy hoy.

Gracias a mi hermana por haberme acompañado en Santiago todos estos años de universidad, por apoyarme cuando yo ya no podía más, sin ti todo hubiera sido más difícil.

También quiero agradecer a mis amigos, especialmente a quienes tuvieron que soportar mis períodos de estrés y, aun así, se mantuvieron a mi lado, gracias por todo su apoyo y confianza en mí, por subirme el ánimo en los peores momentos y celebrar conmigo los mejores.

Por último, agradecer al Dr. Carlos Manzano por su infinita paciencia, preocupación y confianza en mis capacidades. Especial agradecimiento al Proyecto Fondecyt N°11200413 a cargo de la Dra. María Estrella Alcamán por proveer los fondos necesarios para la correcta ejecución de este seminario de título.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS.....	i
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	ii
ÍNDICE DE TABLAS.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
RESUMEN.....	viii
ABSTRACT.....	x
I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	1
1.1.1 Estructura molecular y propiedades.....	1
1.1.2 Fuentes de emisión de HAPs.....	2
1.1.3 Contaminación por HAPs.....	3
1.1.4 Monitoreo de HAPs en la atmósfera.....	5
1.2 Continente antártico.....	6
1.2.1 Antecedentes de HAPs en la Antártica.....	7
1.3 Objetivos.....	9
1.3.1 Objetivo general.....	9
1.3.2 Objetivos específicos.....	9
II. MATERIALES Y MÉTODOS.....	10
2.1 Descripción área de estudio.....	10
2.2 Muestreo.....	12

2.2.1 Toma de muestras.....	12
2.2.2 Teoría del muestreo pasivo .....	13
2.2.3 Compuestos de interés.....	15
2.3 Preparación de muestras .....	17
2.3.1 Limpieza del material.....	17
2.3.2 Extracción Soxhlet .....	18
2.3.3 Extracción de fase sólida con sílica (SPE).....	20
2.4 Análisis de muestras .....	21
2.4.1 Cromatografía de gases (GC-FID).....	21
2.4.2 Control y aseguramiento de calidad .....	22
2.4.2.1 Estándares certificados .....	22
2.4.2.2 Curva de calibración.....	23
2.4.2.3 Efecto matriz.....	23
2.5 Estimación de la concentración ambiental .....	24
2.6 Identificación de posibles fuentes de HAPs .....	25
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	30
3.1 Análisis de muestras .....	30
3.1.1 Curvas de calibración.....	30
3.1.2 Identificación de las señales .....	33
3.1.3 Efecto matriz .....	36
3.1.4 Cuantificación de las señales.....	37

3.2 Estimación de la concentración ambiental .....	40
3.3 Identificación de posibles fuentes de HAPs .....	44
3.4 Comparación con centros urbanos del mundo.....	46
IV. CONCLUSIONES .....	48
V. BIBLIOGRAFÍA.....	49
VI. ANEXO .....	54
6.1 Curvas de calibración .....	54
6.2 Efecto matriz.....	56
6.3 Cromatogramas.....	57
6.4 Concentraciones ambientales .....	60

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones meteorológicas de las bases Arturo Prat y Yelcho (COMNAP, 2017). ....	11
Tabla 2. Propiedades de los compuestos de interés.....	16
Tabla 3. Programa de temperatura del horno. ....	22
Tabla 4. Condiciones utilizadas en el GC.....	22
Tabla 5. Características de la columna InertCap 5 (GL Sciences). ....	22
Tabla 6. Relaciones de diagnóstico molecular para distinguir entre origen petrogénico y pirogénico (Soriano, 2009) (Famiyeh, y otros, 2021). ....	26
Tabla 7. Valores de MDR para fuentes específicas de contaminación de origen petrogénico y carbón (no combustionado) (Soriano, 2009). ....	27
Tabla 8. Valores de MDR para fuentes específicas de origen pirogénico (Soriano, 2009).....	28
Tabla 9. Tiempos de retención y ecuaciones obtenidas de las curvas de calibrado. ....	30
Tabla 10. Tiempos de retención (en minutos) de los compuestos de interés en cada muestra (“nd” significa “no detectado”). ....	35
Tabla 11. Efecto matriz de cada compuesto analizado.....	36
Tabla 12. Resultados obtenidos de los blancos de campo de cada base.....	38
Tabla 13. Resultados de áreas y cantidad de HAP en el disco PUF en la base Yelcho. ....	39
Tabla 14. Resultados de áreas y cantidad de HAP en el disco PUF en la base Arturo Prat. ....	39
Tabla 15. Características del período de muestreo. ....	40
Tabla 16. Características del muestreador pasivo (PUF). ....	40
Tabla 17. Coeficiente de reparto PUF-aire y volúmenes efectivos obtenidos.....	41
Tabla 18. MDR obtenidas a partir de las concentraciones ambientales. ....	45
Tabla 19. Comparación de las concentraciones de HAPs en la Antártica con las de Beijing. ....	47
Tabla A1. Valores utilizados para construir la curva de calibración del fenantreno.....	54

Tabla A2. Valores utilizados para construir la curva de calibración del antraceno. ....	54
Tabla A3. Valores utilizados para construir la curva de calibración del fluoranteno. ....	54
Tabla A4. Valores utilizados para construir la curva de calibración del pireno.....	55
Tabla A5. Valores utilizados para construir la curva de calibración del reteno. ....	55
Tabla A6. Valores utilizados para construir la curva de calibración del criseno. ....	55
Tabla A7. Diferencias en los tiempos de retención entre el estándar y las muestras, en cada punto de muestreo, a partir de los cuales se calculó el promedio.....	56
Tabla A8. Concentraciones ambientales (en ng/m <sup>3</sup> ) obtenidas en cada punto de muestreo. ....	60

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mapa de la Antártica (Barbagli, 2008).....	6
Figura 2. Ubicación geográfica de las estaciones Arturo Prat y Yelcho. ....	10
Figura 3. Vista superior (A), vista inferior (B) y vista lateral (C) de un muestreador pasivo (PAS- DD de la compañía Tisch, Inc.).....	12
Figura 4. Discos de espuma de poliuretano (PUF) guardados en frascos. ....	12
Figura 5. Gráfico del proceso de muestreo pasivo (Shoeib & Harner, 2002). ....	14
Figura 6. Estructuras químicas de los HAPs que se estudiaron. ....	16
Figura 7. Proceso de extracción Soxhlet. Se observa la esponja o disco PUF cubierto completamente con solvente.....	18
Figura 8. Sistemas Soxhlet funcionando. ....	19
Figura 9. TurboVap II (de la compañía Biotage Inc.). ....	20
Figura 10. Sistema de extracción SPE.....	21
Figura 11. Curva de calibración del fenantreno. ....	31
Figura 12. Curva de calibración del antraceno. ....	31
Figura 13. Curva de calibración del fluoranteno. ....	31
Figura 14. Curva de calibración del pireno. ....	32
Figura 15. Curva de calibración del reteno.....	32
Figura 16. Curva de calibración del criseno. ....	32
Figura 17. Cromatogramas superpuestos de un blanco y una muestra de la base Yelcho con sus respectivas fortificaciones. ....	33
Figura 18. Superposición de cromatogramas del blanco y su respectiva fortificación con criseno para la identificación de esta señal. ....	34

Figura 19. Comparación de señales de criseno en el blanco y la base, con sus respectivas fortificaciones. ....	35
Figura 20. Integración de la señal de reteno de la Base Arturo Prat. ....	37
Figura 21. Concentraciones ambientales de fenantreno. ....	42
Figura 22. Concentraciones ambientales de antraceno.....	42
Figura 23. Concentraciones ambientales de fluoranteno.....	42
Figura 24. Concentraciones ambientales de pireno. ....	43
Figura 25. Concentraciones ambientales de reteno. ....	43
Figura 26. Concentraciones ambientales de criseno.....	43
Figura A1. Identificación del antraceno a partir del blanco y la muestra fortificados.....	57
Figura A2. Identificación del pireno a partir del blanco y la muestra fortificados.....	57
Figura A3. Identificación del reteno a partir del blanco y la muestra fortificados.....	57
Figura A4. Cromatograma del blanco de campo de la base Yelcho. ....	58
Figura A5. Cromatograma de la muestra tomada en la base Yelcho. ....	58
Figura A6. Cromatograma de la muestra tomada en el Trípode (zona lejana) de la base Yelcho. ....	58
Figura A7. Cromatograma de la muestra tomada en la Antena (punto medio) de la base Yelcho.....	59
Figura A8. Cromatograma del blanco de campo de la estación Arturo Prat. ....	59
Figura A9. Cromatograma de la muestra tomada en la base Arturo Prat.....	59
Figura A10. Cromatograma de la muestra tomada en el Refugio (punto lejano) de la base Arturo Prat.....	60

## RESUMEN

Los impactos producidos por las actividades humanas en el medio ambiente se ven reflejados incluso en ecosistemas remotos como el continente antártico. Durante las últimas décadas, distintas investigaciones han revelado concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en la Antártica. La presencia de HAPs en el continente antártico era atribuida al transporte atmosférico de largo alcance, sin embargo, estudios recientes consideran las actividades locales como principal fuente de emisión de estos compuestos. El objetivo de este estudio fue comparar las concentraciones de HAPs entre las bases chilenas Arturo Prat y Yelcho en la Antártica. Para esto se obtuvieron muestras atmosféricas de ambas bases que fueron recolectadas a través de muestreadores pasivos de discos de espuma de poliuretano (PUF). Las muestras fueron sometidas a un proceso de extracción Soxhlet para luego ser fraccionadas en columnas de sílica, concentradas en un flujo de nitrógeno extra puro, y finalmente analizadas en un cromatógrafo de gases con detector de ionización por llama. Además, se identificaron posibles fuentes de emisión a partir de relaciones de diagnóstico molecular entre pares de isómeros de HAPs.

Los resultados mostraron una mayor concentración de HAPs en las muestras tomadas en ambas bases, en comparación con puntos lejanos a estas, lo que indica que la principal fuente de emisión son las bases mencionadas. La base Arturo Prat presentó niveles mayores de contaminación que Yelcho, siendo atribuida a la presencia de un incinerador de basura en esta base. El fluoranteno fue predominante en ambas bases, con  $25,701 \text{ ng m}^{-3}$  en Prat y  $22,100 \text{ ng m}^{-3}$  en Yelcho. El criseno presentó una concentración significativamente mayor en Prat ( $12,874 \text{ ng m}^{-3}$ ) en comparación con Yelcho ( $0,893 \text{ ng m}^{-3}$ ), al igual que el reteno, cuya concentración fue de  $4,925 \text{ ng m}^{-3}$  en Yelcho, mientras que en Prat fue el doble ( $9,120 \text{ ng m}^{-3}$ ). Por otro lado, las relaciones diagnóstico demostraron que la contaminación en ambas bases es de origen pirogénico, asociada a la quema de biomasa, especialmente en la base Arturo Prat.

## ABSTRACT

The environmental impact produced by human activities is noticeable even in remote ecosystems such as the Antarctic continent. Over the last decades, different research has revealed concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Antarctica. The presence of PAHs in the Antarctic continent was attributed to long-range atmospheric transport. Nonetheless, recent studies consider local activities as the main source of these compound emissions. The aim of this study was to compare PAHs concentrations between the Chilean stations Arturo Prat and Yelcho in Antarctica. To do this, atmospheric samples were obtained from both stations, which were collected through polyurethane foam (PUF)-passive air samplers. The samples were extracted using a Soxhlet extraction process to then be fractionated in silica columns, concentrated in an extra-pure nitrogen flow, and finally analyzed in a gas chromatograph with a flame ionization detector. In addition, potential emission sources were identified from molecular diagnostic relationships between pairs of PAHs isomers. The results showed a higher concentration of PAHs in the samples taken at both stations, compared to points far from them, which indicates that the main emission source is the mentioned stations. The Arturo Prat station presented higher levels of contamination than the Yelcho station, being this attributed to the presence of a garbage incinerator at this station. Fluoranthene was predominant in both stations, with 25,701 ng m<sup>-3</sup> in Prat and 22,100 ng m<sup>-3</sup> in Yelcho. Chrysene presented a significantly higher concentration in Prat (12,874 ng m<sup>-3</sup>) compared to Yelcho (0,893 ng m<sup>-3</sup>), as well as Retene, whose concentration was 4,925 ng m<sup>-3</sup> in Yelcho, while in Prat it was double (9,120 ng m<sup>-3</sup>). On the other hand, the diagnostic relationships showed that the contamination in both stations comes from a pyrogenic origin, associated with the burning of biomass, especially in the Arturo Prat station.

## **I. INTRODUCCIÓN**

### **1.1 Hidrocarburos aromáticos policíclicos**

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son hidrocarburos con dos o más anillos de benceno unidos en diferentes estructuras. Estos son compuestos sólidos que pueden ser incoloros, blancos o amarillo pálido (Patel, Shaikh, Jain, Desai, & Madamwar, 2020), y son compuestos ubicuos, se encuentran tanto en los ecosistemas acuáticos y terrestres como en la atmósfera, y pueden ser liberados al ambiente a través de fuentes antropogénicas y naturales, siendo esta última menos significativa en algunos casos (Famiyeh, y otros, 2021).

#### **1.1.1 Estructura molecular y propiedades**

La estructura molecular de los HAPs puede ser lineal, angular o en grupos (Patel, Shaikh, Jain, Desai, & Madamwar, 2020). Sus patrones de enlace pueden encontrarse de tal forma que los carbonos terciarios sean el centro de dos o tres anillos interconectados, pero la mayoría de los HAPs se presentan como combinaciones de otros componentes estructurales, como naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, entre otros (Lawal, 2017).

Los HAPs se clasifican en ligeros o de bajo peso molecular, cuando tienen dos o tres anillos, como naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno y antraceno; y son pesados o de alto peso molecular, cuando tienen cuatro o más anillos aromáticos como fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno y criseno (Famiyeh, y otros, 2021). Además, los HAPs se denominan alternantes cuando son sólo anillos de benceno fusionados (por ejemplo, antraceno, fenantreno o criseno); y no alternantes, cuando corresponden a anillos de benceno fusionados y otras estructuras de anillos con menos de seis carbonos (por ejemplo, fluoranteno) (Famiyeh, y otros, 2021).

Los HAPs se caracterizan por su baja solubilidad en agua, baja presión de vapor y altos puntos de fusión y ebullición, que varían según sus estructuras (Patel, Shaikh, Jain, Desai, & Madamwar,

2020). En general, al aumentar el tamaño y la angularidad de una molécula de HAP resulta en un aumento de su hidrofobicidad y estabilidad electroquímica. Por esto, los HAPs de alto peso molecular a menudo son más estables y tóxicos que los HAPs ligeros (Lawal, 2017).

### **1.1.2 Fuentes de emisión de HAPs**

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos provienen de fuentes naturales o antropogénicas, ya que se producen por pirólisis o combustión incompleta de materia orgánica, aunque la contribución de las fuentes naturales, como incendios forestales y volcanes, no es significativa en comparación con las emisiones causadas por la humanidad (Lawal, 2017). Estas últimas se pueden dividir en cuatro tipos: industriales, móviles, domésticas y agrícolas.

Algunas actividades industriales que producen HAPs son la incineración de desechos, producción de hierro y acero, producción de aluminio, fabricación de cemento, producción de alquitrán de hulla, fabricación de tintes, industrias de asfalto, fabricación de neumáticos, producción de fungicidas e insecticidas, refinerías y producción de energía. Otras fuentes industriales incluyen gasificación del carbón, horno de oxígeno, motor diésel y motores de gasolina de grandes maquinarias (Patel, Shaikh, Jain, Desai, & Madamwar, 2020).

Las fuentes de emisión móviles se refieren a los escapes de muchos vehículos como aviones, barcos, trenes, entre otros. Por otro lado, las fuentes domésticas abarcan actividades como la quema de basura, quema de leña, cocinar en quemadores de petróleo/gas, estufas de queroseno/leña, y otros tipos de calefacción residencial. Por último, las emisiones agrícolas se producen por quema abierta de biomasa y residuos agrícolas (Patel, Shaikh, Jain, Desai, & Madamwar, 2020).

Las fuentes de emisión de HAPs también pueden clasificarse según su origen en: pirogénico, petrogénico y biogénico. El origen pirogénico implica formación de HAPs a través de la combustión incompleta de materiales orgánicos y se caracterizan por mayor concentración de

HAPs de alto peso molecular. Las fuentes petrogénicas son derivados del petróleo, se producen por infiltración, almacenamiento, transporte y derrames de petróleo crudo y sus productos, en estas emisiones predominan los HAPs de bajo peso molecular y con sustituyentes alquilo. Por último, los HAPs biogénicos son sintetizados por organismos biológicos como microorganismos, fitoplancton, algas, insectos y plantas (Patel, Shaikh, Jain, Desai, & Madamwar, 2020).

La quema de biomasa se consideraba la mayor fuente mundial de HAPs, en el año 2004 producía aproximadamente un 56,7% de las emisiones mundiales según la Asociación Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, 2010), sin embargo, esta podría no ser la mayor fuente de HAPs en los últimos años. Las mayores emisiones de estos contaminantes ocurren en China, India y Estados Unidos, debido a la importante utilización de carbón y coque para actividades industriales y domésticas. Por ejemplo, en China, la quema de biomasa y combustión de carbón contribuyen con alrededor del 80% del total de HAPs (Famiyeh, y otros, 2021).

Para identificar las posibles fuentes de emisión de HAPs, generalmente se utilizan relaciones entre algunos de estos compuestos, este método se denomina relaciones de diagnóstico molecular o MDR por sus siglas en inglés. Las MDR permiten determinar si la contaminación es de origen petrogénico o pirogénico y su metodología se detalla más adelante.

### **1.1.3 Contaminación por HAPs**

Los HAPs se consideran contaminantes orgánicos persistentes (COP), su persistencia bioquímica deriva de la existencia de electrones  $\pi$  en los anillos aromáticos, los que hacen que estos compuestos sean más resistentes al ataque nucleofílico (Patel, Shaikh, Jain, Desai, & Madamwar, 2020). Los HAPs son contaminantes tan extendidos que es imposible evitar la exposición a ellos, existen en el aire, en el agua, suelos, sedimentos y en algunos alimentos, se miden constantemente en varias matrices ambientales y biológicas como la atmósfera, tejidos biológicos, sedimentos y moluscos

(Lawal, 2017). Las concentraciones ambientales de HAPs varían ampliamente y dependen de la proximidad a la fuente de emisión, el desarrollo industrial y el modo de transporte de HAPs. Las zonas rurales contaminadas por HAPs se deben principalmente a fuentes domésticas y agrícolas, mientras que en una zona urbana es debida a fuentes industriales, móviles y domésticas. Además, la contaminación de HAPs varía según las estaciones, esta es más alta en invierno, seguida de primavera, otoño y, por último, verano. Esto se atribuye a la mayor cantidad de combustión incompleta de combustibles fósiles en invierno y primavera, mayor calefacción residencial, menor fotodegradación y mala difusión debido a vientos tranquilos y bajas temperaturas (Patel, Shaikh, Jain, Desai, & Madamwar, 2020).

La exposición humana a los HAPs ocurre a través de la inhalación de humo de cigarrillo o tabaco, exposición a emisiones industriales, escapes de automóviles, sitios de desechos peligrosos, quema de biomasa, incineradores, calefacción doméstica, combustible para aviones y pozos de combustión, y el consumo de alimentos a la parrilla. Las vías de exposición a estos contaminantes ocurren por ingestión, inhalación y contacto dérmico, las cuales pueden incluir varias vías simultáneamente (Lawal, 2017).

Los efectos tóxicos más importantes se relacionan con las propiedades mutagénicas, carcinogénicas, teratogénicas e inmunotóxicas que presentan algunos HAPs y sus derivados. Algunos efectos de la exposición a corto plazo en las personas incluyen irritación de ojos y piel, náuseas y vómitos e inflamación, mientras que una exposición a largo plazo puede producir cáncer, daño renal y hepático e incluso puede aumentar los riesgos de daño celular a través de la mutación genética y la mortalidad cardiopulmonar (Lawal, 2017). Además de los efectos en el ser humano, estos contaminantes también son perjudiciales para otros organismos vivos, como microorganismos, animales y plantas (Patel, Shaikh, Jain, Desai, & Madamwar, 2020).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) propone 16 HAPs como contaminantes prioritarios debido a sus altas concentraciones, mayor exposición, naturaleza recalcitrante y su toxicidad, estos son: naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno, indeno [1,2,3-cd]pireno.

#### **1.1.4 Monitoreo de HAPs en la atmósfera**

El monitoreo de HAPs en la atmósfera se realiza comúnmente mediante muestreadores de aire activo o pasivos. El muestreo activo requiere bombas, cabezales de muestreo y una fuente de electricidad, lo que puede ser costoso y no muy eficiente cuando se requieren varias muestras en diferentes puntos o cuando se debe muestrear en lugares remotos donde no hay una fuente de electricidad; en estas situaciones el muestreo pasivo puede ser la mejor opción (Shoeib & Harner, 2002). Para motivos de este estudio, se describirá un tipo de muestreador pasivo: los discos de espuma de poliuretano (PUF).

Los discos PUF son de la misma espuma de poliuretano que se utiliza a menudo para el muestreo activo de alto volumen, estos captadores consisten en este disco PUF protegido de la precipitación directa, la luz solar y la deposición de partículas gruesas por dos cúpulas de acero inoxidable, de esta forma el aire fluye sobre la superficie del disco a través del espacio entre las cúpulas (Pozo, y otros, 2006). Se han utilizado con éxito este tipo de captadores pasivos para estudiar concentraciones de compuestos orgánicos persistentes en el aire y, además, su alta capacidad de retención para los analitos de interés, su capacidad de funcionar sin electricidad y su bajo costo, los hace adecuados para ser utilizados en ambientes remotos (Pozo, y otros, 2004).

## 1.2 Continente antártico

La Antártica, cuya cartografía se describe en la Figura 1, es un continente geográficamente aislado y se encuentra casi deshabitado, la mayor parte de su población se ubica en las bases de investigación y de abastecimiento distribuidas dentro del continente. Aproximadamente el 98% del continente está cubierto de hielo de forma permanente, cuyo espesor promedio varía entre 2 y 4 kilómetros, debido a esto el continente antártico se percibe como un lugar remoto y hostil, y era considerado como “el último gran desierto no tocado por la perturbación humana” (Barbagli, 2008), hecho que actualmente ha cambiado, pues a pesar de su ubicación apartada, la Antártica no se encuentra exenta del impacto de las actividades humanas locales y globales. En las últimas décadas se han identificado contaminantes antropogénicos en distintas matrices ambientales del continente antártico, dando paso a una serie de investigaciones para determinar el origen de estos y para distinguir entre las fuentes locales y las relacionadas al transporte atmosférico de largo alcance (Szopinska, Namiesnik, & Polkowska, 2016).

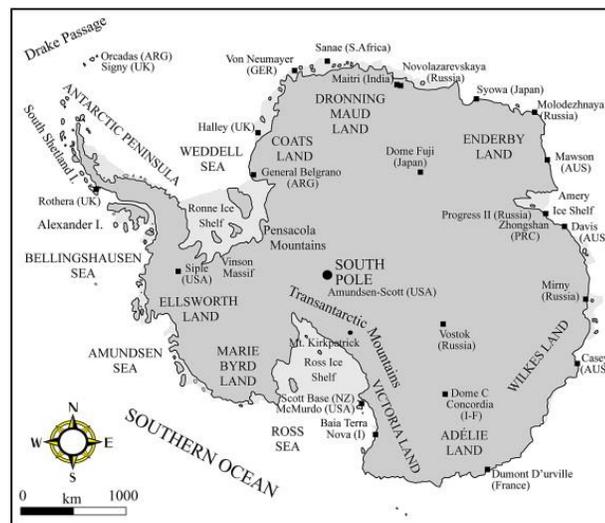


Figura 1. Mapa de la Antártica (Barbagli, 2008).

Debido a su lejanía y geografía, durante mucho tiempo la Antártica se encontró libre de actividades humanas. Sin embargo, a partir de 1900, las personas fueron atraídas a este continente para la caza

de focas, ballenas y la exploración. Estas actividades llevaron al borde de la extinción a algunas especies marinas antárticas, y el ecosistema de varias islas del continente fue afectado por la introducción de especies invasoras de plantas y animales. La presencia humana en la Antártica ha aumentado notablemente en los últimos 50 años, debido al desarrollo de la investigación, turismo y actividades pesqueras (Barbagli, 2008). Esto ha provocado que, desde 1964, se hayan agregado al Tratado Antártico (1959) varios elementos jurídicos y recomendaciones para proteger el medio ambiente y los recursos naturales del ambiente antártico, entre ellos están la Convención sobre la Conservación de los Recursos Vivos Marinos Antárticos (CCRVMA) en 1980 y el Protocolo al Tratado Antártico sobre Protección del Medio Ambiente en 1991.

Antes del Protocolo al Tratado Antártico sobre Protección del Medio Ambiente, los desechos que producían las estaciones antárticas eran botados en vertederos que se encontraban cerca de la estación o, incluso, se vertían al mar o eran quemados al aire libre. Este Protocolo define a la Antártica como una “reserva natural, dedicada a la paz y a la ciencia” y establece directrices estrictas para la gestión y protección del medio ambiente, proporcionando principios para la realización de todas las actividades en el continente. Sin embargo, los impactos locales son inevitables, la mayoría de las estaciones se ubican en zonas costeras, y la combustión de combustible para el transporte y producción de energía, la incineración de desechos, derrames de petróleo y las aguas residuales, inevitablemente producirán efectos ambientales localizados (Barbagli, 2008).

### **1.2.1 Antecedentes de HAPs en la Antártica**

En las últimas décadas, diversos estudios han informado de HAPs en las regiones polares atribuyendo su presencia al transporte atmosférico de larga distancia, sin embargo, con el aumento de las actividades humanas en el continente antártico, no se debe ignorar la contribución de las

fuentes de emisión locales (Na, y otros, 2020). Estas últimas generalmente se asocian a HAPs de alto peso molecular y en altas concentraciones cerca de las bases y actividades humanas en la Antártica, por otro lado, los HAPs de bajo peso molecular encontrados lejos de las estaciones suele atribuirse al transporte atmosférico (Yao, y otros, 2016).

Investigaciones recientes han demostrado que la fuente principal de HAPs en el continente antártico son las actividades humanas locales, por ejemplo, se determinaron niveles de concentración de HAPs en la atmósfera y el suelo en la Península Fildes, identificando como fuentes principales las actividades en estaciones de investigación, el tráfico y derrames de combustibles fósiles, especialmente para los HAPs en fase partícula y en el suelo, por otro lado, se estableció que el transporte atmosférico de largo alcance afecta principalmente la concentración de HAPs en fase gaseosa (Na, y otros, 2020). También, se encontraron concentraciones de HAPs libremente disueltos en lagos interiores de la Antártica, donde sus valores más altos se concentraban alrededor de una estación rusa y cuya fuente principal se identificó como derrames de petróleo. Este estudio determinó que las actividades humanas locales eran las fuentes dominantes de contaminación por HAPs en los lagos del continente antártico (Yao, y otros, 2016). Resultados similares se obtuvieron en un estudio realizado en el Domo C, donde se evidenció el efecto antrópico de las estaciones de investigación antárticas como posibles fuentes primarias de contaminantes (Xie, y otros, 2020); y en el estrecho de Bransfield, donde las principales fuentes de HAPs en la atmósfera fueron los combustibles fósiles, mientras que en el agua de mar superficial se identificó el petróleo y combustión de carbón y biomasa, relacionado con el uso de petróleo en estaciones y buques de investigación científica (Cao, y otros, 2018). Asimismo, en la isla Rey Jorge se detectaron altas concentraciones de HAPs en muestras de suelo, siendo estas mil veces superiores en suelos expuestos a petróleo que en los suelos de control, lo que reflejó el impacto de la contaminación asociada al uso de combustibles. Esto es relevante particularmente en las

estaciones científicas donde el consumo de petróleo es elevado y pueden producirse derrames accidentales (Gran-Scheuch, Ramos-Zuñiga, Fuentes, Bravo, & Pérez-Donoso, 2020). Por otro lado, en la misma isla Rey Jorge, se encontraron niveles bajos o moderados de contaminación por HAPs en sedimentos marinos recogidos alrededor de las estaciones de investigación, asociando estos niveles a actividades rutinarias de la estación, derrames de combustible, incendios y hundimiento o varamiento de buques (Vodopivec, y otros, 2021).

De acuerdo con los antecedentes expuestos, en el presente Seminario de Título se estudiará la concentración de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en la atmósfera de dos bases chilenas en la Antártica: estación Arturo Prat y estación Yelcho. De esta forma, se proporcionará información complementaria sobre HAPs en el continente antártico y se evaluará el posible impacto ambiental de las estaciones chilenas.

### **1.3 Objetivos**

#### **1.3.1 Objetivo general**

Comparar la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos capturados a dos distancias diferentes en las bases Arturo Prat y Yelcho en la Antártica chilena.

#### **1.3.2 Objetivos específicos**

- Determinar la eficiencia de extracción en las muestras recolectadas.
- Estimar las concentraciones ambientales de estos compuestos y comparar entre ambas bases.
- Comparar el potencial efecto de cada base en las concentraciones detectadas.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Descripción área de estudio

Los sitios de muestreo corresponden a dos bases chilenas en la Antártica: Arturo Prat y Yelcho, cuyas ubicaciones geográficas se muestran en la Figura 2.

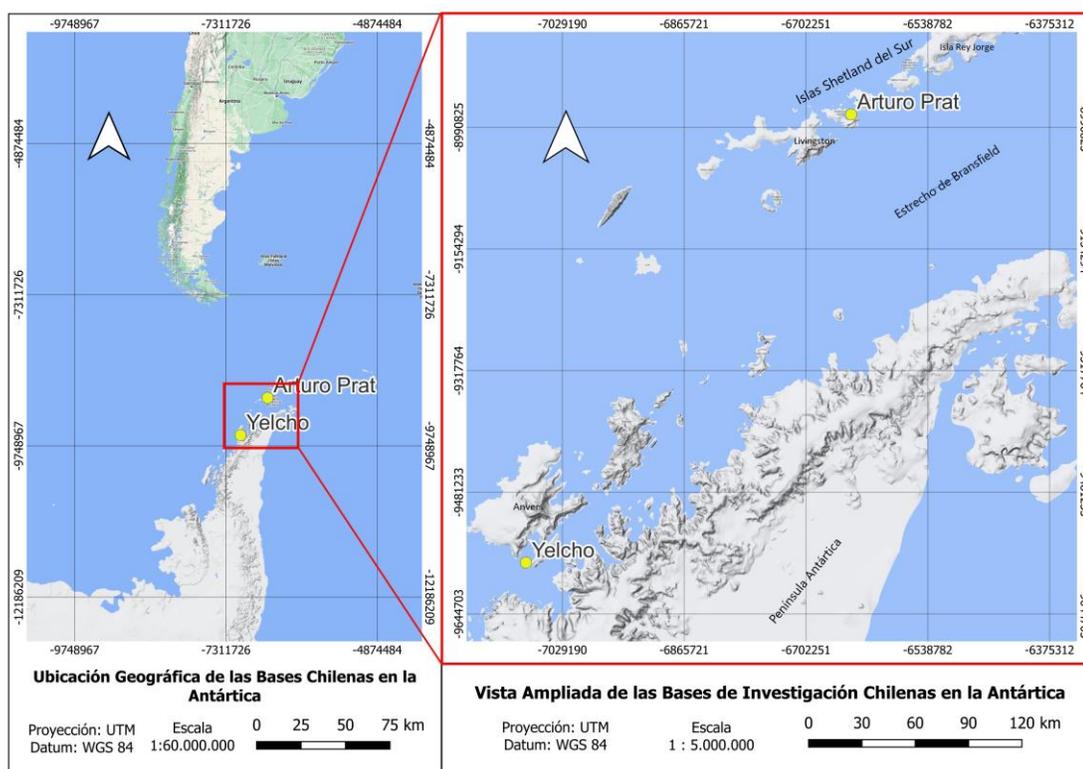


Figura 2. Ubicación geográfica de las estaciones Arturo Prat y Yelcho.

La Base Naval Capitán Arturo Prat, ubicada en las coordenadas  $62^{\circ}28'43''S$  y  $59^{\circ}39'48''O$ , en la Isla Greenwich, Islas Shetland del Sur, fue la primera base de Chile en la Antártica. Inaugurada en 1947, esta estación pertenece a la Armada de Chile y se encuentra operativa durante todo el año (INACH, 2021). Además, cuenta con instalaciones de laboratorio y dormitorios para científicos, con una capacidad máxima de 30 personas (personal, científicos y otros). Su fuente de energía es el combustible fósil y los medios de transporte que se utilizan son botes, cuatrimotos y transporte de carga. En esta estación se llevan a cabo estudios de geología, glaciología, microbiología y biología marina (COMNAP, 2017).

Por otro lado, la estación Yelcho, ubicada en las coordenadas 64°52'55''S y 63°35'03''O, en la Isla Doumer, Bahía Sur, fue construida en 1962 por la Armada de Chile, luego se transfirió al Instituto Antártico Chileno (INACH) a principios de los años ochenta y fue utilizada para investigación hasta la década de 1990, finalmente fue reinaugurada en 2015 con nuevas instalaciones y laboratorios donde, actualmente, se realizan estudios marinos (COMNAP, 2017). Esta base opera de octubre a marzo, cuenta con una capacidad para albergar 28 personas y su fuente de energía es el combustible fósil y energía renovable (COMNAP, 2017). Además, se utilizan 2 lanchas, un cuatrimoto, una barcaza entre bases y zodiac logísticos como medios de transporte (INACH, 2021). Algunos parámetros meteorológicos relevantes de cada base son descritos en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones meteorológicas de las bases Arturo Prat y Yelcho (COMNAP, 2017).

Parámetro	Estación	
	Arturo Prat	Yelcho
Velocidad media anual del viento (km/h)	42,1	19,8
Velocidad máxima del viento (km/h)	92,6	77,8
Dirección del viento dominante	NO	NO
Precipitación total anual (mm)	511	44
Tipo de precipitación	Nieve y Lluvia	Nieve y Lluvia
Temperatura media anual (°C)	-2,3	2,0
Temperatura media en febrero (°C)	1,6	2,4
Temperatura media en julio (°C)	-6,7	-

## 2.2 Muestreo

### 2.2.1 Toma de muestras

Las muestras fueron tomadas con muestreadores pasivos PAS-DD, de la compañía Tisch, Inc. (Figura 3). Estos captadores tienen un disco superior (Figura 3A) de 30,5 cm de diámetro y dos discos de acero inoxidable (Figura 3B) de 14 cm de diámetro y un espesor de 1,35 cm que sostienen una esponja de forma circular de espuma de poliuretano (PUF) (Figura 4), que fue pretratada con solventes para bajar el nivel de concentración de interferentes y mejorar su línea base. Los métodos de pretratamiento pueden ser encontrados en publicaciones previas de este grupo de investigación (Saavedra, 2023; Saa, 2023). Brevemente, el método consistió en lavados usando equipos Soxhlet y solventes de distinta polaridad (hexano y acetona) en periodos de 24 horas cada uno.

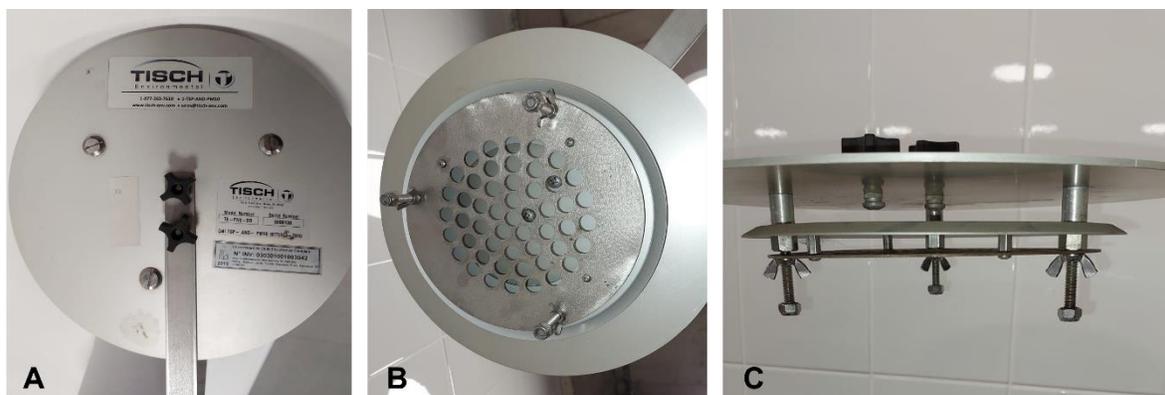


Figura 3. Vista superior (A), vista inferior (B) y vista lateral (C) de un muestreador pasivo (PAS-DD de la compañía Tisch, Inc.).



Figura 4. Discos de espuma de poliuretano (PUF) guardados en frascos.

Los PUF pretratados fueron expuestos por un tiempo aproximado de un mes, durante la temporada de verano 2022, como parte de la Expedición Científica Antártica 58 (ECA 58). Las muestras fueron tomadas en un lugar perteneciente a la base misma, y en otro punto a más de 5 km de distancia aproximadamente, como posible control prístino. También, en el caso de la estación Yelcho se ubicó otro punto de muestreo entre la base y el punto más lejano, teniendo así tres muestras provenientes de la base Yelcho: Base, Antena y Trípode, en ese orden de cercanía con la base; y dos muestras provenientes de la base Arturo Prat: Base y Refugio.

Además de las muestras ambientales mencionadas, se cuenta con blancos de campo que fueron tomados en cada base exponiéndose durante un minuto. Estos representan la variabilidad y contaminación de las muestras debidas al lugar de muestreo, manipulación, almacenamiento y transporte de estas, por lo que se utilizaron para corregir la concentración medida en las muestras.

### 2.2.2 Teoría del muestreo pasivo

Para modelar la acumulación de un compuesto por un medio de muestreo pasivo (en este caso el disco PUF), se considera este medio como uniforme y poroso, por el cual el producto químico puede ingresar y/o disolverse, entonces la transferencia de masa entre el PUF y el aire corresponde a la adición de las resistencias entre las capas límite. Este es el enfoque de Withman (Shoeib & Harner, 2002), que deduce la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_A} + \frac{1}{(k_{PUF}k_{PUF-A})} \quad (1)$$

La ecuación (1) describe que el coeficiente de transferencia de masa global ( $k$ ) puede obtenerse de los coeficientes de transferencia de masa individuales del lado aire ( $k_A$ ) y del lado PUF ( $k_{PUF}$ ). El término  $k_{PUF-A}$  corresponde al coeficiente de reparto PUF-aire, este es similar en magnitud al coeficiente de reparto octanol-aire ( $K_{OA}$ ) para productos orgánicos no polares. Por lo tanto, en ciertos compuestos que tienen valores grandes de  $K_{OA}$ , el término  $1/(k_{PUF}k_{PUF-A})$  se vuelve

insignificante, entonces la transferencia de masa al PUF estará controlada por el lado aire, es decir,  $k \sim k_A$ .

Por otro lado, la acumulación del compuesto químico en el muestreador será equivalente a la tasa de absorción menor la tasa de pérdida, es decir:

$$V_{\text{PUF}} \left( \frac{dC_{\text{PUF}}}{dt} \right) = k_A A_{\text{sup}} \left( \frac{C_A - C_{\text{PUF}}}{k_{\text{PUF-A}}} \right) \quad (2)$$

En la ecuación (2),  $V_{\text{PUF}}$  corresponde al volumen del medio de muestreo,  $C_{\text{PUF}}$  y  $C_A$  son concentraciones en el PUF y en el aire, respectivamente; y  $A_{\text{sup}}$  es el área plana de la porción expuesta del disco. La descripción gráfica de este proceso se muestra en la Figura 5.

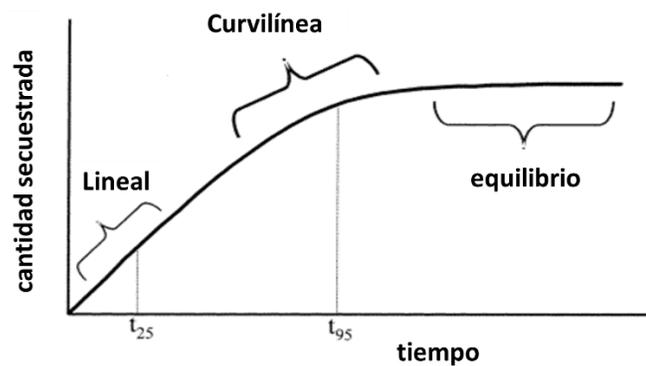


Figura 5. Gráfico del proceso de muestreo pasivo (Shoeib & Harner, 2002).

En un principio, el término  $C_{\text{PUF}}/k_{\text{PUF-A}}$  tendrá un valor pequeño pues la concentración en el PUF será mínima, entonces la captación es lineal y corresponde a una función de  $k_A$ ,  $A_{\text{sup}}$  y  $C_A$ . Estas son las condiciones ideales bajo las cuales funcionará el captador cuando se despliegue en terreno, así la masa del analito captado por el PUF se puede describir como:

$$M = k_A A_{\text{sup}} C_A \Delta t \quad (3)$$

Una gráfica de la ecuación (3), es decir, de la cantidad de sustancia versus el tiempo, resultará en una pendiente igual a  $k_A A_{\text{sup}} C_A$ . El término  $k_A A_{\text{sup}}$  corresponde a la frecuencia de muestreo de aire, es decir:

$$R = k_A \times A_{\text{sup}} \quad (4)$$

Este valor resulta útil porque indica cuánto aire es muestreado por el PUF aproximadamente.

A medida que se va acumulando el compuesto en el medio de muestreo, el término  $C_{\text{PUF}}/k_{\text{PUF-A}}$  aumenta, de esta forma, la captación se reduce y el gráfico comienza a verse curvilíneo, como se ve en la Figura 5. Por último, cuando  $C_{\text{PUF}}$  llega a su valor de equilibrio, tal que  $C_{\text{PUF}}/k_{\text{PUF-A}} = C_A$ , ya no hay captación neta y la  $C_{\text{PUF}}$  se vuelve constante.

Se define arbitrariamente el límite superior de la fase de captación lineal como  $t_{25}$ , es decir, el momento en que el PUF ha acumulado el 25% del valor de equilibrio; y el  $t_{95}$ , como el límite superior de la fase curvilínea, que es el tiempo al 95% del equilibrio.

Se debe tener en cuenta que este análisis del muestreo solo considera la transferencia en fase gaseosa de los contaminantes, sin embargo, en el aire existen partículas suspendidas cuya contribución podría ser importante para compuestos con  $K_{\text{OA}} > 10^{10}$ . Este efecto aumenta con temperaturas más bajas, ya que el  $K_{\text{OA}}$  aumenta al disminuir la temperatura y, por lo tanto, más productos químicos se asociarán con partículas. Esto puede minimizarse alojando el muestreador en una cámara de exposición, lo que también lo protegerá de la precipitación, de la luz solar y disminuirá el efecto de la velocidad del viento en la tasa de absorción (Shoeib & Harner, 2002).

### **2.2.3 Compuestos de interés**

Para motivos de este estudio, se evaluó la presencia, concentración y origen de seis hidrocarburos aromáticos policíclicos: fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Flu), pireno (Pir), reteno (Ret) y criseno (Cris), cuyas estructuras moleculares se muestran en la Figura 6.

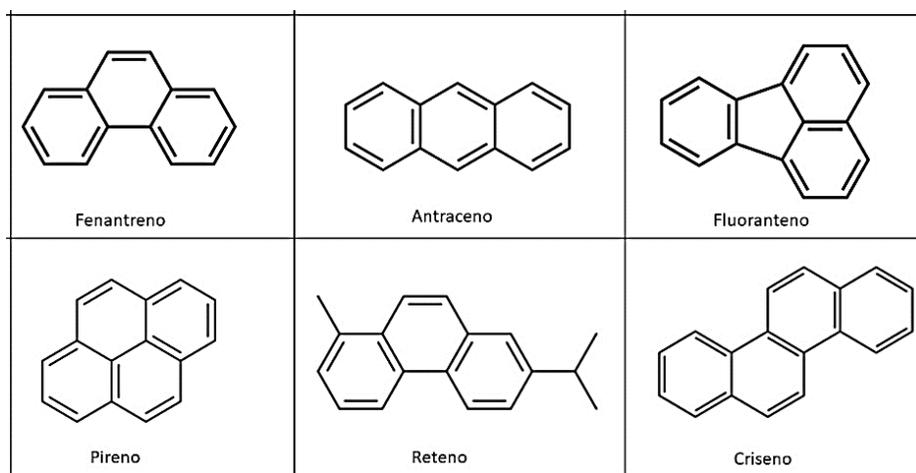


Figura 6. Estructuras químicas de los HAPs que se estudiaron.

Todos ellos se encuentran dentro de los 16 contaminantes prioritarios establecidos por la USEPA, excepto el reteno que fue considerado por ser un importante trazador de quema de biomasa. En la Tabla 2 se muestran algunas propiedades fisicoquímicas y la toxicidad según la IARC de estos compuestos.

Tabla 2. Propiedades de los compuestos de interés.

	Fen	Ant	Flu	Pir	Ret	Cris
Fórmula	$C_{14}H_{10}$	$C_{14}H_{10}$	$C_{16}H_{10}$	$C_{16}H_{10}$	$C_{18}H_{18}$	$C_{18}H_{12}$
Masa molecular [g/mol]	178,23	178,23	202,25	202,25	234,34	228,30
Solubilidad en agua [mg/L]	1,10	0,043	0,20-0,26	0,135	0,036	0,002
Fase preferente	Partícula Gas	Partícula Gas	Partícula Gas	Partícula Gas	-	Partícula
Punto de fusión [°C]	99	216	110,2	151,6	101	255

Punto de ebullición [°C]	338,4	341,3	384	394-404	390	448
Presión de vapor [mmHg]	1,21E-4	2,67E-6	9,22E-6	4,5E-6	2,63E-6	6,23E-9
Toxicidad (IARC) <sup>1</sup>	3	3	3	3	-	2B

<sup>1</sup>Toxicidad según la Agencia de Investigación Internacional del Cáncer (IARC): 1: carcinógeno,

2A: probable carcinógeno, 2B: posible carcinógeno y 3: no clasifica como carcinógeno.

## 2.3 Preparación de muestras

### 2.3.1 Limpieza del material

Todo el material utilizado fue lavado cuidadosamente siguiendo el procedimiento del documento 1 de operaciones estándar del laboratorio, que se describe a continuación:

- Sumergir el material en un baño de Alconox al 10% durante al menos una hora.
- Lavar 5 veces utilizando cepillos o esponjas.
- Enjuagar 5 veces con agua potable para remover residuos de detergente.
- Enjuagar 5 veces con agua desionizada.
- Dejar secar al aire.
- Una vez seco, tapar las aberturas del material con papel aluminio y secar en el horno a una temperatura mayor a 200°C durante al menos 3 horas (solo los materiales no volumétricos).

Además, antes de realizar cualquier procedimiento experimental, se ambientaron los materiales a utilizar lavando 3 veces con hexano, luego 3 veces con acetona y, finalmente, 3 veces con acetato de etilo.

### 2.3.2 Extracción Soxhlet

Las muestras fueron sometidas a una extracción Soxhlet con 180 mL de acetato de etilo durante 16 horas para extraer los hidrocarburos aromáticos policíclicos. La extracción Soxhlet consiste en una extracción sólido-líquido, en la que se realizan lavados sucesivos con un solvente adecuado que va extrayendo de la muestra los compuestos más solubles en este, este método utiliza el mismo solvente que se evapora y luego se condensa en varios ciclos de lavado. Según las propiedades de los HAPs, estos tienen una mayor afinidad con disolventes con polaridad media (por sus sistemas aromáticos), por esto se utilizará acetato de etilo como solvente. Cada disco PUF se dobló en cuatro, para introducirlo en el tubo Soxhlet con unas pinzas (que fueron ambientadas con solvente entre cada muestra), este debe quedar en la mitad del tubo para evitar tapan el sifón con la esponja y que la extracción se realice de forma adecuada, cubriendo totalmente el PUF con el solvente, tal como se muestra en la Figura 7.



Figura 7. Proceso de extracción Soxhlet. Se observa la esponja o disco PUF cubierto completamente con solvente.

Para montar cada sistema Soxhlet se utilizaron los siguientes materiales:

- Tubo Soxhlet
- Condensador
- Balón
- Manta calefactora
- Pinzas
- Soporte
- Mangueras
- Teflón, amarras y papel aluminio

Se agregaron 180 mL de acetato de etilo al balón y luego de instalar el equipo como se muestra en la Figura 8, se encendieron las mantas calefactoras al 50% aproximadamente. Para verificar que el sistema funcionaba correctamente, se observaron los tres primeros ciclos y luego, se dejó funcionando durante 16 horas.



Figura 8. Sistemas Soxhlet funcionando.

Después de las 16 horas de extracción, se apagaron las mantas calefactoras y se esperó hasta que el sistema se encontró a temperatura ambiente para desmontar el equipo y obtener los extractos.

Los extractos obtenidos fueron concentrados en un sistema de evaporación TurboVap II de Biotage Inc. (Figura 9) con un flujo de 2,0 L/min de gas nitrógeno extra puro y a una temperatura del baño de agua de 55°C. Se concentraron hasta un volumen de aproximadamente 2 mL para luego realizar un fraccionamiento con columnas de sílica.

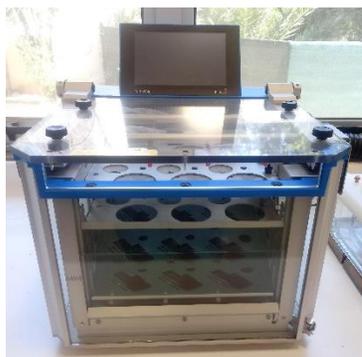


Figura 9. TurboVap II (de la compañía Biotage Inc.).

### **2.3.3 Extracción de fase sólida con sílica (SPE)**

La extracción en fase sólida se utiliza para aislar los compuestos de interés de la muestra, eliminando gran parte de la matriz de esta, simplificando el análisis y reduciendo de esta forma las interferencias (Harris, 2003). Para esto se utiliza un pequeño volumen de fase estacionaria, en este caso sílica.

Los extractos concentrados se sometieron a una extracción de fase sólida con columnas de 6 mL pre empaquetadas con 1g de sílica en un sistema de vacío (Figura 10), fraccionando la muestra en dos partes, para retener únicamente la fracción aromática de los extractos obtenidos. El procedimiento realizado se detalla a continuación:

- Se acondicionó la fase sólida haciendo pasar 6 mL de hexano dos veces, a un flujo controlado y uniforme.
- Se depositó el volumen de muestra concentrada.
- Se hicieron pasar 6 mL de hexano para extraer la primera fracción (Hex)

- Se hicieron pasar 6 mL de una solución hexano/acetato de etilo (1:1) para extraer la segunda fracción (Hex/AcEt)

Esta última fracción (Hex/AcEt) es la que contiene los compuestos de interés, por lo que fue concentrada nuevamente en el sistema TurboVap II a las mismas condiciones anteriores (55°C y 2,0 L/min) hasta llegar a 1 mL de volumen, el que luego fue guardado en viales ámbar y conservado a 3°C hasta su análisis.

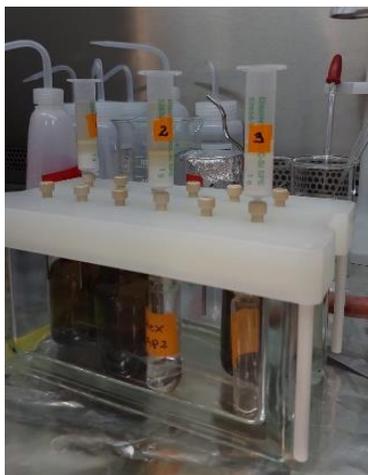


Figura 10. Sistema de extracción SPE.

## 2.4 Análisis de muestras

### 2.4.1 Cromatografía de gases (GC-FID)

La detección y el análisis de los compuestos de interés se realizó a través de un cromatógrafo de gases de la compañía Shimadzu (GC-2014AFsc), equipado con un inyector automático (AOC-20i) y un detector de ionización por llama y operado a través del software GC Solution. La temperatura del horno inició en 60,0°C durante un minuto, luego aumentó a 280,0°C a una tasa de 5,00 °C/min y se mantuvo durante 10 minutos tal como se muestra en la Tabla 3. Las condiciones de análisis en el GC se describen en la Tabla 4. Por otro lado, se utilizó una columna InertCap 5 (GL Sciences),

que es de baja polaridad ligada con 5% de difenilo y 95% de dimetilpolisiloxano, cuyas características se muestran en la Tabla 5. Además, se utilizó helio ultra puro como gas portador.

Tabla 3. Programa de temperatura del horno.

Velocidad [°C/min]	Temperatura [°C]	Tiempo de espera [min]
-	60,0	1,00
5,00	280,0	10,00

Tabla 4. Condiciones utilizadas en el GC.

Temperatura del inyector [°C]	250,0
Volumen de inyección [μL]	1,0
Presión [kPa]	93,6
Flujo de gas [mL/min]	1,1
Temperatura del detector [°C]	300,0

Tabla 5. Características de la columna InertCap 5 (GL Sciences).

Largo [m]	30
Diámetro interno [mm]	0,25
Espesor de la fase estacionaria [μm]	0,25

## 2.4.2 Control y aseguramiento de calidad

### 2.4.2.1 Estándares certificados

Se prepararon soluciones estándar utilizando estándares certificados de la compañía Chem Service, Inc., de los siguientes compuestos: fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, reteno y criseno.

Estas soluciones se utilizaron para comprobar los tiempos de retención de cada HAP y construir curvas de calibración.

#### **2.4.2.2 Curva de calibración**

Para cada HAP se construyó una curva de calibración relacionando la concentración con el área de la señal registrada. Para esto se utilizaron estándares de 1, 1,5, 2, 3 y 5 ng/ $\mu$ L, realizando así 5 puntos en cada curva de calibración y, con esto, se obtiene una ecuación de la recta para cada compuesto. De esta forma, interpolando se puede calcular la concentración a partir del área de cada señal. Luego, con este valor es posible determinar la cantidad de analito que captó el disco PUF, para finalmente estimar las concentraciones ambientales.

#### **2.4.2.3 Efecto matriz**

Al analizar muestras ambientales se debe considerar el efecto de la matriz ambiental sobre la señal de respuesta del GC. El efecto matriz es un cambio en la señal analítica que se produce debido a los otros componentes contenidos en la muestra, que no son los compuestos de interés (Harris, 2003).

Para controlar este efecto en las señales obtenidas se estudiaron los tiempos de retención de los compuestos de interés, a través de soluciones de estándares de estos mismos. Además, se realizó una adición de estándares a una muestra ambiental y a un blanco de campo de la estación Yelcho, esto se realizó sacando una alícuota de 250  $\mu$ L de muestra y añadiendo 50  $\mu$ L de cada estándar (antraceno, pireno, reteno y criseno) de 10 ng/ $\mu$ L. De esta forma se identificaron los tiempos de retención de cada HAP observando la señal que aumentó su intensidad en la muestra fortificada. Y con esto, se puede evaluar la diferencia entre los tiempos de retención de los estándares y los de la muestra ambiental para determinar el efecto matriz de la misma.

## 2.5 Estimación de la concentración ambiental

Para estimar la concentración ambiental de los contaminantes, se requiere determinar el volumen de aire efectivo de muestreo ( $V_A$ ) para cada compuesto. El  $V_A$  depende de tres factores principales: la fase lineal del muestreo, el coeficiente de reparto muestreador-aire ( $k_{PUF-A}$ ) y la frecuencia de muestreo de fase partícula.

La fase lineal del muestreo en un disco PUF está determinada por el coeficiente de transferencia de masa del aire ( $k_A$ ), el cual resulta en la frecuencia de muestreo de aire ( $R$ ) al multiplicarse por el área superficial del disco ( $A_{sup}$ ), tal como se describe en la ecuación (4). Se ha demostrado que el valor de  $R$  es del orden de  $4 \text{ m}^3\text{d}^{-1}$  aproximadamente para la mayoría de los compuestos químicos hidrófobos no polares, incluyendo los HAPs (Harner, y otros, 2013).

Por otro lado, el  $k_{PUF-A}$  determina la capacidad del disco PUF para cada compuesto y se obtiene de los coeficientes de transferencia de masa individuales, como se describe en la ecuación (1), este valor se correlaciona con el coeficiente de reparto octanol-aire ( $k_{OA}$ ) de cada compuesto a través de la ecuación (5).

$$\text{Log}(k_{PUF-A}) = 0,6574 \text{ Log}(k_{OA}) + 1,2946 \quad (5)$$

Además, se debe tener en cuenta la frecuencia de muestreo de la fase partícula para los analitos que también se encuentran en esta fase, esta dependerá de la concentración total de partículas suspendidas, la distribución del tamaño de las partículas y algunos factores meteorológicos. Es importante considerar la fase partícula porque se ha demostrado que los discos PUF también son capaces de capturarlas, aunque las tasas de muestreo para esta fase no suelen ser significativas (Harner, y otros, 2013).

El volumen efectivo de la muestra de aire se puede estimar multiplicando la frecuencia de muestreo del aire ( $R$ ) por el tiempo de este. Sin embargo, este método no es preciso para compuestos más

volátiles como los de dos y, a veces, tres anillos, debido a sus presiones de vapor más altas y coeficientes de reparto bajos (Harner, y otros, 2013). En ese caso, se debe corregir el volumen efectivo teniendo en cuenta que el disco PUF alcanza el equilibrio con el aire durante el tiempo de muestreo. Entonces, para calcularlo se utiliza la ecuación (6), donde ( $k'_{\text{PUF-A}}$ ) corresponde al coeficiente de reparto muestreador-aire ( $k_{\text{PUF-A}}$ ) multiplicado por la densidad del muestreador,  $V_{\text{PUF}}$  es el volumen del PUF,  $k_A$  es el coeficiente de transferencia de masa del aire,  $D$  es el espesor efectivo y  $t$  es el tiempo de muestreo.

$$V_A = (k'_{\text{PUF-A}}) \times (V_{\text{PUF}}) \times \left[ 1 - \exp\left(\frac{k_A}{k'_{\text{PUF-A}}} \times \frac{1}{D}\right) t \right] \quad (6)$$

Luego, con la cantidad del analito encontrado en el disco PUF se puede estimar la concentración ambiental dividiéndola por el volumen de aire efectivo como se muestra en la ecuación (7).

$$C_A(\text{ng/m}^3) = \frac{\text{ng/disco}}{V_A(\text{m}^3)} \quad (7)$$

En este caso, para realizar los cálculos mencionados se utilizó una plantilla en formato Microsoft Excel creada y actualizada por Harner, T. (2021). Esta sirve para calcular los volúmenes de aire de muestreo de una gran variedad de compuestos químicos prioritarios para muestreadores de aire pasivos de disco de espuma de poliuretano (PUF) y disco de espuma de poliuretano impregnada con sorbente (SIP), a partir de una serie de referencias de otros autores, además, es actualizada con frecuencia según avanza el conocimiento sobre el tema. La versión mencionada fue actualizada en abril del 2021.

## 2.6 Identificación de posibles fuentes de HAPs

Para determinar las posibles fuentes de emisión de HAPs se utilizan las relaciones de diagnóstico molecular (MDR). Las MDR se basan en la premisa de que cada fuente de emisión produce una distribución característica de HAPs, por lo que esta puede ser identificada con las concentraciones

de estos compuestos y las relaciones entre ellos. Se calculan a partir de la relación de concentraciones de pares de ciertos isómeros moleculares de HAPs encontrados con frecuencia (Byambaa, y otros, 2019).

Este método es usado comúnmente y permite distinguir entre contaminación de origen petrogénico o pirogénico como se muestra en la Tabla 6. En este caso se estudiarán las relaciones Antraceno/Fenantreno y Fluoranteno/Pireno, que se encuentran dentro de los compuestos en estudio. Las relaciones mencionadas se utilizan con frecuencia para determinar el origen de los HAPs. El fenantreno es termodinámicamente más estable que el antraceno, por esto, la combustión incompleta de materiales orgánicos, que ocurren a altas temperaturas, implica valores de Fen/Ant más bajos ( $<10$ ), pues predomina el antraceno. Lo mismo ocurre con la proporción Flu/Pir, el fluoranteno es termodinámicamente menos estable, por lo que abunda en procesos pirolíticos, resultando en relaciones Fluoranteno/Pireno  $>1$ , lo contrario ocurre en derivados del petróleo donde el pireno predomina sobre el fluoranteno ya que, a temperaturas bajas, los isómeros más estables tienden a ser más abundantes. Es recomendable utilizar ambas relaciones para estimar de forma más precisa las fuentes de HAPs (Soriano, 2009).

Tabla 6. Relaciones de diagnóstico molecular para distinguir entre origen petrogénico y pirogénico (Soriano, 2009) (Famiyeh, y otros, 2021).

Relación de diagnóstico	Origen Petrogénico	Origen Pirogénico
Ant/(Ant+Fen)	$< 0,1$	$> 0,1$
Fen/Ant	$> 15$	$< 10$
Flu/(Flu+Pir)	$< 0,4$	$> 0,4$
Flu/Pir	$< 1$	$> 1$

\*Ant: Antraceno, Fen: Fenantreno, Flu: fluoranteno, Pir: pireno.

Además de las relaciones descritas, el origen de la contaminación puede estimarse también a partir de la relación entre HAPs de bajo peso molecular (LPAHs) y alto peso molecular (HPAHs). Cuando la relación LPAHs/HPAHs es menor que 1 predominan los compuestos de mayor peso molecular y se considera que la contaminación es de origen pirogénico, por otro lado, cuando es mayor que 1 indica un origen petrogénico. Sin embargo, en este caso no se utilizó esta relación debido a la cantidad limitada de compuestos analizados, ya que no sería un cálculo confiable al no tener conocimiento de la presencia o ausencia de otros HAPs en las muestras, resultando en una distribución poco representativa. Con este método también es posible estimar fuentes más específicas de HAPs, como se describe en la Tabla 7 y Tabla 8, que muestran algunas emisiones de origen petrogénico y pirogénico, respectivamente.

Tabla 7. Valores de MDR para fuentes específicas de contaminación de origen petrogénico y carbón (no combustionado) (Soriano, 2009).

Fuente	Relación de diagnóstico molecular			
	Ant/(Ant+Fen)	Fen/Ant	Flu/(Flu+Pir)	Flu/Pir
Keroseno	0,04	-	0,46	-
Diesel	0,04-0,14	-	0,10-0,42	-
Crudo de Petróleo	0,07	-	0,15-0,29	0,64
Fuel Oil	-	50	-	0,9
Aceite Lubricante	-	-	0,29	-
Carbón (no combustionado)	0,07-0,33	-	-	-

\*Ant: Antraceno, Fen: Fenantreno, Flu: fluoranteno, Pir: pireno.

Tabla 8. Valores de MDR para fuentes específicas de origen pirogénico (Soriano, 2009).

Fuente	Relación de diagnóstico molecular			
	Ant/(Ant+Fen)	Fen/Ant	Flu/(Flu+Pir)	Flu/Pir
Motores Gasolina	0,11	-	0,35-0,51	0,49
Motores Diesel	0,06-0,16	-	0,28-0,50	-
Carbón	0,08	-	0,72	-
Madera	0,15-0,23	2,14-11,17	0,45-0,57	0,70-1,37
Incendio Forestal	-	-	0,61	0,63-0,99
Combustible fósil <sup>a</sup>	-	-	0,4-0,5	-
Combustión de Biomasa <sup>a</sup>	-	-	> 0,5	-
Incinerador <sup>b</sup>	-	-	-	17
Vertedero <sup>b</sup>	-	-	-	1,3

\*Ant: Antraceno, Fen: Fenantreno, Flu: fluoranteno, Pir: pireno.

<sup>a</sup> (Famiyeh, y otros, 2021)

<sup>b</sup> (Cecinato, Bacaloni, Romagnoli, Perilli, & Balducci, 2022).

Además de este método, la presencia de algunos HAPs específicos pueden determinar su procedencia, por ejemplo, los HAPs de bajo peso molecular, como fluoreno, fluoranteno, pireno, antraceno y fenantreno, son generados principalmente por la combustión de carbón y madera; por otro lado, los HAPs de alto peso molecular, como benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-c,d]pireno,

son liberados de forma significativa desde escapes de automóviles. Otros HAPs como fluoranteno, pireno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[g,h,i]perileno se consideran trazadores moleculares de emisiones de motores de gasolina, mientras que benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]pireno, benzo[a]antraceno y criseno, indican emisiones de motores diésel (Famiyeh, y otros, 2021). Por otro lado, el fenantreno, fluoranteno y especialmente pireno son representativos de incineración (Neilson, 1998). El fluoranteno también se ha considerado un indicador de fuentes de diésel (Bostrom, y otros, 2002), pero no es utilizado con frecuencia. Por otro lado, el reteno es un trazador común de incendios forestales, ya que se atribuye a la quema de biomasa (Cecinato, Bacaloni, Romagnoli, Perilli, & Balducci, 2022).

Es importante considerar que la distribución de HAPs es una muestra ambiental representa la suma de todas las fuentes, por lo que es difícil especificar una sola fuente de emisión. Asimismo, el fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno y criseno suelen ser característicos de varias fuentes de emisión, por lo cual no se utilizan con frecuencia como marcadores específicos, a diferencia del reteno, el que sí se puede utilizar con exactitud como indicador de quema de biomasa, principalmente madera (Cecinato, Bacaloni, Romagnoli, Perilli, & Balducci, 2022).

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Análisis de muestras

##### 3.1.1 Curvas de calibración

Con los estándares se identificaron los tiempos de retención de cada compuesto, y a partir de las curvas de calibración se obtuvo una ecuación de la recta para luego calcular las concentraciones teniendo el área de las señales. En la Tabla 9 se describen los tiempos de retención ( $T_R$ ) y las ecuaciones resultantes. Todos los valores de  $R^2$  obtenidos representan un buen ajuste lineal de la curva, lo que permite calcular las concentraciones.

Tabla 9. Tiempos de retención y ecuaciones obtenidas de las curvas de calibrado.

Compuesto	$T_R$ promedio [min]	Ecuación de la recta	$R^2$
Fenantreno	30,047	$y = 2379x + 475,71$	0,9986
Antraceno	30,262	$y = 1935,3x - 411,51$	0,9963
Fluoranteno	36,166	$y = 1635,1x + 207,47$	0,9995
Pireno	37,249	$y = 1287,4x - 497,19$	0,9967
Reteno	39,187	$y = 2468x - 1344,3$	0,9995
Criseno	43,745	$y = 974,37x - 44,085$	0,9937

A continuación, se muestran las curvas de calibración de cada compuesto construidas a partir de los datos de las Tablas A1-A6 descritas en el Anexo:

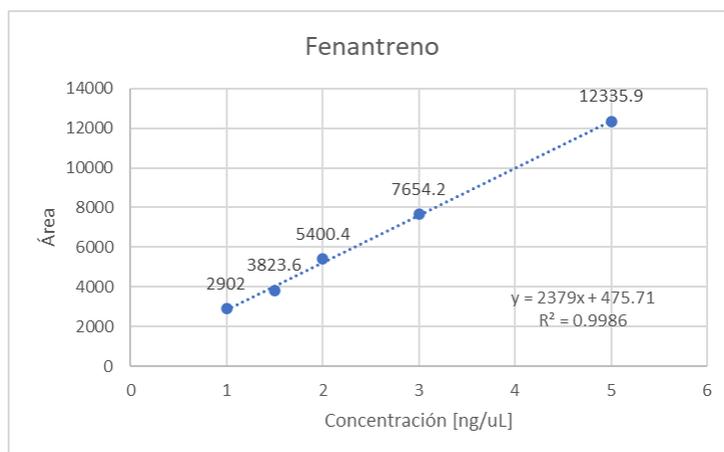


Figura 11. Curva de calibración del fenantreno.

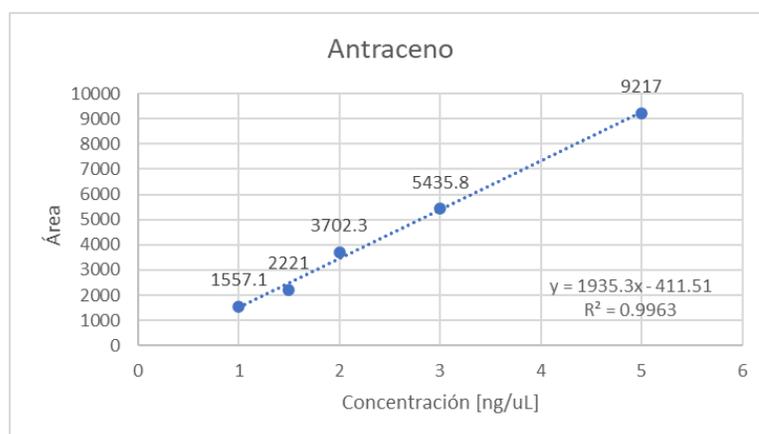


Figura 12. Curva de calibración del antraceno.

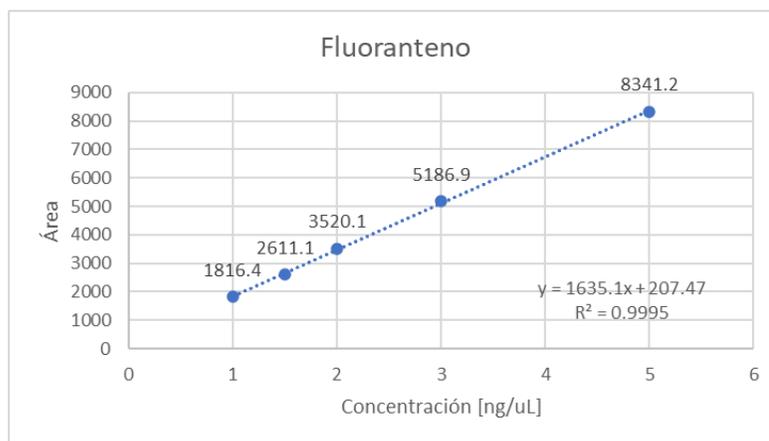


Figura 13. Curva de calibración del fluoranteno.

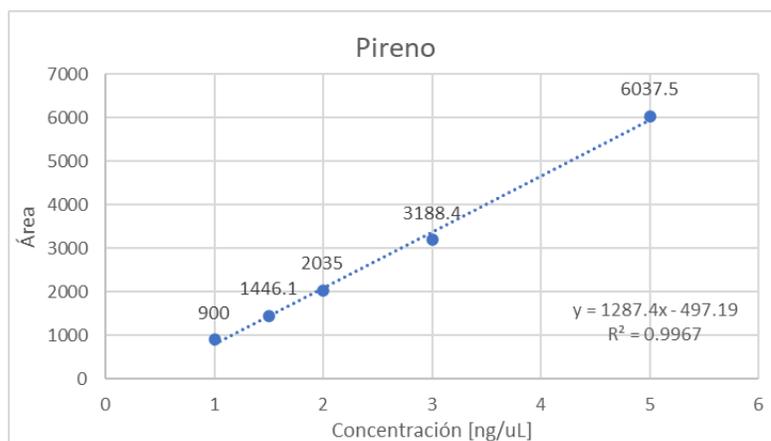


Figura 14. Curva de calibración del pireno.

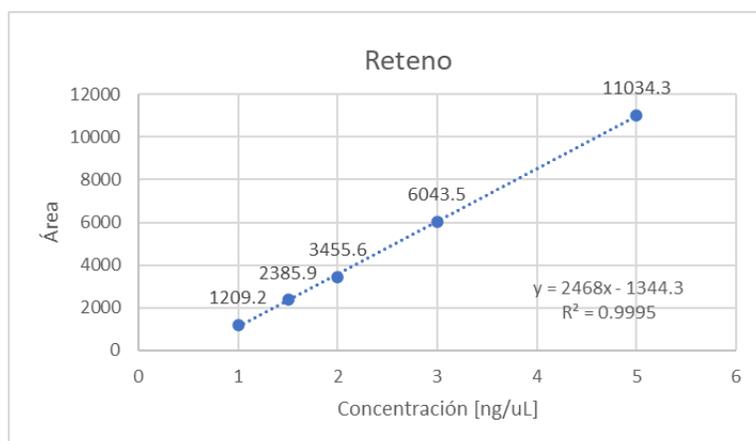


Figura 15. Curva de calibración del reteno.

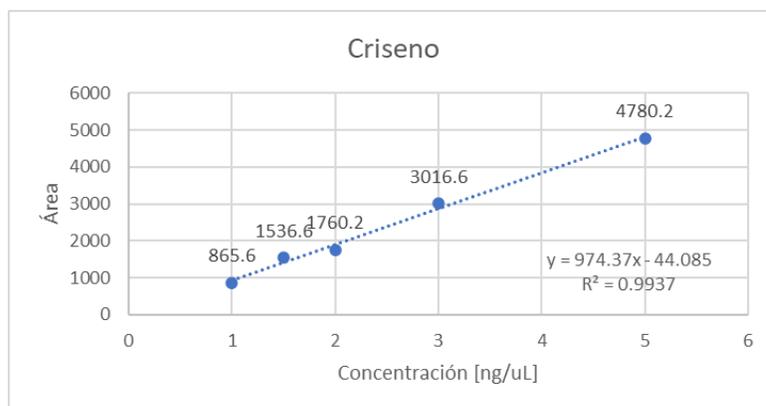


Figura 16. Curva de calibración del criseno.

### 3.1.2 Identificación de las señales

Como se describió en la metodología, para identificar los tiempos de retención de cada compuesto de interés se fortificó una muestra ambiental de la base Yelcho y un blanco de campo, con estándares de los compuestos de interés. De esta forma, al superponer los cromatogramas, se observaron aumentos en la intensidad de la señal resultante como se observa en la Figura 17 y con esto, se pudieron identificar los tiempos de retención. Para mayor detalle de los cromatogramas revisar la sección 6.3 Cromatogramas del Anexo.

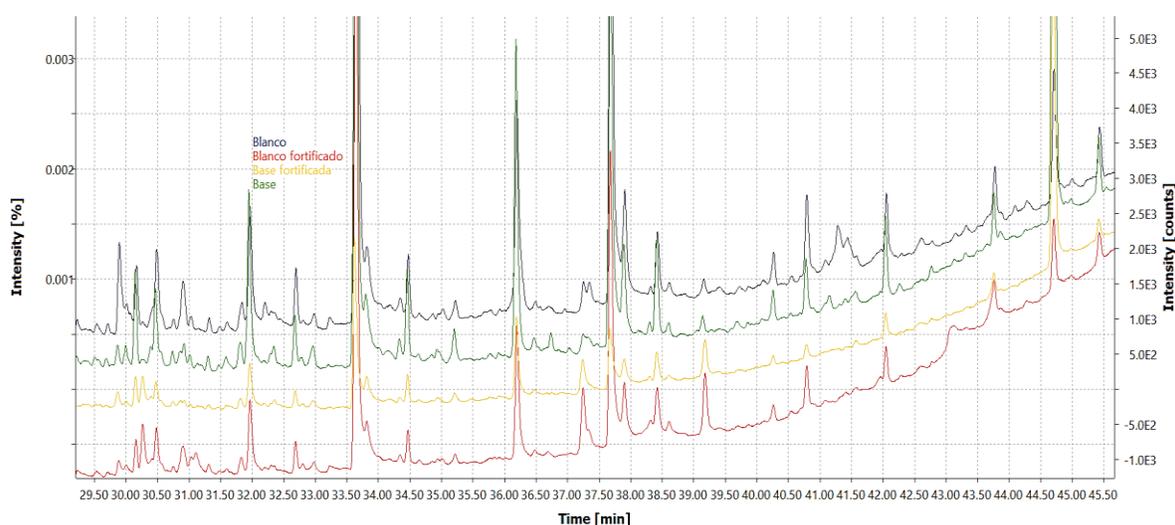


Figura 17. Cromatogramas superpuestos de un blanco y una muestra de la base Yelcho con sus respectivas fortificaciones.

Como se muestra en la Figura 17, las señales cuya intensidad aumentó se pueden distinguir claramente para el antraceno (30,2 min), pireno (37,2 min) y reteno (39,1 min), sin embargo, no fue así para el criseno, el cual no mostró un aumento de la señal en ninguno de los cromatogramas descritos. A partir de los estándares de criseno, se sabía que este debía verse aproximadamente a los 43,7 minutos, pero no se pudo observar el aumento en ninguna señal en ese rango de tiempo. Debido a esto, se realizó una nueva fortificación en el blanco de campo ya fortificado, añadiendo 100  $\mu$ L de estándar de criseno, quedando el triple de la concentración de este compuesto que en la

fortificación original. Con esta nueva adición de estándar se logró identificar la señal del criseno, como se puede ver en la Figura 18. Por otro lado, en la Figura 19 se puede observar que, evidentemente, el criseno no mostró un aumento de la señal en ninguno de los otros cromatogramas, esto puede indicar que la concentración en un principio era muy baja como para mostrar una señal clara. Las dificultades para identificar la señal de criseno pueden explicarse debido a que hay una señal de otro analito desconocido que interfiere con la señal de criseno, pues esta última apareció solapada con otra señal a su izquierda. Se cree que este compuesto desconocido podría tratarse del benzo[a]antraceno, un isómero del criseno que suele aparecer junto a este en los cromatogramas (Neilson, 1998). Si bien esta es una suposición, si ese fuera el caso se podrían cambiar las condiciones del análisis para intentar separar ambas señales, de esta forma, con la presencia de ambos isómeros se puede calcular otra relación de diagnóstico molecular entre estos para determinar las fuentes de emisión con mayor exactitud, no obstante esto no se realizó en este estudio por motivos de tiempo y recursos.

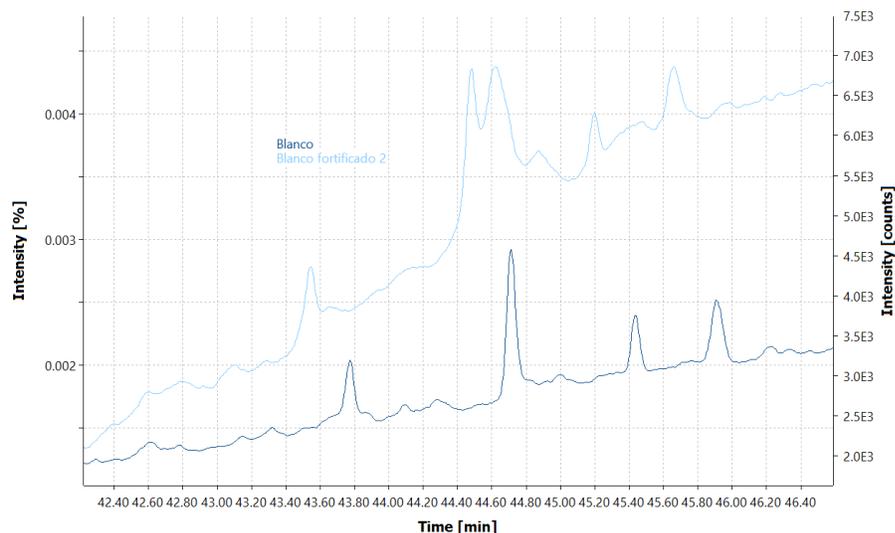


Figura 18. Superposición de cromatogramas del blanco y su respectiva fortificación con criseno para la identificación de esta señal.

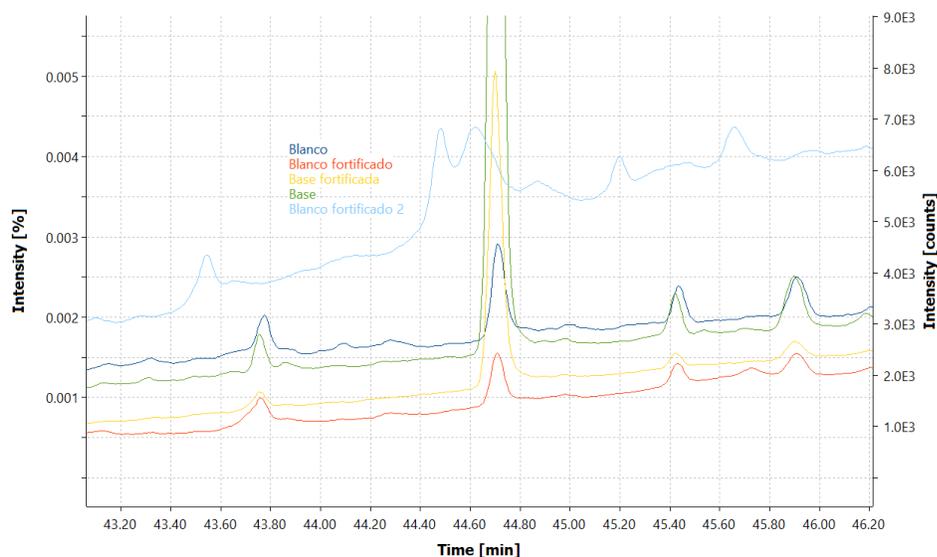


Figura 19. Comparación de señales de criseno en el blanco y la base, con sus respectivas fortificaciones.

Con esto, se identificaron los tiempos de retención de cada compuesto en las muestras y blancos de ambas bases, los cuales se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Tiempos de retención (en minutos) de los compuestos de interés en cada muestra (“nd” significa “no detectado”).

HAP	Yelcho				Arturo Prat		
	Blanco	Base	Antena	Trípode	Blanco	Base	Refugio
Fenantreno	30,165	30,145	30,147	30,144	30,141	30,141	30,149
Antraceno	30,270	30,284	30,253	30,279	nd	30,249	30,255
Fluoranteno	36,194	36,180	36,184	36,182	36,184	36,179	36,184
Pireno	37,252	37,243	37,248	37,244	nd	37,246	37,266
Reteno	39,158	39,139	39,145	39,153	39,132	39,141	39,146
Criseno	nd	44,896	nd	nd	nd	44,800	44,819

### 3.1.3 Efecto matriz

Como se describió en la metodología, el efecto matriz se evaluó a partir de las diferencias en los tiempos de retención reportados por los estándares (Tabla 9) y los obtenidos de las muestras (Tabla 10). Se calcularon las diferencias de cada compuesto individualmente, es decir, en cada muestra analizada (Tabla A7), y luego se obtuvieron promedios de estos valores para cada HAP, los cuales se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Efecto matriz de cada compuesto analizado.

HAP	Efecto matriz [min]
Fenantreno	0,100
Antraceno	0,003
Fluoranteno	0,018
Pireno	0,001
Reteno	0,042
Criseno	1,093

En general, se observa que el efecto matriz no es tan significativo en estas muestras, a diferencia de otros tipos de muestras ambientales, siendo un resultado esperable ya que provienen de un ambiente relativamente prístino. Sin embargo, en el criseno se observa un efecto matriz mucho más pronunciado que en los otros compuestos, seguido por lejos por el fenantreno, que fue casi 10 veces menor.

### 3.1.4 Cuantificación de las señales

A partir de la identificación de los tiempos de retención, se integraron las señales para obtener las áreas debajo de la curva, un ejemplo de integración se muestra en la Figura 20.

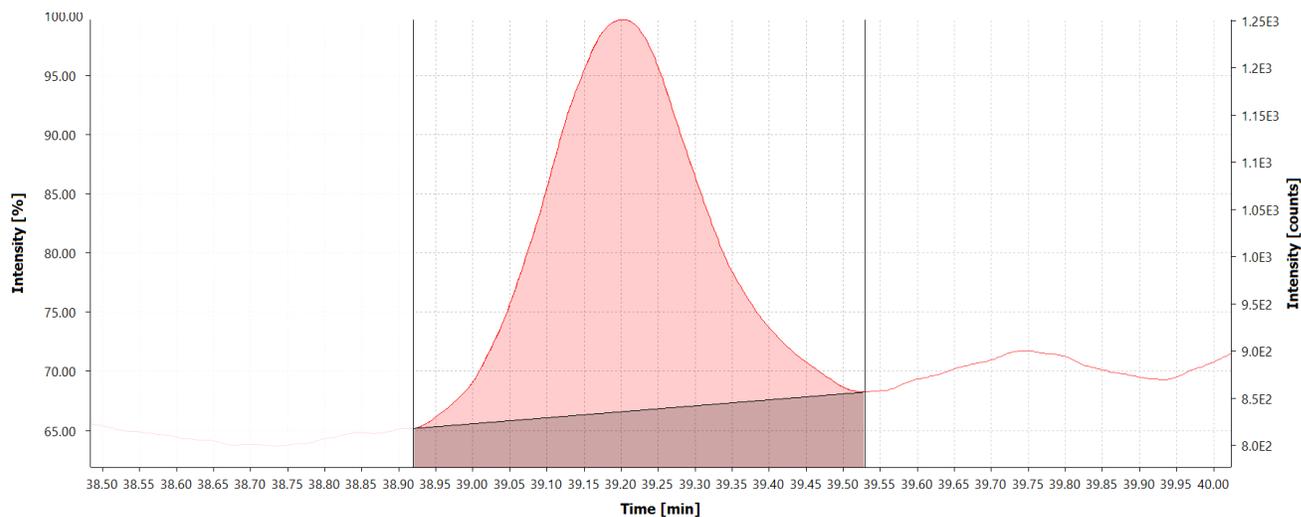


Figura 20. Integración de la señal de reteno de la Base Arturo Prat.

Los valores de las áreas de cada compuesto fueron corregidos restándole el área del compuesto medido en el blanco de campo, esto se hizo para cada base de forma individual, es decir, a las muestras de la base Yelcho se les restó el blanco de Yelcho y para las muestras de la base Arturo Prat se les restó el valor del blanco de esta misma base. Esto porque cada blanco representa la variabilidad debida al lugar, manipulación, almacenamiento y transporte de las muestras; y al estar en distintas bases, fueron expuestos a diferentes condiciones y recorrieron caminos distintos por lo que la variabilidad no será la misma. En la Tabla 12 se muestran los resultados obtenidos para los blancos de campo.

Tabla 12. Resultados obtenidos de los blancos de campo de cada base.

HAP	Yelcho		Arturo Prat	
	Área	[ng/disco]	Área	[ng/disco]
Fenantreno	2418	816,43	1562,5	456,83
Antraceno	150,7	290,50	nd	nd
Fluoranteno	14191,6	8552,46	1908,6	1040,38
Pireno	884,1	1072,93	nd	nd
Reteno	693,8	825,81	340,5	682,66
Criseno	nd	nd	nd	nd

Los resultados de los blancos de campo muestran que la variabilidad fue diferente para cada blanco, como se mencionó anteriormente. Se puede ver que esta fue mucho mayor en la base Yelcho, especialmente en el caso del fluoranteno, cuya área fue de 14191,6 en comparación con 1908,6 en la base Arturo Prat. Respecto al antraceno y el pireno, estos no fueron detectados en el blanco de la base Arturo Prat, mientras que el criseno no fue detectado en ninguno de los blancos.

Teniendo las áreas corregidas con los blancos, se calcularon las concentraciones [ng/ $\mu$ L] de cada HAP a través de las ecuaciones obtenidas con las curvas de calibración. Los valores de concentraciones que aquí se obtienen corresponden a la muestra contenida en el vial ámbar, cuyo volumen era de 1000  $\mu$ L. Para determinar la cantidad de HAP en el disco PUF [ng/disco], se multiplicaron estos valores por el volumen del vial, obteniendo así la masa de compuesto en el disco. Estos valores se muestran en la Tabla 13 y Tabla 14 (algunos valores denominados como “nd” fueron detectados en un principio, pero al corregir sus áreas estas resultaban negativas o eran tan bajas que se obtenían concentraciones menores a 0).

Tabla 13. Resultados de áreas y cantidad de HAP en el disco PUF en la base Yelcho.

HAP	Base		Antena		Trípode	
	Área	[ng/disco]	Área	[ng/disco]	Área	[ng/disco]
Fenantreno	1536,9	446,07	nd	nd	nd	nd
Antraceno	56,5	241,83	187	309,26	48	237,44
Fluoranteno	4309,9	2508,98	nd	nd	nd	nd
Pireno	nd	nd	10,2	394,12	72,8	442,75
Reteno	37,8	560,01	373,9	696,19	nd	nd
Criseno	54,9	101,59	nd	nd	nd	nd

Tabla 14. Resultados de áreas y cantidad de HAP en el disco PUF en la base Arturo Prat.

HAP	Base		Refugio	
	Área	[ng/disco]	Área	[ng/disco]
Fenantreno	3710,5	1359,73	624,1	62,37
Antraceno	438,4	439,16	32,3	229,32
Fluoranteno	4979,2	2918,31	2045	1123,80
Pireno	1669,2	1682,76	182	527,57
Reteno	1215,1	1037,03	54,5	566,77
Criseno	1382,2	1463,80	90,8	138,43

### 3.2 Estimación de la concentración ambiental

Las concentraciones ambientales se estimaron a partir de la metodología descrita anteriormente. Para esto, se utilizaron los valores descritos en la Tabla 15 y Tabla 16, sobre el período de muestreo y el muestreador de disco PUF, respectivamente. La temperatura promedio corresponde a las reportadas en el mes de febrero, que fue el mes en que se tomaron las muestras.

Tabla 15. Características del período de muestreo.

Tiempo de muestreo [días]	30
Temperatura promedio [°C] <sup>a</sup>	1,6 (Arturo Prat)
	2,4 (Yelcho)
Frecuencia de muestreo de la fase gaseosa, $R_g$ [m <sup>3</sup> /día]	3,8

<sup>a</sup> (COMNAP, 2017).

Tabla 16. Características del muestreador pasivo (PUF).

Volumen del PUF, $V_{PUF}$ [m <sup>3</sup> ]	2,10E-04
Espesor efectivo, $D$ [m <sup>2</sup> ]	5,62E-03
Densidad [g/m <sup>3</sup> ]	2,10E+04
Área superficial del PUF, $A_{sup}$ [m <sup>2</sup> ]	3,73E-02
Masa del PUF [g]	4,40E+00
Coefficiente de transferencia de masa del aire, $k_A$ [m/día]	1,02E+02

Con estos valores y la ecuación (6) se calcularon los volúmenes de aire efectivos para cada compuesto y en cada base, esto se muestra en la Tabla 17. Se calcularon para cada estación por separado debido a que estas presentan diferentes temperaturas promedio en febrero, según datos

históricos informados por el Consejo de Administradores de Programas Antárticos Nacionales (COMNAP), a pesar de estas diferencias los volúmenes efectivos no variaron significativamente entre las bases.

Tabla 17. Coeficiente de reparto PUF-aire y volúmenes efectivos obtenidos.

HAP	Log $k_{\text{PUF-A}}$		$k'_{\text{PUF-A}}$		$V_A$ [m <sup>3</sup> ]	
	Yelcho	Prat	Yelcho	Prat	Yelcho	Prat
Fenantreno	7,214	7,245	1,64E+07	1,76E+07	111,88	112,00
Antraceno	7,674	7,705	4,72E+07	5,07E+07	113,09	113,13
Fluoranteno	8,165	8,204	1,46E+08	1,60E+08	113,53	113,55
Pireno	8,165	8,204	1,46E+08	1,60E+08	113,53	113,55
Reteno	8,938	8,979	8,67E+08	9,52E+08	113,71	113,71
Criseno	8,868	8,911	7,38E+08	8,15E+08	113,70	113,70

Luego, utilizando la ecuación (7) pudieron estimarse las concentraciones ambientales. Para representar estos resultados se construyeron gráficos de barras para cada HAP analizado (Figuras 21 a 26), lo que permitió comparar las concentraciones de cada compuesto individualmente entre las bases y también según la distancia desde la misma. Para esto, los puntos de muestreo se clasificaron en: Base, el cual corresponde al punto de muestreo en la base misma; Punto lejano, que en el caso de la base Yelcho es la muestra del Trípode y en la base Arturo Prat es la muestra del Refugio; y Punto medio, que corresponde a la muestra de la Antena en la base Yelcho.

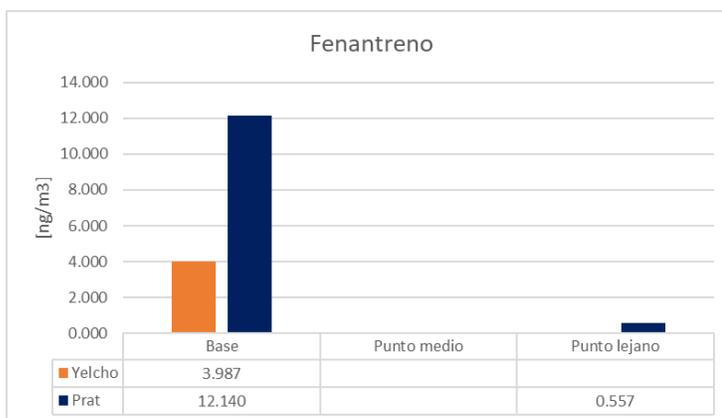


Figura 21. Concentraciones ambientales de fenantreno.

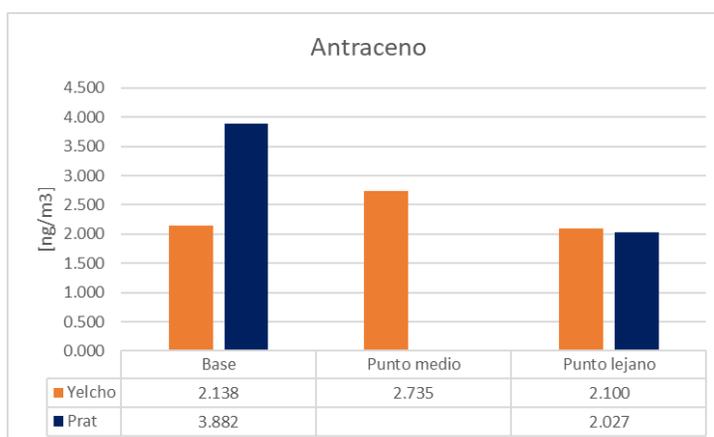


Figura 22. Concentraciones ambientales de antraceno.

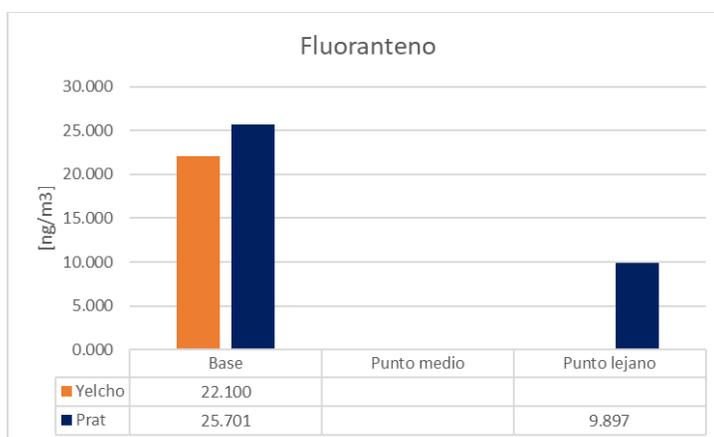


Figura 23. Concentraciones ambientales de fluoranteno.

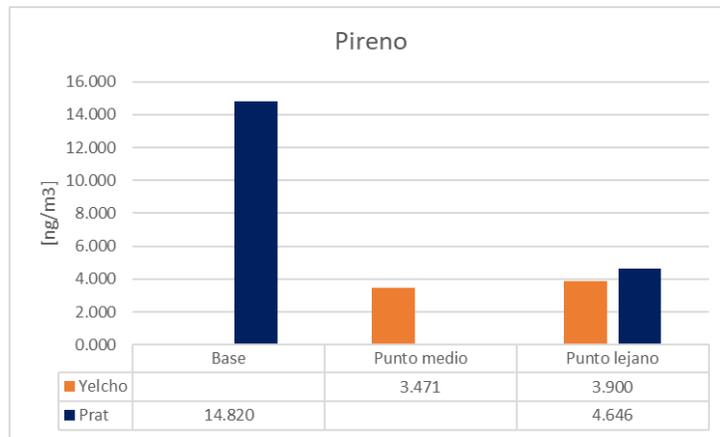


Figura 24. Concentraciones ambientales de pireno.

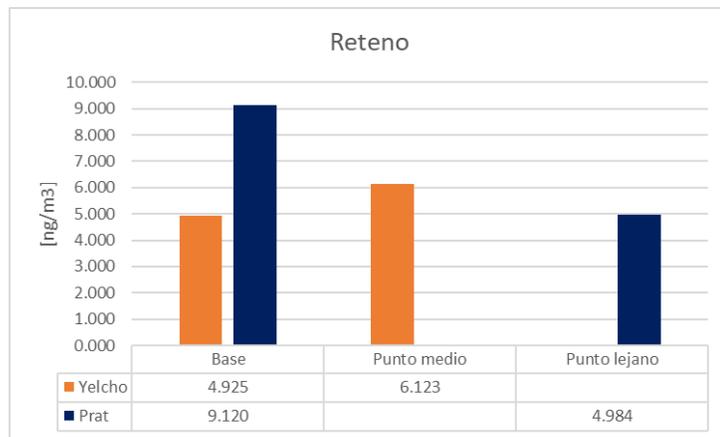


Figura 25. Concentraciones ambientales de reteno.

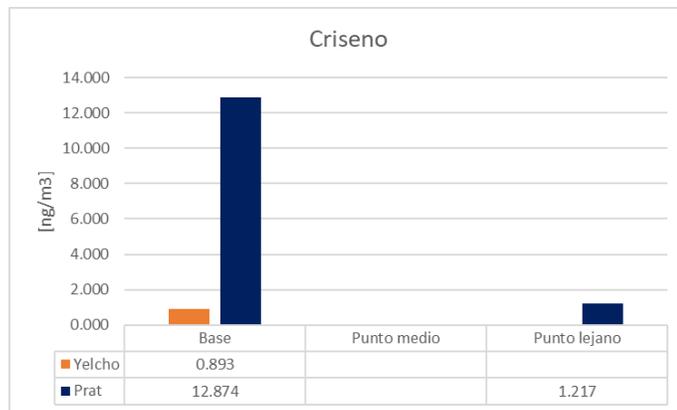


Figura 26. Concentraciones ambientales de criseno.

En general, se observa que las concentraciones de HAPs son mayores en los puntos de muestreo desplegados en las bases, mientras que a medida que se alejan, las concentraciones disminuyen. Esto indicaría que las bases son la fuente principal de HAPs en estos sitios y se evidencia particularmente en las muestras de la base Arturo Prat, donde para todos los HAPs estudiados se puede distinguir una concentración mucho mayor en la muestra tomada en la base y concentraciones menores en el refugio (punto lejano). Por otro lado, en la base Yelcho, esto no sucede para todos los compuestos, solo se ve esta una mayor concentración en la base para el fenantreno, fluoranteno y criseno, lo que puede indicar que estos tres contaminantes tienen su fuente principal en la base, mientras que los otros compuestos (antraceno, pireno y reteno) se originarían en otro lugar. Tanto el antraceno como el reteno muestran mayores concentraciones en el punto medio de muestreo; y el pireno, en el punto lejano. Estas mayores concentraciones en puntos lejanos a la estación generalmente se atribuyen al transporte atmosférico a larga distancia (Yao, y otros, 2016). Además, el punto medio en la base Yelcho estaba en un roquerío donde la velocidad del viento era alta, aunque tenía ciertas obstrucciones como las rocas o nieve; y el punto lejano se encontraba en la cúspide de un cerro, siendo este un espacio descubierto y sin obstrucción a las ráfagas de viento. A partir de esta información se puede estimar que las mayores concentraciones de antraceno, reteno y pireno encontradas en estos puntos probablemente provengan del transporte atmosférico, pues se encuentran en zonas de altas corrientes de aire y lejanas a la estación de investigación.

### **3.3 Identificación de posibles fuentes de HAPs**

Con las concentraciones ambientales se calcularon relaciones de diagnóstico molecular (MDR) para estimar las fuentes de contaminación por HAPs en las bases. Los resultados se muestran en la Tabla 18. Respecto a la base Yelcho, sólo fue posible calcular estos índices para la base, ya que el

fenantreno y el fluoranteno no fueron detectados en ninguna de las otras muestras de esta estación. Además, el pireno tampoco fue detectado en la base, por lo que sólo se pudieron calcular las relaciones entre antraceno y fenantreno en la base Yelcho.

Tabla 18. MDR obtenidas a partir de las concentraciones ambientales.

Indicador	Yelcho	Prat	
	Base	Base	Refugio
Ant/(Ant+Fen)	0,35	0,24	0,78
Fen/Ant	1,86	3,13	0,27
Flu/(Flu+Pir)	-	0,63	0,68
Flu/Pir	-	1,73	2,13

A partir de la Tabla 6 se pudo distinguir que la contaminación es principalmente de origen pirogénico, pues en todos los MDR calculados se cumplen estos criterios, es decir,  $Ant/(Ant+Fen) > 0,1$ ;  $Fen/Ant < 10$ ;  $Flu/(Flu+Pir) > 0,4$  y  $Flu/Pir > 1$ .

Respecto a fuentes más específicas, utilizando la Tabla 8 se puede ver que el indicador Fen/Ant en la base Arturo Prat podría indicar contaminación proveniente de la combustión de madera, pues se encuentra dentro del rango 2,14-11,17, lo que coincide con la concentración mayor de reteno en este punto, que también puede indicar combustión de biomasa (Cecinato, Bacaloni, Romagnoli, Perilli, & Balducci, 2022).

Por otro lado, la relación Flu/(Flu+Pir) tanto en la base como en el refugio de la base Arturo Prat, indica combustión de biomasa ( $> 0,5$ ). Estos valores se explican debido a que en esta estación cuentan con un incinerador de basura, lo que además se complementa con valores mayores de fluoranteno, fenantreno y en especial, pireno, los cuales pueden considerarse representativos de

incineración (Neilson, 1998). El pireno muestra una concentración significativamente mayor en la base Arturo Prat que en los otros puntos de muestreo, incluso en comparación con la base Yelcho, donde no fue detectado.

Con respecto al fluoranteno, este fue el compuesto predominante en ambas bases y podría indicar fuentes de diésel (Bostrom, y otros, 2002), que es usado en ambas bases. Por otra parte, el criseno presenta una concentración mucho mayor en la base Arturo Prat, y este, junto con otros HAPs no medidos en el presente estudio, también puede indicar emisiones de motores diésel (Famiyeh, y otros, 2021).

En comparación con la base Arturo Prat, en la base Yelcho se evidencia una menor concentración de HAPs, lo que puede indicar que el incinerador de basura que hay en la base Arturo Prat es una importante fuente de estos contaminantes.

### **3.4 Comparación con centros urbanos del mundo**

Generalmente, en los centros urbanos como Seúl, Corea del Sur (Thang, y otros, 2020); Canadá (Wnorowski, y otros, 2022); Bangladesh (Nargis, y otros, 2022); Lagos, Nigeria (Alani, y otros, 2021); Córdoba, Argentina (Pegoraro & Wannaz, 2019); o algunos países de Asia oriental (Kakimoto, y otros, 2014), se encuentran distribuciones de HAPs donde predominan el fenantreno, fluoranteno y pireno. Esta distribución es similar a la encontrada en las muestras ambientales de las bases antárticas estudiadas, aunque en estas el compuesto predominante fue el fluoranteno, mientras que generalmente el fenantreno es el que predomina en los centros urbanos.

Específicamente, tomando como referencia la base Arturo Prat, que fue la que presentó mayores concentraciones de HAPs, la distribución de estos es similar a la encontrada en Beijing, China en invierno (Kakimoto, y otros, 2014), donde predomina el fluoranteno, seguido del pireno, criseno, fenantreno y antraceno, en ese orden (Tabla 19). A partir de esto, se observa que los niveles de

fenantreno, antraceno y fluoranteno en la base Arturo Prat son aproximadamente 4 veces menor que los de Beijing, mientras que los de pireno y criseno son 6 veces menor, por lo que a pesar de que se encontraron HAPs en las muestras antárticas, siguen siendo menores que algunos centros urbanos, sin embargo, si el panorama sigue igual puede que a futuro estos compuestos aumenten.

Tabla 19. Comparación de las concentraciones de HAPs en la Antártica con las de Beijing.

HAP	Concentración [ng m <sup>-3</sup> ]	
	Beijing (China)	Base Arturo Prat (Antártica)
Fenantreno	47,075	12,140
Antraceno	13,338	3,882
Fluoranteno	90,411	25,701
Pireno	85,036	14,820
Criseno	70,610	12,874

Por último, es importante considerar las limitaciones de este estudio. Por motivos de recursos y tiempo sólo se evaluaron seis compuestos, pero lo ideal sería estudiar los 16 que propone la USEPA y, de esta forma, realizar un estudio completo de los HAPs en estas bases y, además, se podrían obtener otras relaciones de diagnóstico molecular que pueden ser útiles para estimar las fuentes de contaminación, como la proporción LPAHs/HPAHs que fue descrita anteriormente. A partir de esto, se apunta a continuar con el monitoreo de HAPs en el continente antártico y establecer un control de emisiones más estricto para proteger y preservar el ecosistema único de este ambiente remoto.

#### **IV. CONCLUSIONES**

A partir de la información presentada, se comprueba que el tiempo de exposición de un mes fue suficiente para que los discos de espuma de poliuretano pudieran capturar HAPs en todas las muestras.

Los resultados muestran que las bases de investigación en la Antártica son fuentes importantes de contaminación. La diferencia de los niveles de HAPs entre ambas bases parece ser a causa del incinerador de basura existente en la base Arturo Prat, considerando, además, la fuerte presencia de criseno en esta base, que casi no se percibe en la base Yelcho.

Los niveles de HAPs encontrados en la Antártica son 4 veces menores que Beijing, para el fenantreno, antraceno y fluoranteno; y 6 veces menores para el pireno y criseno.

Los resultados descritos sugieren que el control de emisiones en el continente antártico debe ser más riguroso para asegurar el cumplimiento del Tratado Antártico, y prevenir el impacto en este ecosistema único. Es necesario continuar con el monitoreo de HAPs en el continente, y a partir de esto, implementar medidas más eficaces de prevención y control que permitan la correcta gestión y protección del medio ambiente antártico.

## V. BIBLIOGRAFÍA

- Alani, R., Zhao, S., Liu, X., Akinrinade, O., Agunbiade, F., Ayejuyo, O., & Zhang, G. (2021). Concentrations, profiles and exposure risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in passive air samples from Lagos, Nigeria. *Atmospheric Pollution Research*, *12*(9), 101162. doi:<https://doi-org.uchile.idm.oclc.org/10.1016/j.apr.2021.101162>
- Bai, X., Wei, J., Ren, Y., Gao, R., Chai, F., Li, H., . . . Kong, Y. (2023). Pollution characteristics and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons during heating season in Beijing. *Journal of Environmental Sciences*, *123*, 169-182. doi:<https://doi-org.uchile.idm.oclc.org/10.1016/j.jes.2022.02.047>
- Barbagli, R. (2008). Environmental contamination in Antarctic ecosystems. *Science of The Total Environment*, *400*(1-3), 212-226.
- Bostrom, C., Gerde, P., Hanberg, A., Jernstrom, B., Johansson, C., Kyrklund, T., . . . Westerholm, R. (2002). Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environmental Health Perspectives*, *110*, 451-488. doi:[10.1289/ehp.02110s3451](https://doi.org/10.1289/ehp.02110s3451)
- Byambaa, B., Yang, L., Matsuki, A., Nagato, E. G., Gankhuyag, K., Chuluunpurev, B., . . . Hayakawa, K. (2019). Sources and Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Total Suspended Particles in Ulaanbaatar City, Mongolia. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *16*(3), 442. doi:<https://doi.org/10.3390/ijerph16030442>
- Cao, S., Na, G., Li, R., Ge, L., Gao, H., Jin, S., . . . Zhang, Z. (2018). Fate and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Bransfield Strait, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, *137*, 533-541. doi:<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.045>

- Cecinato, A., Bacaloni, A., Romagnoli, P., Perilli, M., & Balducci, C. (2022). Molecular signatures of organic particulates as tracers of emission sources. *Environmental Sciencia and Pollution Research*, 29, 65904-65923. doi:<https://doi-org.uchile.idm.oclc.org/10.1007/s11356-022-21531-0>
- COMNAP. (2017). *Antarctic Station Catalogue*. Obtenido de [https://static1.squarespace.com/static/61073506e9b0073c7eaaf464/t/611497cc1ece1b43f0eeca8a/1628739608968/COMNAP\\_Antarctic\\_Station\\_Catalogue.pdf](https://static1.squarespace.com/static/61073506e9b0073c7eaaf464/t/611497cc1ece1b43f0eeca8a/1628739608968/COMNAP_Antarctic_Station_Catalogue.pdf)
- Famiyeh, L., Chen, K., Xu, J., Sun, Y., Guo, Q., Wang, C., . . . He, J. (2021). A review on analysis methods, source identification, and cancer risk evaluation of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Science of The Total Environment*, 789, 147741. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147741>
- Gran-Scheuch, A., Ramos-Zuñiga, J., Fuentes, E., Bravo, D., & Pérez-Donoso, J. M. (2020). Effect of Co-contamination by PAHs and Heaby Metals on Bacterial Communities of Diesel Contaminated Soils of South Shetland Island, Antarctica. *Microorganisms*, 8(11), 1749. doi:<https://doi.org/10.3390/microorganisms8111749>
- Harner, T. (28 de Abril de 2021). Template for Calculating PUF and SIP Disk Sample Air Volumes - V10.
- Harner, T., Su, K., Genualdi, S., Karpowicz, J., Ahrens, L., Mihele, C., . . . Narayan, J. (Agosto de 2013). Calibration and application of PUF disk passive air samplers for tracking polycyclic aromatic compounds (PACs). *Atmospheric Environment*, 75, 123-128. doi:<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.012>
- Harris, D. C. (2003). *Quantitative Chemical Analysis* (Sixth Edition ed.). New York: W. H. Freeman and Company.

- INACH. (2021). *Instituto Chileno Antártico*. Obtenido de [https://www.inach.cl/inach/?page\\_id=10440](https://www.inach.cl/inach/?page_id=10440)
- Kakimoto, K., Nagayoshi, H., Konishi, Y., Kajimura, K., Ohura, T., Hayakawa, K., & Toriba, A. (2014). Atmospheric chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in East Asia. *Chemosphere*, *111*, 40-46. doi:<https://doi.org.uchile.idm.oclc.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.072>
- Lawal, A. T. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. *Cogent Environmental Science*, *3*(1). doi:<https://doi.org/10.1080/23311843.2017.1339841>
- Na, G., Gao, Y., Li, R., Gao, H., Hou, C., Ye, J., . . . Zhang, Z. (2020). Occurrence and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmosphere and soil from 2013 to 2019 in the Fildes Peninsula Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, *156*, 111173. doi:<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111173>
- Nargis, A., Habib, A., Zhao, S., Nigar, R., Liu, X., Zhang, G., & Cai, M. (2022). Monitoring of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons by polyurethane foam-passive air samplers in Bangladesh: Source apportionment and health risk assessment. *Atmospheric Environment*, *289*, 119346. doi:<https://doi.org.uchile.idm.oclc.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119346>
- Neilson, A. H. (1998). *PAHs and Related Compounds* (Vol. 3). Springer.
- Patel, A. B., Shaikh, S., Jain, K. R., Desai, C., & Madamwar, D. (2020). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Toxicity, and Remediation Approaches. *Frontiers in Microbiology*, *11*(562813), 1-23. doi:<https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.562813>
- Pegoraro, C. N., & Wannaz, E. D. (2019). Occurrence of persistent organic pollutants in air at different sites in the province of Córdoba, Argentina. *Environmental Science and Pollution*

*Research*, 26, 18379-18391. doi:<https://doi-org.uchile.idm.oclc.org/10.1007/s11356-019-05088-z>

Pozo, K., Harner, T., Shoeib, M., Urrutia, R., Barra, R., Parra, O., & Focardi, S. (2004). Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a north-south transect in Chile. *Environmental Science and Technology*, 38(24), 6529-6537. doi:<https://doi-org.uchile.idm.oclc.org/10.1021/es049065i>

Pozo, K., Harner, T., Wania, F., Muir, D., Jones, K., & Barrie, L. (2006). Toward a global network for persistent organic pollutants in air: Results from the GAPS study. *Environmental Science and Technology*, 40(16), 4867-4873. doi:<https://doi-org.uchile.idm.oclc.org/10.1021/es060447t>

Shoeib, M., & Harner, T. (2002). Characterization and Comparison of Three Passive Air Samplers for Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology*, 36(19), 4142-4151. doi:<https://doi-org.uchile.idm.oclc.org/10.1021/es020635t>

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental* (Sexta ed.). Cengage Learning.

Soriano, J. (2009). *Evaluación y seguimiento del contenido de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) en mejillón silvestre de la costa Galicia y Cantábrica, antes y después del vertido del B/T prestige*. Memoria Doctoral, Universidade Da Coruña, Departamento de Química Analítica, La Coruña.

Szopinska, M., Namiesnik, J., & Polkowska, Z. (2016). How important is research on pollution levels in Antarctica? Historical Approach, Difficulties and Current Trends. En P. de Voogt, & S. Cham (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (Vol. 239, págs. 79-156). doi:<https://doi.org/10.1007/978-3-319-33972-6>

- Thang, P. Q., Kim, S.-J., Lee, S.-J., Kim, C. H., Lim, H.-J., Lee, S.-B., . . . Choi, S.-D. (2020). Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons using passive air samplers in Seoul, South Korea: Spatial distribution, seasonal variation, and source identification. *Atmospheric Environment*, 229, 117460. doi:<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117460>
- Vodopivec, C., Curtosi, A., Pelletier, E., Saint-Louis, R., Spairani, L. U., Hernández, E. A., . . . Mac Cormack, W. P. (2021). Low levels of PAHs and organotin compounds in surface sediment samples from a broad marine area of 25 de Mayo (King George) Island, South Shetland Islands. *Science of The Total Environment*, 785, 147206. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147206>
- Wnorowski, A., Harnish, D., Jiang, Y., Celso, V., Dabek-Zlotorzynska, E., & Charland, J.-P. (2022). Assessment and Characterization of Alkylated PAHs in Selected Sites across Canada. *Atmosphere*, 13(8), 1320. doi:<https://doi.org/10.3390/atmos13081320>
- Xie, Z., Wang, Z., Magand, O., Thollot, A., Ebinghaus, R., Mi, W., & Dommergue, A. (2020). Occurrence of legacy and emerging organic contaminants in snow at Dome C in the Antarctic. *Science of The Total Environment*, 741, 140200. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140200>
- Yao, Y., Wang, X. Z., Wu, C. C., Bao, L. J., Wang, F., Wu, F. C., & Zeng, E. Y. (2016). Tracking human footprints in Antarctica through passive sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons in inland lakes. *Environmental Pollution*, 213, 412-419. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.02.035>

## VI. ANEXO

### 6.1 Curvas de calibración

Tabla A1. Valores utilizados para construir la curva de calibración del fenantreno.

Tiempo de retención [min]	Área	Concentración [ng/μL]
30,042	2902	1
30,039	3823,6	1,5
30,038	5400,4	2
30,069	7654,2	3
30,048	12335,9	5

Tabla A2. Valores utilizados para construir la curva de calibración del antraceno.

Tiempo de retención [min]	Área	Concentración [ng/μL]
30,277	1557,1	1
30,258	2221	1,5
30,256	3702,3	2
30,251	5435,8	3
30,266	9217	5

Tabla A3. Valores utilizados para construir la curva de calibración del fluoranteno.

Tiempo de retención [min]	Área	Concentración [ng/μL]
36,171	1816,4	1
36,16	2611,1	1,5
36,157	3520,1	2

36,165	5186,9	3
36,176	8341,2	5

Tabla A4. Valores utilizados para construir la curva de calibración del pireno.

Tiempo de retención [min]	Área	Concentración [ng/μL]
37,25	900	1
37,254	1446,1	1,5
37,249	2035	2
37,225	3188,4	3
37,269	6037,5	5

Tabla A5. Valores utilizados para construir la curva de calibración del reteno.

Tiempo de retención [min]	Área	Concentración [ng/μL]
39,196	1209,2	1
39,189	2385,9	1,5
39,189	3455,6	2
39,179	6043,5	3
39,181	11034,3	5

Tabla A6. Valores utilizados para construir la curva de calibración del criseno.

Tiempo de retención [min]	Área	Concentración [ng/μL]
43,765	865,6	1
43,771	1536,6	1,5

43,745	1760,2	2
43,727	3016,6	3
43,719	4780,2	5

## 6.2 Efecto matriz

Tabla A7. Diferencias en los tiempos de retención entre el estándar y las muestras, en cada punto de muestreo, a partir de los cuales se calculó el promedio.

HAP	Yelcho				Prat		
	Blanco	Base	Antena	Trípode	Blanco	Base	Refugio
Fenantreno	0,118	0,098	0,1	0,097	0,094	0,094	0,102
Antraceno	0,008	0,022	-0,009	0,017	nd	-0,013	-0,007
Fluoranteno	0,028	0,014	0,018	0,016	0,018	0,013	0,018
Pireno	0,003	-0,006	-0,001	-0,005	nd	-0,003	0,017
Reteno	-0,029	-0,048	-0,042	-0,034	-0,055	-0,046	-0,041
Criseno	nd	1,151	nd	nd	nd	1,055	1,074

### 6.3 Cromatogramas

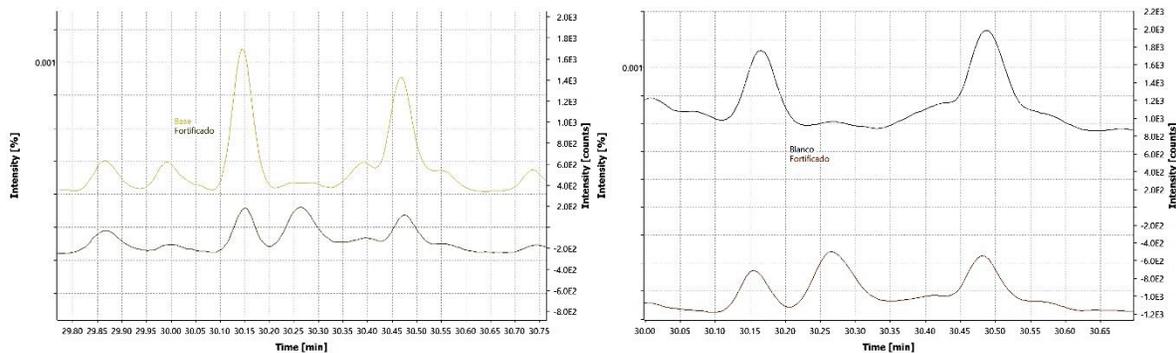


Figura A1. Identificación del antraceno a partir del blanco y la muestra fortificados.

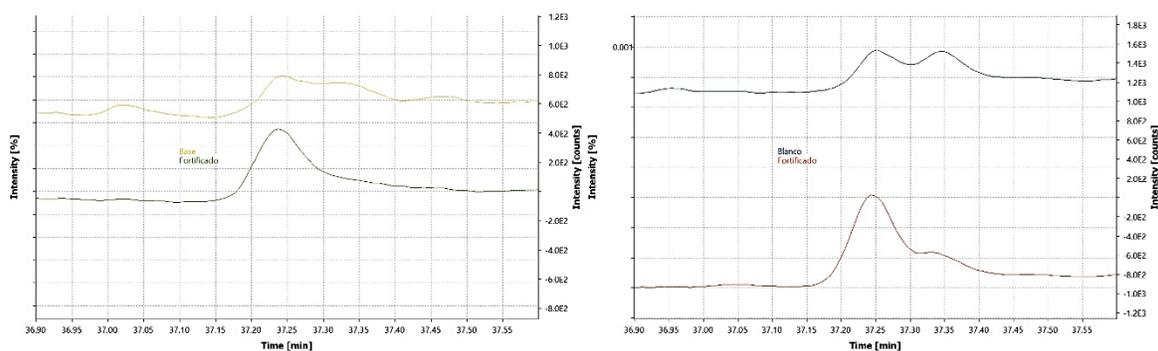


Figura A2. Identificación del pireno a partir del blanco y la muestra fortificados.

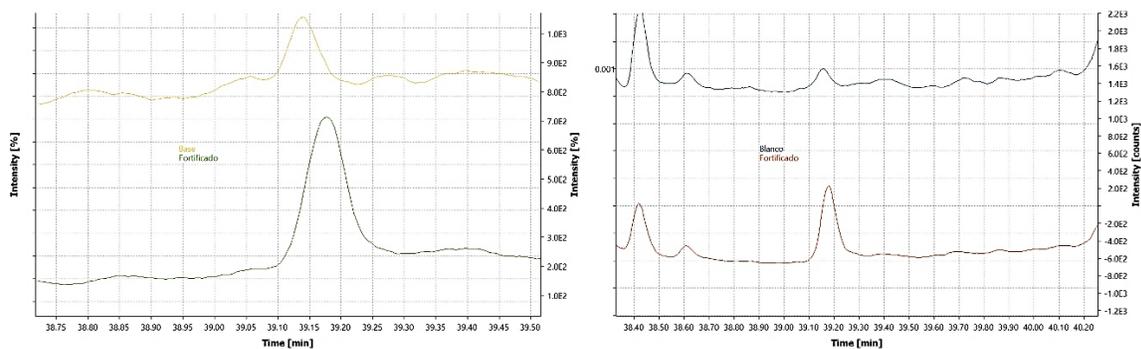


Figura A3. Identificación del reteno a partir del blanco y la muestra fortificados.

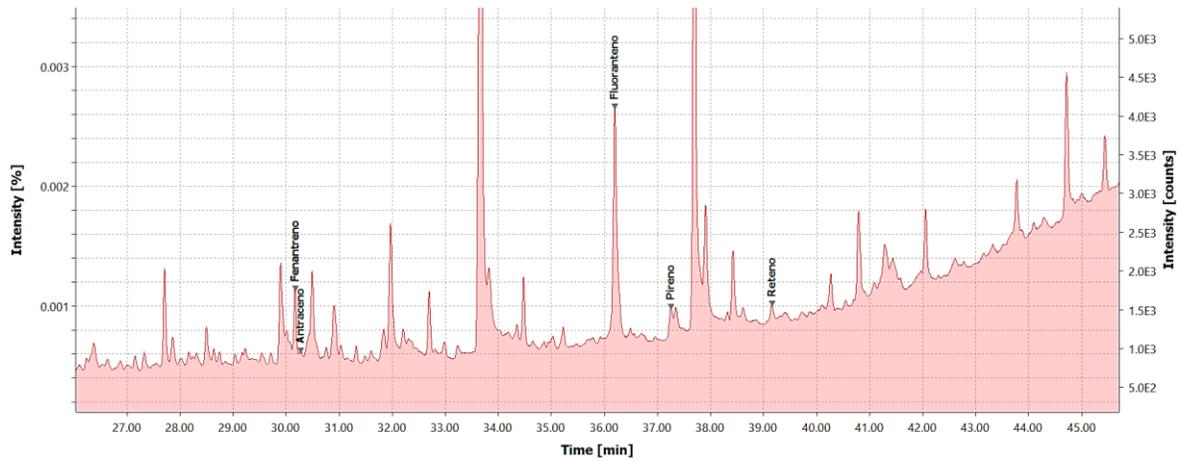


Figura A4. Cromatograma del blanco de campo de la base Yelcho.

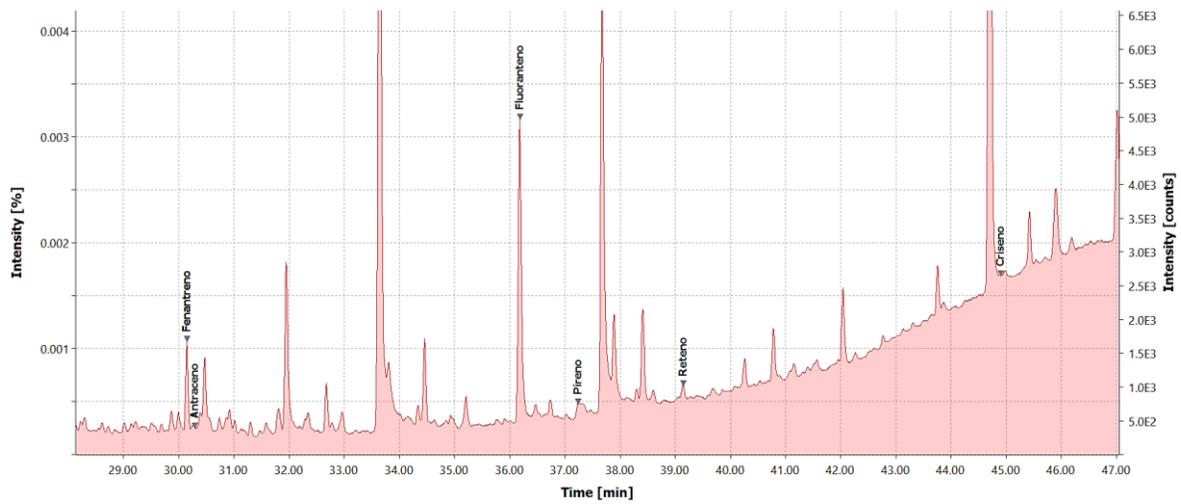


Figura A5. Cromatograma de la muestra tomada en la base Yelcho.

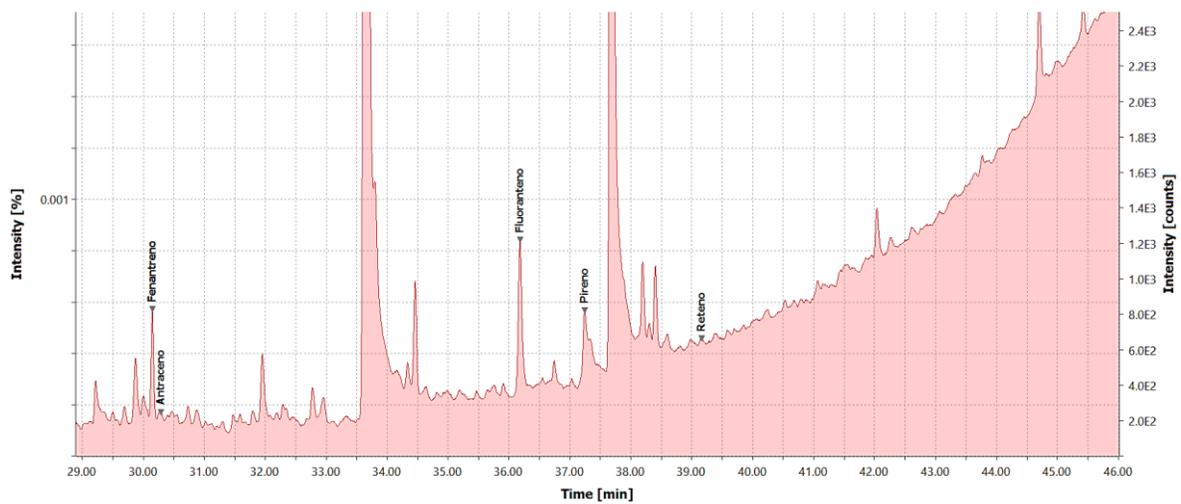


Figura A6. Cromatograma de la muestra tomada en el Trípode (zona lejana) de la base Yelcho.

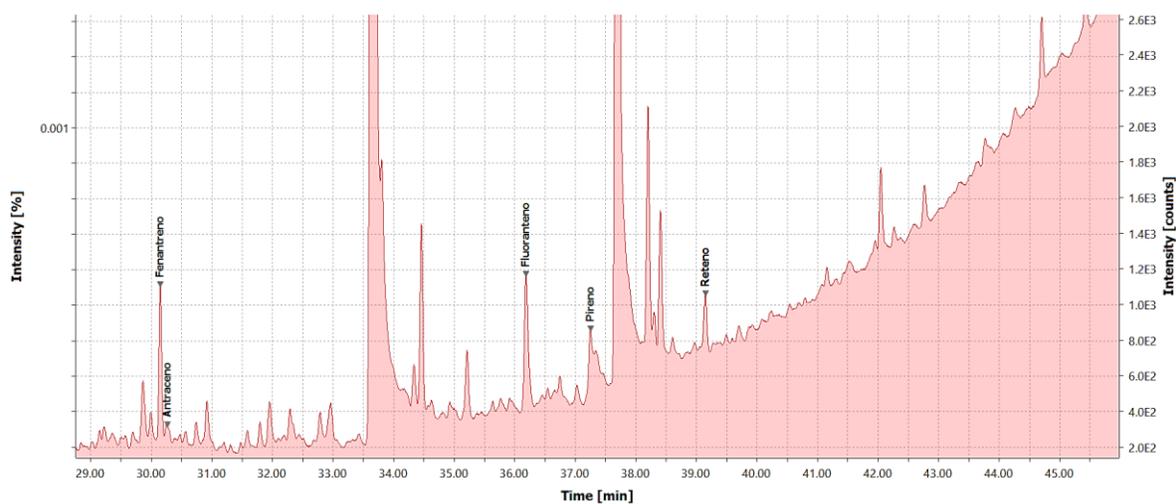


Figura A7. Cromatograma de la muestra tomada en la Antena (punto medio) de la base Yelcho.

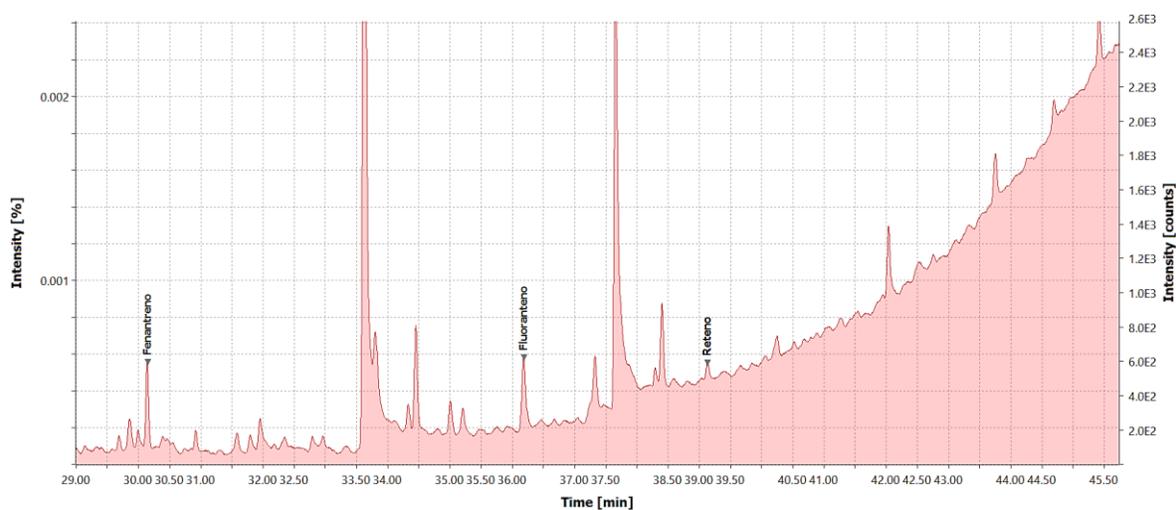


Figura A8. Cromatograma del blanco de campo de la estación Arturo Prat.

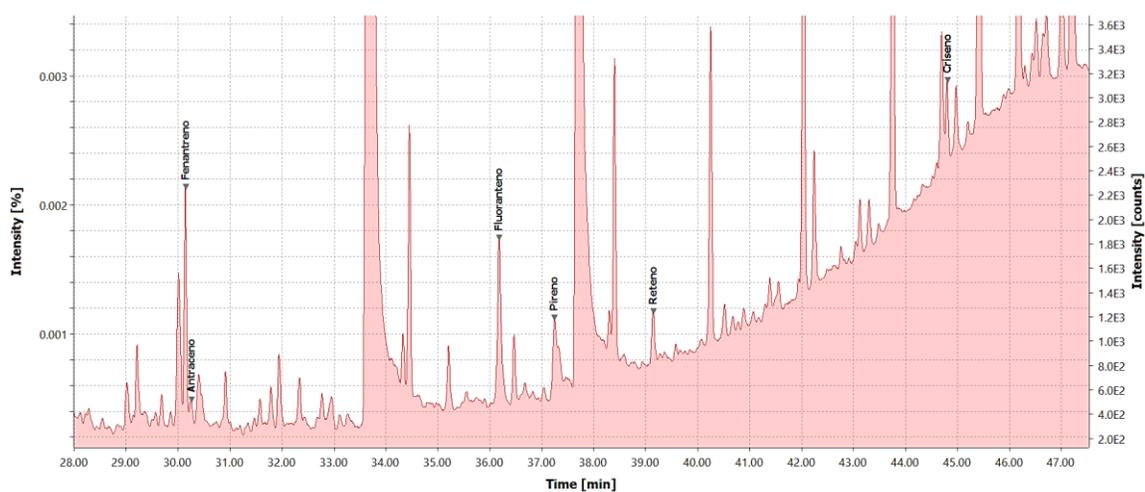


Figura A9. Cromatograma de la muestra tomada en la base Arturo Prat.

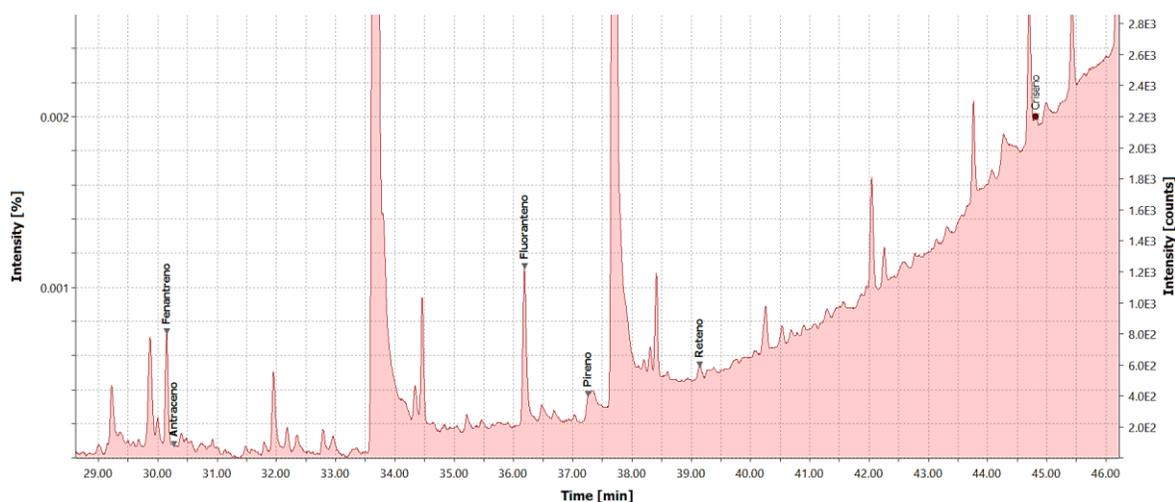


Figura A10. Cromatograma de la muestra tomada en el Refugio (punto lejano) de la base Arturo Prat.

#### 6.4 Concentraciones ambientales

Tabla A8. Concentraciones ambientales (en  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) obtenidas en cada punto de muestreo.

HAP	Yelcho			Prat	
	Base	Antena	Trípode	Base	Refugio
Fenantreno	3,987	nd	nd	12,140	0,557
Antraceno	2,138	2,735	2,100	3,882	2,027
Fluoranteno	22,100	nd	nd	25,701	9,897
Pireno	nd	3,471	3,900	14,820	4,646
Reteno	4,925	6,123	nd	9,120	4,984
Criseno	0,893	nd	nd	12,874	1,217