

UNIVERSIDADE DA CORUÑA

MEMORIA DE FIN DE GRADO

Composición iónica del material particulado atmosférico

Composición iónica do material particulado atmosférico

Ionic composition of atmospheric particulate matter

Alumno: David Rodríguez Rodríguez

Tutores: M^a Isabel Turnes Carou, Jorge Moreda Piñeiro

Agradecimientos

Gracias a mis tutores Isa y Jorge, por la ayuda y la paciencia al responder mis dudas y facilitarme enormemente el trabajo a realizar. De la misma manera, gracias al resto de compañeros de laboratorio (alumnos, técnicos, investigadoras, etc), por hacerme muchísimo más llevaderas las horas en el laboratorio y acogerme con la amabilidad con la que lo hicisteis.

A lo largo de este viaje he tenido a los mejores compañeros que cualquier persona pudiera desear, destacar especialmente a Miguel y Adrián, gracias por los momentos compartidos, por las comidas y las risas, sin vosotros esto no hubiera sido lo mismo.

Agradecer a todos aquellos que están y han estado a mi lado todos estos años el tiempo que hemos pasado juntos, los ánimos, las charlas, los viajes y las salidas. Vosotros ya sabéis quiénes sois, esto también es mérito vuestro.

Un agradecimiento especial a Kevin Feige por plantear el Universo Cinematográfico de Marvel de tal manera que coincidiera con mi etapa en la universidad, a la próxima cena invito yo.

No quisiera olvidarme de dar las gracias a los Zamtásticos. Ya son muchos años aguantándonos y, a vuestra manera, siempre me habéis apoyado cuando más lo he necesitado. La persona que soy hoy se ha construido a vuestro lado. Brindo por muchos más años en vuestra compañía.

Por último, agradecer a mi familia estar al pie del cañón ante cualquier circunstancia, agradecer ser como sois. Mención especial a mi madre, la persona que me lleva sacando adelante 24 años de mi vida, mi referente y la que me ha inculcado una serie de valores que no pueden ser pagados con dinero. Tú eres la causante de todos mis éxitos, así que, todo mérito mío es mérito tuyo.

ÍNDICE

| | | |
|------|---|----|
| 1. | <i>Resumen/ Resumo/ Abstract</i> | 1 |
| 2. | <i>El material particulado</i> | 4 |
| 2.1. | Origen | 4 |
| 2.2. | Clasificación | 6 |
| 3. | <i>El material particulado en la salud</i> | 10 |
| 4. | <i>Legislación sobre la calidad del aire</i> | 13 |
| 5. | <i>Antecedentes en la evaluación de la composición iónica del particulado atmosférico</i> ... | 15 |
| 6. | <i>La Electroforesis Capilar (Capillary Electrophoresis, CE)</i> | 19 |
| 7. | <i>Objetivo</i> | 22 |
| 8. | <i>Parte experimental</i> | 23 |
| 8.1. | Muestreo | 23 |
| 8.2. | Material, reactivos y equipos utilizados en la extracción acuosa | 25 |
| 8.3. | Extracción acuosa | 26 |
| 8.4. | Reactivos utilizados como disolución electrolítica para la EC | 26 |
| 8.5. | Etapas de determinación analítica de los iones por EC | 27 |
| 8.6. | Otros parámetros cuantificables | 30 |
| 8.7. | Características del método de análisis | 31 |
| 8.8. | Tratamiento de datos estadístico | 33 |
| 9. | <i>Resultados y discusión</i> | 34 |
| 9.1. | Niveles de PM₁₀ | 34 |
| 9.2. | Composición Iónica del PM₁₀ | 34 |
| 9.3. | Variación mensual de las concentraciones iónicas | 36 |
| 9.4. | Estudio de las fuentes de los iones mayoritarios presentes en el PM₁₀ | 39 |
| 10. | <i>Conclusiones</i> | 44 |
| 11. | <i>Bibliografía</i> | 46 |
| 12. | <i>Anexos</i> | 51 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1. CONTRIBUCIONES ANTROPOGÉNICAS A LA CONCENTRACIÓN TOTAL DE PM_{10} ³ | 4 |
| FIGURA 2 PROCESOS DE FORMACIÓN Y DESAPARICIÓN DEL PM ⁷ | 5 |
| FIGURA 3. DISTRIBUCIÓN EN FUNCIÓN DEL DIÁMETRO Y EL PARÁMETRO CONSIDERADO: NÚMERO DE PARTÍCULAS, SUPERFICIE Y VOLUMEN ¹⁸ | 9 |
| FIGURA 4. TENDENCIA EN LAS EMISIONES DE PARTICULADO ATMOSFÉRICO ENTRE LOS AÑOS 2000 Y 2014 ¹⁹ | 10 |
| FIGURA 5. ESQUEMA DEL APARATO RESPIRATORIO Y DISTRIBUCIÓN DE LAS DIFERENTES ZONAS A LAS QUE PUEDE ACCEDER EL PM EN FUNCIÓN DE SU TAMAÑO ²³ | 11 |
| FIGURA 6. ESQUEMA DE LOS ELEMENTOS BÁSICOS DE LA EC ³⁵ | 19 |
| FIGURA 7. DISTRIBUCIÓN DE LAS CARGAS EN EL INTERIOR DEL CAPILAR DE SÍLICE FUNDIDA ³⁵ | 21 |
| FIGURA 8. PUNTO DE MUESTREO EN LA CIUDAD DE A CORUÑA ⁴² | 23 |
| FIGURA 9. UBICACIÓN DEL CAPTADOR EN EL COMPLEJO DEPORTIVO DE SAN DIEGO ⁴² | 24 |
| FIGURA 10. MUESTREADOR DIGITEL DHA-80 VISTO DESDE FUERA (1ª FOTOGRAFÍA) Y POR DENTRO (2ª FOTOGRAFÍA) ⁴² | 25 |
| FIGURA 11. EQUIPO DE EC $HP^{3D}CE$ | 28 |
| FIGURA 12 DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD C^4D -TRACEDEC | 28 |
| FIGURA 13. ELECTROFEROGRAMA DE ANIONES (1, Cl^- ; 2, NO_3^{2-} ; 3, SO_4^{2-}) | 30 |
| FIGURA 14. ELECTROFEROGRAMA CATIONES (1, NH_4^+ ; 2, K^+ ; 3, Na^+ ; 4, Ca^{2+} ; 5, Mg^{2+}) | 30 |
| FIGURA 15. VARIACIÓN MENSUAL DE LAS DISTINTAS CONCENTRACIONES PARA CADA ION. | 36 |
| FIGURA 16. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS FACTORES/COMPONENTES PRINCIPALES (X) FRENTE A LOS VALORES PROPIOS (EIGENVALUES) ANALIZADOS (Y) | 41 |
| FIGURA 17. REPRESENTACIÓN GRÁFICA 3D DE LA AGRUPACIÓN DE LOS COMPONENTES PRINCIPALES. | 42 |
| FIGURA 18. DENDOGRAMA PARA EL ANÁLISIS DE CLÚSTER DE LOS IONES SOLUBLES | 42 |

1. Resumen/ Resumo/ Abstract

Esta memoria tiene como finalidad la determinación de la composición iónica (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) del material particulado atmosférico con diámetro inferior a $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) recogido en filtros de fibra de cuarzo. El estudio fue realizado en el área urbana de la ciudad de A Coruña (zona del puerto de San Diego), municipio del Noroeste de España que presenta un clima oceánico meridional.

Se llevó a cabo una extracción acuosa de los filtros seleccionados en el entorno de muestreo para obtener el extracto sobre el que se aplicó la técnica analítica de Electroforesis Capilar (CE). Esta técnica se basa en las diferentes velocidades de migración que experimentan las especies en presencia de un campo eléctrico. La detección se llevó a cabo a través de un detector de conductividad. La principal ventaja de la técnica electroforética es que permite una buena separación de las diferentes especies con tiempos de análisis reducidos y niveles de utilización de reactivos y generación de residuos bajos.

Se estudiaron las características analíticas del método: rango lineal, límites de detección y cuantificación, y precisión.

El método propuesto se aplicó sobre 70 muestras tomadas a lo largo del año 2017, durante el cual se detectaron variaciones en las concentraciones de los diferentes iones entorno a los siguientes intervalos: Cl^- (10209,63-0,15 ng/m^3), NO_3^- (102797,25-196,34 ng/m^3), SO_4^{2-} (15274,95-538,99 ng/m^3), NH_4^+ (8583,49-0,17 ng/m^3), K^+ (952,67-14,85 ng/m^3), Na^+ (10552,13-145,48 ng/m^3), Ca^{2+} (1340,09-7,49 ng/m^3) y Mg^{2+} (503,49-0,081 ng/m^3).

Por último, se realizó un estudio de las fuentes de emisión para los iones citados mediante un estudio estadístico a través de análisis univariante, análisis de componentes principales y análisis de clúster.

Palabras clave: Materia particulada atmosférica; PM_{10} ; composición iónica; electroforesis capilar; análisis univariante; análisis de componentes principales; análisis de clúster.

O obxectivo desta memoria é determinar a composición iónica (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) do material particulado da atmosfera cun diámetro menor que $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) recollido en filtros de fibra. cuarzo O estudo realizouse na zona urbana da cidade da Coruña (zona do porto de San Diego), municipio do noroeste de España que presenta un clima oceánico meridional.

Realizouse unha extracción acuosa dos filtros seleccionados no ámbito de mostraxe para obter o extracto sobre o que se aplicou a técnica analítica de electroforese capilar (CE). Esta técnica permite a separación das distintas especies en función das diferentes velocidades de migración experimentadas polas especies en presenza dun campo eléctrico. A detección realizouse a través dun detector de condutividade. A principal vantaxe da técnica electroforética é que permite a obtención de boas separacións das diferentes especies con tempos reducidos e con unha utilización de reactivos e xeración de residuos moi baixa.

Estudáronse as características analíticas do método: rango lineal, límites de detección e cuantificación, e precisión.

O método proposto aplicouse a 70 mostras tomadas durante o ano 2017 durante as que se detectaron variacións nas concentracións dos diferentes ións ao redor dos seguintes intervalos: Cl^- ($10209,63\text{-}0,15\ \text{ng}/\text{m}^3$), NO_3^- ($102797,25\text{-}196,34\ \text{ng}/\text{m}^3$), SO_4^{2-} ($15274,95\text{-}538,99\ \text{ng}/\text{m}^3$), NH_4^+ ($8583,49\text{-}0,17\ \text{ng}/\text{m}^3$), K^+ ($952,67\text{-}14,85\ \text{ng}/\text{m}^3$), Na^+ ($10552,13\text{-}145,48\ \text{ng}/\text{m}^3$), Ca^{2+} ($1340,09\text{-}7,49\ \text{ng}/\text{m}^3$) y Mg^{2+} ($503,49\text{-}0,081\ \text{ng}/\text{m}^3$).

Finalmente, realizouse un estudo das fontes de emisión dos ións mencionados a través dun estudo estatístico mediante análise univariante, análise de compoñentes principais e análise de clúster.

Palabras clave: Materia particulada atmosférica; PM_{10} ; composición iónica; electroforese capilar; análise univariante; análise de compoñentes principais e análise de clúster.

The purpose of this research is the determination of the ionic composition (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) of the atmospheric particulate material with a diameter smaller than $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) collected in quartz fiber filters. The study was conducted in the urban area of the city of A Coruña (port of San Diego, Northwest of Spain). Climate of zone is oceanic.

An aqueous extraction of the selected filters was carried out to obtain the extract on which the analytical technique of capillary electrophoresis (CE) was applied. This technique allows the separation through the difference in migration rates of different species in the presence of an electric field. The detection was carried out through a conductivity detector. The main advantage of the electrophoretic technique is that it allows good separations with low analysis times and low usage of reagents or generation of waste.

The analytical characteristics of the method were studied: lineal range, limits of detection and quantification, and precision.

The procedure was applied on 70 samples collected during the year 2017. Ionic concentration were varied into following intervals: Cl^- (10209,63-0,15 ng/m^3), NO_3^- (102797,25-196,34 ng/m^3), SO_4^{2-} (15274,95-538,99 ng/m^3), NH_4^+ (8583,49-0,17 ng/m^3), K^+ (952,67-14,85 ng/m^3), Na^+ (10552,13-145,48 ng/m^3), Ca^{2+} (1340,09-7,49 ng/m^3) and Mg^{2+} (503,49-0,081 ng/m^3).

Finally, the sources of major ions were studied through a statistical analysis: univariate analysis, principal components and cluster.

Keywords: Atmospheric particulate material; PM_{10} ; ionic composition; capillary electrophoresis; univariate analysis; principal components analysis; cluster analysis.

2. El material particulado

El material particulado (PM) es un conjunto de partículas sólidas o líquidas que se emiten directamente al aire y que contienen una mezcla de compuestos entre las que se incluyen: sales, materia orgánica o metales. Su origen es muy variado y abarca tanto fuentes naturales como antropogénicas ¹.

2.1.Origen

El material particulado es un componente corriente de la atmósfera terrestre que se produce mayoritariamente de manera natural si bien en los últimos años las fuentes antrópicas (emisiones residenciales y domésticas, tráfico rodado y procesos industriales, entre otros) han ido contribuyendo cada vez más a incrementar los niveles de contaminación atmosférica asociada a este tipo de materiales ². En la siguiente figura (Figura 1) se incluyen las principales contribuciones al particulado atmosférico de origen antropogénico:

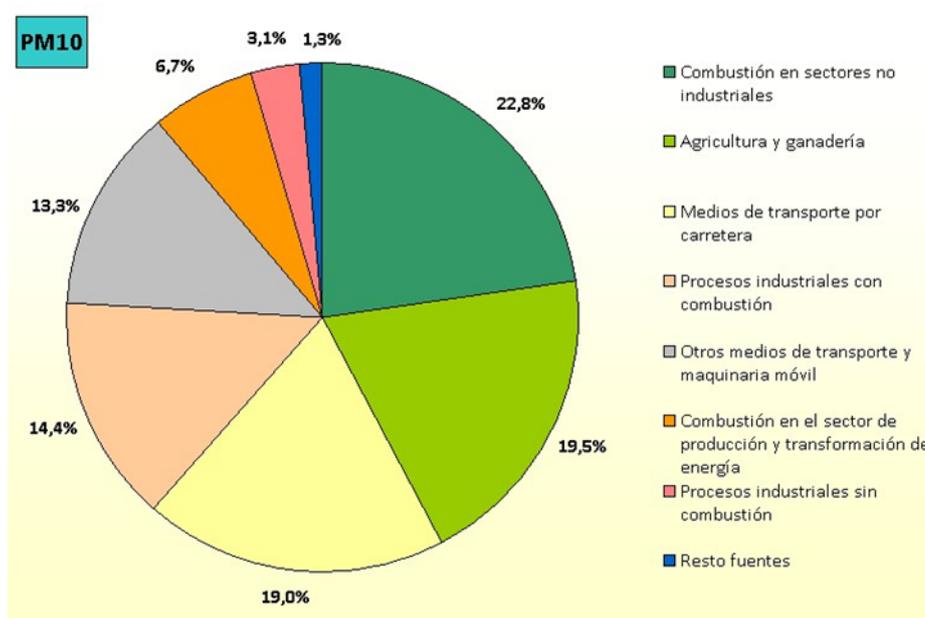


Figura 1. Contribuciones antropogénicas a la concentración total de PM₁₀ ³.

Los factores meteorológicos y los topográficos, afectan de manera notable al comportamiento del material particulado generado ⁴. Tanto es así, que los análisis suelen realizarse en diferentes áreas (urbanas, rurales, costeras, industriales...) de manera que

pueden analizarse las contribuciones de diferentes actividades de la vida diaria a las emisiones de material particulado, como podrían ser el tráfico o las emisiones producidas por las fábricas en entornos industriales ⁵. Además, el movimiento de las masas de aire que se forman en diferentes regiones del planeta influye notablemente en la distribución del particulado atmosférico, así como de las especies que lo conforman ⁶.

El particulado atmosférico se puede formar por una serie de procedimientos que aparecen recogidos esquemáticamente en la siguiente figura:

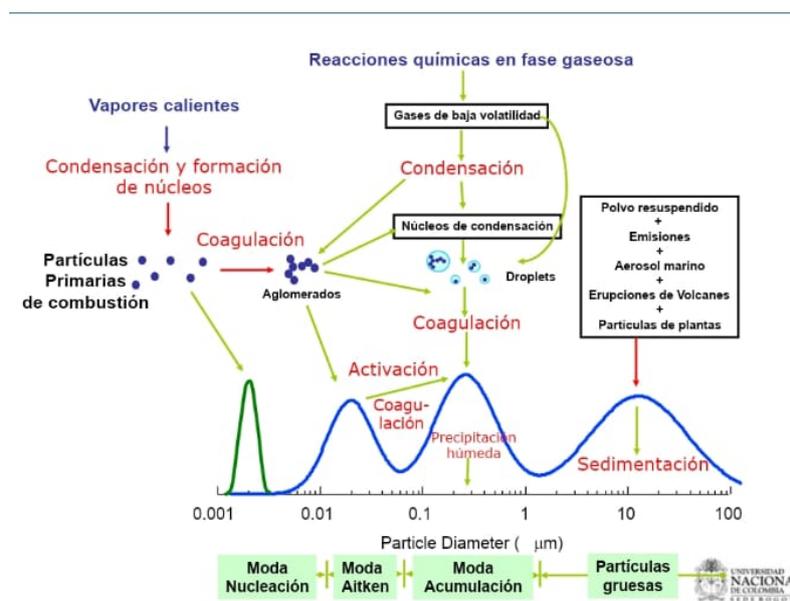


Figura 2 Procesos de formación y desaparición del PM ⁷.

De entre los fenómenos recogidos en la Figura 2, el más importante es el de nucleación, a través del cual ocurre la formación del PM gracias a las reacciones que ocurren a nivel atmosférico entre gases como el amoníaco o el ácido sulfúrico en combinación con compuestos orgánicos volátiles que se encuentran distribuidos por el aire. Además, es importante tener en cuenta que factores como la temperatura, presión o humedad son determinantes en relación a la velocidad de producción de PM y por tanto, también del crecimiento que experimentan las diversas agrupaciones de particulado (el particulado experimenta crecimiento a través de procesos de coagulación en el que diferentes unidades de tamaño más reducido se unen para conformar una unidad mayor). Otra reacción experimentada por el PM es la condensación sobre diferentes superficies de partículas en crecimiento ⁸.

2.2. Clasificación

El material particulado puede ser clasificado de acuerdo a diferentes criterios.

2.2.1 En función de su origen, pueden existir partículas naturales o antrópicas. Las primeras son aquellas que se producen en la atmósfera de manera directa y a través de procesos que no tienen que ver con la actividad humana (erupciones volcánicas, emisiones biogénicas, procesos de combustión de biomasa); por otra parte, las partículas antrópicas son aquellas que se generan en procesos mecánicos o de combustión relacionados con algún tipo de actividad humana (procesos extractivos, metalurgia, industrias varias...), tal y como se mostraba en la Figura 1².

2.2.2 También podemos establecer diferencias en función de cómo accede a la atmósfera el material particulado, pudiendo distinguir entre primario o secundario. El primario se correspondería con aquellos compuestos que se emiten directamente a la atmósfera desde las fuentes de emisión y las secundarias son las que se producen a nivel atmosférico como consecuencia de la interacción de diferentes gases precursores⁹.

2.2.3 De acuerdo a su composición química, el material particulado puede clasificarse en:

- Materia mineral: La presencia de materia mineral en el particulado atmosférico se debe a la acción del viento sobre la superficie terrestre, erosionándola y provocando que parte de la misma queden en suspensión en el aire. La composición de la materia mineral presente en el particulado dependerá de manera fundamental del suelo que ha sido erosionado y de su composición química si bien los componentes más habituales suelen ser la calcita (CaCO_3), el cuarzo (SiO_2) o las arcillas entre otros. La emisión de materia mineral representa el 44% de las emisiones totales de particulado atmosférico¹⁰.
- Aerosol marino: El aerosol marino entra en contacto con la atmósfera a través de dos mecanismos principales: la formación de burbujas y su posterior ruptura en la superficie oceánica y la acción del viento sobre ésta última. De la misma forma que en el caso de la materia mineral la composición del particulado dependía de la naturaleza del terreno erosionado, en este caso la composición dependerá de la fuente de origen, si bien el componente más abundante es el NaCl. Por último,

cabe señalar que se trata del segundo tipo de emisiones más abundantes por detrás de las de materia mineral ¹⁰.

- Compuestos de azufre: Generalmente tienen un origen secundario, formándose como resultado de la oxidación de precursores gaseosos como el dióxido de azufre SO₂. Las fuentes principales de este tipo de particulado son las emisiones volcánicas y biogénicas junto a los microorganismos que emiten gases sulfurados en la superficie de mares y océanos. Además, también existe una notable contribución del hombre a este tipo de emisiones, producto de los procesos de combustión de combustibles fósiles, por ejemplo¹⁰.
- Compuestos de nitrógeno: Al igual que los de azufre, los compuestos de nitrógeno presentes en el particulado atmosférico son mayormente producidos a través de procesos secundarios, si bien existen también compuestos de origen natural (emisiones de N₂O, incendios forestales...)¹¹. Los principales gases precursores que forman este tipo de material son: NO, NO₂, N₂O y NH₃ ¹².
- Compuestos de carbono: Estos compuestos aglomeran un gran número de especies naturales de composición variada que tienen en común la presencia de carbono en su composición el cual puede adoptar diferentes formas. El carbono en su forma elemental surge a consecuencia de los procesos de combustión empleados a gran escala en la industria del motor (motores diésel principalmente) ¹³. Los compuestos de carbono orgánico se pueden generar tanto a través de la actividad humana como de forma natural (los primeros por condensación de volátiles y los segundos a través de la vegetación, la superficie del agua o los suelos) ¹⁰.

El método de clasificación más utilizado es, sin embargo, la clasificación de acuerdo al tamaño de partícula. A grosso modo podríamos definir como PM₁₀ aquel tipo de particulado que puede pasar selectivamente a través de un cabezal definido en el método de referencia para el muestreo y la medición de PM₁₀ de la norma UNE-EN 12341¹⁴ que presenta un diámetro aerodinámico de 10 µm con una eficiencia de corte del 50%. Del mismo modo existe particulado de diámetros menores y que se clasificarían como PM_{2,5} y PM₁ (para 2,5 y 1 µm respectivamente). Se suele utilizar el término de partículas finas para aquellas cuyo diámetro sea inferior a 2,5 µm y partículas gruesas para aquellas de diámetro superior; esta clasificación varía en función del campo científico en el que nos desenvolvamos (pues la clasificación no

es la misma para el campo de la epidemiología y el de las ciencias atmosféricas). Si bien a través de la utilización de uno u otro cabezal podemos discriminar entre los diferentes tipos de PM, también podemos clasificarlo de acuerdo al propio tamaño de dicho material, como se detalla en el siguiente párrafo.

2.2.4 El material particulado atmosférico presenta un amplio rango de tamaños con partículas tanto nanométricas como de varias micras de diámetro aerodinámico lo que permite distinguir entre cuatro modas granulométricas ¹⁵.

- Moda nucleación: Comprende partículas de diámetro inferior a 0.02 μm , se forman a partir de precursores gaseosos como el H_2SO_4 , NH_3 y vapor de agua. Presentan una vida media en la atmósfera del orden de horas a consecuencia de que experimentan una coagulación rápida con otro tipo de partículas, lo que provoca la condensación (también puede estar involucrado el ozono atmosférico) ¹⁶.
- Moda Aitken: Engloba partículas con diámetros aerodinámicos de entre 0.02-0.1 μm que pueden proceder tanto de fuentes naturales como antropogénicas, si bien, de tratarse de este último caso éstas se habrían formado por procesos de aglomeración de partículas pertenecientes a la moda nucleación.
- Moda acumulación: Está formada por aquellas partículas cuyos diámetros se sitúan entre 0.1 y 1 μm , que se forman a partir de las partículas pertenecientes a la moda Aitken que ven incrementado su tamaño a consecuencia de las reacciones en fase líquida que pueden tener lugar en gotas de agua y en las nubes ¹⁷.
- Moda gruesa: Dependiendo del campo en el que trabajemos, esta moda engloba partículas con diámetro superior a 1 μm (ciencia atmosférica) o 2.5 μm (epidemiología) y se forman principalmente a través de procesos mecánicos tales como la erosión de la superficie terrestre o de la acción del viento sobre la superficie de mares y océanos. También pueden integrarse en este grupo partículas de origen secundario que surgen debido a la interacción de partículas primarias con gases de la atmósfera.

En la siguiente gráfica aparecen recogidas las diferentes modas y el diámetro de partícula con el que se corresponderían:

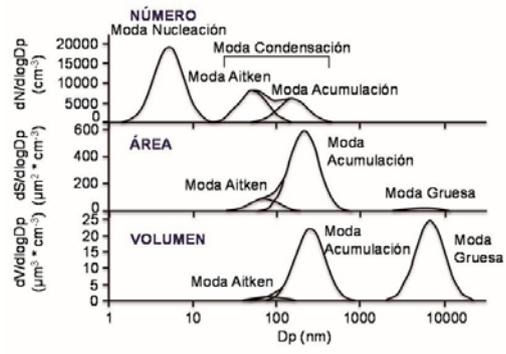


Figura 3. Distribución en función del diámetro y el parámetro considerado: Número de partículas, superficie y volumen¹⁸.

3. El material particulado en la salud

La calidad del aire es uno de los retos que enfrenta la sanidad en los países más desarrollados, puesto que supone un factor de riesgo sobre la salud de millones de personas. Esto ha provocado en los últimos años una profunda preocupación que ha dado lugar a una serie de iniciativas legislativas destinadas a la reducción de la contaminación atmosférica para lograr una mejora significativa de la calidad del aire que respiramos. La aplicación de dicha legislación a nivel europeo (detallada con mayor profundidad en el siguiente apartado) ha traído consigo mejoras apreciables gracias a la reducción de la cantidad de sustancias contaminantes emitidas a la atmósfera tal y como se muestra en la siguiente figura:

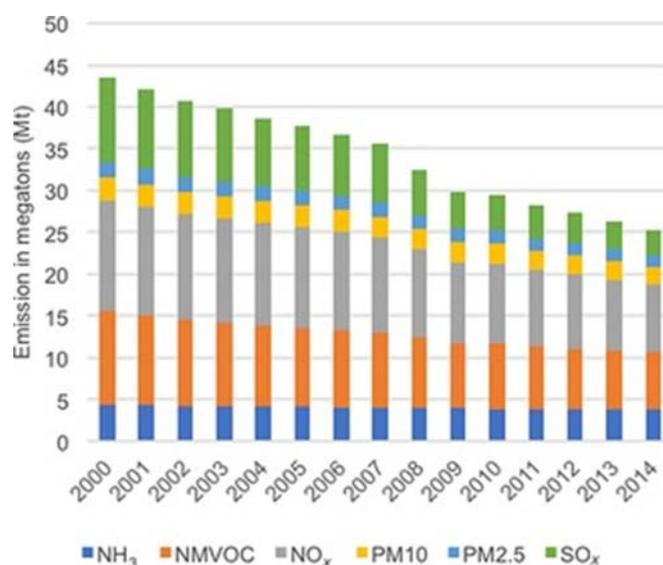


Figura 4. Tendencia en las emisiones de particulado atmosférico entre los años 2000 y 2014 ¹⁹.

El PM es un indicador bastante representativo de los niveles de contaminación atmosférica existentes en la zona de estudio. Además, la concentración de partículas PM₁₀ o PM_{2.5} en el aire parece estar relacionada de manera directamente proporcional con la mortalidad a largo plazo. Es tal el efecto de las partículas que según la OMS (Organización Mundial de la Salud) no se ha conseguido identificar un nivel umbral por debajo del cual no existan daños para la salud ²⁰.

El apartado 2 ha tratado la clasificación del material particulado en función de su tamaño; uno de los motivos por los que establecer dicha clasificación es porque nos permite analizar la capacidad de los mismos para atravesar nuestras vías respiratorias con mayor o menor profundidad en función del diámetro del particulado ²¹. Investigaciones recientes de los últimos años han establecido que las partículas más finas son las que originan

mayor cantidad de problemas de salud, pues alcanzan zonas más profundas y vulnerables del aparato respiratorio ²²; dicho esto, existe una nueva clasificación posible para el material particulado: Fracción inhalable ($>30\ \mu\text{m}$), la cual queda retenida en las zonas más exteriores de las vías respiratorias como la nariz o la boca; fracción extratorácica ($>10\ \mu\text{m}$) que consigue atravesar la laringe e incluso para diámetros de entre 10 y $2,5\ \mu\text{m}$, llegan a alcanzar la región bronquial; por último, el particulado de menor diámetro se clasificaría dentro de la llamada región alveolar ²³.

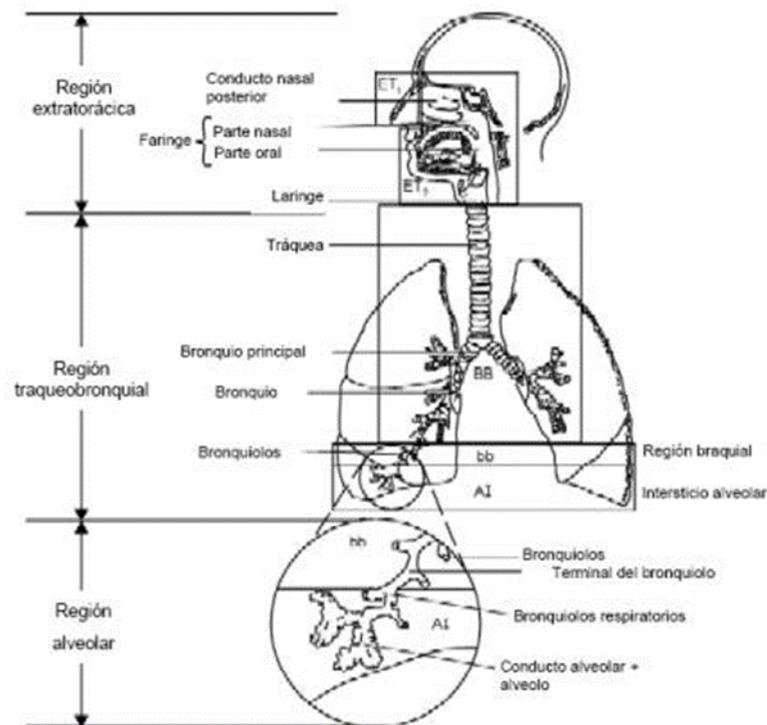


Figura 5. Esquema del aparato respiratorio y distribución de las diferentes zonas a las que puede acceder el PM en función de su tamaño ²³.

En estudios realizados en diversas ciudades europeas se comprobó el incremento de la mortalidad con pequeñas variaciones en la concentración de PM_{10} ²⁴. Ya en estudios publicados en la primera década del siglo XXI en los que se tratan datos referentes a los últimos años del siglo pasado, se ha asociado el incremento de casos de cardiopatías o cánceres de pulmón (entre otros) con la mayor proporción de vehículos circulando en las grandes ciudades, lo que a priori supondría mayores tasas de emisión de particulado atmosférico o gases contaminantes de probado perjuicio sobre la salud ²⁵.

Teniendo en cuenta lo descrito hasta ahora a lo largo de este apartado, parece adecuado mencionar que no toda la población reacciona igual ante la presencia de contaminantes atmosféricos, si no que existen una serie de grupos de riesgo como podrían ser:

- Enfermos con problemas respiratorios crónicos.
- Mujeres embarazadas.
- Niños.
- Ancianos.

Además, los efectos apreciables de la exposición continuada a ambientes agresivos para la salud de cualquier individuo varían en función de factores muy diversos, motivo por lo que es complicado analizar las tendencias que se establecen ²⁶.

4. Legislación sobre la calidad del aire

La legislación entorno a la calidad del aire tanto a nivel europeo como a nivel nacional se realiza tomando en consideración la naturaleza de la atmósfera como un bien común e indivisible que todos necesitamos para experimentar una vida plena sin temor a ningún tipo de daño o perjuicio para nuestra salud como consecuencia de actividades insalubres llevadas a cabo por diferentes sectores de la actividad humana. De acuerdo a esta noción se han ido legislando desde Europa y, por extensión, en cada uno de los países miembros de la Unión, una serie de medidas destinadas a la evaluación del aire que permitan ir alcanzando poco a poco objetivos tales como la reducción de los contaminantes o el control del nivel de emisiones. Entorno a esta premisa, en nuestro país entró en vigor la primera normativa en los años setenta, la **ley 38/1972** del 22 de diciembre para la Protección del Ambiente Atmosférico, cuyo objetivo era precisamente vigilar situaciones puntuales en los que los niveles de contaminación atmosférica excedían una serie de parámetros adecuados.

Con el devenir de los años, fue surgiendo la necesidad de adaptar la legislación a los nuevos tiempos, pues en algún momento empezó a quedar desfasada, motivo por el que entró en vigor una nueva ley, la **ley 34/2007** del 15 de noviembre de calidad del aire y protección de la atmósfera cuyo objetivo es dotar a nuestro país de una nueva normativa más actualizado y acorde a los nuevos tiempos. La ley se promulgó de manera que fuera lo suficientemente flexible como para permitir actualizaciones sucesivas y su objetivo principal es concienciar no sólo a nivel social, si no también a las diversas administraciones autonómicas y entidades privadas sobre la defensa de un aire limpio y puro libre de elementos perjudiciales a la vez que dotaba al gobierno para definir los objetivos y requisitos de evaluación de la calidad del aire ²⁷.

A nivel europeo, surgió en el año 2008 una nueva ley, la **Directiva 2008/50/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo del 21 de mayo de 2008, que supuso la introducción de un régimen regulador para las partículas de diámetros significativamente inferiores al del PM₁₀ que era el que se medía exclusivamente hasta la fecha, por lo que sirvió para establecer valores límites para particulado de tipo PM_{2,5}, atendiendo al hecho comprobado de que su proporción en el aire era mayor y a la par, también su efecto en la salud humana era más dañino ²⁸. Esta normativa se incluyó en la legislación española a través del **Real Decreto 102/2011** del 28 de enero relativo a la mejora de la calidad del aire, en el cual

figuran una serie de tablas sobre los valores límites aceptables para los diferentes tipos de particulados o compuestos químicos presentes y responsables de la contaminación atmosférica. Como en este Trabajo de Fin de Grado se trabajó con filtros de PM₁₀, en la Tabla 1, únicamente se especifican los datos referentes al mismo:

| | Período de promedio | Valor límite | Margen de tolerancia | Fecha de cumplimiento de valor límite |
|----------------------------|----------------------------|---|-----------------------------|--|
| Valor límite diario | 24 horas | 50 µg/m ³ que no podrán superarse más de 35 veces al año | 50% | En vigor desde el 1 de enero de 2005 |
| Valor límite anual | 1 año civil | 40 µg/m ³ | 20% | En vigor desde el 1 de enero de 2005 |

Tabla 1. Valores límite de partículas PM₁₀ en condiciones ambientales para la protección de la salud ²⁹.

Sin embargo, para los cationes y aniones analizados en esta memoria, no existe ningún tipo de normativa, únicamente para óxidos de C, N o S, metales y algunos contaminantes orgánicos, tal y como recogen diferentes apartados de la legislación previamente citada.

5. Antecedentes en la evaluación de la composición iónica del particulado atmosférico

El estudio del particulado atmosférico, como se ha explicado en apartados anteriores, ha ido adquiriendo importancia desde finales del siglo XX a medida que iba quedando patente su contribución a la contaminación atmosférica y, por tanto, su carácter nocivo para la salud humana o el medioambiente.

Conforme la legislación se iba haciendo más restrictiva entorno a los valores de particulado permitidos y a medida que gobiernos nacionales y entidades internacionales iban adquiriendo una conciencia común respecto al riesgo de la contaminación atmosférica, se produjo un incremento del número de estaciones de medida para PM₁₀ y especialmente PM_{2,5} en toda Europa.

Ya se ha establecido en apartados anteriores las características más reseñables del PM, sin embargo, esta memoria aborda una fracción concreta dentro del PM, la fracción iónica, también llamada fracción soluble.

El proceso de análisis de la fracción soluble del particulado atmosférico lleva realizándose de manera idéntica durante los últimos veinte años, a la vista de la bibliografía revisada y contrastada. El procedimiento seguido consta en todos los casos consultados de una extracción acuosa, con agua Mili-Q como único reactivo utilizado. La única variación observada entre los diferentes procedimientos se produce en la técnica utilizada para el análisis, si bien generalmente suele emplearse la Cromatografía Iónica (IC). Ejemplos de ello son:

- 5.1.** El estudio llevado a cabo por la Arruti, Fernández-Olmo e Irabien cuyo objetivo era el análisis y cuantificación de iones mayoritarios presentes en el PM en la zona de la costa cántabra, realizando mediciones en diferentes regiones de muestreo como Santander (entorno urbano) o los Tojos (entorno rural). El procedimiento que utilizaron para la determinación de la fracción soluble fue, en efecto, la extracción acuosa asistida por energía de ultrasonidos seguida de una etapa de determinación mediante Cromatografía Iónica. A continuación, en la Tabla 2, aparecen recogidos una serie de valores correspondientes con las concentraciones de los diferentes iones analizados en las regiones de Santander y los Tojos ³⁰.

| Ion | Santander | Los Tojos |
|------------------------------------|------------------|------------------|
| Cl⁻ | 3500 | 100 |
| NO₃⁻ | 3100 | 400 |
| SO₄²⁻ | 3000 | 2300 |
| NH₄⁺ | 400 | 800 |
| K⁺ | 200 | 500 |
| Na⁺ | 1800 | 400 |
| Ca²⁺ | 2000 | 1900 |
| Mg²⁺ | 300 | 40 |

Tabla 2. Promedio de las concentraciones para los diversos iones cuantificados en el estudio de la Arruti, Fernández-Olmo y Irabien (Santander, costa cántabra, región urbana y los Tojos, entorno rural) durante el año 2008 en ng/m³ ³⁰.

5.2. En un estudio publicado en 2008 y realizado por Viana, Querol y colaboradores, se realizaron medidas de las concentraciones de las diferentes especies presentes en el particulado (tanto PM₁₀ como PM_{2,5}) en regiones de la costa valenciana con diferentes ambientes (urbano, rural, metropolitano...). La finalidad del estudio era evaluar cómo afecta la presencia del particulado, así como de las especies que lo conforman, a la salud de mujeres embarazadas. A un mismo tiempo, otro de los objetivos del estudio era analizar las similitudes o diferencias entre los datos obtenidos en diferentes regiones del territorio español y relacionar dichos resultados con los lugares donde se ha llevado a cabo el muestreo ³¹. A continuación, en la Tabla 3 se recogen las concentraciones de los diferentes iones en las distintas zonas de muestreo: Valencia (urbana), Burjassot (metropolitana), L’Eliana (suburbana), Villar del Arzobispo (regional).

| Ion | Valencia | Burjassot | L’Eliana | Villar del Arzobispo |
|------------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------------------|
| Cl⁻ | 1000 | 1000 | 500 | 400 |
| NO₃⁻ | 2800 | 2600 | 2000 | 1400 |
| SO₄²⁻ | 4100 | 3600 | 2400 | 2300 |
| NH₄⁺ | 1800 | 1400 | 1200 | 1100 |
| K⁺ | 300 | 400 | 400 | 300 |
| Na⁺ | 300 | 300 | 300 | 200 |
| Ca²⁺ | 2500 | 2800 | 2500 | 1500 |
| Mg²⁺ | 600 | 500 | 600 | 400 |

Tabla 3. Valores medios para la concentración de los distintos iones en ng/m³ para el estudio de Viana y colaboradores ³¹.

5.3. Para la memoria de fin de grado de Téllez González del año 2016, se realizó una caracterización de los componentes mayoritarios en PM₁₀, el cual fue captado por

muestreadores situados en la región ilicitana del monte Aitana, una región rural. La extracción de la fracción soluble se llevó a cabo empleando el agua como único reactivo y, a posteriori, se realizó la determinación analítica de los diferentes iones mediante una técnica de cromatografía iónica ³². Los valores promedio para las concentraciones de los diferentes iones aparecen recogidos en la Tabla 4 ³².

| Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ |
|-----------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|
| 110 | 820 | 1500 | 390 | 60 | 240 | 470 | 50 |

Tabla 4. Valores promedio de la concentración de los distintos iones en ng/m³ proporcionados por la memoria de Téllez González ³².

5.4. El estudio llevado a cabo por Almeida y colaboradores (2004), tenía como principal objetivo el análisis de las fuentes de particulado en un área sub-urbana (Bobadela, afueras de Lisboa, costa atlántica). En dicho estudio se llevó a cabo la extracción de la fracción iónica mediante una extracción acuosa seguida de análisis con diferentes técnicas analíticas en función del ion analizado: cromatografía iónica (para Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄²⁻), espectrofotometría UV-Vis (para el NH₄⁺) y espectroscopía de absorción atómica (para el K⁺, Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺). Se realizó la clasificación del material particulado en función de la masa de aire presente durante el muestreo (marítimo; marítimo alterado por la interacción con el continente; sur-continental para aquellas que proceden de África o del sur del continente europeo; aquellas que proceden del centro o norte de Europa) ⁶. En la Tabla 5 figuran dichos valores, que nos permiten observar en qué masa de aire están más o menos presentes los diferentes iones ⁶.

| Ion | M | MC | SC | N/CE |
|-------------------------------|------|------|------|------|
| Cl ⁻ | 1800 | 530 | 440 | 450 |
| NO ₃ ⁻ | 510 | 1200 | 1100 | 990 |
| SO ₄ ²⁻ | 520 | 440 | 490 | 400 |
| NH ₄ ⁺ | 6,4 | 11 | 10 | 20 |
| K ⁺ | 45 | 35 | 38 | 32 |
| Na ⁺ | 1200 | 530 | 320 | 350 |
| Ca ²⁺ | 330 | 420 | 510 | 440 |
| Mg ²⁺ | 130 | 70 | 52 | 56 |

Tabla 5. Valores de las concentraciones de los diferentes iones en ng/m³ en Bobadela en función de la masa de aire presente durante el muestreo (M: marítimo. MC: marítimo que ha interactuado con el continente. SC: sur continental. N/CE: Norte o centroeuropeo) ⁶.

5.5. El estudio realizado por Pio y su equipo ³³ realizó la cuantificación de los diferentes iones presentes en la fracción soluble del material particulado con la

finalidad de analizar cómo afectan los episodios de contaminación debida a incendios forestales a las concentraciones obtenidas para cada ion. Fue llevado a cabo en Aveiro, una región costera del Norte de Portugal. El procedimiento de extracción para las especies iónicas fue de la misma forma que en los casos anteriores, la extracción acuosa, seguida por una etapa de determinación en la que se empleó la técnica de cromatografía iónica. Las concentraciones medias para cada ion aparecen recogidas en la tabla siguiente.

| Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ |
|-----------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|
| 885 | 706 | 885 | 6,4 | 22 | 502 | 181 | 83 |

Tabla 6. Concentraciones en ng/m³ para los diferentes iones en el experimento de Pio y colaboradores llevado a cabo en la región de Aveiro durante el verano (época con un elevado número de incendios forestales) ³³.

También en Latinoamérica se realizan experiencias científicas de características semejantes a las anteriormente citadas como es el caso de:

5.6. El estudio llevado a cabo por Durio Argumedo y Fagundo Castillo en 2013 cuyo objetivo era la determinación de la fracción respirable y la fracción acuosa del material particulado PM₁₀ para evaluar el impacto de las actividades mineras realizadas cerca de la zona de muestreo. También se realizó una evaluación de las fuentes de origen para el material particulado. Para la extracción de la fracción hidrosoluble se realizó una extracción acuosa seguida de una determinación mediante espectroscopía UV-Vis ³⁴. En la Tabla 7 aparecen recogidos valores de concentraciones para los distintos iones analizados dentro de la fracción iónica del PM₁₀.

| Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ |
|-----------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|
| 200 | 5 | 300 | 30 | 50 | 2000 | 400 | 300 |

Tabla 7. Promedio de las concentraciones para los diversos iones cuantificados en el estudio de Durio Argumedo y Fagundo Castillo (costa caribeña de Colombia) en ng/m³ ³⁴.

6. La Electroforesis Capilar (Capillary Electrophoresis, CE)

Se trata de una técnica utilizada para separar distintas especies presentes en disolución en función de la velocidad de migración que experimentan al aplicar un campo eléctrico entre dos electrodos conectados por un capilar de sílice fundida de diámetro interno reducido (Figura 6).

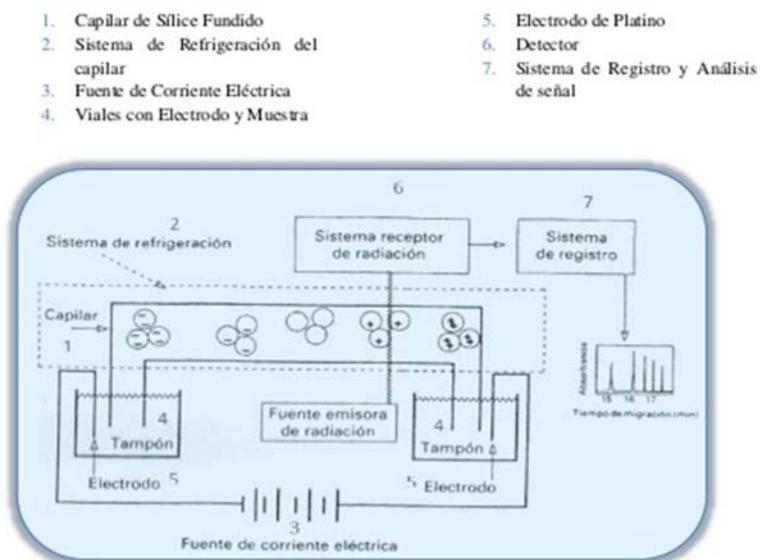


Figura 6. Esquema de los elementos básicos de la EC ³⁵.

Existen diversos mecanismos de separación para la electroforesis capilar. La técnica más empleada es la electroforesis capilar de zona (CZE, Capillary Zone Electrophoresis). Está basada en las diferencias en la velocidad de migración para especies con carga eléctrica en una disolución conductora acuosa u orgánica (electrolito de fondo) ³⁶.

La electroforesis capilar sigue siendo menos utilizada que las técnicas cromatográficas pues muestra peores valores de reproducibilidad y sensibilidad; sin embargo, la EC ha demostrado mayores eficiencias en la separación, además de menores tiempos de análisis, niveles reducidos de pretratamiento. Además, en la electroforesis capilar, tanto el consumo de reactivos como la cantidad de residuos que se generan suele ser menor que en el caso de las técnicas cromatográficas ^{37, 38, 39}. Por todo esto puede decirse que es una técnica “verde”.

La utilización de un capilar de sílice de diámetro tan pequeño se debe a la necesidad de solventar el problema del calentamiento de Joule, un fenómeno que provoca errores en la separación de los compuestos analizados como consecuencia del calor que se genera con el paso de corriente por la disolución electrolítica (por convección). Una forma de reducir esta generación de calor es igualando la temperatura a ambos extremos del capilar o reduciendo el diámetro del mismo (lo que reduce el flujo electroosmótico y, por tanto, la transferencia de calor) ⁴⁰.

La separación en electroforesis se basa principalmente en las diferencias de velocidad de migración de los iones a lo largo del capilar, sometidos a la acción de un campo eléctrico (velocidades positivas cuando se dirigen al cátodo y negativas cuando se dirigen al ánodo). La movilidad de los compuestos cargados en el interior del capilar es la suma de dos componentes, la movilidad electroforética y la movilidad electroosmótica ³⁸.

- Movilidad electroforética: velocidad media del analito por unidad de campo eléctrico aplicado (el valor total depende de la fuerza eléctrica a la que se somete la especie y su fricción con el medio). Cada especie tiene una movilidad electroforética característica en un electrolito dado.
- Movilidad electroosmótica: se define como la contribución del flujo electroosmótico a la movilidad electroforética. El flujo electroosmótico es el flujo de líquido generado en el interior del capilar como consecuencia de la distribución de cargas que se produce dentro del mismo.

Teniendo en cuenta lo anterior, en el caso de un capilar de sílice fundida, las cargas del interior del capilar se producen como consecuencia de la ionización de los grupos silanoles. Se generan cargas negativas que atraen cationes presentes en la disolución formando una bicapa como la que se muestra en la Figura 7. Con la aplicación de un potencial, los cationes se mueven hacia el cátodo, provocando el arrastre de la disolución en la misma dirección ^{38, 41}.

En el caso de los compuestos aniónicos, existen diferentes formas de separación. En la primera de ellas, el cátodo está situado en el extremo del detector y el ánodo en el extremo donde se produce la inyección, de manera que los aniones tendrán que tener velocidades de migración inferiores a la movilidad electroosmótica para llegar al detector (polaridad normal o positiva y flujo contraelectroosmótico). Si el orden de cátodo y ánodo se invierte y el primero se encuentra en el extremo en el cual se produce la inyección (y el

ánodo en el del detector) nos encontramos en una situación de polaridad inversa, en el que los aniones, para alcanzar el detector deberán de presentar velocidades de migración mayores a la movilidad electroosmótica (flujo contraelectroosmótico). En el caso de esta memoria, el modo de separación para los aniones será el segundo, el de polaridad inversa y flujo contraelectroosmótico.

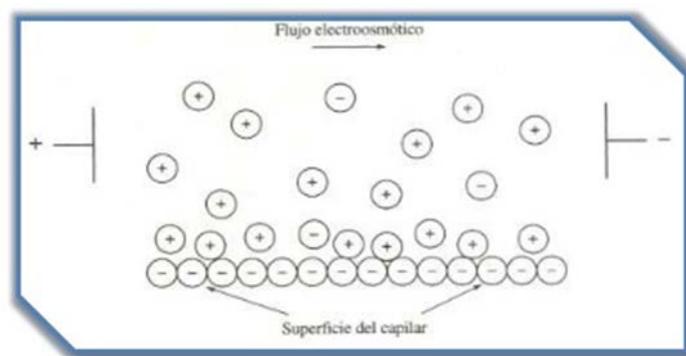


Figura 7. Distribución de las cargas en el interior del capilar de sílice fundida ³⁵.

Por último, existen diferentes sistemas de detección en función de los analitos que intentemos analizar. Los más destacados serían:

- Detección UV-visible: se trata del tipo de detección más utilizado. Se utiliza para el análisis de drogas y varios compuestos orgánicos como las tiazinas o los fenoles.
- Detección de fluorescencia: útil para compuestos como los HPA (hidrocarburos policíclicos aromáticos), si bien la sensibilidad asociada a este tipo de sistemas es elevada, la cantidad de compuestos que pueden fluorescer es limitada, por lo que no son tan utilizados.
- Detección electroquímica: será el utilizado en esta memoria. Los detectores conductimétricos han demostrado ser de elevada utilidad en el análisis de aniones y cationes. Su funcionamiento se basa en la medida de la conductividad de los iones en disolución, que se hacen pasar por un campo eléctrico atravesando una serie de resistencias al tiempo que se generará una respuesta que permita la detección.

7. Objetivo

El objetivo de la presente memoria será el de caracterizar la fracción iónica soluble del PM_{10} en un entorno urbano de la ciudad de A Coruña. Esta caracterización se realizará cuantificando la concentración de la fracción iónica hidrosoluble del PM_{10} (representada por los iones NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-}) mediante EC. Se estudiarán también las variaciones temporales de la composición iónica del PM_{10} en dicho entorno. Finalmente, una vez obtenidos los valores correspondientes a las distintas concentraciones de cada especie analizada, se procederá con tratamientos estadísticos a extraer conclusiones respecto a las relaciones entre los diferentes aniones o cationes y las fuentes (crystal, marina y antropogénica) del PM_{10} .

El estudio se realizó sobre 70 muestras procedentes de los alrededores del área industrial del puerto de San Diego (A Coruña), que proporcionan datos correspondientes a un año natural, el 2017.

8. Parte experimental

8.1.Muestreo

Desde el año 2011 se ha llevado a cabo en la ciudad de A Coruña una iniciativa para estudiar las fuentes emisoras de contaminación atmosférica tanto en zonas industriales como en zonas donde la contaminación se debe principalmente a actividades domésticas. Atendiendo a los datos que se fueron obteniendo se optó por la instalación de dos estaciones de control de calidad de aire ubicadas en el Parque de Santa Margarita y la Plaza de Pablo Iglesias y, adicionalmente, dos puntos de control para el material particulado en Os Castros y en el Parque de Bens.



Figura 8. Punto de muestreo en la ciudad de A Coruña ⁴².

Las muestras sobre las que fue realizado el procedimiento que describe esta memoria de fin de grado fueron tomadas de un captador ubicado en el Complejo Deportivo de San Diego (barrio de Os Castros, A Coruña).



Figura 9. Ubicación del captador en el Complejo Deportivo de San Diego ⁴².

Se utilizó un muestreador de alto volumen DIGITEL DHA-80, Digitel Elektronik AG, Hegnau, Suiza (Figura 10) cuya descripción se ajusta a la norma UNE-EN 12341¹⁴, la cual ya se citó anteriormente en el apartado 2. Su funcionamiento se basa en la aspiración de aire (gracias a la acción de una bomba), por una tobera en la que se discriminan las partículas tipo PM₁₀. En la parte superior del cabezal, a la entrada de las toberas por las que circula el aire succionado, se deposita una capa de silicona cuya función es retener las partículas más gruesas para evitar que lleguen hasta el filtro. El aire circula de tal manera que atraviesa el filtro, quedando depositado el PM₁₀ y sale por un tubo ubicado en el otro extremo del equipo. El equipo además contiene un sensor que permite medir el caudal de aire en circulación y también un mecanismo que permite el cambio automático de los filtros depositados en el equipo ⁴².

La captación del PM₁₀ se lleva a cabo de manera continuada 24 horas al día y cada dos semanas un técnico realiza la recogida de los filtros utilizados y la colocación de nuevos filtros.



Figura 10. Muestreador DIGITEL DHA-80 visto desde fuera (1ª fotografía) y por dentro (2ª fotografía) ⁴².

Los filtros que utilizamos son de fibra de cuarzo Munktell MK360 de 150 mm de diámetro (Ahlstrom-Munksjö, Falun, Suecia) y deben ser revisados previamente a utilizarse para asegurar su integridad. Su acondicionamiento se lleva a cabo durante dos días en una sala de balanzas a temperatura y humedad controladas (20 °C y 55% de humedad) siguiendo las directivas propuestas por la normativa UNE-EN 14960 ⁴³. Una vez acondicionados, los filtros se pesan en una microbalanza (Sartorius Genius, Goettingen, Alemania) y se llevan al captador. Tras la captación del PM₁₀, los filtros se vuelven a acondicionar en la sala de balanzas (temperatura y humedad relativa controlada) y se pesan. La diferencia de peso antes y después del muestreo nos proporciona la masa de PM₁₀ de esas 24 horas de muestreo. Una vez pesados los filtros, estos se conservan a -18°C hasta el momento de su extracción acuosa y posterior medida.

8.2. Material, reactivos y equipos utilizados en la extracción acuosa

- Viales de PVC de 20 mL
- Agua Mili-Q (resistividad específica >18 MΩ/cm) (Millipore Corporation, Bedford, EEUU)
- Micropipeta automática EPPENDORF (1000-5000 µL) (EPPENDORF Ibérica, Madrid, España)
- Baño de Ultrasonidos (ULTRASONS P-Selecta, Barcelona, España)
- Sacabocados de diferentes diámetros (Selecta, Barcelona, España)

8.3. Extracción acuosa

Para tomar las porciones de muestra de los diferentes filtros se utilizó un sacabocados de 12 mm de diámetro. Antes de aplicar el procedimiento de extracción sobre las muestras, se realizó un estudio sobre la cantidad de muestra (área de filtro) mínima requerida. Para ello tomamos en un caso dos porciones del filtro (área del filtro: 4,5 cm², área total: 9,0 cm²) y en otro cuatro (área del filtro: 4,5 cm², área total: 18,1 cm²) y realizamos el procedimiento de extracción sobre los mismos. Una vez obtenidos los resultados y analizados, comprobamos que con dos porciones de filtro la sensibilidad y precisión del método son adecuadas. En base a esto, la extracción se realizó tomando dos porciones de 12 mm de diámetro de cada filtro (área total: 9,0 cm²).

Las porciones correspondientes se depositan sobre los viales de PVC de 20 mL y sobre ellas se adicionan empleando la micropipeta automática 3 mL de agua Mili-Q. Tapamos los viales y los sometemos a energía de ultrasonidos durante 15 minutos. Una vez pasado este tiempo, dejamos las muestras en reposo durante 30 minutos, momento en el que se completará la extracción acuosa y, por tanto, podemos trasvasar nuestros extractos a viales de vidrio de 3 mL para llevar a cabo el análisis por CE.

Este procedimiento de extracción fue validado anteriormente por parte de Silvia Iglesias Samitier para la realización de su memoria para el grado de Licenciatura Química (*“Composición química y variación temporal de la materia particulada, gases y nanopartículas atmosféricas en un área suburbana”*. Octubre 2013)⁴⁴.

8.4. Reactivos utilizados como disolución electrolítica para la EC

- Ácido 2- (N-morfolino)etanosulfónico (MES), Sigma-Aldrich (San Luis, EEUU). 99% de pureza (CAS n°: 4432-31-9). Se trata de un tampón perfectamente soluble en agua y de naturaleza tóxica por contacto o inhalación, motivo por el que debe ser manipulado con cuidado.
- Histidina, Sigma-Aldrich (San Luis, USA). 99% de pureza (CAS n°: 71-00-1). Sólido blanco que puede generar irritación de las vías respiratorias al ser inhalado. Además, debe conservarse en ausencia de humedad.

Estos dos reactivos citados, se utilizaron en las secuencias programadas para el análisis tanto de cationes como de aniones. La histidina actúa como tampón en sí, mientras que el MES es el electrolito que asegura que exista conductividad y por tanto permite la detección.

Para la determinación de cationes, sin embargo, utilizamos dos reactivos a mayores: la hidroxipropilcelulosa (HPC) y el 18crown-6.

- Hidroxipropilcelulosa (HPC), Sigma-Aldrich (San Luis, EEUU). Pureza 99% (CAS n°: 9004-64-2). Compuesto soluble en agua y disolventes orgánicos que puede ser un ligero irritante ocular y de las vías respiratorias.
- 18crown-6, Fluka (Madrid, España). 99% de pureza (CAS n°: 17455-13-9). Se trata de un sólido con la apariencia de un polvillo blanco tremendamente tóxico en caso de ingestión y que también puede provocar reacciones de irritación cutánea en caso de que se produzca contacto físico.

El HPC se emplea principalmente para retrasar el flujo electroosmótico. Por su parte, el Crown permite separar las señales correspondientes a los cationes NH_4^+ y K^+ , los cuales en su ausencia saldrían de manera prácticamente consecutiva, dificultando el análisis. Esto es así como consecuencia de la capacidad del Crown para formar un complejo estable con el catión K^+ , mientras que con el NH_4^+ forma uno más inestable; a mayor estabilidad del complejo formado, menos movilidad electroforética, lo que provoca que el potasio aparezca algo más tarde que el amonio y, de esta forma, pueda ser analizado sin problemas.

8.5. Etapa de determinación analítica de los iones por EC

La determinación de aniones y cationes se llevó a cabo mediante la técnica de electroforesis capilar de zona utilizando para ello un equipo HP^{3D}CE (Figura 11) de la casa comercial Agilent (Agilent, Palo Alto, CA, EEUU) que funciona conjuntamente con un detector de conductividad C⁴D-TraceDec (Figura 12 TraceDec (Figura 12) de la casa comercial Uni Chrom (Lynnwood, EEUU).



Figura 11. Equipo de EC HP^{3D}CE.



Figura 12 Detector de conductividad C⁴D-TraceDec.

Durante el tiempo en el que fueron llevados a cabo los ensayos se siguió un procedimiento de trabajo consistente en realizar un acondicionamiento diario del capilar durante unos 45 minutos mediante el paso del tampón previamente preparado y que en función de si se estuvieran determinando aniones o cationes, veía cambiada su composición tal y como se señaló en el apartado 8.4.

Una vez acabada la etapa de acondicionamiento, se inyectaban secuencias de análisis para grupos de 10 muestras.

La inyección de la muestra para conducirla al capilar se realizaba de manera hidrodinámica, empleada para volúmenes reducidos de muestras que una vez pasen al capilar ocuparán una fracción mínima del mismo (en nuestro caso, 50 mbar durante 5 segundos por el extremo largo del capilar para cationes, mientras que para aniones la inyección se realiza por el extremo corto del capilar) ⁴⁵. En este tipo de inyección la muestra se introduce a través de una diferencia de presión ⁴⁶.

Como se ha señalado en el párrafo anterior, la longitud efectiva del capilar varía en función de si estamos analizando aniones o cationes; de este modo, al introducirse los aniones por el lado corto del capilar, la longitud efectiva del mismo será de 14 cm, mientras que en el caso de los cationes será de 34 cm.

Entre otros parámetros, se fijó un valor de voltaje de 30 kV. Además, para minimizar el efecto del calentamiento de Joule, debe intentar mantenerse el capilar termostatzado (de manera que la temperatura sea homogénea a lo largo del mismo, lo que favorecerá que el flujo de electrolito también lo sea), motivo por el cual, durante el acondicionamiento, también se permite que el equipo alcance una temperatura de trabajo óptima para el capilar de 25°C.

Las condiciones descritas hasta ahora así como la naturaleza de los diferentes tampones utilizados en el análisis de aniones o cationes se recogen en la tabla siguiente.

| | Aniones | Cationes |
|--|------------------------------------|-----------------|
| [MES] (mM) | 50 | |
| [Histidina] (mM) | 50 | |
| [18-crown-6] (mM) | - | 2 |
| HPC % | - | 0,2 |
| Modo de inyección | Hidrodinámica 50 mbar (5 segundos) | |
| Longitud efectiva del capilar en cm | 14 | 34 |
| Voltaje en kV | 30 | |

Tabla 8. Condiciones de análisis (las concentraciones detalladas son las que tenían los diferentes reactivos utilizados en la obtención de los tampones para cationes o aniones).

Utilizando las condiciones de la Tabla 8 se obtiene una buena separación para los diferentes cationes y aniones presentes en el extracto acuoso (Figura 13 y Figura 14, respectivamente), así como unos tiempos de migración aceptables para los mismos.

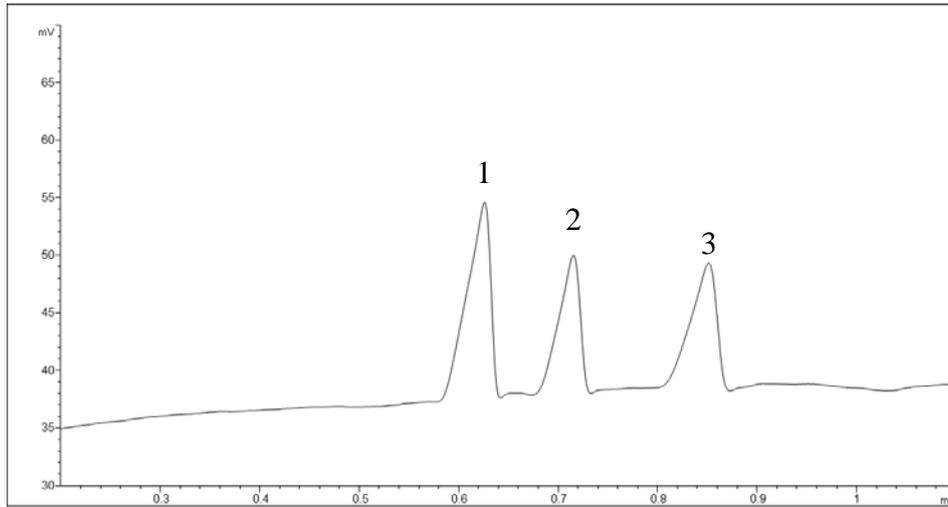


Figura 13. Electroferograma de aniones (1, Cl⁻; 2, NO₃²⁻; 3, SO₄²⁻)

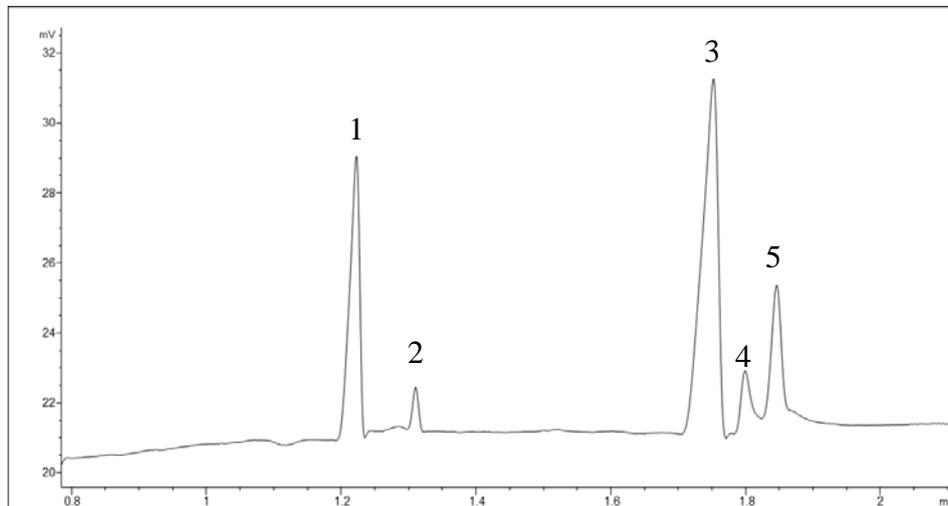


Figura 14. Electroferograma cationes (1, NH₄⁺; 2, K⁺; 3, Na⁺; 4, Ca²⁺; 5, Mg²⁺).

8.6. Otros parámetros cuantificables

Se ha calculado la concentración de SO₄²⁻ marino mediante la relación ⁴⁷:

$$[SO_4^{2-} \text{ marino}] = [Na^+] \times \frac{25}{100}$$

Puesto que la concentración de sulfato marino está íntegramente asociada a la del sodio.

Por su parte, para calcular la concentración total de sulfato no marino, se hace la diferencia entre la concentración de sulfatos cuantificada a partir de la técnica electroforética y la concentración de sulfato marino calculada a través de la relación anterior.

$$[SO_4^{2-}{}_{no\ marino}] = [SO_4^{2-}] - [SO_4^{2-}{}_{marino}]$$

8.7. Características del método de análisis

Las características analíticas del método utilizado vienen descritas por el Límite de Detección (LD), Límite de Cuantificación (LC), la Reproducibilidad del Método y la Reproducibilidad Instrumental (reproducibilidad asociada a la medida).

Para la cuantificación de los iones se utilizó el método de calibración externa. Se prepararon disoluciones de concentraciones crecientes entre 500 y 20000 µg/L, lo que permitió la obtención de rectas de calibrado sobre las que realizar la cuantificación de la concentración de cada ion. El ajuste lineal proporcionó una serie de valores para la pendiente y la ordenada en el origen, recogidos en la tabla que sigue a estas líneas.

| Ion | Pendiente (media) | SD_{pendiente} | Ordenada (media) | SD_{ordenada} | R² |
|------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------|------------------------------|----------------------|
| Cl⁻ | 0,00223 | 0,000330 | 0,683 | 0,162 | 0,999 |
| NO₃⁻ | 0,00148 | 0,000206 | 0,611 | 0,0806 | 0,998 |
| SO₄²⁻ | 0,00183 | 0,000310 | 0,430 | 0,0201 | 0,999 |
| NH₄⁺ | 0,00273 | 0,000608 | 0,630 | 0,141 | 0,998 |
| K⁺ | 0,00118 | 0,000271 | 0,115 | 0,0455 | 0,999 |
| Na⁺ | 0,00155 | 0,000289 | 0,963 | 0,103 | 0,997 |
| Ca²⁺ | 0,00167 | 0,000333 | 0,320 | 0,0968 | 0,996 |
| Mg²⁺ | 0,00416 | 0,000513 | 0,304 | 0,0602 | 0,999 |

Tabla 9. Valores medios de las pendiente y ordenadas obtenidas a partir de las diferentes rectas de calibrado así como los valores de las desviaciones estándar (SD) para ambas.

Las desviaciones surgen de las pequeñas variaciones en análisis, que a su vez pueden deberse a diferentes factores a tener en cuenta, como podrían ser: El equipo no funciona todos los días de la misma manera (incluso en días consecutivos), la respuesta del detector (sensibilidad) puede variar en el tiempo; el agua utilizada para la preparación de la disolución electrolítica y de los patrones empleados para la obtención de los calibrados puede no tener siempre la misma calidad (si bien se procura que exista una cierta

homogeneidad, atendiendo principalmente a la conductividad de la misma, que debería ser siempre superior a 18 MΩ/cm).

Para la determinación y cuantificación de los límites de detección se ha procedido de la siguiente manera: Una vez obtenidos los electroferogramas para diferentes blancos de campo (4 en total), integramos el conjunto de señales seleccionadas de manera que obtengamos valores para las áreas de los iones estudiados, calculamos su desviación estándar multiplicando el resultado obtenido por un factor de 3 (LD) o de 10 (LC). Interpolamos estas áreas en la recta de calibrado y obtenemos las concentraciones límite para cada ion, realizando una serie de cálculos hasta obtener su valor en ng/m³ de la forma en que aparecen en la Tabla 10:

| Ion | Cl⁻ | NO₃⁻ | SO₄²⁻ | NH₄⁺ | K⁺ | Na⁺ | Ca²⁺ | Mg²⁺ |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| LD(ng/m³) | 0,044 | 0,068 | 0,054 | 0,050 | 0,086 | 0,085 | 0,062 | 0,024 |
| LC(ng/m³) | 0,15 | 0,23 | 0,18 | 0,17 | 0,29 | 0,28 | 0,21 | 0,081 |

Tabla 10. Límites de Cuantificación y Detección para los diferentes aniones y cationes analizados.

Los límites obtenidos son lo suficientemente bajos como para poder realizar la cuantificación de los iones en las muestras.

Se estudia además la reproducibilidad del método y la reproducibilidad instrumental:

- Reproducibilidad del método: Se realizan 11 extracciones de un mismo filtro. Posteriormente, se miden mediante CE y se obtienen los valores medios de concentraciones, desviación estándar (SD) y desviación estándar relativa (RSD) para los diferentes iones (Tabla 11).

| Ion | Cl⁻ | NO₃⁻ | SO₄²⁻ | NH₄⁺ | K⁺ | Na⁺ | Ca²⁺ | Mg²⁺ |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| Med (ng/m³) | 2894,9 | 2985,8 | 2588,5 | 1592,4 | 266,9 | 3054,3 | 73,5 | 174,6 |
| SD (ng/m³) | 358,1 | 387,8 | 202,6 | 249,3 | 29,0 | 399,0 | 10,7 | 20,3 |
| RSD(%) | 12,4 | 13,0 | 7,8 | 15,7 | 10,9 | 13,1 | 14,6 | 14,4 |

Tabla 11. Reproducibilidad del método para cada ion analizado expresada en función de su RSD.

- Reproducibilidad instrumental: Se realizan 11 inyecciones de un extracto acuoso, de forma que midamos la precisión respecto a la inyección. Los resultados obtenidos figuran en la Tabla 12.

| Ion | Cl⁻ | NO₃⁻ | SO₄²⁻ | NH₄⁺ | K⁺ | Na⁺ | Ca²⁺ | Mg²⁺ |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| Med(ng/m³) | 2384,8 | 1883,4 | 2233,4 | 1456,0 | 437,2 | 2672,0 | 137,0 | 158,3 |
| SD (ng/m³) | 71,1 | 30,5 | 50,3 | 56,2 | 26,7 | 37,2 | 25,0 | 18,2 |
| RSD(%) | 3,0 | 1,6 | 2,3 | 3,9 | 6,1 | 1,4 | 10,7 | 9,8 |

Tabla 12. Reproducibilidad instrumental para cada ion analizado expresada en función de su RSD.

Las reproducibilidades obtenidas son adecuadas y el método permite la cuantificación de la concentración de los distintos iones con precisión.

8.8. Tratamiento de datos estadístico

Se utilizó el programa estadístico Statgraphics versión 7.0 (Statgraphics Graphics Corporation, ST.SC., EE. UU.) para tratar los datos obtenidos y poder analizar el origen de los principales iones mayoritarios presentes en el PM₁₀.

9. Resultados y discusión

9.1. Niveles de PM₁₀

De acuerdo a las medidas gravimétricas de los filtros muestreados, las concentraciones de PM₁₀ a lo largo del año 2017 variaron en un rango de 9-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tabla 12). El valor máximo se alcanzó el 15 de octubre de 2017, si bien durante el resto del año no suelen existir concentraciones superiores a 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, límite que establece la legislación detallada en el cuarto apartado de esta memoria para las emisiones diarias de PM₁₀, Real Decreto 102/2011 28 de enero. El valor promedio para la concentración de PM₁₀ en las muestras analizadas es 23,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, resultado similar a los datos proporcionados por Arruti y sus colaboradores³⁰ (29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), lo cual entra dentro de lo esperado, ya que las zonas de muestreo están afectadas por factores climatológicos y topográficos similares. El valor medio es algo menor que el proporcionado por el estudio de Argumedo y Castillo³⁴ (35,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), si bien la diferencia no resulta demasiado elevada. Es notable la diferencia entre nuestro valor y el del estudio de Téllez González, 13,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, si bien el área de muestreo en este caso se trata de una zona rural (la del monte Aitana, Elche)³². Almeida y Pio proporcionan diferentes datos: 14, 12, 17, 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dependiendo del tipo de zona de muestreo (marítima, marítima con influencia terrestre, sur-continental, norte o centro de Europa respectivamente)⁶, valores algo inferiores a el obtenido en esta memoria. De la misma manera, también el estudio realizado por Viana, Querol y sus colaboradores proporcionan valores de la concentración de PM₁₀ que varían conforme variamos la zona de muestreo: 40, 39, 27, 21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en función de si la zona es urbana, metropolitana, suburbana o regional respectivamente; podemos observar el incremento de los valores conforme se incrementa el grado de urbanización de la zona (zonas más habitadas/industrializadas = zonas con concentraciones de particulado más elevadas)³¹. Por último, para el caso del estudio de Pio, Legrand y colaboradores los valores medios alcanzados durante la época veraniega (con mayor número de incendios forestales, por tanto) rondan los 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ³³

9.2. Composición Iónica del PM₁₀

Una vez realizado el análisis podemos establecer que los aniones predominantes en nuestras muestras son Cl⁻ y SO₄²⁻, con concentraciones promedio de 2204,7 y 2573,4 ng/m^3 respectivamente. Los cationes mayoritarios son el NH₄⁺ y Na⁺, cuyas

concentraciones son a su vez 1247,7 y 2062,3 ng/m³ respectivamente. La RSD(%) es bastante elevada en los diferentes iones analizados pues a lo largo del año la concentración de cada uno ha sufrido importantes variaciones. Los diferentes valores citados figuran detalladamente en la Tabla 13.

| Ion | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ (marino) | SO ₄ ²⁻ (no marino) | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | PM ₁₀ |
|--------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|---|--|------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| Media(ng/m³) | 2204,7 | 1645,6 | 2573,4 | 515,6 | 2083,2 | 1247,7 | 259,3 | 2062,3 | 154,5 | 125,4 | 23500 |
| Máx | 10209,5 | 4955,5 | 15275,0 | 2638,0 | 15070,0 | 8583,5 | 952,7 | 10552,1 | 1340,1 | 503,5 | 94000 |
| Mín | 0,2 | 196,3 | 539,0 | 36,4 | 0 | 0,2 | 14,9 | 145,5 | 7,5 | 0,1 | 10000 |
| Rango | 10209,3 | 4759,2 | 14736 | 2601,6 | 15070 | 8583,2 | 937,8 | 10406,6 | 1332,6 | 503,4 | 84000 |
| SD | 2271,3 | 1090,8 | 2491,2 | 456,7 | 2504,3 | 1417,8 | 181,4 | 1826,8 | 179,2 | 114,3 | 11,6 |

Tabla 13. Concentraciones de los iones principales expresada en ng/m³.

Los iones analizados suponen alrededor de un 47,5±22,6 % sobre la masa total de material particulado depositada sobre los filtros de PM₁₀. Dentro del global, los mayoritarios en función de su porcentaje respecto a la masa total de particulado serían el Cl⁻, SO₄²⁻ y Na⁺. Los resultados para las muestras individuales figuran en el Anexo I.

El estudio de Arruti y colaboradores³⁰ (Tabla 2) indica que existen diferencias notables entre las concentraciones que figuran en la Tabla 12 y las del estudio cántabro, especialmente en las concentraciones de iones como el amonio y el calcio, si bien, otras como son el sodio, el potasio y el sulfato muestran valores relativamente similares para los resultados obtenidos en Santander (que es una región urbana y costera, de la misma forma que A Coruña); además, se puede apreciar que tanto en nuestro caso como en el caso de Santander, son los aniones (cloruro, nitrato y sulfato) los que mayores concentraciones muestran, de la misma forma que el sodio, lo cual se debe a la similitud entre los puntos de muestreo. Sin embargo, las diferencias respecto a los valores obtenidos en Los Tojos son enormes, pues se trata de una zona rural no costera, por lo cual las contribuciones marítimas a las concentraciones de iones como el cloruro o el sodio salinos carecen de importancia respecto a la que puede existir en la ciudad de Santander.

Por otra parte, el estudio de Viana, Querol y colaboradores³¹, muestra ciertas similitudes para las concentraciones de los iones estudiados debido a la similitud de los entornos. Es el caso de la ciudad de Valencia y la zona de Burjassot, al igual que A Coruña, son áreas urbanas o metropolitanas cercanas a la costa. Diferente es el caso de las poblaciones de L'Elia o Villar del Arzobispo (entornos suburbano y rural respectivamente), que muestran diferencias respecto a los valores de las zonas más urbanizadas, si bien no tan significativas como lo eran en el caso de Santander y Los Tojos. En este caso, la diferencia se aprecia sobre todo en las concentraciones del ion cloruro.

Ocurre lo mismo con los datos proporcionados por Almeida y su equipo ⁶ (Tabla 5), en los que se aprecian las variaciones entre las diferentes concentraciones iónicas en función de la masa de aire principal durante el período en el que se realizó el análisis. Así, los datos obtenidos bajo la influencia de una masa de aire de origen atlántico son más parecidos a los obtenidos en esta memoria que en el resto de casos; aun así, muestran concentraciones notablemente inferiores a las que obtuvimos y que aparecen recogidas en la Tabla 12, especialmente en el caso de los iones nitrato, sulfato y amonio.

Distinto es el caso del estudio ilicitano de Téllez González ³², cuyos datos aparecen recogidos en la Tabla 4 y que de entre los proporcionados en el apartado 5 (antecedentes) son los que menos similitudes muestran frente a los nuestros. Esto es efecto nuevamente del entorno de muestreo, ya que el monte Aitana es una región rural no costera.

Por último, los valores del estudio colombiano de Argumedo y Fagundo ³⁴ (Tabla 7) son, al igual que en el caso anterior, notablemente diferentes a los que se han obtenido en este estudio.

9.3. Variación mensual de las concentraciones iónicas

La Figura 15 refleja la variación que experimentan los diferentes iones a lo largo de los meses del año. Cada ion experimenta diferentes picos de concentración o períodos en los que ésta se mantiene en un nivel menor, tal y como se comentará a continuación. Los resultados medios para cada mes, a través de los cuales se realizó esta gráfica figuran en el Anexo II.

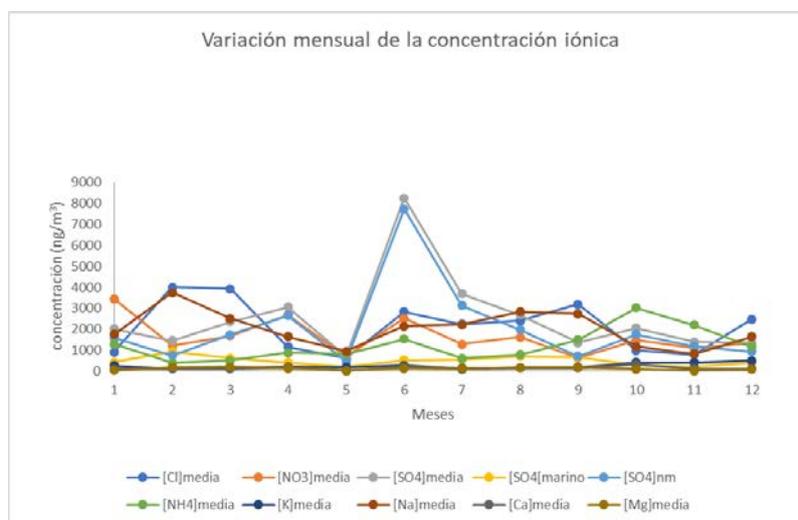


Figura 15. Variación mensual de las distintas concentraciones para cada ion.

- **Cl⁻**: El cloruro experimentó picos de concentración entorno a los meses de febrero y marzo (4003,1 y 3932,9 ng/m³ respectivamente) así como durante el verano, período en el que la concentración parece ser más elevada (2827,5 ; 2245,2 ; 2407,8 ; 3189,7 para los meses de junio, julio, agosto y septiembre). El mes que presenta un menor promedio de concentraciones es el mes de mayo.
- **NO₃⁻**: Las mayores concentraciones de nitrato se obtuvieron durante los meses de enero (3459,3 ng/m³), abril (2691,9 ng/m³) y junio (2528,0 ng/m³). Por otro lado, mayo (706,9 ng/m³) y septiembre (646,0 ng/m³) fueron los meses en los que obtuvieron menores concentraciones.
- **SO₄²⁻**: Dentro del total del sulfato podemos diferenciar entre el de origen marino y no marino. Atendiendo a la Figura 15, se puede apreciar un evidente pico de concentración en el mes de junio (8262,3 ng/m³); la contribución a esta eventual concentración tan elevada fue principalmente de origen no marino (7724,8 ng/m³ de promedio en el mes de junio). En general, la contribución del sulfato no marino al total del sulfato siempre fue mayor que en el caso del sulfato de origen marino, exceptuando el mes de febrero, donde los papeles se invierten (937,1 ng/m³ para más baja se dio en mayo (706,9 ng/m³), nuevamente con una contribución mayoritaria del sulfato no marino (468,7 ng/m³).
- **NH₄⁺**: Las mayores concentraciones de amonio fueron recogidas entorno a los meses de octubre y noviembre (3028,2 ng/m³ y 2209,3 ng/m³, respectivamente). Además, demuestra valores de concentraciones más elevados entorno a los meses otoñales y los primeros meses del invierno (entre noviembre y enero), en relación a los valores obtenidos para los meses de primavera y verano. El mes en el que fue recogido un valor de concentración menor fue el mes de febrero, con una concentración de 390,9 ng/m³.
- **K⁺**: En el caso del potasio, las concentraciones son notablemente inferiores a la del resto de iones hasta ahora citados (sucede lo mismo con el calcio y el magnesio). Las concentraciones más altas se dieron a lo largo del trimestre formado por los meses de octubre, noviembre y diciembre (417,7 ; 411,9 ; 506,2 ng/m³ para cada uno de ellos). Al contrario, las concentraciones más bajas se dieron en los meses de febrero y julio (110,7 y 109,2 ng/m³).

- **Na⁺**: El sodio presentó periodos de concentraciones elevadas a lo largo de los meses de verano, entre julio y septiembre (2227,4 ; 2839,9 ; 2741,3 ng/m³ para cada uno de los tres meses que abarca el período). Además, también existe un pico entorno a los meses de febrero y marzo (3748,4 y 2511,3 ng/m³). Las menores concentraciones son las que muestran los meses de mayo y noviembre (952,4 ng/m³ y 832,3 ng/m³).
- **Ca²⁺**: El calcio, de la misma forma que el potasio y el magnesio, muestra unas concentraciones mucho menores que las del resto de iones analizados, con un pico en el mes de octubre (323,5 ng/m³) y un mínimo en el mes de mayo (33,6 ng/m³), si bien en el resto del año los valores están comprendidos entre 200 y 100 ng/m³.
- **Mg²⁺**: El magnesio, contando el calcio y el amonio, es el ion que muestra concentraciones más bajas, con un promedio de concentración de entorno a 120 ng/m³. Los máximos se alcanzan entre los meses de febrero y marzo (185,0 y 219,5 ng/m³). Por otra parte, las menores concentraciones se dieron en los meses de mayo y noviembre (31,1 ng/m³ y 27,3 ng/m³).

Las condiciones meteorológicas (dirección de los vientos, cantidad de precipitación, temperatura) y las distintas actividades realizadas por el hombre en las diferentes épocas del año pueden explicar estas variaciones temporales.

Observando la gráfica, podemos observar que aquellos meses con valores de Cl⁻ más elevados, coinciden con valores elevados de Na⁺, lo que demuestra la relación que existe entre ambos iones, puesto que ambos están fuertemente influenciados por la zona en la que se realizó el muestreo (zona próxima al mar).

Una relación similar puede ser observada entre los valores de NO₃⁻ y SO₄²⁻ (no marino), debido a que, como se especificará posteriormente en el apartado 9.4.2, ambos iones tienen un origen mayoritariamente antropogénico, por lo que sus picos de concentración estarán relacionados con períodos de elevada actividad humana (industrial, transportes, doméstica...).

El NH₄⁺, por su parte, no muestra una tendencia clara a la vista de sus concentraciones, lo que puede ser debido a su naturaleza ubicua, es decir, que puede mostrar un origen antropogénico (y por tanto relacionarse con sulfato y nitrato) o un origen marino (relacionado con sodio o cloruro).

Por último, los cationes restantes (K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) muestran niveles de concentración notablemente menores en relación a los anteriormente citados, motivo por lo que en la Figura 15 parecen mostrar valores más homogéneos (si bien el potasio parece experimentar un crecimiento apreciable en el último trimestre del año).

9.4. Estudio de las fuentes de los iones mayoritarios presentes en el PM_{10}

Como se ha comentado en la introducción de esta Memoria, los iones mayoritarios presentes en el PM_{10} pueden derivar de diversas fuentes (corteza terrestre, océanos, actividad volcánica, procesos biogénicos y actividades antropogénicas). De esta manera, se estudió la posible asociación entre los iones mayoritarios y las fuentes de PM_{10} en el entorno urbano de la ciudad de A Coruña mediante diferentes aproximaciones: análisis univariante, análisis por componentes principales (PCA) y análisis de Cluster (CA). Dichos estudios se realizaron utilizando la rutina del programa estadístico Statgraphics 7.0 (StatgraphicsGraphics Corporation, ST.SC., EEUU).

9.4.1. Análisis Univariante

Mediante el programa estadístico Statgraphics 7.0 se pudo analizar la correlación que existe entre los diversos iones y que aparecerá recogida en la siguiente tabla:

| | Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | SO_4^{2-} (marino) | SO_4^{2-} (no marino) | NH_4^+ | K^+ | Na^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} |
|----------------------------|--------|---------------------|---------------------|-------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| Cl^- | - | -0,1063 (0,3957) | -0,0001 (0,9995) | 0,8701 (0) | -0,1360 (0,2763) | -0,2837 (0,0210) | -0,1888 (0,1290) | 0,8701 (0) | 0,1431 (0,2518) | 0,9130 (0) |
| NO_3^- | | - | 0,4265 (0,0004) | -0,0211 (0,8664) | 0,4234 (0,0004) | 0,0825 (0,5101) | 0,1317 (0,2919) | -0,0211 (0,08664) | 0,1494 (0,2312) | 0,0098 (0,9374) |
| SO_4^{2-} | | | - | 0,0083 (0,9475) | 0,09877 (0) | 0,2234 (0,0714) | -0,0523 (0,6764) | 0,0083 (0,9475) | 0,1556 (0,2122) | 0,0786 (0,5304) |
| SO_4^{2-} (marino) | | | | - | -0,1374 (0,2712) | -0,2499 (0,0430) | -0,2181 (0,0786) | 1,0 (0) | 0,1683 (0,1767) | 0,8579 (0) |
| SO_4^{2-} (no marino) | | | | | - | 0,2630 (0,0329) | -0,0147 (0,9068) | -0,1374 (0,2712) | 0,1304 (0,2967) | -0,0586 (0,6401) |
| NH_4^+ | | | | | | - | 0,1568 (0,2086) | -0,2499 (0,0430) | -0,0749 (0,5499) | -0,2703 (0,0281) |
| K^+ | | | | | | | - | -0,2181 (0,0786) | 0,4573 (0,0001) | -0,1603 (0,1986) |
| Na^+ | | | | | | | | - | 0,1683 (0,1767) | 0,8579 (0) |
| Ca^{2+} | | | | | | | | | - | 0,3602 (0,0030) |
| Mg^{2+} | | | | | | | | | | - |

Tabla 14. Valores de correlaciones entre los diferentes iones con los p-Values entre paréntesis.

La Tabla 14 muestra los valores de las correlaciones del producto de Pearson para cada par de variables. Los coeficientes de correlación presentan un rango de entre -1 y +1 y muestran la fuerza de la relación lineal entre las variables que relacionan. El número que aparece entre paréntesis es el P-value, que indica la significancia estadística de cada correlación. Los P-values por debajo de 0,05 indican que existe evidencia estadística de

que las variables (los iones en nuestro caso) están relacionados con un 95% de confianza. Atendiendo a esto, en la Tabla 15 se muestran los diferentes iones que se encuentran correlacionados entre sí:

| Ion | Iones relacionados |
|---|---|
| Cl⁻ | Sulfato marino Amonio Sodio Magnesio |
| NO₃⁻ | Sulfato Sulfato no marino |
| SO₄²⁻ | Sulfato no marino |
| SO₄²⁻(marino) | Amonio Sodio Magnesio |
| SO₄²⁻(no marino) | Amonio |
| NH₄⁺ | Sodio Magnesio |
| K⁺ | Calcio |
| Na⁺ | Magnesio |
| Ca²⁺ | Magnesio |

Tabla 15. Iones correlacionados.

9.4.2. Análisis de componentes principales y de clúster

Para identificar las fuentes de los iones analizados se llevó a cabo un análisis de componentes principales, en los que las concentraciones de cada ion fueron las variables discriminantes y las muestras tomadas fueron el objeto de análisis. Previamente a realizar el PCA, se realizó una homogenización de los datos de concentraciones obtenidos (transformación de valor medio y valor central), validación cruzada y normalización (rotación Varimax).

El propósito de este tipo de análisis es obtener una serie de factores que expliquen la variabilidad de las variables (las concentraciones iónicas). En nuestro caso, el resultado del análisis nos ha proporcionado 3 componentes principales (PC). Estos 3 factores explican, en conjunto, un 76,2% de la variabilidad de las concentraciones de los distintos iones (Figura 16).

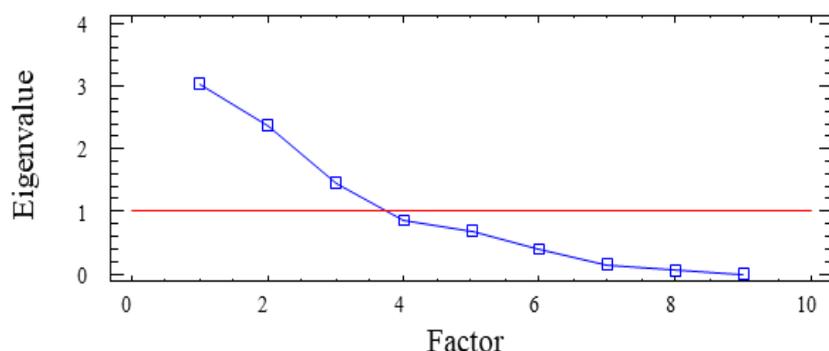


Figura 16. Representación gráfica de los factores/componentes principales (x) frente a los valores propios (eigenvalues) analizados (y).

La Tabla 16 muestra los diferentes factores para los iones una vez realizada la normalización mediante el método Varimax.

| | PC1 | PC2 | PC3 |
|--|--------------|-------------|-------------|
| SO₄²⁻ (no marino) | 0,32 | 0,89 | -0,22 |
| Cl⁻ | -0,93 | 0,16 | 0,60 |
| NO₃⁻ | 0,18 | 0,6 | 0,09 |
| SO₄²⁻ | 0,18 | 0,93 | -0,24 |
| NH₄⁺ | 0,46 | 0,22 | -0,02 |
| K⁺ | 0,25 | 0,08 | 0,90 |
| Na⁺ | -0,91 | 0,19 | -0,06 |
| Ca²⁺ | -0,22 | 0,39 | 0,76 |
| Mg²⁺ | -0,92 | 0,29 | 0,06 |

Tabla 16. Factores de carga de los diferentes iones analizados una vez se ha realizado la normalización mediante Varimax (los valores en negrita destacan a qué componente principal pertenece cada ion, aunque en el caso del amonio puede pertenecer tanto al PC1 como al PC2).

El PC1 es el formado por los iones Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺ y NH₄⁺, y tendrá un origen marino, como evidencia la presencia de los iones cloruro y sodio en el grupo. Si bien el amonio tiene un origen antropogénico, este ion puede adherirse a la superficie del particulado de origen marítimo ⁶ dada la gran influencia de las masas de aire atlánticas presentes en la zona de estudio. Este factor explica un 33,8% de la variabilidad total.

El PC2 es el formado por el SO₄²⁻ (no marítimo), NO₃⁻ y NH₄⁺, y se le asigna un origen antropogénico. Además, explica un 26,3% de la variabilidad total.

El PC3 lo forman los iones K⁺ y Ca²⁺, con un origen crustal, como evidencia la presencia del ion Ca²⁺. La variabilidad explicada por este componente es del 16,1%.

Una forma más sencilla de ver la agrupación de los distintos iones dentro de los componentes principales es a través de la Figura 17:

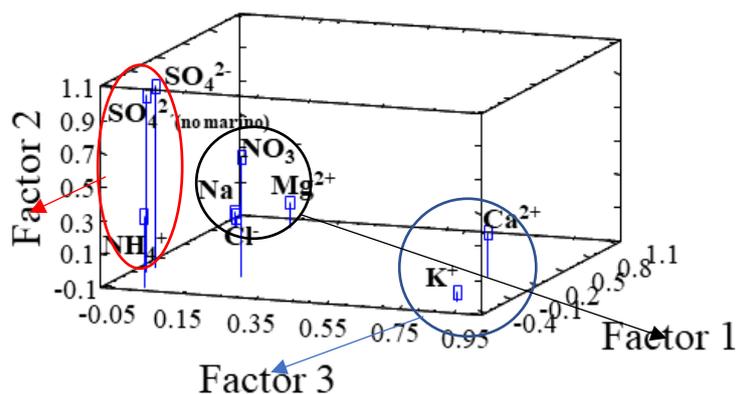


Figura 17. Representación gráfica 3D de la agrupación de los componentes principales.

Por último, el análisis de clúster se realizó una vez llevadas a cabo las transformaciones respecto al valor medio y al valor central, utilizando el método de Ward y tomando distancias euclídeas. Las conclusiones extraídas del análisis del clúster (Figura 18) son las mismas que para el análisis de PCA, pues se generan tres agrupaciones o clústers de la misma manera que antes se obtenían tres componentes principales. El primero de los clústers sería el formado por el Cl^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-} (marino) y Na^+ (círculo azul). El segundo lo conforman los iones NO_3^- , SO_4^{2-} (no marino) y el NH_4^+ (si bien, como ya se vio en el PCA el amonio se encontraría distribuido entre los PC1 y PC2) (círculo negro). El tercer y último grupo sería el formado por el Ca^{2+} y el Mg^{2+} (círculo rojo). Estos resultados están en concordancia con los proporcionados por el estudio univariante.

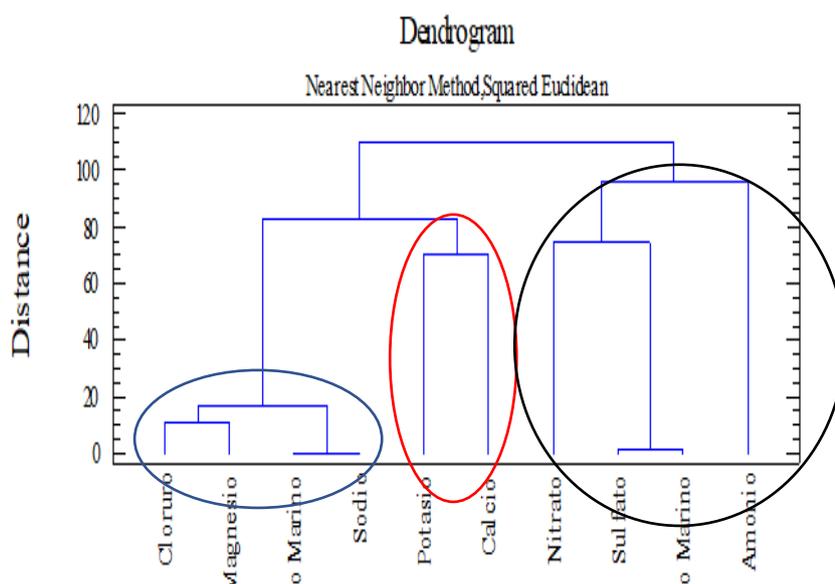


Figura 18. Dendrograma para el análisis de clúster de los iones solubles.

Podemos por tanto concluir que los iones mayoritarios presentes en el PM_{10} de la zona de estudio tienen un origen marino (Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} y NH_4^+), crustal (K^+ y Ca^{2+}) y antropogénico (SO_4^{2-} no marítimo, NO_3^- y NH_4^+).

10. Conclusiones/ Conclusions

A la vista de los resultados mostrados y comentados en los apartados precedentes, se puede concluir con que se ha realizado el objetivo de la memoria, analizar la composición iónica del PM₁₀, representada por los iones: Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺.

La metodología propuesta, basada en el uso de la electroforesis capilar como técnica analítica, ha demostrado su validez para el análisis llevado a cabo, proporcionando reproducibilidades aceptables y unos límites de detección y cuantificación lo suficientemente bajos como para poder analizar sin ningún tipo de problema las muestras recogidas. Además, los resultados obtenidos para las concentraciones de los diferentes iones muestran similitudes con los de otros estudios realizados a lo largo de la costa atlántica peninsular.

Como paso previo al análisis estadístico, fue realizado un comentario sobre la variación mensual de las concentraciones iónicas a lo largo del año de estudio, con la finalidad de analizar posibles correlaciones entre iones identificables incluso sin llevar a cabo el análisis univariante.

Por último, empleando técnicas quimiométricas, se analizaron las fuentes de origen de la materia particulada, así como las relaciones existentes entre los iones analizados. Se obtuvieron tres componentes principales que agrupaban a los diversos iones: Uno de origen marino, un segundo de origen antropogénico y un tercero de origen crustal.

In view of the results shown and discussed in the preceding sections, we can conclude that the objective of the memory has been achieved, analyze the ionic composition of PM_{10} represented by the ions: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} .

The proposed methodology, based on the use of capillary electrophoresis as an analytical technique, has proved its validity for the analysis carried out, providing acceptable reproducibilities and limits of detection and quantification sufficiently low to be able to analyze without any type of problema the collected simples. In addition, the results obtained for the concentraciones of the different ions show similarities with those of other studies done along the peninsular atlantic coast.

As a preliminary step to the estatistical analysis, a commentary about the monthly variation of the ionic concentraciones throughout the study year was made, in order to analyze posible correlations between ions even without doing the univariate analysis.

Finally, using chemometric techniques, the sources of origin of the particulate matter were studied, as well as the relationships between ions. Three main components were obtained: One with marine origin, a second with and anthropogenic origin and the third, which has got a crustal origin.

11. Bibliografía

- (1) Diagnóstico y control de material particulado: partículas suspendidas totales y fracción respirable PM₁₀. *Luna Azul* **2012**, No. 34. <https://doi.org/10.17151/luaz.2012.34.12>.
- (2) Pey Betrán, J. *Caracterización Físico-Química de Los Aerosoles Atmosféricos En El Mediterráneo Occidental*; Universidad Politécnica de Cataluña, 2008.
- (3) Análisis de la Calidad del Aire en España <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/documentacion-oficial/Analisis-CA.aspx> (accessed May 12, 2019).
- (4) Fuentes, A. J. A. Dispersión de material particulado (PM₁₀), con interrelación de factores meteorológicos y topográficos. *Ing. Investig. Desarro. I2D* **2016**, 16 (2), 43–54.
- (5) Tiitta, P.; Raunemaa, T.; Tissari, J.; Yli-Tuomi, T.; Leskinen, A.; Kukkonen, J.; Härkönen, J.; Karppinen, A. Measurements and Modelling of PM_{2.5} Concentrations near a Major Road in Kuopio, Finland. *Atmos. Environ.* **2002**, 36 (25), 4057–4068. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00309-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00309-6).
- (6) Almeida, S. M.; Pio, C. A.; Freitas, M. C.; Reis, M. A.; Trancoso, M. A. Source Apportionment of Fine and Coarse Particulate Matter in a Sub-Urban Area at the Western European Coast. *Atmos. Environ.* **2005**, 39 (17), 3127–3138. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.01.048>.
- (7) Biocombustibles y calidad del aire NÉSTOR Y. ROJAS Grupo Calidad del Aire Universidad Nacional de Colombia – Bogotá D.C. Tel Ext ppt descargar <https://slideplayer.es/slide/3417358/> (accessed Jun 2, 2019).
- (8) Universitat Politècnica de València, E. Universitat Politècnica de València. *Ing. Agua* **2014**, 18 (1), ix. <https://doi.org/10.4995/ia.2014.3293>.
- (9) Environment, R. E. &. El material particulado - ¿Cómo se clasifica? - La calidad del aire en Aragón http://www.aragonaire.es/particulatematter.php?n_action=classification (accessed Apr 21, 2019).
- (10) Inza Aguirre, A. *Estudio de series temporales y composición química del material particulado atmosférico en distintas áreas del País Vasco*; Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatearen Argitalpen Zerbitzua, 2014. <http://hdl.handle.net/10810/12248>.
- (11) A.a, E.; C, B. M. Assessment of Total Suspended Particulates (TSP) in Ikot Abasi L. G. A., Nigeria. *Int. J. Phys.* **2015**, 3 (6), 230–232. <https://doi.org/10.12691/ijp-3-6-1>.
- (12) Rodríguez, V.; Mar, M. del. *Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias*; Universidad de Barcelona, 2003.
- (13) Querol, X.; Alastuey, A.; Rodriguez, S.; Plana, F.; Mantilla, E.; Ruiz, C. R. Monitoring of PM₁₀ and PM_{2.5} around Primary Particulate Anthropogenic Emission Sources. *Atmos. Environ.* 35 (5), 845–858.
- (14) Norma UNE-EN 12341:2015 <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0054246> (accessed Jun 3, 2019).
- (15) Gómez-Moreno, F. J.; Pujadas, M.; Plaza, J.; Rodríguez-Maroto, J. J.; Martínez-Lozano, P.; Artíñano, B. Influence of Seasonal Factors on the Atmospheric Particle Number Concentration and Size Distribution in Madrid. *Atmos. Environ.* **2011**, 45 (18), 3169–3180. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.02.041>.

- (16) Kulmala, M.; Vehkamäki, H.; Petäjä, T.; Dal Maso, M.; Lauri, A.; Kerminen, V.-M.; Birmili, W.; McMurry, P. H. Formation and Growth Rates of Ultrafine Atmospheric Particles: A Review of Observations. *J. Aerosol Sci.* **2004**, *35* (2), 143–176. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2003.10.003>.
- (17) García Gacio, D. Caracterización química de la fracción orgánica de la materia particulada atmosférica (PM₁₀ y PM_{2.5}) en entornos urbano, industrial y suburbano. **2012**.
- (18) Whitby, K. T. The Physical Characteristics of Sulfur Aerosols. *Atmospheric Environ.* **1978**, *12* (1), 135–159. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(78\)90196-8](https://doi.org/10.1016/0004-6981(78)90196-8).
- (19) Koolen, C. D.; Rothenberg, G. Air Pollution in Europe. *Chemosuschem* **2019**, *12* (1), 164–172. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802292>.
- (20) Calidad del aire ambiente (exterior) y salud [https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health) (accessed Apr 27, 2019).
- (21) Efectos del material particulado en la salud Jesús Miguel Santamaría <https://www.zonahospitalaria.com/efectos-del-material-particulado-en-la-salud/> (accessed Apr 28, 2019).
- (22) Kjellstrom, T. E.; Neller, A.; Simpson, R. W. Air Pollution and Its Health Impacts: The Changing Panorama. *Med. J. Aust.* **2002**, *177* (11), 604–608. <https://doi.org/10.5694/j.1326-5377.2002.tb04982.x>.
- (23) Material particulado atmosférico http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/portalweb/menuitem.7e1cf46ddf59bb227a9ebe205510e1ca/?vgnnextoid=bd9a6b23d642c310VgnVCM2000000624e50aRCRD&vgnnextchannel=e339a862d17d4310VgnVCM2000000624e50aRCRD&lr=lang_es&vgnsecondoid=76816b23d642c310VgnVCM2000000624e50a____¶m1=4 (accessed Apr 29, 2019).
- (24) Analitis, A.; Katsouyanni, K.; Dimakopoulou, K.; Samoli, E.; Nikoloulopoulos, A. K.; Petasakis, Y.; Touloumi, G.; Schwartz, J.; Anderson, H. R.; Cambra, K.; et al. Short-Term Effects of Ambient Particles on Cardiovascular and Respiratory Mortality. *Epidemiol. Camb. Mass* **2006**, *17* (2), 230–233. <https://doi.org/10.1097/01.ede.0000199439.57655.6b>.
- (25) Brunekreef, B.; Beelen, R.; Hoek, G.; Schouten, L.; Bausch-Goldbohm, S.; Fischer, P.; Armstrong, B.; Hughes, E.; Jerrett, M.; van den Brandt, P. Effects of Long-Term Exposure to Traffic-Related Air Pollution on Respiratory and Cardiovascular Mortality in the Netherlands: The NLCS-AIR Study. *Res. Rep. Health Eff. Inst.* **2009**, No. 139, 5–71; discussion 73–89.
- (26) Ministerio de Sanidad, Consumo y Bienestar Social - Citizens - Salud ambiental y laboral - Salud y Medio Ambiente - Calidad del Aire http://www.msrebs.gob.es/en/ciudadanos/saludAmbLaboral/medioAmbiente/grupo_sulnerableaire.htm (accessed Apr 29, 2019).
- (27) Ministerio de Sanidad, Consumo y Bienestar Social - Citizens - Calidad del Aire <http://www.msrebs.gob.es/en/ciudadanos/saludAmbLaboral/medioAmbiente/Normativaaire.htm> (accessed Apr 29, 2019).
- (28) Normativa europea <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/normativa/normativa-europea.aspx> (accessed Apr 29, 2019).
- (29) BOE.es - Documento BOE-A-2011-1645 https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2011-1645 (accessed Apr 29, 2019).

- (30) Regional evaluation of particulate matter composition in an Atlantic coastal area (Cantabria region, northern Spain): Spatial variations in different urban and rural environments - ScienceDirect <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169809511000664> (accessed May 12, 2019).
- (31) Viana, M.; Querol, X.; Alastuey, A.; Ballester, F.; Llop, S.; Esplugues, A.; Fernández-Patier, R.; García dos Santos, S.; Herce, M. D. Characterising Exposure to PM Aerosols for an Epidemiological Study. *Atmos. Environ.* **2008**, *42* (7), 1552–1568. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.087>.
- (32) Téllez González, F. Caracterización química del PM₁₀ en la estación de fondo regional del monte Aitana. **2017**.
- (33) Pio, C. A.; Legrand, M.; Alves, C. A.; Oliveira, T.; Afonso, J.; Caseiro, A.; Puxbaum, H.; Sanchez-Ochoa, A.; Gelencsér, A. Chemical Composition of Atmospheric Aerosols during the 2003 Summer Intense Forest Fire Period. *Atmos. Environ.* **2008**, *42* (32), 7530–7543. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.05.032>.
- (34) Doria Argumedo, C. J.; Fagundo Castillo, J. R. Caracterización química de material particulado PM₁₀ en la atmósfera de La Guajira Colombia. *Rev. Colomb. Quím.* **2016**, *45* (2), 19. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v45n2.56991>.
- (35) Gisbert, E. V.; Sánchez, M. A. S. *Técnicas analíticas de contaminantes químicos. Aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias*; 2004.
- (36) Warneck, P. In-Cloud Chemistry Opens Pathway to the Formation of Oxalic Acid in the Marine Atmosphere. *Atmospheric Environ. - ATMOS Env.* **2003**, *37*, 2423–2427. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00136-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00136-5).
- (37) Souza, S. R.; Tavares, M. F. M.; de Carvalho, L. R. F. Systematic Approach to the Separation of Mono- and Hydroxycarboxylic Acids in Environmental Samples by Ion Chromatography and Capillary Electrophoresis. *J. Chromatogr. A* **1998**, *796* (2), 335–346. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)01014-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)01014-5).
- (38) Heras, G. A. B. Determinación de aniones, cationes y ácidos orgánicos en material particulado atmosférico mediante electroforesis capilar. <http://purl.org/dc/dc/mitype/Text>, Universidade da Coruña, 2009.
- (39) Dabek-Zlotorzynska, E.; Piechowski, M.; McGrath, M.; Lai, E. P. C. Determination of Low-Molecular-Mass Carboxylic Acids in Atmospheric Aerosol and Vehicle Emission Samples by Capillary Electrophoresis. *J. Chromatogr. A* **2001**, *910* (2), 331–345. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)01244-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)01244-9).
- (40) Análisis Instrumental - Judith F. Rubinson <https://es.scribd.com/doc/29025298/Analisis-Instrumental-Judith-F-Rubinson> (accessed May 20, 2019).
- (41) Handbook of Capillary Electrophoresis Applications Edited by H. Shintani (National Institute of Health, Japan) and J. Polonsky (Slovak Technical University, Slovakia). Blackie Academic: New York. 1997. Xxiv + 737 Pp. \$229.95. ISBN 0-7514-0359-8. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (50), 12423–12423. <https://doi.org/10.1021/ja975576b>.
- (42) Coruña Sostenible - Información Ambiental - Documentos de Interés <http://coruna.es/infoambiental/es/calidad-del-aire/publicaciones-2.html> (accessed May 13, 2019).
- (43) Norma UNE-EN 14960:2014 <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0052840> (accessed Jun 4, 2019).

- (44) Iglesias Samitier, S. Composición química y variación temporal de la materia particulada, gases y nanopartículas atmosféricas en un área suburbana. Memoria para optar al Grado en Licenciatura Química, A Coruña, **2013**.
- (45) Schaeper, J. P.; Sepaniak, M. J. Parameters Affecting Reproducibility in Capillary Electrophoresis. *Electrophoresis* **2000**, *21* (7), 1421–1429. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1522-2683\(20000401\)21:7<1421::AID-ELPS1421>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1522-2683(20000401)21:7<1421::AID-ELPS1421>3.0.CO;2-7).
- (46) Ruban, V.; López-Sánchez, J. F.; Pardo, P.; Rauret, G.; Muntau, H.; Quevauviller, P. Harmonized Protocol and Certified Reference Material for the Determination of Extractable Contents of Phosphorus in Freshwater Sediments--a Synthesis of Recent Works. *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, *370* (2–3), 224–228.
- (47) Size-Segregated Inorganic and Organic Components of PM in the Communities of the Los Angeles Harbor: Aerosol Science and Technology: Vol 43, No 2 <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02786820802534757> (accessed Jun 14, 2019).

12. Anexos

12.1. Concentraciones de todos los iones para cada muestra

| Código Filtro | n° muestra | Código muestra | [Cl]media | [NO3]media | [SO4]media | [SO4]marin | [SO4]nm | [NH4]media | [K]media | [Na]media | [Ca]media | [Mg]media |
|---------------|------------|-----------------------------------|-----------|------------|------------|------------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| C150-6360 | 3 | C150-6360 SAN DIEGO/01/01/17/PM10 | 189,4813 | 2748,7822 | 1560,6559 | 222,66837 | 1337,9875 | 2377,073 | 364,53447 | 890,67348 | 100,11064 | 7,2662699 |
| C150-6368 | 4 | C150-6368 SAN DIEGO/09/01/17/PM10 | 714,83914 | 3425,1528 | 2052,0635 | 393,04676 | 1659,0168 | 589,62101 | 266,37768 | 1572,187 | 135,7471 | 40,741905 |
| C150-6403 | 5 | C150-6403 SAN DIEGO/18/01/17/PM10 | 2609,1951 | 2427,6769 | 1963,4398 | 894,15966 | 1069,2802 | 242,71422 | 29,574435 | 3576,6387 | 78,728763 | 115,49332 |
| C150-6411 | 6 | C150-6411 SAN DIEGO/22/01/17/PM10 | 814,54208 | 4340,6444 | 2507,7424 | 438,14692 | 2069,5955 | 1506,8661 | 303,18647 | 1752,5877 | 43,092302 | 27,741659 |
| C150-6408 | 7 | C150-6408 SAN DIEGO/25/01/17/PM10 | 223,99386 | 4354,3085 | 2050,5282 | 252,73515 | 1797,7931 | 1712,6583 | 389,07366 | 1010,9406 | 107,23793 | 21,241535 |
| C150-6418 | 8 | C150-6418 SAN DIEGO/02/02/17/PM10 | 6666,3381 | 391,73294 | 1212,3022 | 1665,8735 | 0 | 330,91087 | 81,106748 | 6663,4941 | 128,61981 | 248,74585 |
| C150-6424 | 9 | C150-6424 SAN DIEGO/08/02/17/PM10 | 7663,3676 | 1758,1383 | 1713,0606 | 2638,0326 | 0 | 707,21654 | 229,56889 | 10552,13 | 356,69316 | 385,24844 |
| C150-6397 | 10 | C150-6397 SAN DIEGO/10/02/17/PM10 | 1627,5046 | 542,03752 | 580,9112 | 448,16918 | 132,74202 | 0,1678902 | 14,850917 | 1792,6767 | 43,092302 | 79,742646 |
| C150-6429 | 11 | C150-6429 SAN DIEGO/16/02/17/PM10 | 446,40813 | 2113,4037 | 2769,0077 | 134,90962 | 2634,0981 | 650,62152 | 207,53922 | 539,63847 | 74,698579 | 76,781938 |
| C150-6431 | 12 | C150-6431 SAN DIEGO/18/02/17/PM10 | 3318,6199 | 2236,3802 | 1522,5547 | 398,6831 | 1123,8716 | 656,20918 | 103,04552 | 1594,7324 | 67,230473 | 151,69974 |
| C150-6440 | 13 | C150-6440 SAN DIEGO/27/02/17/PM10 | 4296,4758 | 316,58064 | 994,58118 | 336,86119 | 657,71999 | 0,1678902 | 28,407158 | 1347,4448 | 7,4856292 | 167,98621 |
| C150-6453 | 14 | C150-6453 SAN DIEGO/06/03/17/PM10 | 10209,627 | 1348,2167 | 2148,5027 | 1433,1697 | 715,33297 | 103,03059 | 207,53922 | 5732,679 | 283,80553 | 503,48765 |
| C150-6447 | 15 | C150-6447 SAN DIEGO/14/03/17/PM10 | 3230,4212 | 2550,6534 | 2257,3632 | 681,00316 | 1576,3601 | 985,88127 | 196,05639 | 2724,0227 | 112,03911 | 210,33106 |
| C150-6461 | 16 | C150-6461 SAN DIEGO/18/03/17/PM10 | 3077,032 | 2741,9501 | 307,05569 | 4812,8324 | 1123,8716 | 656,20918 | 103,04552 | 1594,7324 | 67,230473 | 151,69974 |
| C150-6465 | 17 | C150-6465 SAN DIEGO/22/03/17/PM10 | 2632,2035 | 196,33697 | 874,83461 | 303,88951 | 570,9451 | 332,12475 | 53,669372 | 1215,558 | 29,889946 | 109,35489 |
| C150-6474 | 18 | C150-6474 SAN DIEGO/30/03/17/PM10 | 515,43324 | 1621,4978 | 1157,872 | 174,06349 | 983,80847 | 52,741624 | 105,34208 | 696,25398 | 52,294622 | 83,296529 |
| C150-6482 | 20 | C150-6482 SAN DIEGO/07/04/17/PM10 | 3123,0488 | 4955,5268 | 6754,8381 | 530,56985 | 6224,2682 | 672,97217 | 264,95334 | 2122,2794 | 231,52879 | 242,94001 |
| C150-6488 | 21 | C150-6488 SAN DIEGO/12/04/17/PM10 | 379,60218 | 2056,2664 | 2056,2664 | 335,95978 | 1720,3066 | 1804,6626 | 189,83435 | 189,83435 | 133,87296 | 101,40142 |
| C150-6491 | 22 | C150-6491 SAN DIEGO/15/04/17/PM10 | 92,992501 | 852,91102 | 852,91102 | 165,06154 | 687,84948 | 734,70709 | 69,433901 | 660,24617 | 7,9984936 | 22,365043 |
| C150-6499 | 23 | C150-6499 SAN DIEGO/22/04/17/PM10 | 1174,623 | 3556,1006 | 3556,1006 | 589,55072 | 2966,5499 | 426,1923 | 246,09624 | 2358,2029 | 330,55181 | 189,92217 |
| C150-6500 | 24 | C150-6500 SAN DIEGO/23/04/17/PM10 | 1033,0483 | 2038,8265 | 2038,8265 | 424,16532 | 1614,6611 | 747,83538 | 291,10575 | 1696,613 | 267,61458 | 129,85452 |
| C150-6508 | 27 | C150-6508 SAN DIEGO/01/05/17/PM10 | 2295,8944 | 591,31203 | 591,31203 | 451,72956 | 139,58247 | 176,75482 | 189,83435 | 1806,9182 | 63,068572 | 107,72434 |
| C150-6517 | 28 | C150-6517 SAN DIEGO/09/05/17/PM10 | 104,31847 | 538,99223 | 538,99223 | 120,95877 | 418,03346 | 609,98835 | 156,07721 | 483,83509 | 7,9984936 | 0,234856 |
| C150-6518 | 29 | C150-6518 SAN DIEGO/26/05/17/PM10 | 76,00354 | 704,67159 | 704,67159 | 203,65147 | 501,02012 | 1384,5574 | 130,19674 | 814,60587 | 23,732802 | 13,829114 |
| C150-6520 | 30 | C150-6520 SAN DIEGO/28/05/17/PM10 | 36,362632 | 992,43048 | 992,43048 | 176,08724 | 816,34325 | 1121,9916 | 268,601 | 704,34894 | 39,46711 | 2,7640202 |
| C150-6524 | 31 | C150-6524 SAN DIEGO/01/06/17/PM10 | 779,60218 | 1283,1748 | 15274,952 | 204,9726 | 15069,979 | 3292,6528 | 109,15021 | 819,8904 | 62,958727 | 31,703016 |
| C150-6535 | 32 | C150-6535 SAN DIEGO/09/06/17/PM10 | 7674,3523 | 3089,6548 | 3809,7496 | 1047,2958 | 2762,4538 | 182,55866 | 115,79098 | 4189,1832 | 244,933 | 299,51499 |
| C150-6543 | 33 | C150-6543 SAN DIEGO/17/06/17/PM10 | 5285,4337 | 3714,9748 | 8792,2264 | 1064,5447 | 7727,6816 | 1572,468 | 178,21427 | 4258,179 | 267,67978 | 307,6305 |
| C150-6546 | 34 | C150-6546 SAN DIEGO/20/06/17/PM10 | 1193,5237 | 3298,0948 | 8627,0614 | 328,59 | 8298,4714 | 1648,1561 | 337,5929 | 1314,36 | 533,05892 | 112,85816 |
| C150-6551 | 35 | C150-6551 SAN DIEGO/24/06/17/PM10 | 956,99712 | 2412,2248 | 5874,3118 | 227,97119 | 5646,3406 | 822,4674 | 829,01031 | 911,88474 | 55,376466 | 21,152848 |
| C150-6552 | 36 | C150-6552 SAN DIEGO/25/06/17/PM10 | 1075,2604 | 1370,0248 | 7195,6316 | 351,58858 | 6844,043 | 1668,7983 | 191,49583 | 1406,3543 | 116,03456 | 64,165073 |
| C150-6561 | 37 | C150-6561 SAN DIEGO/03/07/17/PM10 | 2671,8149 | 1578,4648 | 5791,7293 | 659,19467 | 5132,5346 | 1180,2658 | 106,4939 | 2636,7787 | 131,19908 | 161,55124 |
| C150-6569 | 38 | C150-6569 SAN DIEGO/11/07/17/PM10 | 1016,1288 | 918,40484 | 2860,051 | 317,09071 | 2542,9603 | 636,68744 | 60,008464 | 1268,3628 | 55,376466 | 47,934045 |
| C150-6576 | 39 | C150-6576 SAN DIEGO/17/07/17/PM10 | 3144,8681 | 2481,7048 | 6287,2242 | 820,18477 | 5467,0395 | 1111,4584 | 164,93272 | 3280,7391 | 244,933 | 206,18657 |
| C150-6578 | 40 | C150-6578 SAN DIEGO/19/07/17/PM10 | 2080,4984 | 362,56484 | 1951,6436 | 357,33823 | 1594,3054 | 134,39348 | 49,383223 | 1429,3529 | 222,18621 | 76,338345 |
| C150-6589 | 41 | C150-6589 SAN DIEGO/28/07/17/PM10 | 2312,6563 | 1158,2917 | 1554,1624 | 630,44644 | 923,71596 | 31,182396 | 164,93272 | 2521,7858 | 146,3636 | 149,37797 |
| C150-6596 | 42 | C150-6596 SAN DIEGO/03/08/17/PM10 | 5074,8282 | 1468,1622 | 2058,4158 | 1205,4111 | 853,00474 | 402,74231 | 204,77738 | 4821,6443 | 275,26204 | 331,97704 |
| C150-6600 | 43 | C150-6600 SAN DIEGO/07/08/17/PM10 | 2649,8228 | 1398,1914 | 1826,2992 | 722,44078 | 1103,8584 | 547,23783 | 113,13467 | 2899,7631 | 131,71949 | 172,72452 |
| C150-6605 | 44 | C150-6605 SAN DIEGO/12/08/17/PM10 | 1236,3169 | 1178,2833 | 2506,6411 | 506,82904 | 1999,8121 | 402,74231 | 105,16574 | 2027,3162 | 70,540988 | 108,8004 |
| C150-6614 | 45 | C150-6614 SAN DIEGO/20/08/17/PM10 | 2533,1113 | 1248,2541 | 2338,5566 | 785,68689 | 1552,8697 | 457,78822 | 164,93272 | 3142,7476 | 153,94586 | 189,95554 |
| C150-6622 | 46 | C150-6622 SAN DIEGO/28/08/17/PM10 | 412,85253 | 1578,1162 | 4211,4979 | 259,59424 | 3951,9037 | 1510,5413 | 204,77738 | 1038,377 | 222,18621 | 47,934045 |
| C150-6623 | 47 | C150-6623 SAN DIEGO/29/08/17/PM10 | 2539,5953 | 2877,5731 | 3210,9951 | 779,39725 | 2431,0578 | 1421,0917 | 164,93272 | 311,7399 | 184,27491 | 185,89779 |
| C150-6631 | 48 | C150-6631 SAN DIEGO/05/09/17/PM10 | 2157,0409 | 608,5215 | 1274,0216 | 558,57586 | 715,44575 | 168,79718 | 65,321085 | 2234,3034 | 32,629682 | 120,97367 |
| C150-6632 | 49 | C150-6632 SAN DIEGO/06/09/17/PM10 | 4873,8251 | 908,39616 | 1922,3474 | 1185,2873 | 737,06012 | 485,31118 | 257,90359 | 4741,1493 | 222,18621 | 344,15032 |
| C150-6635 | 50 | C150-6635 SAN DIEGO/09/09/17/PM10 | 6585,5937 | 378,61759 | 1193,9814 | 1366,4012 | 0 | 24,301657 | 204,77738 | 5465,6047 | 176,69264 | 380,67013 |
| C150-6641 | 51 | C150-6641 SAN DIEGO/13/09/17/PM10 | 1661,8718 | 522,44003 | 1490,4882 | 306,53381 | 1183,949 | 3604,0902 | 222,34956 | 1222,1352 | 197,40192 | 105,46369 |
| C150-6649 | 52 | C150-6649 SAN DIEGO/21/09/17/PM10 | 2068,0185 | 547,48174 | 996,06287 | 354,59444 | 641,46843 | 1027,6826 | 203,13074 | 1418,3778 | 47,60704 | 76,940145 |
| C150-6658 | 53 | C150-6658 SAN DIEGO/29/09/17/PM10 | 1791,8387 | 910,58646 | 1356,5774 | 340,57675 | 1016,0006 | 3628,8633 | 241,56839 | 1362,307 | 205,28252 | 101,39952 |
| C150-6667 | 54 | C150-6667 SAN DIEGO/07/10/17/PM10 | 1824,3305 | 1060,8367 | 2046,7052 | 452,71823 | 1593,987 | 5189,5718 | 308,83427 | 1810,8729 | 142,2377 | 142,16516 |
| C150-6673 | 55 | C150-6673 SAN DIEGO/13/10/17/PM10 | 329,71085 | 2563,339 | 4910,2205 | 244,45549 | 4665,765 | 8583,4933 | 328,0531 | 977,82197 | 134,3571 | 60,633891 |
| C150-6675 | 56 | C150-6675 SAN DIEGO/15/10/17/PM10 | 581,52177 | 1361,3372 | 2263,0139 | 132,31402 | 2130,6999 | 0,1678902 | 952,66489 | 529,25608 | 1340,0893 | 203,31361 |
| C150-6684 | 57 | C150-6684 SAN DIEGO/23/10/17/PM10 | 1645,626 | 960,66987 | 996,06287 | 368,61212 | 627,45075 | 1324,9604 | 328,0531 | 1474,4485 | 79,192884 | 93,246398 |
| C150-6686 | 58 | C150-6686 SAN DIEGO/25/10/17/PM10 | 890,19321 | 1686,8793 | 1263,8737 | 316,54644 | 947,32721 | 606,5391 | 328,0531 | 1266,1858 | 142,2377 | 85,093271 |
| C150-6692 | 59 | C150-6692 SAN DIEGO/31/10/17/PM10 | 662,7511 | 1273,6912 | 851,85706 | 256,47065 | 595,38641 | 2464,5253 | 260,78721 | 1025,8826 | 102,83469 | 56,557328 |
| C150-6694 | 60 | C150-6694 SAN DIEGO/01/11/17/PM10 | 0,1482328 | 1148,4827 | 1583,1865 | 102,27613 | 1480,9104 | 4198,6458 | 356,88133 | 409,10451 | 102,83469 | 0,300753 |
| C150-6702 | 61 | C150-6702 SAN DIEGO/09/11/17/PM10 | 1572,3681 | 882,46262 | 790,92128 | 224,43023 | 566,49105 | 3356,3587 | 299,22486 | 897,72092 | 24,028667 | 36,174511 |
| C150-6712 | 62 | C150-6712 SAN DIEGO/17/11/17/PM10 | 250,4744 | 1655,8703 | 2438,8625 | 186,30888 | 2252,5536 | 2095,2402 | 453,23037 | 745,23551 | 184,69046 | 46,546793 |
| C150-6715 | 63 | C150-6715 SAN DIEGO/20/11/17/PM10 | 485,47773 | 882,46262 | 1427,6258 | 154,57599 | 1273,0498 | 1168,502 | 475,04614 | 618,30398 | 197,06213 | 0,0808601 |
| C150-6724 | 64 | C150-6724 SAN DIEGO/26/11/17/PM10 | 1601,7435 | 950,70447 | 772,19468 | 372,73956 | 399,45511 | 227,72224 | 475,04614 | 1490,9583 | 89,428613 | 53,299084 |
| C150-6731 | 65 | C150-6731 SAN DIEGO/03/12/17/PM10 | 1205,1754 | 2338,2888 | 1614,8919 | 174,40905 | 1440,4828 | 1365,0828 | 540,49348 | 697,63619 | 47,364941 | 10,329959 |
| C150-6733 | 66 | C150-6733 SAN DIEGO/05/12/17/PM10 | 363,81258 | 1961,011 | 989,05884 | 55,410736 | 933,6481 | 1716,12 | 562,30926 | 221,64294 | 308,40714 | 0,0808601 |
| C150-6748 | 67 | C150-6748 SAN DIEGO/11/12/17/PM10 | 7288,1296 | 248,79698 | 1290,2914 | 1058,9632 | 231,32826 | 1056,17 | 409,59881 | 4235,8526 | 197,06213 | 290,24312 |
| C150-6756 | 68 | C150-6756 SAN DIEGO/19/12/17/PM10 | 543,74555 | 1696,1381 | 1753,161 | 134,74294 | 1618,4181 | 606,84242 | 431,41459 | 538,97177 | 38,70477 | |

12.2. Concentraciones medias mensuales utilizadas para la variación temporal

| | | [Cl]media | [NO3]media | [SO4]media | [SO4]marino | [SO4]nm | [NH4]media | [K]media | [Na]media | [Ca]media | [Mg]media |
|------------|----|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Enero | 1 | 910,410301 | 3459,31295 | 2026,88599 | 440,151371 | 1586,73462 | 1285,78651 | 270,549344 | 1760,60549 | 92,9833476 | 42,4969386 |
| Febrero | 2 | 4003,11901 | 1226,37887 | 1465,40294 | 937,0882 | 758,071951 | 390,882314 | 110,753074 | 3748,3528 | 112,969992 | 185,034138 |
| Marzo | 3 | 3932,94348 | 1691,73099 | 2359,69213 | 627,83632 | 1731,85581 | 518,752682 | 144,842997 | 2511,34528 | 116,51997 | 219,451483 |
| Abril | 4 | 1158,83829 | 2691,92626 | 3051,78851 | 409,061442 | 2642,72707 | 877,273914 | 212,284716 | 1636,24577 | 194,313326 | 137,289434 |
| Mayo | 5 | 628,144757 | 706,851582 | 706,851582 | 238,106758 | 468,744824 | 823,32304 | 186,177325 | 952,427031 | 33,5667442 | 31,1380812 |
| Junio | 6 | 2827,52823 | 2528,02483 | 8262,32207 | 537,49382 | 7724,82825 | 1531,18354 | 293,542416 | 2149,97528 | 213,340241 | 139,504098 |
| Julio | 7 | 2245,19328 | 1299,88621 | 3688,9621 | 556,850963 | 3132,11114 | 618,797521 | 109,150206 | 2227,40385 | 160,01167 | 128,277636 |
| Agosto | 8 | 2407,75452 | 1624,7634 | 2692,06762 | 709,983214 | 1982,0844 | 790,357284 | 159,620102 | 2839,93285 | 164,055543 | 173,048223 |
| Septiembre | 9 | 3189,69812 | 646,007245 | 1372,24558 | 685,328227 | 715,653985 | 1489,84103 | 199,175123 | 2741,31291 | 146,977243 | 188,268313 |
| Octubre | 10 | 989,022227 | 1484,45887 | 2055,28886 | 295,186158 | 1760,1027 | 3028,20963 | 417,740943 | 1180,74463 | 323,491559 | 106,834943 |
| Noviembre | 11 | 782,042405 | 1103,99653 | 1402,55816 | 208,066159 | 1194,492 | 2209,29377 | 411,885769 | 832,264635 | 119,608912 | 27,2804001 |
| Diciembre | 12 | 2478,33822 | 1355,4284 | 1326,167 | 410,819024 | 933,57699 | 1160,47824 | 506,211541 | 1643,2761 | 125,836666 | 88,8331232 |