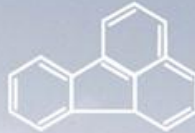
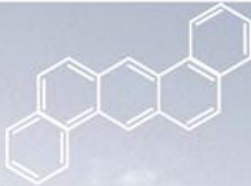
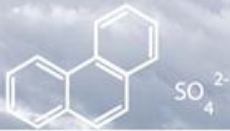


Variabilidad de los niveles de PM10 y contaminantes persistentes asociados en ambientes urbanos



TESIS DOCTORAL

Almudena Camacho Jiménez



VARIABILIDAD DE LOS NIVELES DE PM₁₀ Y CONTAMINANTES PERSISTENTES ASOCIADOS EN AMBIENTES URBANOS

Memoria presentada por **ALMUDENA CAMACHO JIMÉNEZ**
para optar al **GRADO DE DOCTORA EN QUÍMICA**
bajo la dirección de:

Dr. D. Darío Prada Rodríguez

Dra. Dña. M^a del Carmen Prieto Blanco

Dra. Dña. María Piñeiro Iglesias



A Coruña, 17 de diciembre de 2012



UNIVERSIDADE DA CORUÑA
Departamento de Química Analítica

Dra. Dña. SOLEDAD MUNIATEGUI LORENZO, Catedrática y Directora del Departamento de Química Analítica de la Universidad de A Coruña,

AUTORIZA a Dña. **ALMUDENA CAMACHO JIMÉNEZ** a presentar el trabajo titulado “VARIABILIDAD DE LOS NIVELES DE PM₁₀ Y CONTAMINANTES PERSISTENTES ASOCIADOS EN AMBIENTES URBANOS” para optar al grado de Doctora por la Universidad de A Coruña.

A Coruña, 17 de diciembre de 2012




Dra. Dña. Soledad Muniategui Lorenzo



UNIVERSIDADE DA CORUÑA
Departamento de Química Analítica

Dr. D. DARÍO PRADA RODRÍGUEZ, Catedrático, **Dra. Dña. M^a DEL CARMEN PRIETO BLANCO**, Profesora Contratada Doctora del Departamento de Química Analítica, **Dra. Dña. MARÍA PIÑEIRO IGLESIAS**, Técnica Superior en Instrumentación Analítica de la Universidade da Coruña,

CERTIFICAN

Que la presente Tesis Doctoral titulada “VARIABILIDAD DE LOS NIVELES DE PM₁₀ Y CONTAMINANTES PERSISTENTES ASOCIADOS EN AMBIENTES URBANOS”, se ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Analítica y el Instituto Universitario de Medio Ambiente de la Universidad de A Coruña.

Y para que así conste, a los efectos oportunos, firman la presente en A Coruña, a 17 de diciembre de 2012.

Dr. D. Darío Prada Rodríguez

Dra. Dña. M^a del Carmen Prieto Blanco

Dra. Dña. María Piñeiro Iglesias



El grupo de investigación Química Analítica Aplicada (QANAP) (G-000343), de la Universidade da Coruña, desarrolla sus actividades en las instalaciones del Departamento de Química Analítica en la Facultad de Ciencias y en las del Instituto Universitario de Medio Ambiente, de cuyo Consello forman parte la mayoría de sus miembros. Esta tesis doctoral ha sido realizada en ambas instalaciones.

El grupo QANAP ha sido beneficiario, desde el año 2006 hasta la actualidad, de una ayuda del Programa de Consolidación y Estructuración de Unidades de Investigación Competitivas, convocado por la Consellería de Educación e Ordenación Universitaria de la Xunta de Galicia en régimen de concurrencia competitiva.

Los proyectos de investigación relacionados con el estudio que aquí se presenta son los siguientes:

- Contribución das actividades antropoxénicas e bioxénicas á composición química do PM10 no medio natural (código: 09MDS011164PR). Xunta de Galicia. 2009-2011.
- Estudo de avaliación dos parámetros que se indican na cuarta Directiva de Calidade do Aire. Asistencia técnica realizada en el IUMA por el grupo QANAP por encargo expreso de la Consellería de Medio Ambiente, Territorio e Infraestruturas de la Xunta de Galicia.
- Ayudas de Consolidación y Estructuración de Grupos de Referencia Competitiva 2006-2009 y 2010-2012 concedidas al Grupo de Química Analítica Aplicada de la Universidade da Coruña, en donde se incluye la correspondiente parte de ayuda de FEDER.

Mención especial merece la colaboración de la Xunta de Galicia y la empresa INDRA en la realización de la toma de muestras de PM10.

Se agradece a todos los Organismos citados anteriormente la concesión de las correspondientes ayudas.

A mi familia

Agradecimientos

Con unas cuantas líneas quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que han estado a mi lado durante todos estos años y a las instituciones que han colaborado en el desarrollo de este trabajo.

En primer lugar, dar las gracias a la directora del Departamento de Química Analítica de la Universidade da Coruña, Dra. Soledad Muniategui Lorenzo y al director del Instituto Universitario de Medio Ambiente de la Universidade da Coruña, Dr. Darío Prada Rodríguez por permitirme realizar este trabajo.

A mis directores de tesis Dr. Darío Prada Rodríguez, Dra. María Piñeiro Iglesias y Dra. M^a Carmen Prieto Blanco por su dedicación, sus orientaciones y por estar ahí para resolver problemas.

A las doctoras Purificación López-Mahía y Soledad Muniategui Lorenzo por sus valiosos consejos y orientaciones científicas en momentos muy oportunos.

Quiero agradecer a la Xunta de Galicia por la financiación del proyecto de investigación en el que se encuadra este trabajo, así como a la Consellería de Medio Ambiente, Territorio e Infraestructuras por los datos facilitados en cuanto a condiciones meteorológicas y contaminantes asociados.

Muchas gracias también a los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidade da Coruña por su gran aporte en este trabajo.

Muchas gracias M^a Carmen por haberme atendido y escuchar mis explicaciones. María, muchas gracias por haber estado ahí todo este tiempo. He aprendido mucho (mucho). Y Darío, sin esa energía para apurar los plazos, esto no estaría aquí.

A todos los compañeros del IUMA: M^a Luz, Pili, Vanesa, Puri P., Laura, Santos y Rosa, y a todos los que habéis pasado por allí. Gracias a M^a Luz por compartir tantas cosas en la fotocopidora, y sobre todo gracias por querer escucharme. Muchas gracias a Pili por hacer fácil compartir el laboratorio (yo en la mesa y tú en la poyata). Gracias Vanesa, eso de que vayas un pasito por delante facilita mucho las cosas. Gracias Puri P. por los momentos compartiendo “filosofía manchego-mediterránea” y gracias Santos y Rosa por las charlas

“políticamente correctas” y “políticamente incorrectas”. Gracias a todos por los ratillos del café.

A todos los profesores y compañeros del Departamento de Química Analítica gracias por la acogida, por la ayuda prestada en todo momento, así como por vuestras valiosas aportaciones científicas, algunas de las cuales forman parte de esta memoria. Rebequilla, sabes cuánto he echado de menos tu alegría, esos cafés y los descubrimientos de las nuevas galletas (Inés sigue eternamente agradecida).

Muchas gracias también a Joao, la última incorporación a este trabajo. No te imaginas lo que ha supuesto poder olvidarme del diseño de la portada y dejarlo en buenas manos en los momentos de mayor apuro (y a horas intempestivas).

Gracias también a mis padres y mis hermanos. Porque todo esto empezó a 1000 km de aquí y a esa distancia habéis seguido manteniendo el apoyo y el interés permanente.

Y, sobre todo, muchas muchas gracias a mis más cercanos, a Suso e Inés. Sois vosotros los que habéis estado a mi lado, en los buenos momentos y, sobre todo, en los malos. En los fines de semana encendiendo y apagando el cromatógrafo, aguantando que llegue tarde porque no puedo parar y en esas temporadas en las que todo se hunde. Gracias Suso por ayudarme a mantenerme a flote.

Muchas gracias a todos los que habéis querido ayudarme y compartir todo este tiempo.

Resumen/Resumo/Abstract

El material particulado atmosférico, concretamente PM₁₀, constituye un parámetro fundamental en la evaluación de la calidad del aire ya que puede ejercer una influencia muy variada en el medio ambiente y en la salud humana. Por ello se realizó un estudio sobre la variabilidad estacional y espacial de los niveles de PM₁₀, así como de ciertos contaminantes persistentes asociados, en cuatro zonas urbanas del Norte de Galicia: A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol.

Los niveles de PM₁₀ encontrados en estas cuatro zonas son similares e incluso inferiores a los detectados en estaciones de fondo urbano y urbanas de España y Europa. De las cuatro zonas urbanas estudiadas, los niveles más elevados de PM₁₀ se han registrado en la estación de A Coruña, lo que era de esperar puesto que se trata de una estación urbana de tráfico intenso.

La determinación de contaminantes persistentes como los hidrocarburos aromáticos policíclicos y ciertos metales pesados, entre otros compuestos analizados: n-alcanos, aniones y cationes inorgánicos y carbono total, ha revelado como estos compuestos son claves en la identificación del perfil químico característico de cada zona, estando estrechamente relacionado con las características de las actividades presentes en cada área: tráfico rodado, etc. Las concentraciones medias de los compuestos analizados muestran valores similares e incluso inferiores a otras zonas urbanas de España.

O material particulado atmosférico, concretamente PM₁₀, constitúe un parámetro fundamental na avaliación da calidade do aire xa que pode exercer unha influencia moi variada no medio ambiente e na saúde humana. Por iso realizouse un estudo sobre a variabilidade estacional e espacial dos niveis de PM₁₀, así como de certos contaminantes persistentes asociados, en catro zonas urbanas do Norte de Galicia: A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo e Ferrol.

Os niveis de PM₁₀ atopados nestas catro zonas son similares e incluso inferiores aos detectados en estacións de fondo urbano e urbanas de España e Europa. Das catro zonas urbanas estudadas, os niveis máis elevados de PM₁₀ rexistráronse na estación da Coruña, o que era de esperar xa que se trata dunha estación urbana de tráfico intenso.

A determinación de contaminantes persistentes como os hidrocarburos aromáticos policíclicos e certos metais pesados, entre outros compostos analizados: n-alcanos, aniós e catións inorgánicos e carbono total, revelou como estes compostos son claves na identificación do perfil químico característico de cada zona, estando estreitamente relacionado coas características das actividades presentes en cada área: tráfico rodado, etc. As concentracións medias dos compostos analizados presenta valores similares e incluso inferiores a outras zonas urbanas de España.

The atmospheric particulate material, namely PM₁₀, is a key parameter in assessing the air quality and which can exert influence on the varied environment and human health. Therefore, it was performed a study on the seasonal and spatial variability of PM₁₀ levels and certain persistent pollutants associated in four urban areas of Northern Galicia: A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo and Ferrol.

PM₁₀ levels found in these four areas are similar or even lower than those detected in urban background stations and urban areas of Spain and Europe. Of the four urban areas studied, the highest levels of PM₁₀ were recorded in A Coruña station, which was expected since it is a high traffic urban station.

The determination of persistent pollutants such as polycyclic aromatic hydrocarbons and certain heavy metals, among other compounds: n-alkanes, inorganic cations and anions and total carbon, has emerged as these compounds are key in identifying the characteristic chemical profile of each area being closely related to the characteristics of activities in each area: traffic, etc. The average concentrations of the compounds tested show similar values and even lower than other urban areas of Spain.

Índice general

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Material particulado atmosférico	5
1.2 Tamaño de partícula	6
1.3 Principales tipos de partículas atmosféricas	10
1.4 Fracción orgánica de la materia particulada	18
1.5 Efectos del particulado atmosférico sobre la salud humana y el medio ambiente	26
1.6 Marco normativo	32
1.7 Resumen de figuras	36
1.8 Resumen de tablas	36
1.9 Bibliografía	37
Capítulo 2. OBJETIVOS	43
Capítulo 3. METODOLOGÍA	47
3.1 Características de la zona de estudio: climatología y dinámica atmosférica	51
3.2 Estaciones de medida y muestreo	53
3.3 Herramientas meteorológicas, mapas de concentración de aerosoles e imágenes por satélite	64
3.4 Determinación de hidrocarburos alifáticos y HAPs	78
3.5 Digestión ácida: determinación de As, Cd, Pb, V, Ni y Se	93
3.6 Análisis del extracto acuoso	95
3.7 Determinación de carbono total	101
3.8 Resumen de figuras	103
3.9 Resumen de tablas	104
3.10 Bibliografía	105

Capítulo 4. RESULTADOS	109
4.1 Características de la zona de estudio	113
4.2 Niveles de PM10	122
4.3 Componentes mayoritarios en PM10	131
4.4 Elementos y compuestos traza en PM10	162
4.5 Estudio quimiométrico	207
4.6 Resumen de figuras	213
4.7 Resumen de tablas	216
4.8 Bibliografía	218
Capítulo 5. CONCLUSIONES	225

Capítulo 1. Introducción

Descripción de las características del particulado atmosférico respecto al tamaño de partícula, tipos de partícula que lo componen, en especial las partículas pertenecientes a la fracción orgánica, efectos nocivos del particulado atmosférico y legislación vigente.

ÍNDICE

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Material particulado atmosférico	5
1.2. Tamaño de partícula	6
1.3. Principales tipos de partículas atmosféricas	10
1.4. Fracción orgánica de la materia particulada	18
1.5. Efectos del particulado atmosférico sobre la salud humana y el medio ambiente	26
1.6. Marco normativo	32
1.7. Resumen de figuras	36
1.8. Resumen de tablas	36
1.9. Bibliografía	37

1.1. Material particulado atmosférico

La contaminación por material particulado atmosférico (PM, *particulate matter*), como se refleja en numerosos estudios, provoca demostrados efectos nocivos sobre la salud, el clima, los ecosistemas, los materiales de construcción; proporciona una superficie para posibles reacciones químicas en fase condensada o de superficie y reduce la visibilidad debido a la dispersión y absorción de la radiación solar.

El material particulado atmosférico se define como un conjunto de partículas sólidas y/o líquidas (a excepción del agua pura) presentes en suspensión en la atmósfera (Mészáros, E., 1999). Es pues un concepto amplio que engloba tanto las partículas en suspensión como las partículas sedimentables (diámetro > 20 μm) caracterizadas por un corto periodo de residencia en la atmósfera (varias horas).

A diferencia de lo que sucede con otros contaminantes atmosféricos, el particulado atmosférico no es una entidad química específica, sino que está formado por una mezcla de partículas que difieren en tamaño, morfología, orígenes, composición y propiedades físicas y termodinámicas.

De forma general, las partículas se clasifican según su mecanismo de formación como primarias, si poseen la misma forma química en que fueron emitidas a la atmósfera, o secundarias, si han sido formadas por reacciones atmosféricas, que pueden consistir en la interacción entre gases precursores en la atmósfera para formar una nueva partícula por condensación, o entre un gas y una partícula para dar lugar a un nuevo aerosol por adsorción o coagulación (Warneck, P., 1988). Independientemente del mecanismo de formación, pueden ser emitidas por una gran variedad de fuentes, tanto de origen natural como antropogénico (figura 1.1).

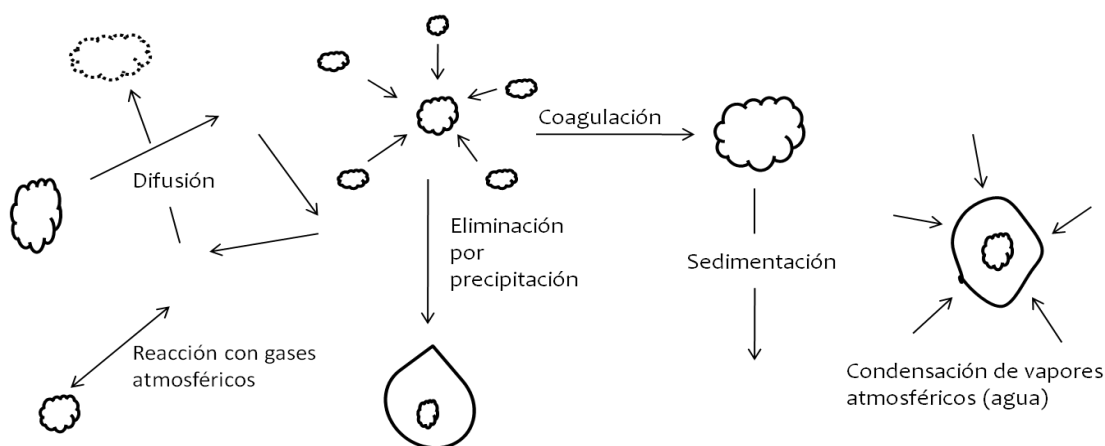


Figura 1.1. Procesos que sufren las partículas en la atmósfera (Manahan, S.E., 1993)

Como resultado de esta variabilidad de fuentes y transformaciones, el material particulado atmosférico consiste en una mezcla compleja de compuestos de naturaleza orgánica e inorgánica con diferentes distribuciones granulométricas y composición química, ambas condicionadas por la composición de los gases que las rodean.

Los componentes mayoritarios del particulado atmosférico son iones inorgánicos (sulfato, nitrato y amonio), compuestos metálicos, carbono elemental, compuestos de origen cortical (calcio, silicio, magnesio, etc.), sal marina (iones cloruro, sodio, etc.) y compuestos orgánicos primarios y secundarios. Este grupo de compuestos orgánicos comprende en realidad cientos, y probablemente miles, de compuestos, de los que tan solo una pequeña parte han sido identificados.

1.2. Tamaño de partícula

El tamaño de partícula es uno de los factores importantes en su clasificación ya que, en gran medida, determina su comportamiento en la suspensión del gas. Las partículas se comportan de forma distinta en los diferentes rangos de tamaño y están gobernadas por diferentes leyes físicas (Baron, P.A. et al., 1993).

Las partículas que constituyen el PM atmosférico tienen diámetros que oscilan entre las 0,2 μm y 100 μm . Si bien existen en la atmósfera partículas de tamaño mayor, éstas sedimentan rápidamente y no se incluyen dentro del término PM (Bi, X. et al., 2002). Un sistema puede considerarse aerosol cuando el tamaño de las partículas es superior al de las moléculas del gas en el que se encuentran suspendidas (Mészáros, E., 1981). Las partículas

con diámetros entre $0,1-20 \mu\text{m}$ tienden a seguir el movimiento del gas en el que se encuentran, mientras que las de tamaños mayores tienen velocidades de sedimentación gravitacional significativas.

Las partículas atmosféricas muestran tamaños y formas irregulares, por lo que se describen en base a diámetros equivalentes, que es el diámetro de una esfera que presenta un mismo comportamiento físico que la partícula considerada.

El sistema de medida del material particulado en suspensión homologado en la Directiva 2008/50/CE (Directiva 2008/50/CE, 2008) es la captación de las partículas y su acumulación durante un periodo determinado. Atendiendo al tamaño de corte de las partículas seleccionado por los cabezales de los sistemas de captación, se han definido diversos parámetros como TSP (Total Suspended Particulate), PM₁₀, PM_{2.5} ó PM₁ (figura 1.2).

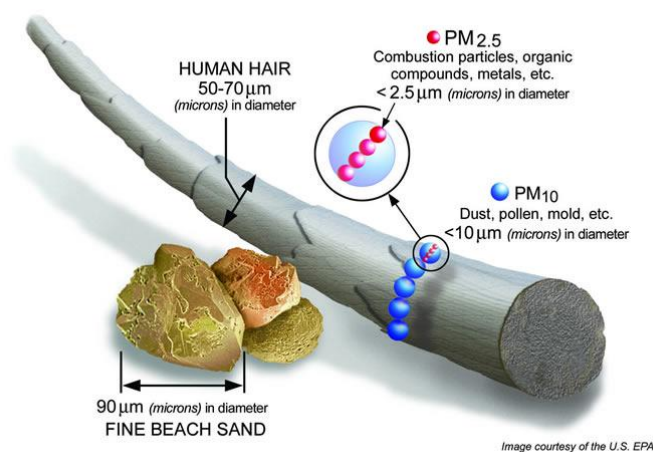


Figura 1.2. Tamaño comparativo partículas (Particulate Matter (PM) Research, EPA 2011)

Según la Directiva anterior, se define PM₁₀ como las partículas que pasan a través de un cabezal del sistema de captación de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de $10 \mu\text{m}$ con una eficacia de corte del 50% y PM_{2.5} como las partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de $2,5 \mu\text{m}$ con una eficiencia de corte del 50%. PM₁ se define como las partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de $1 \mu\text{m}$ con una eficiencia de corte del 50%. La Norma UNE-EN 12341 (UNE-EN 12341, 1999) define PM₁₀ como una especificación dada para el muestreo de partículas torácicas, TSP como todas las partículas

rodeadas por aire en un volumen de aire dado y tranquilo, fracción torácica como la fracción másica de las partículas inhaladas que pueden atravesar la laringe y tienen un diámetro inferior a 10 μm .

Generalmente se identifican diferentes rangos de tamaños de partícula denominados “modas”, que están relacionados en su mayoría con el mecanismo de formación de las partículas: nucleación, Aitken, acumulación y moda gruesa (Warneck, P., 1988; EPA, 1996; Seinfeld, J.H. et al., 1998) (figura 1.3).

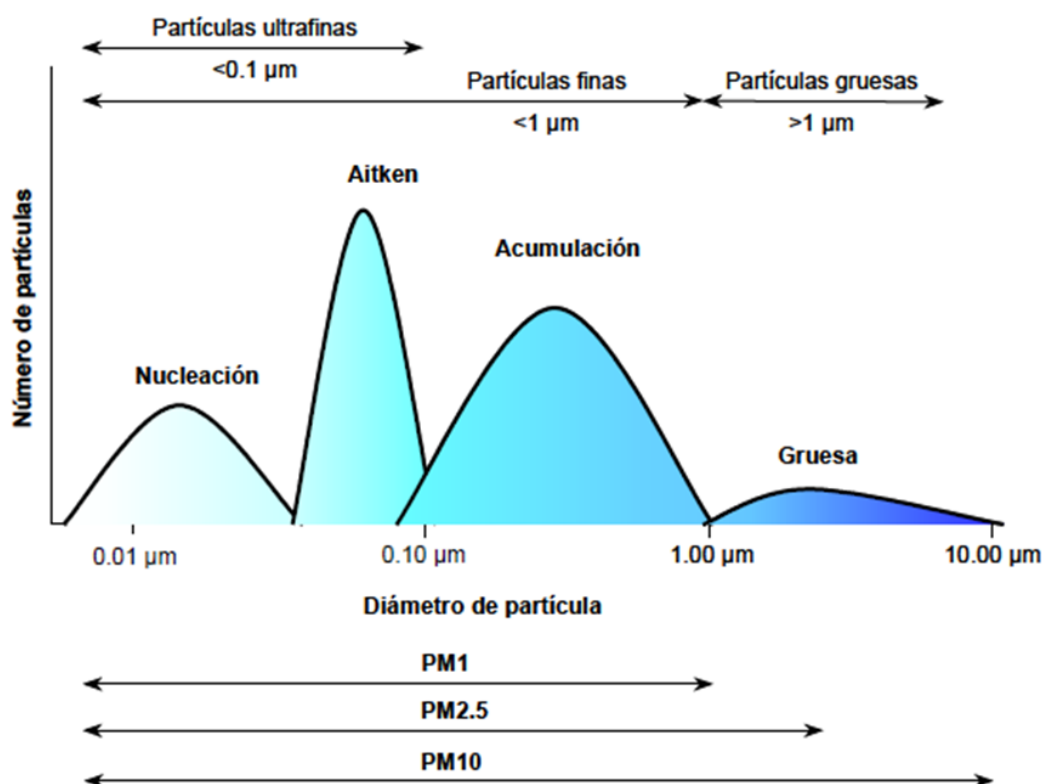


Figura 1.3. Distribución del número de partícula en función del diámetro (Viana Rodríguez, M.M., 2003)

En general, la granulometría y la composición del material particulado suelen ser características del foco emisor.

Moda de nucleación (<0,02 μm): la mayor concentración en número de partícula se encuentra entre 5-15 nm. Los únicos precursores gaseosos con capacidad para formar partículas por nucleación en aire ambiente son H_2SO_4 y NH_3 . La vida media de estas partículas en la atmósfera es del orden de horas ya que coagulan rápidamente con otras partículas o incrementan su tamaño por condensación. La teoría clásica de la nucleación

defiende que ésta depende de la concentración del gas precursor, la humedad relativa y la temperatura.

Moda Aitken (0,02-0,1 μm): estas partículas pueden tener un origen primario (natural o antropogénico) o secundario (a partir de partículas de la moda de nucleación). Un ejemplo de un tipo de partícula que se acumula típicamente en esta moda es el carbono de origen primario (soot) producido en procesos de combustión.

Moda de acumulación (0,1-1 μm): la mayor densidad de partículas se registra entre 150-250 nm. En la atmósfera, las partículas de la moda Aitken crecen hasta formar parte de la moda de acumulación por medio de reacciones en fase líquida que tienen lugar en gotas de agua en las nubes. Aproximadamente, el 90% del sulfato que se forma en la atmósfera es originado por la oxidación en fase líquida del dióxido de azufre en las nubes (Langner J., R.H., 1992). El tiempo de residencia en la atmósfera es máximo para las partículas de esta moda.

Moda gruesa (>1 μm en térmicos de aerosoles atmosféricos): en términos de calidad de aire y epidemiología, esta moda comprende las partículas de diámetro >2,5 μm . La mayor parte de las partículas de esta moda se forman por procesos mecánicos tales como la erosión de la superficie terrestre (materia mineral) o de otros materiales, o por la explosión de burbujas en la superficie de mares y océanos (aerosol marino).

La moda gruesa se caracteriza por presentar un reducido número de partículas pero una elevada masa. Aunque las partículas de origen primario dominan en esta moda, también es posible encontrar partículas de origen secundario. Estas partículas secundarias son formadas por reacciones químicas entre las partículas primarias de origen crustal o marino y gases presentes en la atmósfera, como ocurre por ejemplo en la reacción del ácido nítrico gaseoso con cloruro sódico o carbonato cálcico, que da lugar a la formación de nitratos sódico o cálcico (Alastuey, A. *et al.*, 2005; Mariani, R.L. *et al.*, 2007).

En la figura 1.4 se muestra un ejemplo que representa la distribución del material particulado en función del número, superficie y masa de las partículas (Viana Rodríguez, M.M., 2003).

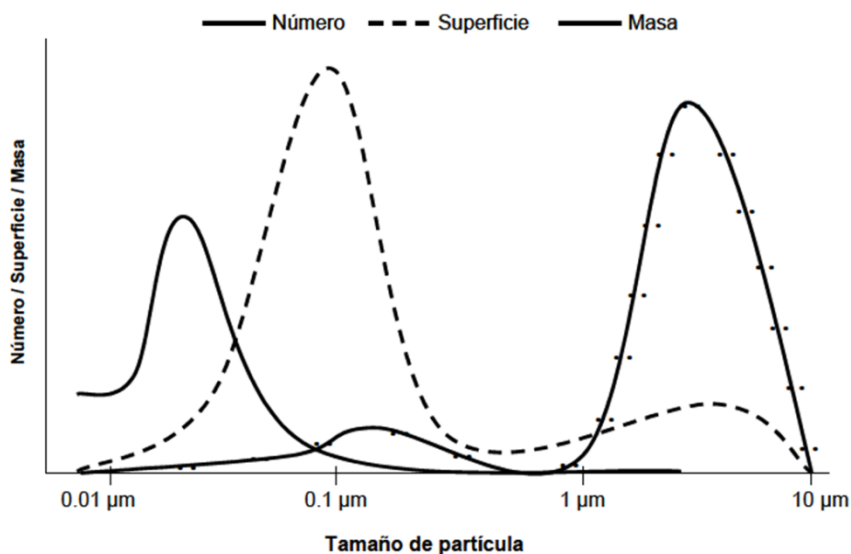


Figura 1.4. Distribución granulométrica del material particulado en función del número de partículas, la superficie y la masa (Viana Rodríguez, M.M., 2003)

Puede observarse que las partículas de las modas de nucleación y Aitken dominan el número de partículas. La distribución en función de la superficie muestra un máximo en torno a 0,1 μm , lo cual indica que en este diámetro se produce la acumulación de masa de forma más efectiva por procesos de coagulación y condensación. Sin embargo, también se detecta un incremento en la superficie en las partículas gruesas. Por último, la distribución de la masa se concentra en la moda gruesa.

1.3. Principales tipos de partículas atmosféricas

El PM atmosférico proviene de una gran variedad de fuentes a través de múltiples mecanismos de generación y abarca un amplio rango de composiciones químicas. Una partícula dada puede contener contribuciones de diversas fuentes, y ciertos componentes pueden estar presentes en partículas con distinto origen. Como consecuencia, la determinación de las fuentes y mecanismos de formación resulta compleja, especialmente en el caso de partículas con origen secundario debido a la gran cantidad de factores que influyen en su formación. La clasificación que se presenta a continuación no constituye una clasificación total ni estricta de las partículas del PM, pero resulta útil para describir los principales tipos genéricos, orígenes y composición de partículas que constituyen el PM y

en efecto ha sido empleada en múltiples ocasiones (Alves, C. *et al.*, 2001; Alfarrá, M.R. *et al.*, 2004; Sharma, M. *et al.*, 2005).

Materia mineral

El material mineral particulado de origen natural constituye la fracción mayoritaria en cuanto a masa del aerosol atmosférico (44% de las emisiones globales a nivel terrestre (Duce, R.A., 1995; IPCC, 1996; IPCC, 2001)). La emisión de partículas minerales se genera por medio de la acción de los vientos sobre la superficie terrestre en forma de emisiones fugitivas. La mayor emisión a escala global de este tipo de partículas se produce en regiones áridas o semiáridas del Norte de África, Oriente Medio y Asia Central, debido a que se ubican en cuencas topográficas en las que se acumula el material particulado resultante de los procesos erosivos en las épocas de mayor precipitación. En zonas áridas ubicadas fuera de esas latitudes no se registra emisión significativa de material particulado mineral. Es importante resaltar la existencia de emisión significativa a escala local en regiones semiáridas como el sudeste de la Península Ibérica. A pesar de que estas partículas se consideran de origen natural, se estima que entre el 30 y el 50% de la materia mineral en la atmósfera es consecuencia de la acción del hombre sobre la superficie terrestre debido a la reducción de la vegetación o a la modificación de la superficie del suelo.

La distribución granulométrica de este tipo de partículas es relativamente constante, y se concentra principalmente en tres modas de diámetros 1,5, 6,7 y 14,2 μm (Alfaro, S.C. *et al.*, 1998), por lo tanto, estas partículas se caracterizan por su granulometría gruesa. La abundancia relativa de partículas dentro de cada una de las modas depende de la velocidad del viento ya que a bajas velocidades se produce la resuspensión de las partículas de mayor diámetro, mientras que a mayores velocidades se emiten partículas de menor diámetro. Al margen de la velocidad del viento, la emisión de las partículas de origen mineral depende de la superficie del suelo, de la humedad y de la cobertura vegetal entre otros factores (Marticorena, B. *et al.*, 1997).

La composición química y mineralógica de estas partículas varía de una región a otra dependiendo de las características y composición de los suelos, pero generalmente está constituida por calcita (CaCO_3), cuarzo (SiO_2), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), arcillas, sobre todo caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e illita ($\text{K}(\text{Al},\text{Mg})_3\text{SiAl}_3(\text{OH})_2$), feldspatos (KAlSi_3O_8 y $(\text{Na},\text{Ca})(\text{AlSi})_4\text{O}_8$) y cantidades inferiores de sulfato cálcico ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y óxidos de hierro

(Fe₂O₃) entre otros (Glaccum, R.A. *et al.*, 1980; Schütz, L. *et al.*, 1987; Adedokun, J.A. *et al.*, 1989; Ávila, A. *et al.*, 1997). El origen de estas partículas es primario, ya que son emitidas directamente a la atmósfera.

A pesar de que la mayor parte de las emisiones de material mineral es de origen natural, es necesario considerar la existencia de un número limitado de fuentes de material particulado mineral de origen antropogénico. Así, actividades como la construcción, la minería, la fabricación de cerámicas o cementos, generan partículas minerales, ya sea a través de la propia actividad o durante los procesos de manipulación y transporte de materias primas (emisiones fugitivas). El tráfico puede constituir también una fuente de partículas minerales a través de la erosión del firme de rodadura (Querol, X. *et al.*, 2001; Querol, X. *et al.*, 2004; Mazzei, F. *et al.*, 2008).

Areosol marino

El aerosol marino es el segundo tipo de partícula con mayor importancia respecto al volumen total de emisiones a escala global (38% de las emisiones globales a nivel terrestre, IPCC, 1996). Al igual que la materia particulada mineral, las partículas de aerosol marino poseen en su mayoría origen natural y son emitidas directamente a la atmósfera (partículas primarias). La rotura de las burbujas de gases que alcanzan la superficie es el principal mecanismo por el cual los materiales marinos se proyectan en la atmósfera, con diámetros de partículas de entre 0,05 y 10 µm encontrándose la mayor parte de la masa en la fracción gruesa.

Existen dos mecanismos de formación de este tipo de partículas: la ruptura de burbujas de aire que alcanzan la superficie de los océanos (figura 1.5) y la agitación de la superficie de los mares y océanos por la acción del viento.

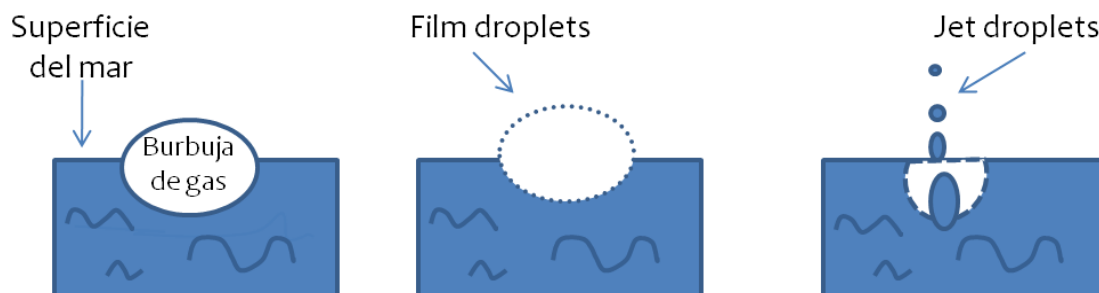


Figura 1.5. Formación de partículas de aerosol marino cuando una burbuja rompe en la superficie del mar (Hobbs P. V., 2000; Hobbs, P.V., 2000)

Cuando una burbuja de gas revienta en la superficie, se produce un impulso que arrastra entre 1 y 5 gotas hasta 15 cm sobre la superficie del mar. Algunas de estas gotas impulsadas, o *jet droplets*, pueden evaporarse generando partículas de sal marina de diámetro $> 2,5 \mu\text{m}$. Partículas mucho más pequeñas son generadas cuando la parte superior de la burbuja se rompe en la superficie (*film droplets*). Varios cientos de estas gotas son generadas en la rotura de cada burbuja y al evaporarse generan partículas de menos de $0,3 \mu\text{m}$ de diámetro.

La composición química del aerosol marino deriva de su fuente de origen, estando constituida fundamentalmente por cloruro sódico (NaCl) y en menor medida por otros cloruros y sulfatos (MgCl_2 , MgSO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4). En la tabla 1.1 se puede observar la relación másica entre los principales elementos presentes en el agua de mar (Mészáros, E., 1999).

Tabla 1.1. Composición promedio del agua de mar. Ratio másico entre los diferentes iones (X) y Na^+ (Mészáros, E., 1999)

iones	Cl^-	SO_4^{2-}	Br^-	HCO_3^{2-}	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+
mg/kg	19.3	2.7	67	142	10.8	1.3	412	399
X/Na	1.79	0.25	0.006	0.013	1	0.12	0.038	0.037

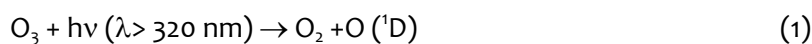
La composición de las partículas primarias emitidas por los océanos no es siempre idéntica a la de la superficie del mar donde se originan. Por ejemplo, las partículas marinas contienen partículas de plomo y mercurio muy superiores a las que hay en el mar. Este fenómeno de enriquecimiento es debido a una diferente volatilidad de las especies químicas o a una composición diferente de la superficie donde se generan las partículas respecto al promedio de la fuente (Hobbs P. V., 2000). En algunos casos se ha observado que la relación másica de ciertos elementos con respecto al sodio en el particulado de origen marino es sustancialmente inferior al valor promedio en el agua de mar. Esto es debido a que mientras la mayoría de los componentes son inertes químicamente, otros como el Cl^- presentan reactividad con gases de origen antropogénico (HNO_3 y H_2SO_4), generando HCl gaseoso y produciendo deficiencia de Cl^- respecto al valor estimado en base a su proporción en el agua de mar.

Compuestos de azufre

Los sulfatos presentes en la atmósfera son generalmente partículas de origen secundario que se generan mayoritariamente como resultado de la oxidación de precursores gaseosos, principalmente SO₂. Las emisiones antropogénicas de SO₂, consecuencia fundamentalmente de la quema de combustibles fósiles, se han incrementado sustancialmente a lo largo del siglo XX y actualmente exceden de forma global a las emisiones naturales de gases con azufre. En las emisiones naturales, la más importante es la generación a partir del dimetilsulfuro (DMS) emitido por los océanos y las emisiones de SO₂ procedentes de los volcanes. Otras fuentes naturales y antropogénicas de sulfatos primarios son los yacimientos yesíferos, los procesos industriales de producción de ácido sulfúrico y la producción y manipulación de productos minerales tales como el yeso. Los compuestos de S representan aproximadamente el 7-10% de las emisiones globales a nivel terrestre (IPCC, 1996).

La formación de sulfato a partir de SO₂ puede tener lugar tanto en fase gas como en fase líquida.

En fase gas la oxidación está provocada por el radical hidroxilo ([•]OH), originado a partir de la descomposición fotoquímica del ozono (O₃) (Stein, A.F. *et al.*, 2003):



El ácido sulfúrico producido mediante este mecanismo forma rápidamente pequeñas gotas mediante nucleación y crece por condensación de vapor de agua, coalescencia con otras gotas líquidas o coagulación con partículas sólidas.

La oxidación en fase acuosa, más rápida y que parece ser el proceso predominante a escala global (IPCC, 2001), transcurre en las partículas acuosas que forman las nubes, en la niebla, en la lluvia o en películas líquidas depositadas sobre partículas preexistentes. Esta

oxidación se basa principalmente en la reacción con el peróxido de hidrógeno originado en la atmósfera por recombinación de radicales hidropéroxido (HO_2^\bullet) generados a partir de reacciones en cadena que implican a compuestos orgánicos volátiles, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno:



Esta generación es más eficiente a pHs inferiores a 5, mientras que a pHs superiores el ozono es el principal oxidante del SO_2 en fase acuosa.

Las emisiones volcánicas constituyen la segunda fuente de SO_2 natural, aunque son cinco veces inferiores a las antropogénicas. Pero la inyección a mayores alturas incrementa el tiempo de residencia y los efectos sobre el balance radiactivo del planeta (IPCC, 2001).

Los sulfatos de origen no natural constituyen la fracción principal del material particulado antropogénico, y las emisiones antropogénicas se encuentran en el origen de entre el 60-80% del azufre en la atmósfera a escala global (Chuang, C.C. *et al.*, 1997).

Compuestos de nitrógeno

El NH_3 es el compuesto alcalino más abundante en la atmósfera. Los compuestos de nitrógeno presentes en la atmósfera son de origen principalmente secundario, y provienen de la reacción de precursores gaseosos naturales y antropogénicos. Representan aproximadamente el 2-5% de las emisiones globales a nivel terrestre (IPCC, 1996). Los compuestos nitrados de origen natural se suelen generar a partir de las emisiones de los suelos (nitrificación, NO_2), la quema de biomasa (NO_2 , NO), las descargas eléctricas (NO) y las emisiones biogénicas (NH_3) (Seinfeld, J.H. *et al.*, 1998). Las emisiones naturales de NO y NO_x a escala global constituyen sólo la tercera parte de las emisiones antropogénicas (Mészáros, E., 1993).

En cuanto a los precursores gaseosos de los nitratos de origen antropogénico, en la actualidad se conocen numerosas fuentes emisoras entre las que destacan la producción eléctrica (combustión de gas, fuel-oil y carbón), y otros procesos de combustión a temperaturas elevadas capaces de oxidar el N_2 tales como los que ocurren en los motores de los vehículos y la quema de biomasa.

Los principales gases emitidos por fuentes naturales y antropogénicas son, entonces, NO, NO₂, N₂O y NH₃ cuya oxidación en la atmósfera tiene como resultado más frecuente la formación de ácido nítrico (HNO₃) y amonio (NH₄⁺) (figura 1.6).

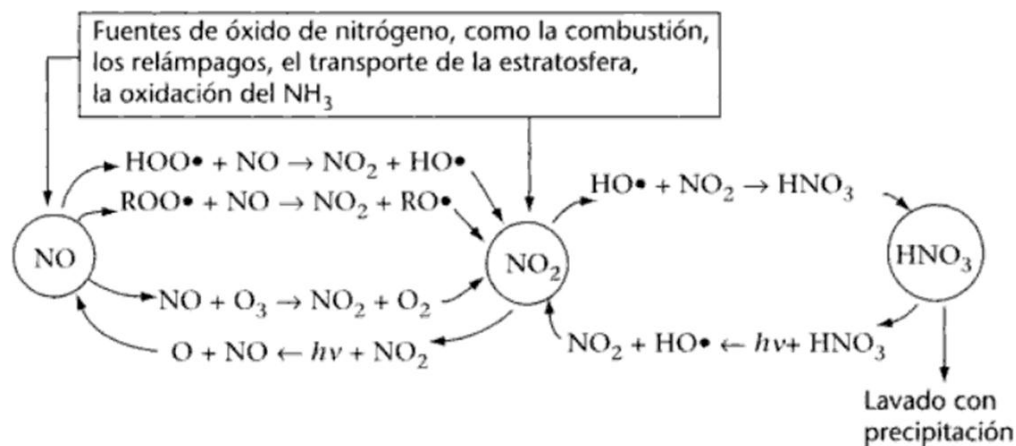


Figura 1.6. Principales reacciones entre NO, NO₂ y HNO₃ en la atmósfera (Manahan, S.E., 1993)

Como ocurre con el H₂SO₄, el HNO₃ puede reaccionar con el NaCl de origen marino para formar NaNO₃ y liberar HCl, o con partículas minerales básicas que contengan carbonato de calcio o de magnesio para liberar CO₂.

Compuestos de carbono

Los compuestos carbonosos representan aproximadamente el 2-5% de las emisiones globales a nivel terrestre (IPCC, 2001). Comprenden una amplia variedad de especies naturales y antropogénicas, de composición y estructura diversa, cuya característica común es la presencia de carbono en su composición. Se distingue generalmente entre carbono elemental (EC), también conocido como *black carbon* (BC) y carbono orgánico (OC) y se expresa la masa de carbono total (TC) como la suma de ambas. La fracción EC suele ser emitida directamente a la atmósfera (partículas primarias) por procesos de combustión incompleta (gas, carbón, fuel-oil) y por tanto su origen es esencialmente antropogénico (Husain, L. et al., 2007). Los compuestos de carbono orgánicos pueden ser emitidos directamente a la atmósfera tanto por fuentes naturales como antropogénicas, o formarse por condensación de compuestos orgánicos volátiles (COVs, de origen natural o antropogénico). Es posible también encontrar cantidades limitadas de carbono en

compuestos inorgánicos, fundamentalmente carbonatos de potasio, calcio, sodio y magnesio, denominados como carbono de carbonatos (CC, *Carbonate Carbons*).

La emisión de compuestos orgánicos de origen natural se produce esencialmente a través de la vegetación, la superficie de mares y océanos y los suelos, y puede dar lugar tanto a partículas primarias como secundarias.

Las partículas primarias están constituidas principalmente por compuestos vegetales y edafológicos, tales como esporas, polen, ácidos húmicos y fúlvicos, microorganismos y hongos (Blanchard, D.C. *et al.*, 1982; Artaxo, P. *et al.*, 1994; Campbell, I.D. *et al.*, 1999). La granulometría de estas partículas es altamente variable, de modo que pueden encontrarse en las fracciones más finas o gruesas del aerosol atmosférico.

La formación de partículas naturales secundarias es consecuencia de la oxidación en la atmósfera de los gases orgánicos emitidos principalmente por la vegetación. La composición de dichos gases, así como la de las partículas resultantes, es muy variable, tanto espacial como temporalmente, ya que depende del tipo de vegetación existente y de las condiciones climáticas.

El material particulado carbonoso primario de origen antropogénico, tiene su principal fuente en la generación de electricidad mediante procesos de combustión, así como en otras fuentes de origen industrial y en los aportes del tráfico. En los entornos urbanos, es necesario destacar las emisiones del tráfico, y en especial las de los vehículos diesel, cuya contribución a los niveles de materia carbonosa es cinco veces superior a la de los motores de gasolina (Kim, E. *et al.*, 2003).

En cuanto a las partículas de carbono antropogénico de origen secundario, aproximadamente el 50% provienen de la evaporación de gasolina, la gasolina líquida y las emisiones de los vehículos (Watson, J.G. *et al.*, 2002), así como la fabricación y manipulación de pinturas y disolventes.

1.4. Fracción orgánica de la materia particulada

Entre las familias de compuestos orgánicos que pueden aparecer en la fracción orgánica del particulado atmosférico se encuentran los hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, fenoles, cetonas, aldehídos, ácidos, ésteres, quinonas, ftalatos y dioxinas entre otros. Estos compuestos se encuentran en cantidades muy variables, siendo los de mayor abundancia los hidrocarburos alifáticos y los ácidos carboxílicos, pero son los hidrocarburos aromáticos policíclicos los que tienen una mayor toxicidad para el ser humano y el medio ambiente.

Hidrocarburos alifáticos

Los hidrocarburos alifáticos, más concretamente los n-alcenos, son compuestos sencillos constituidos por cadenas lineales abiertas de carbono unidos por enlaces sencillos.

Se trata de compuestos muy estables, por lo tanto de baja reactividad lo que les hace tener un elevado periodo de residencia en el medio ambiente. Son compuestos de baja toxicidad y no se han descrito propiedades cancerígenas ni mutagénicas en este grupo de compuestos.

El origen de estos compuestos en la atmósfera procede tanto de fuentes antropogénicas que incluyen la combustión incompleta de combustibles fósiles (gasolina, gasoil, carbón), la quema de madera y la utilización de lubricantes, como de fuentes biogénicas, donde se incluyen las ceras emitidas por las plantas y la suspensión directa de polen, microorganismos e insectos (Yassaa, N. *et al.*, 2001; Lin, J.J. *et al.*, 2004).

El interés en el estudio de estos compuestos estriba en que se pueden emplear como trazadores de la contaminación producida por los derivados del petróleo. Así, por ejemplo, la presencia de ciertos hidrocarburos alifáticos ramificados como son el pristano y el fitano, es un indicador del aporte antropogénico, ya que son productos obtenidos en la quema de combustibles fósiles.

Se han empleado distintos tipos de parámetros y relaciones para intentar identificar las fuentes de los hidrocarburos alifáticos en el material particulado. Entre ellos:

- a) *Índice de preferencia del carbono (CPI)*. Es un parámetro que se define como la relación que existe entre la concentración de alcanos con número impar de carbono y los alcanos con número par de carbonos. La ecuación matemática para su cálculo es:

$$CPI = \frac{\sum_{11 \leq i \leq 35} \text{Alcanos impares}}{\sum_{12 \leq i \leq 34} \text{Alcanos pares}}$$

Este parámetro representa una medida muy precisa de los compuestos sintetizados biológicamente ya que se ha observado un predominio de los alcanos con número impar de carbonos frente a los alcanos con número par de carbonos en algunos materiales biológicos como es el caso de la cera superficial de las hojas de los árboles (Simoneit B. R. T., 1984). Así, las emisiones biogénicas se caracterizan por emitir, predominantemente, compuestos con número impar de átomos de carbono, fundamentalmente los de 29 y 31 átomos. Sin embargo, para emisiones antropogénicas, las cantidades de compuestos pares e impares son equivalentes. Estudios realizados por diferentes autores (Simoneit, B.R.T., 1984; Simoneit, B.R.T. *et al.*, 1990; Simoneit, B.R.T. *et al.*, 1991; Simoneit, B.R.T. *et al.*, 1999; Pio, C. *et al.*, 2001; Pio, C. *et al.*, 2001b; Bi, X. *et al.*, 2005), establecieron valores de CPI en función de diferentes tipos de fuentes de emisión de alcanos (tabla 1.2).

Tabla 1.2. Valores de CPI en función de la fuente de emisión

Valor CPI	Fuente asignada
6-30	Cera de las plantas
10	Incendios forestales
1,2-5	Incendios
0,93-1,20	Motores de vehículos diésel o gasolina
0,96-1,01	Derivados del petróleo

De forma general y a partir de estos datos, se puede estimar que valores de CPI superiores a 3 indican que los alcanos provienen principalmente de fuentes biogénicas, mientras que valores de CPI próximos a la unidad implican alcanos derivados de productos del petróleo o de la combustión incompleta de éstos.

- b) $WaxC_n$. Este parámetro nos da la concentración de alcano que procede de la cera de las hojas (Mandalakis, M. *et al.*, 2002; Tsapakis, M. *et al.*, 2002; Young, L.H. *et al.*, 2002; Cincinelli, A. *et al.*, 2003; Guo, Z.G. *et al.*, 2003; Lin, J.J. *et al.*, 2004; Bi, X. *et al.*, 2005; Feng, J. *et al.*, 2005; Huang, X.F. *et al.*, 2006). La ecuación matemática para su cálculo es:

$$WaxC_n = [C_n] - \frac{([C_{n-1}] + [C_{n+1}])}{2}$$

Y el tanto por ciento de alcanos que proceden de la cera de las hojas se puede calcular como:

$$\%WNA = \left(\frac{\sum WNA C_n}{\sum NA} \right) \times 100$$

Siendo NA la concentración total de n-alcanos.

- c) *Mezcla compleja no resuelta (UCM, Unresolved Complex Mixture)*. Se refiere a la mezcla de compuestos sin resolver que puede apreciarse en los cromatogramas de la serie de hidrocarburos alifáticos. Aparece como una joroba o “hump” que hace aumentar la línea base del cromatograma. La presencia de UCM es característica de fuentes antropogénicas ya que son hidrocarburos alifáticos ramificados y cíclicos que no se han resuelto y que se generan principalmente durante la combustión de combustibles fósiles (Feng, J. *et al.*, 2005). La UCM se cuantifica midiendo el área de esta joroba. Este parámetro es usado como una medida aproximada del nivel de contaminación producida por los residuos del petróleo (Alves, C. *et al.*, 2001; Kendall, M. *et al.*, 2001; Pio, C. *et al.*, 2001; Pio, C. *et al.*, 2001b; Almeida Azevedo, D. *et al.*, 2002; Bi, X. *et al.*, 2002; Lang, Q. *et al.*, 2002; Bi, X. *et al.*, 2003; Cincinelli, A. *et al.*, 2003; Kalaitzoglou, M. *et al.*, 2004; Huang, X.F. *et al.*, 2006).

La relación U:R definida como la relación entre los hidrocarburos alifáticos sin resolver frente a los hidrocarburos alifáticos resueltos, se emplea como un indicador de la contribución antropogénica al particulado atmosférico. Valores comprendidos entre 2,3-3,9 se corresponden con la quema de madera o carbón, mientras que valores superiores a 4 se identifican con emisiones producidas por vehículos de motor (Bi, X. *et al.*, 2002; Bi, X. *et al.*, 2003; Feng, J. *et al.*, 2005).

Tabla 1.3. Relación U:R en función de la fuente de emisión

Valor U:R	Fuente asignada
<1	Aerosol sobre áreas oceánicas (baja influencia antropogénica)
1-2	Vehículos gasolina
>2	Vehículos diésel
10	Incendios forestales
15	Lubricantes
50	Coches sin catalizador
10-200	Sedimentos contaminados con petróleo

- d) C_{max} , alcano que presenta la concentración más elevada. La identificación del C_{max} proporciona información sobre los aportes de las fuentes antropogénicas-biogénicas al total de los alcanos. Así, valores de C_{max} superiores al alcano de 27 átomos de carbono, supone un aporte principalmente biogénico, mientras que valores inferiores al alcano de 23 átomos de carbono sugieren un aporte principal de derivados del petróleo. Valores intermedios de C_{max} indican un origen mixto para los alcanos del particulado atmosférico (Almeida Azevedo, D. *et al.*, 2002; Bi, X. *et al.*, 2002; Guo, Z.G. *et al.*, 2003).

Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son un grupo de más de 100 compuestos que se encuentran generalmente como una mezcla de dos o más compuestos. La mayoría de los HAPs no tienen un uso comercial aunque algunos, como el naftaleno, el antraceno y el fenantreno, se emplean como materias primas en la fabricación de tintes, celuloide, lubricantes, plásticos e insecticidas. Las cantidades usadas en la industria son pequeñas por lo que se considera que la fuente de la mayoría de residuos de HAPs detectados en el medio ambiente es la combustión incompleta de diferentes fuentes como son el carbón, el petróleo, gasolina, basuras y otras sustancias orgánicas como el tabaco.

Los HAPs pasan al aire principalmente por emisiones volcánicas, incendios forestales, combustión de carbón y del escape de los automóviles y pueden encontrarse adheridos a partículas. Además, partículas de HAPs pueden evaporarse al aire fácilmente

desde el suelo o las aguas superficiales a donde llegan a través de desechos de plantas industriales y de tratamiento de aguas residuales.

Los HAPs son compuestos formados por la condensación de dos o más anillos aromáticos de seis átomos de carbono que generan estructuras muy diversas pero presentan ciertas características comunes como su carácter lipofílico.

En general, en estado puro son sólidos cristalinos con elevados puntos de fusión y bajas presiones de vapor. Poseen carácter neutro, apolar y una gran estabilidad que aumenta con el número de anillos de los que están compuestos y el grado de insaturación. Presentan también una gran afinidad por adsorberse en superficies, asociándose al material particulado.

Debido a su naturaleza lipofílica, los HAPs tienden a acumularse en sedimentos y materia orgánica donde pueden permanecer largos periodos de tiempo por su gran estabilidad. En el suelo, es probable que los HAPs se adhieran firmemente a partículas; ciertos HAPs se movilizan a través del suelo y contaminan el agua subterránea. Así, pueden acumularse en las plantas, peces y microorganismos, incorporándose a la cadena alimentaria. La cantidad de HAPs en plantas y en animales puede ser mucho mayor que la cantidad en el suelo o en el agua donde viven estos organismos. Únicamente en presencia de luz y oxígeno puede producirse la fotooxidación de estos compuestos cuando están en disolución en un periodo de días a semanas. Su biodisponibilidad hace que puedan incorporarse al organismo por ingestión, inhalación o absorción dérmica.

Los HAPs son mezclas complejas de cientos de compuestos químicos, incluidos los derivados de HAPs como los nitro-HAPs, productos oxigenados y los HAPs heterocíclicos. Las propiedades biológicas de la mayoría de estos compuestos son todavía desconocidas. El benzo(a)pireno es el compuesto más estudiado y la información existente sobre toxicidad se relaciona con este compuesto. Las concentraciones medias anuales para el BaP en la mayor parte de las ciudades europeas se encuentran en un rango de 1-10 ng/m³. En áreas rurales las concentraciones evaluadas son menores de 1 ng/m³ (WHO, 2000).

Una de las características más significativas para esta familia de compuestos es el carácter mutagénico y cancerígeno que tienen algunos de sus isómeros. Es por esta razón que la US-EPA incluye 16 HAPs en la lista de contaminantes prioritarios, que se recogen en la figura 1.7.

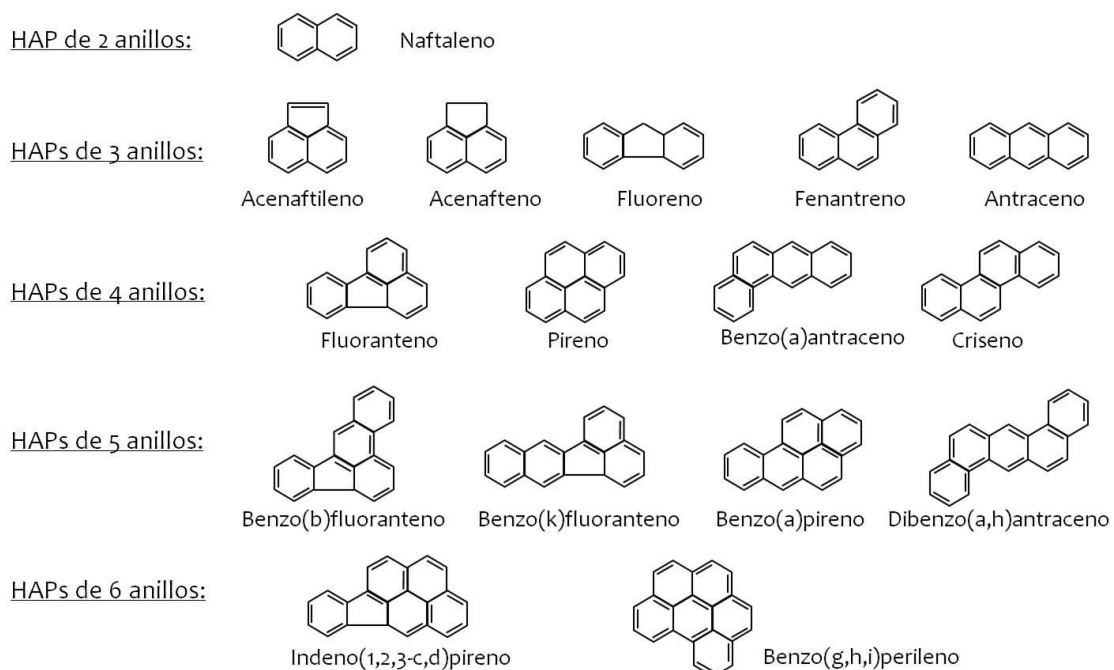


Figura 1.7. HAPs incluidos en la lista de contaminantes prioritarios US-EPA

La exposición a los HAPs está asociada a efectos tóxicos para la salud en la reproducción, cardiovasculares, en la médula ósea, en el hígado y sobre el sistema inmune. Pero el efecto más destacado de todos ellos es su carácter cancerígeno.

La actividad cancerígena depende de la estructura de los HAPs, siendo más importante para las moléculas de 4, 5 ó 6 anillos que para las de 2, 3 y las de 7 anillos. En algunos casos, la capacidad sobre sus efectos está documentada, siendo el benzo(a)pireno el compuesto sobre el que se tiene más información, ya que se sospecha su poder cancerígeno desde 1933. La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC, *International Agency for Research on Cancer*) elaboró en 1983, 1987 y 1992 un programa monográfico y clasificó 48 HAPs según su probable poder cancerígeno en humanos. En la tabla 1.4 se muestra el potencial cancerígeno de los 16 HAPs clasificados como contaminantes prioritarios por la EPA según los datos de la IARC.

Como ya se ha dicho, las fuentes de los HAPs en la atmósfera pueden ser tanto de origen antropogénico como biogénico. Como fuentes naturales destacan la quema de biomasa, los yacimientos de petróleo y el carbón. En cuanto a fuentes antropogénicas cabe destacar la combustión de carbón en centrales térmicas, las emisiones de los vehículos, la quema de combustibles para calefacción (gas natural, gasóleo), la quema de biomasa en la agricultura y la incineración de residuos sólidos urbanos.

La mayoría de los trabajos realizados sobre los HAPs en particulado atmosférico los han estudiado en zonas urbanas. Es por ello que los niveles de HAPs producidos por el tráfico están ampliamente estudiados y existen varias relaciones entre diferentes isómeros que se emplean como trazadores de las fuentes de emisión. Pero estas relaciones hay que tomarlas con precaución ya que los perfiles de las diferentes fuentes son muy similares y es difícil diferenciarlas, pudiendo además variar por reacción con otras especies atmosféricas.

Tabla 1.4. Propiedades cancerígenas de los 16 HAPs prioritarios (IARC, 2010)

HAPs	Grupo ^a	Fotomutagenicidad ^b	Carcinogenicidad ^c	Mutagenicidad ^d
Acenafteno	-	+	0	- ^e
Acenaftaleno	-	+	I	- ^e
Antraceno	3	++	0	-
Benzo(a)antraceno	2A	++	++	+
Benzo(a)pireno	2A	++	++	+
Benzo(b)fluoranteno	2B	-	++	+ ^e
Benzo(ghi)perileno	3	++	I	- ^e
Benzo(k)fluoranteno	2B	+	++	+ ^e
Criseno	3	+	+	+
Dibenzo(ah)antraceno	2A	-	++	+
Fluoranteno	3	-	0	+ ^e
Fluoreno	3	+	I	-
Indeno(cd)pireno	2B	++	++ ^f	+ ^e
Naftaleno	-	-	I	-
Fenantreno	3	-	I	-
Pireno	3	++	0	-

^a Grupos establecidos en IARC Monographs volumen 32 (IARC, 1998).

^b PAH definido como fotomutagénico (+) o fuertemente fotomutagénico (++). IARC.

^c Datos procedentes de IARC (IARC, 1998), National Toxicology Program (National Toxicology Program, 1993), (White P. A., 2002) y Environmental Protection Agency para acenaftileno, naftaleno y fluoreno. Clasificación: (0) no hay evidencia de poder cancerígeno; (I) evidencias inadecuadas para su evaluación; (+) limitadas evidencias de poder cancerígeno en pruebas con animales; (++) suficiente evidencia de poder cancerígeno en pruebas con animales.

^d Mc Can *et al.* (McCann J., C.E., Yamasaki E., Ames B. N., 1975)

^e Nagai *et al.* (Nagai A, K.Y., Funaska R., Nakamuro K., 2002).

^f Environmental Protection Agency. Estudios de cáncer en animales (<http://www.epa.gov/NCE/iris/subst/0457.htm>).

1.5. Efectos del particulado atmosférico sobre la salud humana y el medio ambiente

El interés en el estudio del particulado atmosférico se centra en su influencia adversa sobre la salud humana y sus efectos sobre el medio ambiente.

Efectos sobre la salud humana

El sistema respiratorio constituye la principal vía de entrada del material particulado en el organismo. El grado de penetración en el mismo depende principalmente del tamaño de partícula, y en su deposición en el cuerpo humano influyen también la forma y densidad de las partículas. Los efectos que pueden provocar en el organismo dependen de la granulometría, la morfología y la composición química de las partículas, del tiempo de exposición a las mismas y la susceptibilidad de cada persona. Todas las partículas de diámetro $< 10 \mu\text{m}$ (PM₁₀, partículas torácicas) tienen un tamaño suficiente para penetrar en la región traqueobronquial, pero sólo aquellas de diámetro inferior a $2,5 \mu\text{m}$ (PM_{2,5}, partículas alveolares) pueden alcanzar la cavidad alveolar y, por tanto, provocar mayores afecciones (figura 1.8).

A partir de numerosos estudios epidemiológicos llevados a cabo en las décadas de 1980 y 1990 se han obtenido suficientes datos para afirmar que existe una correlación significativa entre la exposición al material particulado atmosférico y diversos efectos adversos sobre la salud (Dockerey, D.W. *et al.*, 1993; Schwartz, J., 1994; Bascom, R. *et al.*, 1996; Schwartz, J. *et al.*, 1996; Brunekreef, B. *et al.*, 1997; Künzli, N. *et al.*, 2000; Hoek, G. *et al.*, 2002; Pope, C. *et al.*, 2006; Dockery, D.W. *et al.*, 2007). En estos estudios, los niveles de material particulado han sido caracterizados de diferentes formas, incluyendo la concentración en masa total (Partículas en Suspensión Totales, TSP), la concentración de algunas de sus fracciones (PM₁₀, PM_{2,5}, PM₁), la composición química o la concentración de black carbón (BC). Los efectos de la exposición al material particulado atmosférico se observan tanto en episodios de contaminación crónicos como agudos (WHO, 2002). Ambos tipos de episodios conllevan aumentos en los ingresos hospitalarios por enfermedades respiratorias y cardiovasculares, siendo éstas las principales causas de los incrementos en la mortalidad. Según el informe de la UNECE (2004), en Europa se producen alrededor de 250.000 muertes prematuras cada año a causa de la contaminación por material particulado y ozono troposférico.

Según el informe WHO (Cohen, A.J. *et al.*, 2004), un incremento de $10 \mu\text{g}$ de PM₁₀/m³ se relaciona con un aumento de la mortalidad de 1,05%. Estudios realizados en 29

ciudades europeas (Analitis, A. et al., 2006) muestran resultados similares a los presentados en el informe de la Organización Mundial de la Salud. Según este estudio, un incremento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en los niveles de PM_{10} se relaciona con un aumento del 0,76% en las muertes causadas por enfermedades cardiovasculares y 0,58% en las muertes causadas por enfermedades respiratorias.

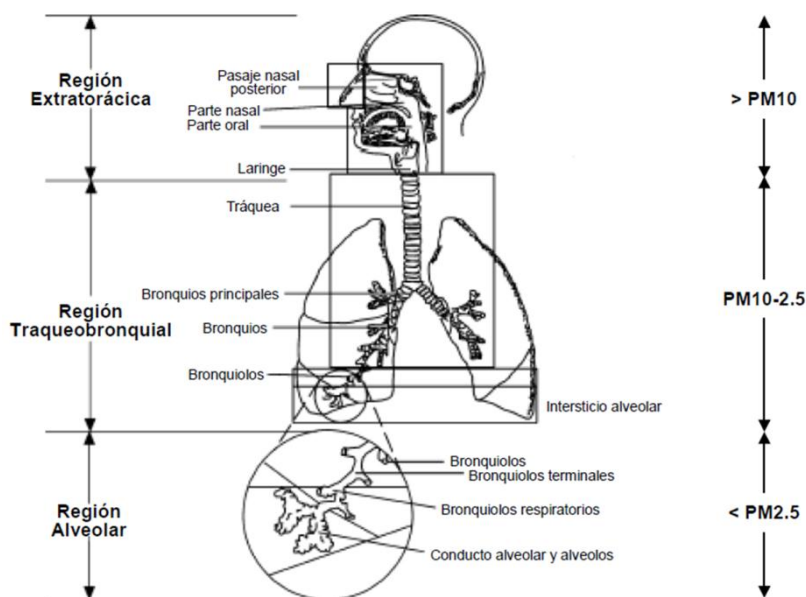


Figura 1.8. Regiones del aparato respiratorio humano (EPA, 2002)

La norma UNE-EN 12341 (UNE-EN 12341, 1999) establece la capacidad de penetración de las distintas fracciones del material particulado atmosférico en el organismo y se presentan en la tabla 1.5 junto con los criterios médicos de penetración en el sistema respiratorio humano.

Tabla 1.5. Criterios médico y UNE (UNE-EN 12341, 1999) con respecto al tamaño de partícula

Tamaño	TOXICIDAD	
	Criterio médico	Criterio UNE
> PM10	Laringe, faringe, cavidades nasales (>10µm)	Fracción inhalable (<30 µm) Fracción extratorácica (>10µm)
PM10-2,5	Tráquea (10-6 µm) Bonquios (6-3 µm)	Fracción torácica (<10µm) Fracción traqueobronquial (10-2,5µm)
PM2.5	Bronquiolos (3-1 µm)	Fracción alveolar (<2,5µm)
PM1	Alvéolos (1 µm)	

Al margen del diámetro de partícula, los efectos sobre la salud del material particulado atmosférico dependen de su composición química. A pesar de que en la actualidad existen todavía incertidumbres acerca de los efectos provocados por las diferentes especies químicas, la mayoría de los estudios apuntan a que el mayor impacto sobre la salud viene causado por las partículas de carbono elemental (EC), por los compuestos orgánicos (OM, concretamente HAPs), sulfatos y nitratos, partículas ultrafinas (< 0,1 µm) y determinados metales (As, Cd, Fe, Zn, Ni) (Wichmann, H.E. *et al.*, 2000; WHO, 2003).

Efectos sobre el clima

Las partículas atmosféricas juegan un papel fundamental en la regulación del clima del planeta, ya que ejercen un cierto grado de influencia sobre la formación de nubes y sobre el balance radiativo global. El material particulado atmosférico posee la capacidad de dispersar y absorber radiación de onda corta y larga y, consecuentemente, puede llegar a perturbar el balance energético del sistema Tierra-atmósfera (IPCC, 2001; IPCC, 2007). El efecto global de los diferentes gases y aerosoles se resume en la figura 1.9.

Las partículas en sí mismas ejercen un *efecto directo* sobre el balance radiativo terrestre (figura 1.10). Los aerosoles absorben y reflejan la radiación solar, dependiendo de su tamaño y composición. Ciertos tipos de aerosoles como los sulfatos y la materia mineral, producen un forzamiento radiativo negativo ya que reflejan la luz solar, lo que contribuye al enfriamiento. Otros tipos como el carbono elemental producen un forzamiento radiativo positivo ya que en él predomina el efecto de absorción de la radiación infrarroja, lo que contribuye al calentamiento (IPCC, 2007).

Las partículas atmosféricas actúan como núcleos de condensación para la formación de nubes, ya que la sobresaturación en las nubes no es suficiente para iniciar la nucleación homogénea (Mészáros, E., 1999). De esta manera, las propiedades físicas y químicas de las partículas que se encuentran en suspensión durante la formación de las nubes, junto con los factores ambientales, determinan la estructura de las nubes en cuanto al tamaño y concentración de las gotas de agua. Dado que la estructura de la nube determina su vida media, su capacidad para formar precipitación y sus propiedades ópticas, es posible concluir que el material particulado atmosférico desempeña un papel significativo en la regulación del ciclo del agua.

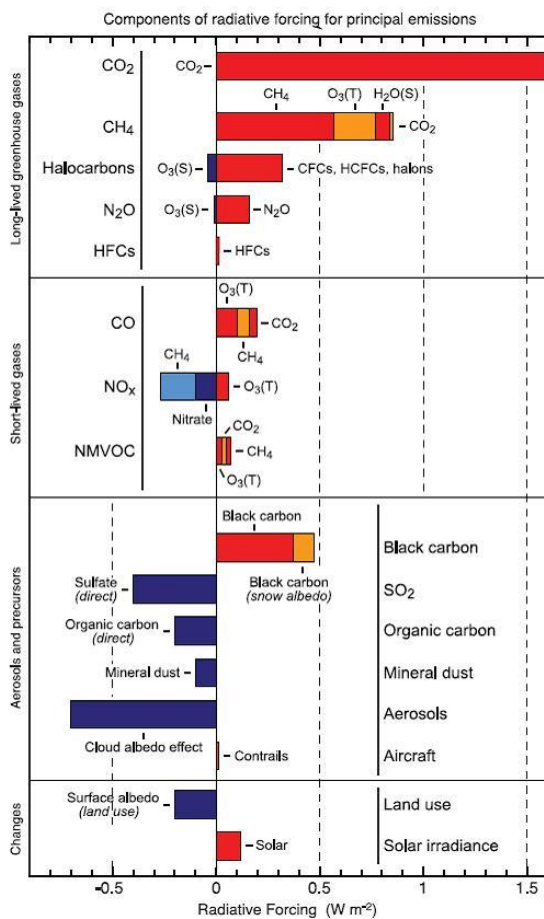


Figura 1.9. Forzamiento radiativo de diferentes gases y aerosoles (W/m²) (IPCC, 2007)

La capacidad de los aerosoles para crear y modificar nubes se conoce como efecto indirecto sobre el forzamiento radiativo terrestre. Las nubes tienen un albedo diferente a la superficie terrestre y provocan una mayor reflexión de la radiación solar, con lo cual el efecto que causan es de forzamiento negativo.

Se reconoce también un efecto semi-directo debido a que la presencia de aerosoles de carbono elemental provoca la absorción de la radiación solar (efecto directo). Si esto se produce a cierta altura puede disminuir la condensación de vapor de agua sobre los núcleos al incrementar ligeramente la temperatura (IPCC, 2007).

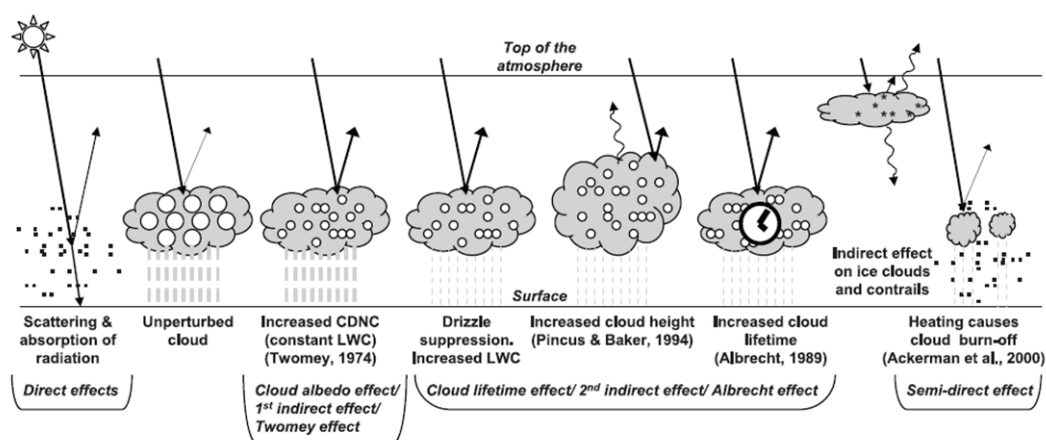


Figura 1.10. Efectos climáticos directos, indirectos y semidirectos causados por los aerosoles (IPCC, 2007)

Reducción de la visibilidad

Otro efecto significativo del material particulado atmosférico sobre el clima es la reducción de visibilidad. La visibilidad puede verse alterada por la dispersión de la radiación en el espectro visible debido a la presencia de partículas. Los incendios forestales, la quema de biomasa, zonas de altas emisiones antrópicas y episodios de calima son causas de esta disminución de la visibilidad.

La pérdida de visibilidad puede afectar de forma negativa a la seguridad, especialmente de los transportes, y a la calidad de vida.

Deterioro de los materiales de construcción

En los entornos urbanos, el material particulado puede contribuir a la alteración de los materiales de construcción y recubrimientos debido al depósito de las partículas en la superficie de los materiales y su interacción con ellos. La transformación de estos materiales puede estar relacionada tanto con las partículas atmosféricas como con los gases asociados (SO_2 , H_2SO_4 , NO_x , HNO_3) que en combinación con la humedad o la precipitación reaccionan con las superficies pétreas formando unas costras de una matriz de sulfato cálcico con partículas carbonosas y metálicas en su composición, conocidas como costras negras (Alastuey A., 1994). Además del oscurecimiento de estas superficies, la reacción de las partículas depositadas con el substrato puede dar lugar a graves problemas de corrosión de los materiales, especialmente en el caso de estructuras metálicas. Todo ello redonda en la vida útil de las edificaciones y en pérdidas importantes para los enclaves de interés histórico ya que conlleva también importantes gastos económicos en las intervenciones necesarias para paliar estos efectos adversos.

Efectos sobre los ecosistemas

Los ecosistemas también sufren los efectos directos o indirectos de la exposición al material particulado atmosférico, tanto por deposición seca como húmeda. Estos efectos adversos se producen bajo la acción de las partículas atmosféricas, pero también cuando éstas actúan como soporte para otros contaminantes atmosféricos.

Las partículas de mayor diámetro tales como el polvo mineral, al depositarse sobre las hojas de las plantas pueden reducir la capacidad de intercambio gaseoso así como afectar a la fotosíntesis, lo cual limita el crecimiento (WBG, 1998).

Cuando las partículas se depositan sobre la superficie terrestre, las concentraciones de metales presentes en el material particulado pueden afectar a las características edáficas e inhibir funciones como la toma de nutrientes por parte de las plantas. Asimismo, la deposición del material particulado atmosférico puede suponer la acidificación y eutrofización de suelos y aguas superficiales.

1.6. Marco normativo

La Directiva Marco Europea, Directiva 96/62/CE del Consejo, de 27 de septiembre de 1996, modifica la normativa existente anteriormente en el ámbito europeo en cuanto a calidad del aire, adoptando un planteamiento general sobre la propia evaluación de la calidad del aire y fijando criterios para el uso y la exactitud en las técnicas de evaluación, así como la definición de unos objetivos de calidad que debían alcanzarse. Este planteamiento general se concretó en las conocidas como Directivas Hijas:

- Directiva 1999/30/CE del Consejo, de 22 de abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente, modificada por la Decisión de la Comisión 2001/744/CE de 17 de octubre.
- Directiva 2000/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de noviembre de 2000, sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente.
- Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de febrero de 2002, relativa al ozono en el aire ambiente.
- Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.

La incorporación de estas directivas al ordenamiento jurídico español se realiza a partir de la Ley 38/1972 de 22 de diciembre de Protección del Ambiente Atmosférico a través de diferentes normas:

- Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre (Real Decreto 1073/2002), sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono.
- Real Decreto 1796/2003, de 26 de diciembre (Real Decreto 1796/2003) relativo al ozono en el aire ambiente.
- Real Decreto 812/2007, de 22 de junio (Real Decreto 812/2007) sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

La Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa, ha modificado el anterior marco regulatorio comunitario, sustituyendo la Directiva Marco (Directiva 96/62/CE, 1996) y las tres primeras Directivas Hijas, e introduciendo regulaciones para nuevos contaminantes y nuevos requisitos en cuanto a la evaluación y la gestión de la calidad del aire ambiente. Esta Directiva se transpone a la legislación española en el Real Decreto 102/2011 de 28 de enero.

Esta ley define y establece los objetivos de calidad del aire con respecto a las partículas PM₁₀, a las concentraciones de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno, monóxido de carbono, ozono, arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno en el aire ambiente. Se recogen también en este Real Decreto los planes de mejora de la calidad del aire (tablas 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 y 1.10).

La ley incluye además como objetivo la regulación de la evaluación, el mantenimiento y la mejora de la calidad del aire en relación con los hidrocarburos aromáticos policíclicos distintos al benzo(a)pireno.

Tabla 1.6. Valores límite de las partículas PM₁₀ en condiciones ambientales para la protección de la salud (Real Decreto 102/2011)

PM ₁₀	Periodo de promedio	Valor límite	Margen de tolerancia	Fecha de cumplimiento del valor límite
1.Valor límite diario	24 horas	50 µg/m ³ que no podrán superarse más de 35 ocasiones por año	50%	En vigor desde 1 de enero de 2005.
2.Valor límite anual	1 año civil	40 µg/m ³	40%	En vigor desde 1 de enero de 2005.

Tabla 1.7. Valores objetivo para el arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno en condiciones ambientales (Real Decreto 102/2011)

Contaminante	Valor objetivo (1)	Fecha de cumplimiento
Arsénico (As)	6 ng/m ³	1 de enero de 2013
Cadmio (Cd)	5 ng/m ³	1 de enero de 2013
Níquel (Ni)	20 ng/m ³	1 de enero de 2013
Benzo(a)pireno (B(a)P)	1 ng/m ³	1 de enero de 2013

(1) Niveles en aire ambiente en la fracción PM₁₀ como promedio durante un año natural.

Para evaluar la contribución del benzo(a)pireno al aire ambiente, se incluye en el Real Decreto la medición de otros hidrocarburos aromáticos policíclicos que como mínimo serán: benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno y dibenzo(a,h)antraceno. Se indica también que los lugares de toma de muestra serán los mismos que para el benzo(a)pireno y elegidos de forma que permitan una evaluación de la variabilidad geográfica y las tendencias a largo plazo.

Se establecen también los valores de los umbrales de evaluación superior e inferior, siendo el umbral superior de evaluación el nivel por debajo del cual puede utilizarse una combinación de mediciones fijas y técnicas de modelización y/o mediciones indicativas para evaluar la calidad del aire ambiente y el umbral inferior de evaluación el nivel por debajo del cual es posible limitarse al empleo de técnicas de modelización para evaluar la calidad del aire ambiente.

Tabla 1.8. Umbrales superior e inferior de evaluación para PM₁₀ (Real Decreto 102/2011)

PM ₁₀	Umbral superior de evaluación	Umbral inferior de evaluación
Media diaria PM ₁₀	70% del valor límite (35 µg/m ³)	50% del valor límite (25 µg/m ³)
Media anual PM ₁₀	70% del valor límite (28 µg/m ³)	50% del valor límite (20 µg/m ³)

Tabla 1.9. Umbrales superior e inferior de evaluación para As, Cd, Ni y BaP (Real Decreto 102/2011)

	Umbral superior de evaluación (media anual)	Umbral inferior de evaluación (media anual)
As	60% del valor objetivo (3,6 ng/m ³)	40% del valor objetivo (2,4 ng/m ³)
Cd	60% del valor objetivo (3 ng/m ³)	40% del valor objetivo (2 ng/m ³)
Ni	70% del valor objetivo (14 ng/m ³)	40% del valor objetivo (10 ng/m ³)
BaP	60% del valor objetivo (0,6 ng/m ³)	40% del valor objetivo (0,4 ng/m ³)

Los métodos de referencia que establece el Real Decreto 102/2011 para la evaluación de las concentraciones de los contaminantes son los siguientes:

Tabla 1.10. Métodos de referencia para la medición de contaminantes (Real Decreto 102/2011)

Contaminante	Método de referencia
PM10	UNE-EN 12341:1999
HAPs	UNE-EN 15549:2008
Pb, Cd, As y Ni	UNE-EN 14902:2006

1.7. Resumen de figuras

Figura 1.1. Procesos que sufren las partículas en la atmósfera	6
Figura 1.2. Tamaño comparativo partículas	7
Figura 1.3. Distribución del número de partícula en función del diámetro	8
Figura 1.4. Distribución granulométrica del material particulado en función del número de partículas, la superficie y la masa	10
Figura 1.5. Formación de partículas de aerosol marino cuando una burbuja rompe en la superficie del mar	12
Figura 1.6. Principales reacciones entre NO, NO ₂ y HNO ₃ en la atmósfera	16
Figura 1.7. HAPs incluidos en la lista de contaminantes prioritarios US-EPA	23
Figura 1.8. Regiones del aparato respiratorio humano	27
Figura 1.9. Forzamiento radiativo de diferentes gases y aerosoles	29
Figura 1.10. Efectos climáticos directos, indirectos y semidirectos causados por los aerosoles	30

1.8. Resumen de tablas

Tabla 1.1. Composición promedio del agua de mar. Ratio másico entre los diferentes iones (X) y Na ⁺	13
Tabla 1.2. Valores de CPI en función de la fuente de emisión	19
Tabla 1.3. Relación U:R en función de la fuente de emisión	21
Tabla 1.4. Propiedades cancerígenas de los 16 HAPs prioritarios	25
Tabla 1.5. Criterios médico y UNE (EN 12341, 1999) con respecto al tamaño de partícula	28
Tabla 1.6. Valores límite de las partículas PM ₁₀ en condiciones ambientales para la protección de la salud	33
Tabla 1.7. Valores objetivo para el arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno en condiciones ambientales	34
Tabla 1.8. Umbrales superior e inferior de evaluación para PM ₁₀	34
Tabla 1.9. Umbrales superior e inferior de evaluación para As, Cd, Ni y BaP	35
Tabla 1.10. Métodos de referencia para la medición de contaminantes	35

1.9. Bibliografía

- Adedokun, J.A., Emofurieta, W.O., et al. (1989). "Physical, chemical and mineralogical properties of hartmattan dust at Ile-Ife, Nigeria." *Theoretical and Applied Climatology* 40: 161-169.
- Alastuey, A., Querol, X., et al. (2005). "Characterization of TSP and PM_{2.5} at Izaña an Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Sahara Dust Episod e (July 2002)." *Atmospheric Environment* 39: 4715-4728.
- Alastuey A. (1994). *Caracterización mineralógica y alterológica de morteros de revestimiento en edificios de Barcelona. Facultad de Geología. Barcelona, Universitat de Barcelona.*
- Alfaro, S.C., Gaudichet, A., et al. (1998). "Mineral aerosol production by wind erosion: Aerosol particle sizes and binding energies." *Geophysical Research Letters* 25: 991-994.
- Alfarra, M.R., Coe, H., et al. (2004). "Characterization of urban and rural organic particulate in the Lower Fraser Valley using two Aerodyne Aerosol Mass Spectrometers." *Atmospheric Environment* 38: 5745-5758.
- Almeida Azevedo, D., Yara Moreira, C., et al. (2002). "Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes, Brasil." *Atmospheric Environment* 36: 2383-2395.
- Alves, C., Pio, C., et al. (2001). "Composition of extractable organic matter of air particles from urban and rural Portuguese areas." *Atmospheric Environment* 35: 5485-5496.
- Analitis, A., Katsouyanni, K., et al. (2006). "Short-term effects of ambient particles on cardiovascular and respiratory mortality." *Epidemiology* 17: 230-233.
- Artaxo, P., Gerab, F., et al. (1994). "Fine mode aerosol composition at three long-term atmospheric monitoring sites in the Amazon basin." *Journal of Geophysical Research* 99: 22857-22868.
- Ávila, A., Queralt, I., et al. (1997). "Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over North-Eastern Spain." *Journal of Geophysical Research* 102: 21977-21996.
- Baron, P.A. and Willeke, K. (1993). "Aerosol fundamentals in Aerosol Measurements. Principles, techniques and applications". New York, EEUU,
- Bascom, R., Bromberg, P.A., et al. (1996). "Health Effects of outdoor air pollution." *American journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 153: 3-50.
- Bi, X., Sheng, G., et al. (2005). "Size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China." *Atmospheric Environment* 39: 477-487.
- Bi, X., Sheng, G., et al. (2003). "Distribution of particulate -and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China." *Atmospheric Environment* 37: 289-298.
- Bi, X., Sheng, G., et al. (2002). "Extractable organic matter in PM₁₀ from LiWang district of Guangzhou city, PR China." *Science of the Total Environment* 300: 213-228.

- Blanchard, D.C. and Syzdek, L.D. (1982). "*Water-to-air transfer and enrichment of bacteria in drops from bursting bubbles.*" *Applied Environmental Microbiology* 43: 1001-1005.
- Brunekreef, B., Janssen, N.A.H., *et al.* (1997). "*Air pollution from truck traffic and lung function in children living near motorways.*" *Epidemiology* 8: 8.
- Campbell, I.D., McDonald, K., *et al.* (1999). "*Long-distance transport of pollen into the Arctic.*" *Nature* 399: 29-30.
- Cincinelli, A., Mandorlo, S., *et al.* (2003). "*Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrialised area of Prato (Italy).*" *Atmospheric Environment* 37: 3125-3133.
- Cohen, A.J., Anderson, H.R., *et al.* (2004). *Mortality impacts of urban air pollution. Comparative quantification of health risks: global and regional burden of disease attributable to selected major risk factors.*, World Health Organization.
- Chuang, C.C., Penner, J.E., *et al.* (1997). "*An assessment of the radiative effects of anthropogenic sulfate.*" *Journal of Geophysical Research* 102: 3761-3778.
- Directiva 96/62/CE (1996). *Evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente.* 96/62/CE.
- Directiva 2008/50/CE (2008). *Directiva relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.* 2008/50/CE.
- Dockerey, D.W., Pope, C.A., *et al.* (1993). "*An association between air pollution and mortality in six U. S. cities.*" *New England Journal of Medicine* 329: 753-1759.
- Dockery, D.W. and Stone, P.H. (2007). "*Cardiovascular Risk from the Fine Particulate Air Pollution.*" *NEJM* 356: 511-513.
- Duce, R.A. (1995). "*Sources and distributions and fluxes of mineral aerosol and the relationship of climate.*"
- EPA (1996). *Air Quality Criteria for Particulate Matter.* 1.
- EPA (2002). *Third external review draft of air quality criteria for particulate matter.*, US-EPA.
- Feng, J., Chan, C.K., *et al.* (2005). "*Impact of meteorology and energy structure on solvent extractable organic compounds of PM_{2.5} in Beijing, China.*" *Chemosphere* 61: 623-632.
- Glaccum, R.A. and Prospero, J.M. (1980). "*Saharan aerosol over the tropical North-Atlantic mineralogy.*" *Marine Geology* 37: 295-321.
- Guo, Z.G., Sheng, L.F., *et al.* (2003). "*Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China.*" *Atmospheric Environment* 37: 1825-1834.
- Hobbs P. V. (2000). "*Introduction to atmospheric chemistry*". Cambridge,
- Hobbs, P.V. (2000). "*Introduction to atmospheric chemistry.*" Cambridge University Press.
- Hoek, G., Brunekreef, B., *et al.* (2002). "*Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study.*" *The Lancet* 360: 1203-1209.

- Huang, X.F., He, L.Y., *et al.* (2006). "Annual variation of particulate organic compounds in PM_{2.5} in the urban atmosphere of Beijing." *Atmospheric Environment* 40: 2449-2458.
- Husain, L., Dutkiewicz, V.A., *et al.* (2007). "Characterization of carbonaceous aerosol in urban air." *Atmospheric Environment* 41: 6872-6883.
- IARC (1998). *Monographs 32. Polynuclear Aromatic Compounds, part. 1, Chemical, Environmental and EXperimental Data*. W. H. O. I. A. f. R. o. Cancer. 32.
- IARC (2010). *IARC Evaluations of carcinogenic risk to human. Some non heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures*. W. H. O. I. A. f. R. o. Cancer. 92.
- IPCC (1996). *The science of the climate change*, Cambridge University Press, pp 584.
- IPCC (2001). *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, Cambridge University Press.
- IPCC (2007). *Climate Change 2007*, Cambridge University Press.
- Kalaitzoglou, M., Terzi, E., *et al.* (2004). "Patterns and sources of particle -phase aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of western Greece." *Atmospheric Environment* 38: 2545-2560.
- Kendall, M., Hamilton, R.S., *et al.* (2001). "Characterization of selected speciated organic compounds associated of particulate matter in London." *Atmospheric Environment* 35: 2483-2495.
- Kim, E. and Hopke, P.K. (2003). "Source identification of Washington DC aerosol using temperature resolved carbon fractions in positive matrix factorization." European Aerosol Conference (EAC 2003), Madrid.
- Künzli, N., Kaiser, R., *et al.* (2000). "Public health impact of outdoor and traffic related air pollution: a European assessment." *The Lancet* 356: 795-801.
- Lang, Q., Zhang, Q., *et al.* (2002). "Organic aerosol in the Miami area, USA: temporal variability of atmospheric particles and wet/dry deposition." *Chemosphere* 47: 427-441.
- Langner J., R.H. (1992). "A global three-dimensional model of the tropospheric sulphate." *Journal of Atmospheric Chemistry* 13: 225-263.
- Lin, J.J. and Lee, L.C. (2004). "Characterization of n-alkanes in urban submicron aerosol particles (PM₁)." *Atmospheric Environment* 38: 2983-2991.
- Manahan, S.E. (1993). "Fundamentals of environmental chemistry". Lewis Publishers, EEUU.
- Mandalakis, M., Tsapakis, M., *et al.* (2002). "Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece)." *Atmospheric Environment* 36: 4023-4035.
- Mariani, R.L. and Mello, W.Z. (2007). "PM_{2.5-10}, PM_{2.5} and associated water-soluble inorganic species at coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro." *Atmospheric Environment* 41: 2887-2892.
- Marticorena, B., Bergametti, G., *et al.* (1997). "Modeling the atmospheric dust cycle2. Simulation of Saharan dust sources." *Journal of Geophysical Research* 102: 4387-4404.

- Mazzei, F., Alessandro, A., *et al.* (2008). "*Characterization of particulate matter sources in an urban environment.*" *Science of the Total Environment* 401: 81-89.
- McCann J., C.E., Yamasaki E., Ames B. N., (1975). "*Detection of carcinogens as mutagens in the Salmonella/microsome test of 300 chemicals.*" *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.* 72: 5135-5139.
- Mészáros, E. (1981). "*Atmospheric Chemistry, fundamental aspects.*" E. Elsevier. New York.
- Mészáros, E. (1993). "*Global and Regional Changes in Atmospheric Composition.*" Lewis Publication. Boca Ratón.
- Mészáros, E. (1999). "*Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry.*" Akadémiai Kiado.
- Nagai A, K.Y., Funaska R., Nakamuro K., (2002). "*Mutagenic characteristics and contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons to mutagenicity of concentrates from municipal river water by blue chitin column.*" *Journal of Health Science* 48: 232-241.
- National Toxicology Program (1993). *Eight Report on Carcinogens.* I. L. S. US Department of Health and Human Services, Research Triangle Park: 178-181.
- Pio, C., Alves, C., *et al.* (2001). "*Organic components of aerosols in a forested area of central Greece.*" *Atmospheric Environment* 35(2): 389-401.
- Pio, C., Alves, C., *et al.* (2001b). "*Identification, abundance and origin of the atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area.*" *Atmospheric Environment* 35: 1365-1375.
- Pope, C. and Dockery, D.W. (2006). "*Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect.*" *Journal Air Waste Management Association* 56: 709-742.
- Querol, X., Alastuey, A., *et al.* (2001). "*PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan Area, Catalonia, Spain.*" *Atmospheric Environment* 35(36): 6407-6419.
- Querol, X., Alastuey, A., *et al.* (2004). "*Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain.*" *Journal of Aerosol Science* 35: 1151-1172.
- Real Decreto 102/2011 *Relativo a la mejora de la calidad del aire.*, BOE, sábado 29 de enero de 2011.: 9574-9626.
- Real Decreto 812/2007 *Sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.*" BOE número 150 del sábado 23 de junio de 2007.: 2717-27177.
- Real Decreto 1073/2002 *Sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono.*" BOE número 260 del miércoles 30 de octubre de 2002.: 38020-38033.
- Real Decreto 1796/2003 *Relativo al ozono en el aire ambiente.*" BOE número 11 del martes 13 de enero de 2004.: 1071-1081.
- Schütz, L. and Seibert, M. (1987). "*Mineral aerosols and sources identification.*" *Journal of Aerosol Science* 18: 1-10.

- Schwartz, J. (1994). "What are the people dying of on high air pollution days?" *Environmental Research* 64: 26-35.
- Schwartz, J., Docherey, D.W., et al. (1996). "Is daily mortality associated specifically with fine particles?" *Journal of Air and Waste Management Association* 46: 927-939.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. (1998). "Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change." 1323.
- Sharma, M. and Maloo, S. (2005). "Assesmente of ambient air PM10 and PM2.5 and characterization of PM10 in the city of Kanpur, India." *Atmospheric Environment* 39: 6015-6026.
- Simoneit B. R. T. (1984). "Organic matter of the troposphere-III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States." *Atmospheric Environment* 18: 51-67.
- Simoneit, B.R.T. (1984). "Organic matter of the troposphere-III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States." *Atmospheric Environment* 18: 51-67.
- Simoneit, B.R.T., Cardoso, J.N., et al. (1990). "An assessment of the origin and composition of higher molecular weight organic matter in aerosols over Amazonia." *Chemosphere* 21: 1285-1301.
- Simoneit, B.R.T., Crisp, P.T., et al. (1991). "Composition of extractable organic matter of aerosols from the blue mountains and the southeasts coast of Australia." *Environmental International* 17: 405-419.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., et al. (1999). "Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles." *Atmospheric Environment* 33: 173-182.
- Stein, A.F. and Lamb, D. (2003). "Empirical evidence for the low- and high-NOx photochemical regimes of sulfate and nitrate formation." *Atmospheric Environment* 37: 3615-3625.
- Tsapakis, M., Lagoudaki, E., et al. (2002). "The composition and sources of PM2.5 organic aerosol in two urban areas of Chile." *Atmospheric Environment* 36: 3851-3863.
- UNE-EN 12341 (1999). *Air Quality. Determination of the PM10 fraction of suspended particulate matter. Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods.*
- Viana Rodríguez, M.M. (2003). *Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias.*, Universidad de Barcelona.
- Warneck, P. (1988). "Chemistry of the Natural Atmosphere." *International Geophysics Series* 41.
- Watson, J.G., Zhu, T., et al. (2002). "Receptor modeling application framework for particle source attribution." *Chemosphere* 49: 1093-1136.
- WBG (1998). *Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998: toward cleaner production.* T. W. B. Group.

White P. A. (2002). "*The genotoxicity of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures.*" *Mutation Research* 515: 85-98.

WHO (2000). "*Air Quality Guidelines.*" World Health Organization.

WHO (2003). *Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide.* W. H. Organization.

Wichmann, H.E. and Peters, A. (2000). "*Epidemiological evidence on the effects of ultrafine particle exposure.*" *Phil. T. Roy. Soc. A358*: 2751-2769.

Yassaa, N., B.Y., M., *et al.* (2001). "*Chemical characteristics of organic aerosols in Algiers city area: influence of a flat manufacture plant.*" *Atmospheric Environment* 35: 6003-6013.

Young, L.H. and Wang, C.S. (2002). "*Characterization of n-alkanes in PM2.5 of the Taipei aerosol.*" *Atmospheric Environment* 36: 477-482.

Capítulo 2. Objetivos

Esta Tesis Doctoral se engloba dentro de una de las líneas prioritarias de investigación del Grupo de Investigación Química Analítica Aplicada de la Universidade da Coruña, que trata sobre la puesta a punto y aplicación de métodos analíticos para la determinación de contaminantes persistentes en diferentes matrices de interés medioambiental.

El trabajo se centró en el estudio de la variabilidad espacial y temporal del PM₁₀ en la zona norte de Galicia, así como en la determinación de compuestos orgánicos persistentes, concretamente en los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), los n-alcanos, el carbono, los metales pesados (incluidos en la legislación) y los aniones y los cationes inorgánicos (indispensables para estimar la contribución del aerosol marino). La extraordinaria importancia del estudio se incrementa por el hecho de que con la interpretación de resultados se dispondrá en Galicia de una distribución espacial y estacional de las concentraciones de estos contaminantes.

Para el trabajo se han fijado los siguientes objetivos:

- El análisis químico cuantitativo de los componentes específicos del PM₁₀ en aire ambiente: HAPs, n-alcanos, carbono, metales y otros componentes traza, con especial énfasis en Pb, As, Cd y Ni, aniones y cationes inorgánicos.
- La evaluación de las distribuciones espaciales de PM₁₀ y los contaminantes citados anteriormente en zonas urbanas de Galicia, identificando las zonas más afectadas y sus posibles fuentes de emisión.
- El estudio de la evolución temporal de PM₁₀ y los contaminantes persistentes citados en zonas urbanas de Galicia, analizando posibles superaciones de los límites establecidos por la legislación y comparando los resultados obtenidos con los existentes en otras zonas de España, Europa, etc.
- La determinación de la influencia de la meteorología en los niveles de los compuestos analizados en zonas urbanas de Galicia.

Capítulo 3. Metodología

Descripción de los métodos de muestreo empleados para PM₁₀, así como de las técnicas de tratamiento previo de los filtros. Puntos de muestreo, características de las estaciones de medidas complementarias y calendario de muestreo. Métodos de análisis de los diferentes elementos y compuestos del PM₁₀.

ÍNDICE

Capítulo 3. METODOLOGÍA

3.1. Características de la zona de estudio: climatología y dinámica atmosférica	51
3.1.1. Variación espacial y temporal de la temperatura	51
3.1.2. Variación espacial y temporal de la precipitación	52
3.2. Estaciones de medida y muestreo	53
3.3. Herramientas meteorológicas, mapas de concentración de aerosoles e imágenes de satélite	64
3.4. Determinación de hidrocarburos alifáticos y HAPs	68
3.4.1. Instrumentación y material	68
3.4.2. Reactivos y gases	69
3.4.3. Procedimientos de limpieza de material y reactivos	70
3.4.4. Extracción con disolventes orgánicos empleando energía de microondas	71
3.4.5. Fraccionamiento de HAPs e hidrocarburos alifáticos	75
3.4.6. Análisis de hidrocarburos alifáticos mediante GC-FID	77
3.4.7. Análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante GC-MS/MS	83
3.4.8. Control de calidad analítico	88
3.4.8.1. n-alcanos	88
3.4.8.2. HAPs	91
3.5. Digestión ácida: determinación de As, Cd, Pb, V, Ni y Se	93
3.5.1. Instrumentación y material	93
3.5.2. Reactivos y gases	93
3.5.3. Método de digestión ácida	93
3.5.4. Control de calidad analítico	94
3.6. Análisis del extracto acuoso	95
3.6.1. Instrumentación y material	95
3.6.2. Reactivos y gases	95
3.6.3. Método de extracción acuosa	96
3.6.4. Control de calidad analítico	99
3.7. Determinación de carbono total	101
3.8. Resumen de figuras	103

3.9. Resumen de tablas	104
3.10. Bibliografía	105

3.1. Características de la zona de estudio: climatología y dinámica atmosférica

La localización latitudinal de Galicia la enmarca en la zona de circulación predominante de los “oestes”. Por otra parte, su situación en el sector más noroccidental de la Península Ibérica la configura como el primer punto de llegada de las perturbaciones atlánticas. No obstante, la comunidad gallega recibe influencia de distintas masas de aire de características termodinámicas muy dispares. De este modo, llegan a Galicia tanto masas de aire cálidas y húmedas (tropicales marítimas), como varios tipos de masas de aire frío procedentes de latitudes superiores con distinto contenido de humedad (masas de aire ártico marítimo, ártico continental y polar continental). Galicia está, por lo tanto, localizada en una zona de transición de distintos tipos de masas de aire (Cruz, R. *et al.*, 2008).

La acción sinérgica derivada de la dinámica atmosférica y de los factores geográficos, genera una expresión espacial diferenciada sobre el territorio gallego. Bajo una misma situación circulatoria, los distintos sectores de Galicia muestran variaciones significativas en los valores de los elementos climáticos registrados a nivel superficial. Es decir, los tipos de tiempo no se manifiestan de modo homogéneo a lo largo del noroeste peninsular, por lo que acaba creando dominios climáticos a meso y micro escala (Martínez-Cortizas, A. *et al.*, 1999).

Galicia, como región oceánica peninsular, se sitúa entre las más lluviosas de la Europa occidental, pero con una gran irregularidad en la distribución de las precipitaciones a nivel anual. La abundancia y variabilidad espacial y temporal de las precipitaciones no puede ser explicada sólo con la dinámica atmosférica. Es en este caso el factor orográfico el que juega un papel decisivo en el desigual reparto espacial de las precipitaciones en el conjunto del territorio gallego (Martínez-Cortizas, A. *et al.*, 1999).

3.1.1. Variación espacial y temporal de la temperatura

La temperatura media anual ponderada para Galicia es de 13,3°C. La temperatura media ponderada en invierno es de 8,5°C, 15°C en primavera, 19°C en verano y 11°C en otoño. Es, por lo tanto, en el primer trimestre del año cuando se registran los valores de temperatura más bajos para la mayor parte de Galicia. Las provincias atlánticas (A Coruña y Pontevedra) muestran temperaturas medias ponderadas anuales más elevadas, ligeramente superiores a los 14°C y del orden de 1 a 2°C más altas que Lugo y Orense.

Los valores medios normalizados van desde mínimos por debajo de los 6°C en las montañas de las sierras orientales y sudorientales, hasta máximos superiores a los 15°C en las áreas costeras de baja altitud. Así, la distribución espacial para los valores medios anuales, muestra una variación costa-interior relacionada con la oceanidad, y otra norte-sur en relación con el balance anual entre las componentes climáticas templada y subtropical. En conjunto, marcan un efecto diagonal NW-SE de disminución de la temperatura (Naranjo, L. *et al.*, 2006).

3.1.2. Variación espacial y temporal de la precipitación

La abundancia y variabilidad de la precipitación en Galicia no se puede explicar satisfactoriamente sólo bajo supuestos de dinámica atmosférica, ya que el noroeste peninsular está situado en el extremo meridional del recorrido habitual de las perturbaciones asociadas a los vientos del oeste, por lo que, en teoría, los volúmenes anuales deberían ser sensiblemente inferiores a los registrados. Es el factor orográfico el que desempeña un papel fundamental en un doble sentido. En primer lugar como intensificador de la descarga hídrica asociada a los sistemas frontales a través de los ascensos forzados de los relieves y, en segundo lugar, a través de la diversidad altimétrica, la orientación y la exposición de los obstáculos montañosos.

La precipitación anual ponderada de Galicia es de 1180 mm, si bien los valores normalizados van desde mínimos próximos a los 500-600 mm hasta máximos superiores a los 1800-2000 mm en las sierras litorales. En promedio se recogen 337 mm en invierno, 280 mm en primavera, 156 mm en verano y 407 mm en otoño, que se erige en la auténtica estación lluviosa del noroeste peninsular. Esto quiere decir que en el reparto anual, el verano contribuye con un 13%, la primavera con un 24%, el invierno con un 28% y el otoño un 35% sobre la precipitación anual acumulada. Respecto a los puntos de muestreo, A Coruña, Lugo y Ferrol pertenecen a la clase dominante del territorio gallego con precipitaciones de 1000-1200 mm, mientras que en Santiago de Compostela la precipitación anual ponderada aumenta hasta los 1200-1400 mm.

La estacionalidad pluviométrica en Galicia muestra una clara distribución zonal relacionada con el balance entre las componentes climáticas subtropical y templada, de tal manera que hace que la estacionalidad aumente de norte a sur. Este gradiente sólo se ve

interrumpido en las barreras montañosas debido al incremento en la precipitación por efecto orográfico (Naranjo, L. *et al.*, 2006).

3.2. Estaciones de medida y muestreo

La técnica más empleada, tanto para la determinación de la concentración másica como para el muestreo de PM con objeto de un posterior análisis de su composición química, es la filtración de un cierto volumen de aire y la pesada o análisis de las partículas retenidas en un filtro (McMurry, P.H., 2000).

Los métodos de referencia para la medida de la masa de PM incluidos en la legislación europea se basan en el empleo de equipos de filtración discontinuos. El principio operativo consiste en que el aire a muestrear es succionado por una bomba de modo que atraviese un filtro donde las partículas sólidas y líquidas quedan retenidas, mientras los gases pasan a su través. El mecanismo por el cual las partículas quedan retenidas en el filtro varía según el tamaño de las partículas y el flujo de aspiración, pudiendo ser impactación, sedimentación, difusión o atracción electrostática (Finlayson-Pitts, B.J. *et al.*, 2000).

Los filtros para el muestreo de partículas consisten en un material fibroso compactado o una membrana microperforada que se escoge según sus propiedades de estabilidad mecánica, térmica y química, eficacia de muestreo, capacidad de carga, etc. Existe una amplia variedad de materiales, entre los cuales la membrana de teflón y la fibra de cuarzo son los más utilizados.

El muestreo de PM mediante métodos de filtración presenta como principal desventaja los posibles errores asociados a la pérdida de compuestos semivolátiles del filtro, contaminación de las partículas durante el transporte y almacenamiento y alteración de la composición química provocada por reacciones del PM con gases atmosféricos durante el muestreo (USEPA, A., 2004).

Los equipos de muestreo por filtración discontinuos se clasifican según el volumen de aire aspirado. Los equipos de captación descritos en la normativa europea (AENOR UNE-EN 12341, 1999) tienen caudales de aspiración de 30-2,3 m³/h para alto y bajo volumen respectivamente.

En este trabajo se han empleado equipos de muestreo de alto volumen (Digitel modelo DHA-80) (figura 3.1). El funcionamiento de estos equipos es el siguiente: el aire penetra por el cabezal de corte que permite la entrada de las partículas del tamaño seleccionado (PM₁₀ en este caso) mediante aspiración de la bomba y atraviesa el filtro para ser expulsado por el extremo opuesto del equipo. Las partículas del tamaño seleccionado son retenidas sobre el filtro. El equipo cuenta con sensor para la medida del caudal de aspiración y un reloj programador para la medida del caudal de muestreo.

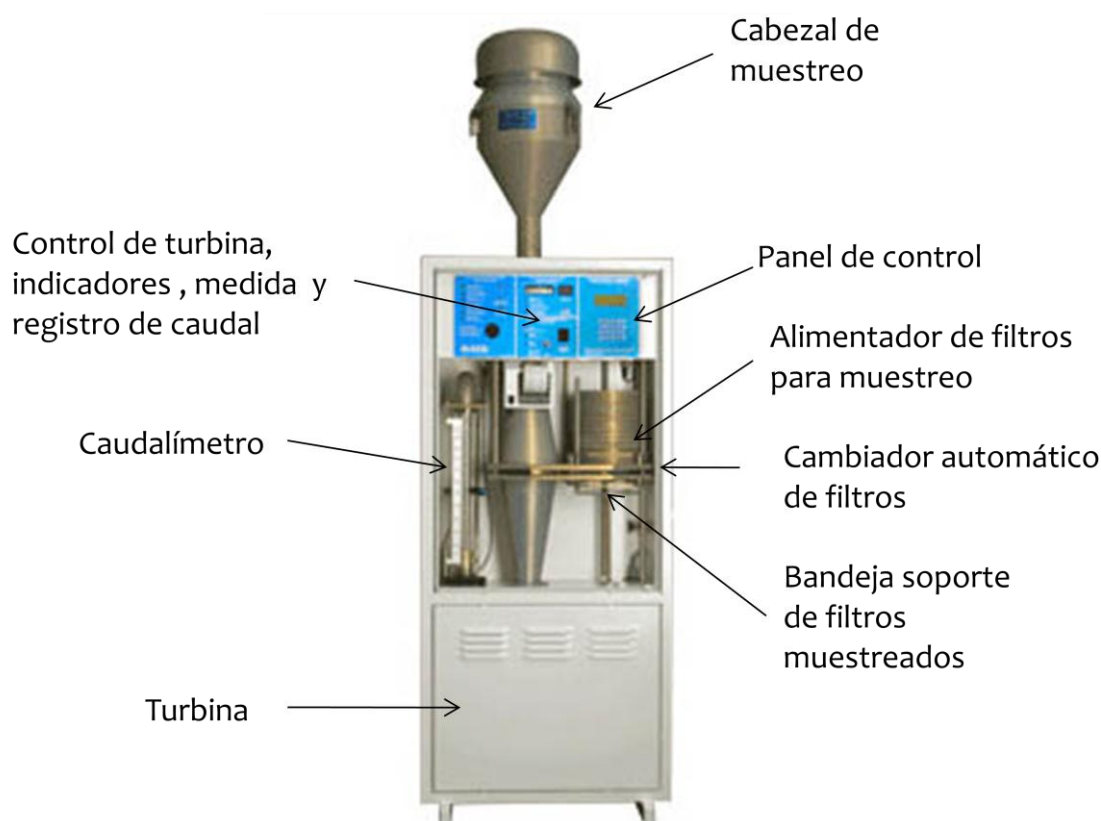


Figura 3.1. Digitel (Modelo DHA-80)

El flujo de aire es acelerado dentro del cabezal de muestreo a través de las boquillas impactadoras y dirigido después hacia la superficie de impactación. A continuación, el flujo de aire es conducido mediante un tubo al portafiltro. Este portafiltro, debe ser adecuado para la inserción de filtros circulares de 150 mm de diámetro. El sistema se programa para empezar a muestrear a las 0:00 (UTC) y trabajar con un caudal de aspiración de aire de 30 m³/hora durante 24 horas. Este modelo de Digitel dispone de un cambiador automático de filtros que admite hasta quince filtros en soportes independientes. Esto permite programar un muestreo con una autonomía de hasta 15 filtros.

El Grupo QANAP-IUMA de la Universidade da Coruña, junto con el personal que designó la Subdirección General de Investigación, Cambio Climático e Información Ambiental de la Xunta de Galicia, instaló dos equipos gravimétricos Digitel DHA-80 en las estaciones de la Rede de Calidade do Aire de la Xunta de Galicia situadas en A Coruña y Santiago de Compostela (figuras 3.4 y 3.6 respectivamente) durante los meses de junio y julio de 2008 y posteriormente en Lugo y Ferrol (figuras 3.9 y 3.11 respectivamente) durante los meses de julio, agosto y septiembre para cubrir el periodo cálido (primavera y verano). En el mes de octubre se comenzó de nuevo el muestreo correspondiente al periodo frío (otoño e invierno) en A Coruña y Santiago de Compostela hasta el mes de noviembre y después uno de los equipos se trasladó a Lugo durante los meses de noviembre, diciembre y enero, mientras que el otro, al detectársele una avería, no pudo instalarse de nuevo en Ferrol hasta finales de enero, realizándose el muestreo a partir de esa fecha y durante los meses de febrero y marzo de 2009. En la figura 3.2 se muestra la localización de los cuatro puntos de muestreo.



Figura 3.2. Puntos de muestreo utilizados de la Rede Galega de Calidade do Aire. Xunta de Galicia

La ubicación de las instalaciones de muestreo y sus características son las siguientes:

- Estación de A Coruña (figuras 3.3 y 3.4). Calle Gregorio Hernández (Delegación da Consellería de Sanidade) ($43^{\circ}22'N$, $08^{\circ}25'O$). Estación de tráfico en área urbana. Estación equipada con analizadores automáticos para medir dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno totales, monóxido de carbono, ozono, PM10 y estación meteorológica. Cuenta con un panel de información de datos horarios en tiempo real. Esta estación se encuentra a 5 m de altitud dentro de la ciudad de A Coruña, que cuenta con 243.000 habitantes (www.ine.es 2011), y en una de las vías de circulación más importantes de la ciudad.



Figura 3.3. Localización de la estación de medida de A Coruña



Figura 3.4. Captador gravimétrico en A Coruña

- Estación de Santiago de Compostela (figuras 3.5 y 3.6). San Caetano ($42^{\circ}53'N$, $8^{\circ}32'O$). Estación de tráfico en área urbana. Estación equipada con analizadores automáticos para medir dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno totales, monóxido de carbono, ozono, PM10, PM2,5, PM1 y estación meteorológica. Cuenta con un panel de información de datos horarios en tiempo real. Esta estación se encuentra en la ciudad de Santiago de Compostela, de 94.000 habitantes (www.ine.es 2011) y a 260 m de altitud (www.santiagodecompostela.org).



Figura 3.5. Localización de la estación de medida en Santiago de Compostela



Figura 3.6. Captador gravimétrico en Santiago de Compostela

- Estación de Lugo (Figura 3.7). Avenida Fingoi ($42^{\circ}59'N$, $7^{\circ}33'O$). Estación de tráfico en área urbana. Estación equipada con analizadores automáticos para medir dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno totales, monóxido de carbono, ozono, PM10 y estación meteorológica. Cuenta con un panel de información de datos horarios en tiempo real. En esta estación, el captador gravimétrico se colocó encima de la cabina en el periodo cálido (Figura 3.8), pero para el periodo frío se colocó al lado de la cabina por motivos de espacio y seguridad (Figura 3.9). Esta estación se encuentra ubicada en la ciudad de Lugo, de 97.000 habitantes (www.ine.es 2011) y a una altitud de 465 m sobre el nivel del mar (www.lugo.es).

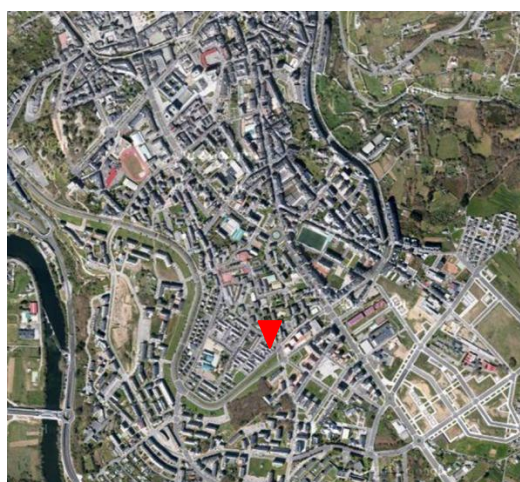


Figura 3.7. Localización de la estación de medida en Lugo



Figura 3.8. Captador gravimétrico en Lugo durante el periodo cálido



Figura 3.9. Captador gravimétrico en Lugo durante el periodo frío

- Estación de Ferrol (Figuras 3.10 y 3.11) Parque Reina Sofía (43°28'N, 8°14'O). Estación de tráfico en área urbana ubicada dentro de un parque en el centro de la ciudad. Estación equipada con analizadores automáticos para medir dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno totales, monóxido de carbono, ozono, PM10 y estación meteorológica. Cuenta con un panel de información de datos horarios en tiempo real. Esta estación se encuentra ubicada en la ciudad de Ferrol, de 73.000 habitantes (www.ine.es 2011) perteneciente a la provincia de A Coruña, situada a nivel del mar con una altura máxima en la ciudad de 40 m (www.ferrol.es).



Figura 3.10. Localización de la estación de medida de Ferrol



Figura 3.11. Captador gravimétrico en Ferrol

Los muestreos se realizaron a lo largo de los años 2008-2009, recogiendo en todos ellos muestras de PM₁₀ de la temporada fría y de la temporada cálida. El muestreo se realizó cumpliendo el número mínimo de datos para medidas indicativas de PM₁₀ (superior al 14%, 8 semanas distribuidas de manera uniforme a lo largo de todo el año) (Real Decreto 102/2011, 2011). El muestreo de PM₁₀ quedó definido tal y como se recoge en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Fechas de muestreo de PM₁₀

	A Coruña	Santiago	Lugo	Ferrol
Periodo cálido	03-06-2008	03-06-2008	23-07-2008	01-08-2008
	27-07-2008	27-07-2008	22-09-2008	22-09-2008
	Nº muestras: 49	Nº muestras: 54	Nº muestras: 53	Nº muestras: 53
Periodo frío	14-10-2008	10-10-2008	29-11-2008	22-01-2009
	25-11-2008	23-11-2008	10-01-2009	06-03-2009
	Nº muestras: 43	Nº muestras: 45	Nº muestras: 43	Nº muestras: 44

De todos los filtros recogidos se analizaron los que se indican en la figura 3.12.



Figura 3.12. Calendario de filtros analizados

Febrero 2009							Marzo 2009						
Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
						1							1
2	3	4	5	6	7	8	2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15	9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22	16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28		23	24	25	26	27	28	29
							30	31					

Figura 3.12. Calendario de filtros analizados (continuación)

Los filtros que se utilizan son filtros Munktell de fibra de cuarzo de 150 mm de diámetro con referencia 420 020 (QUARTZ MICROFIBRE DISC 420020 ϕ 150 mm, MUNKTELL). Todos los filtros, filtros para muestreo y filtros de referencia, son sometidos al mismo tratamiento. Las cajas de filtros recibidas se guardan en la sala de balanzas hasta su utilización y son codificadas.

Toda la manipulación de los filtros se realiza con unas pinzas recubiertas de PTFE y guantes de látex. Los filtros se revisan bajo una lámpara de luz UV para detectar posibles defectos y se desechan si tienen cualquier tipo de rotura o irregularidad. Los filtros válidos se someten a calcinación para eliminar posibles restos de materia orgánica en un horno mufla a 400°C durante al menos 12 horas. Se sacan de la mufla transcurrido este tiempo y una vez a temperatura ambiente se guardan en la sala de balanzas protegidos de las partículas en condiciones de temperatura y humedad controladas (20 \pm 1°C y 50 \pm 5% de humedad relativa) durante 48 horas para su estabilización antes de la pesada.

Antes de proceder a la pesada, todos los filtros son codificados como C150-n° de filtro. En su hoja de control se anota el código de filtro, el código de la caja y el blanco de cada caja.

Transcurrido el tiempo de estabilización, se procede a la pesada de los filtros en una balanza de 100 μ g de resolución (Balanza SARTORIUS ANALYTICA A 200S) que está ubicada y se maneja dentro de la sala de balanzas (figura 3.13). Antes de comenzar a pesar, se comprueba que las condiciones de humedad y temperatura están dentro de los intervalos válidos para la pesada: (20 \pm 1)°C de temperatura y (50 \pm 5)% de humedad relativa. Se verifica en cada sesión de pesada el correcto funcionamiento de la balanza con pesas de referencia

de masa similar a la que se va a pesar, 1 g en este caso. Si la lectura de la balanza difiere más de 200 μg para la pesa de referencia, no se podrá pesar.

Si las condiciones son óptimas, se procede a la pesada de dos filtros de referencia que son del mismo tamaño y materiales de los filtros que se van a pesar y están sometidos a los mismos procedimientos. El peso de los filtros de referencia se registra en cada sesión de pesada en hojas de control. Si la masa de estos filtros de control ha cambiado en menos de 500 μg desde la última sesión de pesada, su masa media se registra en la hoja de control y se procede a la pesada de los demás filtros. Los filtros de referencia se cambian aproximadamente cada mes y medio, o antes si sufren cualquier alteración.



Figura 3.13. Balanzas en la sala de pesada del IUMA

Los filtros blancos acondicionados se pesan dos veces con un intervalo de al menos doce horas, normalmente las pesadas se realizan en días consecutivos, para confirmar que el peso del filtro es estable. La masa del filtro se toma como media de las dos pesadas por separado si la masa del filtro ha cambiado menos de 500 μg entre una pesada y la otra. En caso de que la variación en las pesadas sea mayor de 500 μg , el resultado no se tiene en cuenta y se repite el proceso de acondicionamiento y pesada para el filtro. El filtro ya pesado se guarda en papel de aluminio dentro de un sobre blanco codificado con el código del filtro y se mantienen en armarios dentro de la sala de balanzas hasta su uso (figura 3.14).

Los cambios mencionados en los valores del peso de los filtros, 500 μg , son equivalentes a un cambio en la concentración medida de alrededor de 0,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ al flujo

nominal y 24 horas de muestreo, valor que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser atribuidos al mensurando (AENOR UNE-EN 14907, 2006).



Figura 3.14. Armarios para guardar filtros dentro de la sala de balanzas del IUMA

Para su utilización en el muestreo de PM₁₀, los filtros se colocan en el portafiltros, siempre manipulados con guantes de látex y pinzas recubiertas de PTFE, y son transportados al punto de muestreo dentro de placas Petri. Se colocan en el cambiador de filtros del Digitel y se programa para que empiece el muestreo a las 0:00 horas UTC y termine a las 24:00 horas UTC con un caudal de aspiración de aire de 30 m³/hora. Se pueden dejar filtros en el sistema para un máximo de 15 días.

Los filtros muestreados se retiran del Digitel y se transportan de nuevo al laboratorio en placas de vidrio. Allí se guardan en la sala de balanzas para su estabilización un mínimo de 48 horas. Transcurrido este tiempo, se procede a su pesada del mismo modo que para los filtros blancos. Si la masa del filtro ha cambiado en menos de 800 µg entre las dos sesiones de pesada, su masa se registra en la hoja de control del filtro, tomando la masa del filtro cargado como la media de las dos medidas separadas. A continuación se dobla el filtro y se guarda en papel de aluminio dentro de su correspondiente sobre codificado junto con su hoja de control y se almacena en el congelador hasta su análisis. Si la masa del filtro ha variado en más de 800 µg entre las dos pesadas, esta medida no se tiene en cuenta y se somete de nuevo el filtro a estabilización y se pesa dos veces con un intervalo de 24-72 horas. Si la masa del filtro ha cambiado en más de 800 µg entre las dos sesiones, el filtro se desecha.

3.3. Herramientas meteorológicas, mapas de concentración de aerosoles e imágenes de satélite

La concentración y composición química del material particulado atmosférico vienen determinadas no sólo por procesos de contaminación local, sino también por episodios de contaminación a larga distancia. Por ello, fue necesaria la interpretación del origen de las masas de aire que afectaron a las zonas de estudio, utilizando para ello diversas herramientas y mapas meteorológicos, mapas de aerosoles e imágenes de satélite. Las herramientas utilizadas, todas disponibles libremente en Internet, son las siguientes:

Cálculo de retrotrayectorias de masas de aire

Para cada día del periodo de estudio se han calculado retrotrayectorias de masas de aire con el modelo HYSPLIT (*Hibrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*) de la NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) (<http://ready.arl.noaa.gov/hysplit-bin/trajasrc.pl>) (Draxler & Rolph, 2003). A partir de las retrotrayectorias es posible establecer de forma aproximada el origen de las masas de aire que alcanzan una determinada zona de estudio, especialmente cuando se produce transporte a larga distancia. Las retrotrayectorias han sido calculadas tres alturas sobre el nivel del mar (750, 1500 y 2500 m.s.n.m.) y para las 12 horas pm de cada día. Dado que la resolución horizontal del modelo son 90 km, se han utilizado los mismos resultados para las 4 ubicaciones de muestreo, teniendo en cuenta la altura de ambas estaciones. Estas retrotrayectorias se han calculado para 120 horas (5 días) anteriores al tiempo de llegada, y se han obtenido modelizando la velocidad vertical. Para las zonas de estudio consideradas se han diferenciado los siguientes orígenes (figura 3.15): Atlántico Norte (AN), Atlántico Noroeste (ANW), Atlántico Oeste (AW), Atlántico Suroeste (ASW), Norte de África (NAF), Mediterráneo (MED), Centro-Europa (EU) y Regional (REG). No obstante, la información proporcionada por las retrotrayectorias es necesario complementarla con otras fuentes.



Figura 3.15. Sectores de origen de las retrotrayectorias

Mapas de concentración de aerosoles

El origen de las retrotrayectorias en el norte de África (NAF), permite identificar los episodios de intrusiones de polvo sahariano. Estos episodios se confirman en base a los *Datos propiedad de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental (DGCEA), del Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (MARM), suministrados como fruto del “Acuerdo de Encomienda de Gestión entre el MARM y la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas para la realización de trabajos relacionados con el estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado y metales en España”.*

Para confirmar estos episodios de intrusión de polvo sahariano, se utilizan también otros modelos como son el NAAPS (sistema de predicción y análisis de aerosol de la marina, *Navy Aerosol Analysis and Prediction System*) de la *Marine Meteorology Division, Naval Research Laboratory (NRL)* (<http://www.nrlmry.navy.mil.aerosol>). Este modelo proporciona mapas de distribución de espesor óptico de los aerosoles y concentración en la superficie de sulfato, polvo mineral y materia carbonosa originada en procesos de combustión (figura 3.16 a). Estos mapas se generan cuatro veces al día y existe un fichero histórico desde el año 2000.

El modelo ICoD-BSC/DREAM (*Insular Coastal Dynamics-Barcelona Supercomputing Center /Dust REgional Atmospheric Model*, dinámicas costeras insulares-centro de supercomputación de Barcelona / modelo atmosférico de polvo regional) (Nickovic, S. et al., 2001) muestra las áreas afectadas por las masas de aire cargadas de polvo mineral de origen desértico y las concentraciones esperadas a nivel de superficie, así como las isobaras a nivel de superficie y la precipitación esperada (<http://www.bsc.es/projects/earthscience/BSC-DREAM/>) (figura 3.16 b).

También se han utilizado las imágenes de satélite para identificar masas de aire cargadas de polvo africano sobre el mar. Estas imágenes se obtienen de SeaWiFS (*Sea Aeronautics and Space Administraton*, Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio de los Estados Unidos) (<http://seawifs.gsfc.nasa.gov.html>) (figura 3.16c). Es un sensor que proporciona datos cuantitativos sobre las propiedades bio-ópticas del océano, como el color de la superficie de los océanos, de los que puede derivarse información sobre la concentración de diversos pigmentos como la clorofila y las masas de aire cargadas de polvo.

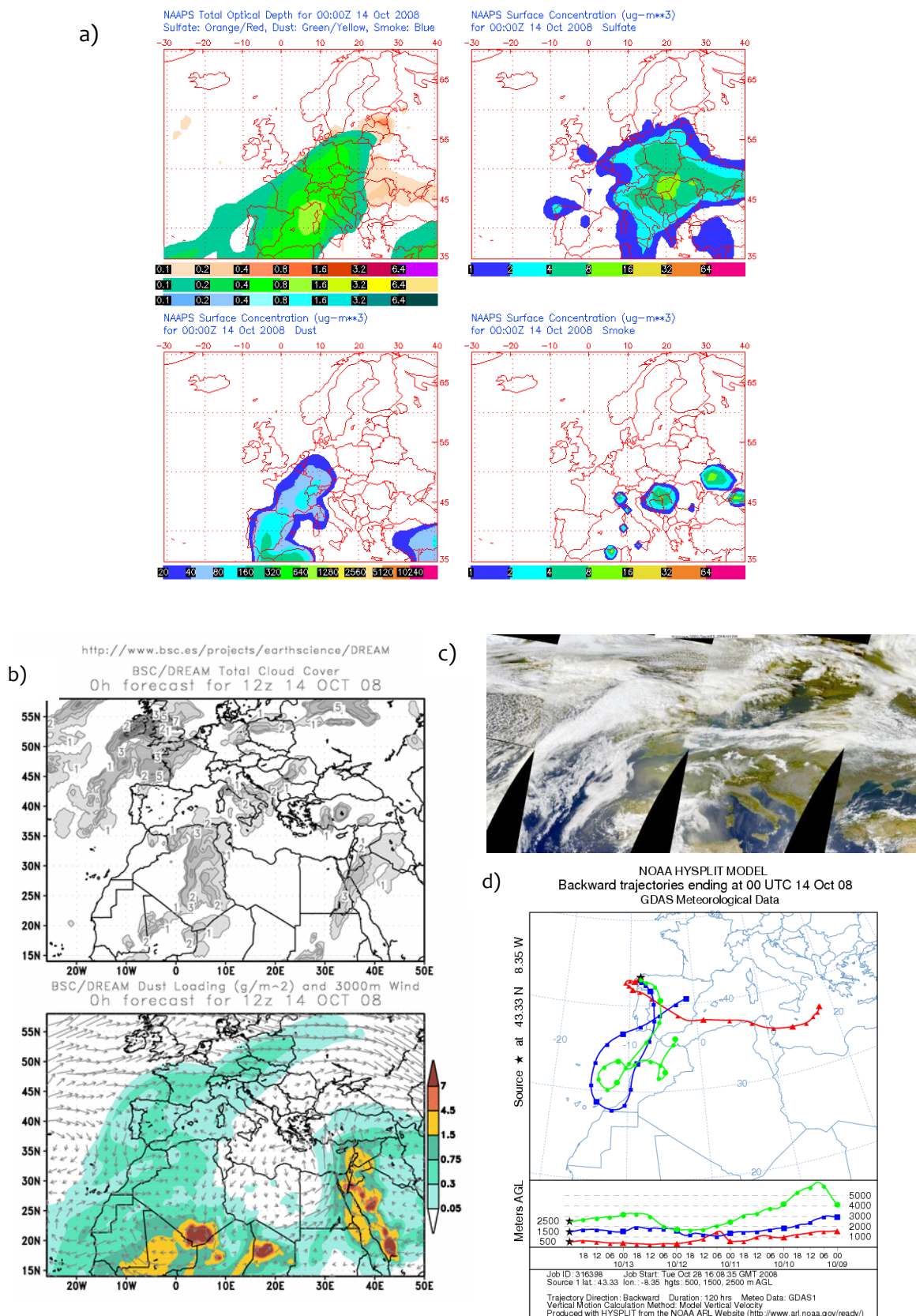


Figura 3.16. Mapas para el día 14 de octubre de 2008 (intrusión sahariana): a) NAAPS; b) ICoD/DREAM; c) SeaWiFS; d) Retrotrayectoria

Altura de capa de mezcla

Otro de los factores climatológicos que puede afectar al nivel de material particulado y otros contaminantes es la altura de la capa de mezcla, que es la que limita la dispersión de los contaminantes en la atmósfera, es decir, cuanto más elevada sea su altura, mayor será el volumen de aire disponible para la dispersión de contaminantes.

El Centro Meteorológico Territorial de Galicia de la AEMET lanza diariamente dos globos sonda a la atmósfera, uno a las 12 horas (UTC, *Universal Time Coordinated*, hora universal coordinada) y otro a las 0 horas (UTC), que pueden decodificarse mediante el software RAOB (programa de observación de radiosondeos para perfiles de temperatura, *RAwinsonde OBServation program for temperature profiles*) (Environmental Research Services, Matamoras PA, EEUU). Con este programa puede obtenerse la altura de la capa de mezcla atmosférica y también los diferentes tipos de inversiones atmosféricas y la altura a la que se producen.

En este estudio sólo se ha dispuesto de radiosondeos para la estación de medida de A Coruña.

3.4. Determinación de hidrocarburos alifáticos y HAPs

3.4.1. Instrumentación y material

- Microondas ETHOS SEL (Milestone, Italia)
- Reactores de teflón (TFM) (Milestone, Italia)
- Baño de ultrasonidos Ultrasons-H (J.P. Selecta)
- Rotavapor R-3000 con recirculador de agua para refrigerante (Büchi, Suiza)
- Sistema de evaporación con corriente de nitrógeno
- Granatario (Denver Instruments)
- Estufa (Memmert, Alemania)
- Mufla Select-Horn (J.P. Selecta, España)
- Columnas de vidrio de 0,6cm de diámetro y 16cm de longitud (Afora, España)
- Material de vidrio de uso corriente en el laboratorio
- Micropipetas de 2-20 µl, 100-1000 µl y 1000-5000 µl (Eppendorf, Alemania)
- Sacabocados con diferentes tamaños de corte (Afora, España)

- Filtros de fibra de vidrio (Macherey-Nagel, Alemania)
- Cromatógrafo de gases PEKIN-ELMER modelo Autosystem equipado con un detector de ionización de llama (FID) y con un inyector con temperatura programada, PSS (*Programmed Split-Splitless*)
 - o Sistema de tratamiento de datos cromatográficos TotalChrom
 - o Columna capilar de sílice fundida HP5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). T máx= 350 °C, T min=-60°C
- Cromatógrafo de gases Thermo Finningan TRACE GC 2000 acoplado a espectrómetro de masas Thermo Finningan POLARIS Q
 - o Sistema de tratamiento de datos XCalibur
 - o Columna J&W, DB-XLB 60 m x 0.25 mm x 0.25 μm

3.4.2. Reactivos y gases

- Disolución patrón de hidrocarburos alifáticos comprendidos entre el C₁₀ y el C₃₂ más pristano y fitano
- Disolución patrón de control 1494 de hidrocarburos alifáticos en hexano
- Disolución patrón de PAH deuterados en hexano L20950902CY (Dr. Erx.)
- Material de referencia certificado SRM1649a Urban Dust (NIST, Gaithersburg, MD, EEUU)
- Disolución de perileno d-12
- n-Hexano SupraSolv (MERCK, Darmstadt, Alemania)
- n-Hexano UniSolv (MERCK, Darmstadt, Alemania)
- Acetona Super Purity Solvent (ROMIL, Cambridge, Reino Unido)
- Acetona químicamente puro QP (PANREAC, Barcelona, España)
- Diclorometano, Super Purity Solvent (ROMIL, Cambridge, Reino Unido)
- Metanol, Super Purity Solvent (ROMIL, Cambridge, Reino Unido)
- Gel de sílice de 70-230 malla, diámetro medio de poro 60 Å (SIGMA-ALDRICH, St. Louis, MO; EEUU)
- Sulfato sódico anhidro granulado para el análisis orgánico de trazas (MERCK, Darmstadt, Alemania)
- Lana de vidrio silanizada (SUPELCO, Bellefonte, PA, EEUU)
- Agua Milli-Q (resistividad específica = 18 M Ω cm⁻¹)
- Nitrógeno C-50 (CARBUROS METÁLICOS, España)

- Helio C-50 (CARBUROS METÁLICOS, España)
- Aire C-45 (CARBUROS METÁLICOS, España)
- Hidrógeno C-50 (CARBUROS METÁLICOS, España)

3.4.3. Procedimientos de limpieza de material y reactivos

Limpieza del material de vidrio

La limpieza del material de vidrio utilizado en este trabajo se realizó con un primer enjuague del último disolvente utilizado, seguido de otro enjuague realizado con acetona SpS Romil. Posteriormente, el material de vidrio se sumerge en un vaso de precipitados lleno de acetona de esta calidad, cuidando de que no queden burbujas de aire, durante 30 minutos en ultrasonidos. Transcurrido este tiempo, el material se saca y se deja secar al aire, se envuelve en papel de aluminio y se somete a temperatura elevada en la mufla para eliminar cualquier resto de materia orgánica. Después de este tiempo, se deja enfriar y se guarda tapado hasta su uso. Con este procedimiento de lavado se minimiza la contaminación por compuestos hidrocarbonados, que pueden interferir en la señal del GC-FID.

Limpieza de adsorbentes

Los adsorbentes que se utilizan se lavan previamente en ultrasonidos con una mezcla de diclorometano/metanol (2:1) durante 1 hora. Se elimina el disolvente y se repite el lavado con disolvente limpio durante otra hora. A continuación se lava otra hora en ultrasonidos con una mezcla de diclorometano/hexano (30:70). Se elimina el disolvente y se repite el lavado durante otra hora con una nueva mezcla de diclorometano/hexano (30:70). Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente y se deja secar toda la noche. Una vez secos se activan: el gel de sílice a 130°C y el sulfato sódico anhidro a 100°C en la estufa durante 12 horas.

Limpieza de los reactores de microondas

Antes de la utilización de los reactores de microondas, se lavan con jabón de avena, que no contiene detergentes alcalinos. Se enjuagan con agua Milli-Q y se secan bien. A continuación se someten al programa de extracción con 15 ml de mezcla de hexano/acetona (1:1) fresca de calidad SpS Romil. Una vez terminado el programa, los reactores se dejan enfriar hasta temperatura ambiente, se abren y se vacía el disolvente.

3.4.4. Extracción con disolventes orgánicos empleando la energía de microondas

El análisis de los contaminantes orgánicos en muestras de particulado atmosférico es muy complejo e incluye varias etapas. Aunque la etapa final es la determinación cromatográfica, la exactitud y precisión de los resultados obtenidos depende también de todas las operaciones previas: muestreo, almacenamiento o conservación y pretratamiento.

El método de extracción tiene una gran influencia en el resultado final del análisis y depende de muchos factores, entre ellos: la composición de la matriz a extraer, los analitos de interés, la eficacia y reproducibilidad, facilidad de utilización, automatización, medidas de seguridad y número de muestras que se pueden extraer simultáneamente.

Las técnicas de extracción más utilizadas para compuestos orgánicos en matrices sólidas incluyen la extracción en Soxhlet, extracción por ultrasonidos, extracción por radiación con microondas (MAE, *Microwave Assisted Extraction*), extracción con fluidos supercríticos (SFE, *Supercritical Fluid Extraction*), extracción con disolventes a presión (PSE, *Pressurized Solvent Extraction*) y la extracción acelerada con disolventes (*Accelerated Solvent Extraction*).

El uso de la radiación de microondas es un proceso que se utiliza habitualmente para la extracción de compuestos orgánicos en matrices sólidas. Las ventajas que presenta son bajos tiempos de extracción, bajo consumo de disolventes, buena eficiencia de recuperación, una gran versatilidad ya que es capaz de trabajar con cualquier tipo de disolvente, tanto polares como apolares, y una alta reproducibilidad.

Una de las principales ventajas es la importante disminución del tiempo de extracción, hecho atribuible al mecanismo de calentamiento. Mientras que en las técnicas convencionales el mecanismo de calentamiento se debe básicamente a fenómenos de conducción-convección, el calentamiento mediante energía de microondas se basa en la acción directa de las microondas sobre las moléculas y los iones presentes en la disolución.

Como consecuencia de las consideraciones anteriores se deduce que, a diferencia de lo que ocurre cuando el calentamiento de las muestras se produce por convección transmitiéndose la energía térmica desde el horno hasta las paredes del recipiente y de allí a las moléculas de la muestra, en un horno microondas el calor se genera en las moléculas polares que integran la muestra. La radiación traspasa el recipiente y se disipa

térmicamente en la propia muestra, generando calor en todas direcciones sin que haya disipación en el recipiente ni en los lentos procesos de convección que rigen el calentamiento desde una fuente externa.

Las conclusiones prácticas de los procesos inducidos en la dispersión de la radiación de microondas en un horno son un calentamiento muy rápido y un consumo de energía mucho menor (Piñeiro-Iglesias, M., 2002).

Es importante destacar que MAE es un proceso de extracción en el que se efectúa la migración directa de los analitos de interés fuera de la matriz. La naturaleza del disolvente es obviamente muy importante en MAE. Al igual que con otras técnicas, el disolvente o mezcla de disolventes, debe solubilizar eficazmente los analitos de interés sin extraer material de la matriz. Además, deberá ser capaz de desplazar las moléculas de soluto adsorbidas en los puntos activos de la matriz para asegurar extracciones eficaces. Finalmente, las propiedades de absorción de radiación de microondas del disolvente son muy importantes ya que es necesario un calentamiento suficiente para permitir la desorción y solubilización eficaz (Camel, A., 2001). Son las moléculas polares las que mejor absorben la radiación de microondas. Algunos disolventes orgánicos pueden llegar a alcanzar rápidamente temperaturas muy altas en un horno microondas. Los disolventes poco polares prácticamente no se calientan. En este método de extracción no se deben emplear disolventes apolares, como por ejemplo el hexano, ya que no absorben la radiación de microondas. En el caso de elegir un disolvente apolar para la extracción, debe añadirse una cierta cantidad de un componente polar o emplear una mezcla del disolvente apolar con otro disolvente polar (Lopez-Avila, V. et al., 1994). La mayor parte de las veces, el disolvente elegido deberá absorber la radiación de microondas sin conducir a un fuerte calentamiento evitando así la degradación de los compuestos.

Recientemente, S.H. Pandey, K-H. Kim y R.J.C. Brown (Pandey, S.K. et al., 2011) elaboraron un artículo de revisión donde ofrecen una evaluación crítica sobre el estado del arte de la metodología de análisis de HAPs en aire. Concretamente para los HAPs, que citan el Grupo de Trabajo 21 del Comité Europeo de Estandarización 264, que elaboró el método de referencia UNE-EN 15549:2008 (*Calidad del aire. Método normalizado para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en aire ambiente*), encontró pocas diferencias en la capacidad de extracción de varios disolventes orgánicos.

En este trabajo se aplicó la energía de microondas para la extracción de los HAPs y los hidrocarburos alifáticos a partir de las muestras de PM₁₀. Basándose en la experiencia del grupo de investigación QANAP (Piñeiro-Iglesias, M., 2002; Concha-Graña, E. *et al.*, 2009), se puso a punto un método analítico que emplea hexano/acetona como disolvente de extracción. La extracción en microondas necesita menor volumen de disolvente en comparación con las técnicas más habituales que son la extracción en Soxhlet o por ultrasonidos, y además se reduce el tiempo de extracción considerablemente, cumpliendo así uno de los principios de la Química Verde.

Las muestras deben ser extraídas tan pronto como sea posible para minimizar su degradación. Para evitar este fenómeno y la fotodescomposición, los filtros están guardados en el congelador a -18°C hasta su análisis. 48 horas antes del tratamiento se sacan del congelador y se dejan en la sala de balanzas para su acondicionamiento.

Para la extracción de hidrocarburos alifáticos y HAPs, se cortan con el sacabocados 4 porciones de cada filtro de 1,9 cm de diámetro y se introducen en los vasos de teflón (figura 3.17).



Figura 3.17. Corte de alícuotas de filtros y reactores de teflón (TFM)

Se añade una disolución de HAPs deuterados preparada en 500 μ l de acetona SpS Romil. Esta forma de adición de los compuestos deuterados en lugar de añadir directamente un pequeño volumen (de unos pocos microlitros) se lleva a cabo para conseguir una mejor distribución del patrón sobre toda la muestra.

A continuación, se añade a cada reactor 15 ml de una mezcla de hexano/acetona (1:1). Se cierran los reactores y se colocan en el microondas (figura 3.18).



Figura 3.18. Microondas Ethos Sel

Se someten al siguiente programa de temperatura:

Tabla 3.2. Condiciones de extracción MAE para compuestos orgánicos

Tiempo	W	°C
00:05:00	750	100
00:10:00	750	100
00:15:00	Ventilación	

Una vez terminado el programa del microondas, se sacan los reactores para un lugar fresco, se espera a que alcancen temperatura ambiente y se abren. Se filtran los extractos a través de filtros de fibra de vidrio a matraces de fondo redondo. Se lava el reactor con 3 ml de hexano/acetona (1:1) que se filtra, después con otros 3 ml de lavado de filtro y finalmente con 3 ml de hexano/acetona (1:1) para el lavado del embudo. Si no se pueden purificar los extractos a continuación, se guardan en el congelador a -18°C.

3.4.5. Fraccionamiento de HAPs e hidrocarburos alifáticos

Independientemente de la técnica de extracción utilizada, los extractos pueden contener interferencias que causan problemas en la etapa de análisis. Por lo tanto, lo habitual es someter estos extractos a etapas de purificación adecuadas, que permitan eliminar sustancias indeseadas y también un fraccionamiento cuantitativo de diferentes familias de compuestos como es este caso.

Para el aislamiento de los analitos de la matriz existen dos posibilidades: elegir una técnica de determinación final selectiva, en la cual no interfieran los coextractos (no es normalmente posible por razones de costo y disponibilidad) o bien, emplear técnicas de fraccionamiento para aislar el analito.

Esta última opción es la más utilizada y está basada en la cromatografía de adsorción en columna empleando diferentes tipos de adsorbentes: alúmina, gel de sílice, florisil, carbón activo, tierra de diatomeas, etc. Así se hace pasar el extracto orgánico de la muestra a través de una columna cromatográfica que puede estar rellena de uno o varios adsorbentes. Es muy utilizada en análisis medioambiental y presenta alguna limitación por ser una técnica muy laboriosa y que requiere un cuidadoso control de la actividad de los adsorbentes, por lo que a veces no es muy reproducible el comportamiento. El analito debe ser de distinta polaridad que los interferentes y tiene un uso limitado para la separación de grupos de compuestos que poseen un amplio rango de polaridades, por ello es más apropiada para el análisis de compuestos con características similares entre sí.

Las columnas de purificación suelen prepararse en el laboratorio, lo que requiere una etapa de lavado de adsorbentes con disolventes, una posterior activación sometiéndolos a temperatura elevada, y en algún caso, un cierto grado de desactivación con la adición de un pequeño porcentaje de agua. Una vez preparados los adsorbentes, la columna necesita un sólido empaquetamiento y a continuación taparse con un desecante como sulfato sódico anhidro que evite la exposición al aire y elimine restos de humedad de los extractos.

Estas etapas de purificación o fraccionamiento también son empleadas para la separación de analitos de interés de diferente naturaleza química. Para ello se hacen pasar por la columna, una vez que se ha introducido el extracto orgánico, volúmenes de

disolventes en orden creciente de polaridad, obteniendo tantas fracciones como disolventes o mezclas de disolventes hayamos empleado.

Para la purificación y fraccionamiento de los extractos, en primer lugar se procede a la eliminación total del disolvente en el rotavapor a 35°C hasta una gota y con corriente de N₂ (60 mL/min) hasta sequedad. Inmediatamente se redisuelve en 0,5 mL de hexano y se carga en las columnas ya preparadas de la siguiente forma: se coloca en primer lugar un poco de lana de vidrio en la punta para evitar que caigan los adsorbentes; a continuación se añade 1,5 g de gel de sílice, previamente desactivado al 5% con agua Milli-Q, y 0,5 g de sulfato sódico anhidro (figura 3.19).

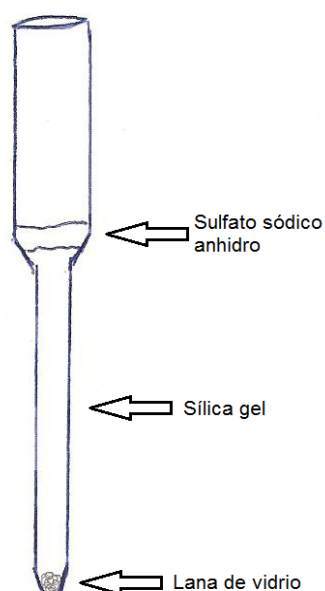


Figura 3.19. Columna de vidrio con adsorbentes para fraccionamiento y purificación de extractos

El extracto cargado en las columnas se eluye con disolventes de polaridad creciente para fraccionar la muestra (figura 3.20):

- 1- Elución con 4 ml de hexano. Este disolvente eluye los compuestos más apolares, los n-alcanos.
- 2- Elución con 10 ml de una mezcla de diclorometano/hexano (30:70). De este modo se eluyen los HAPs.

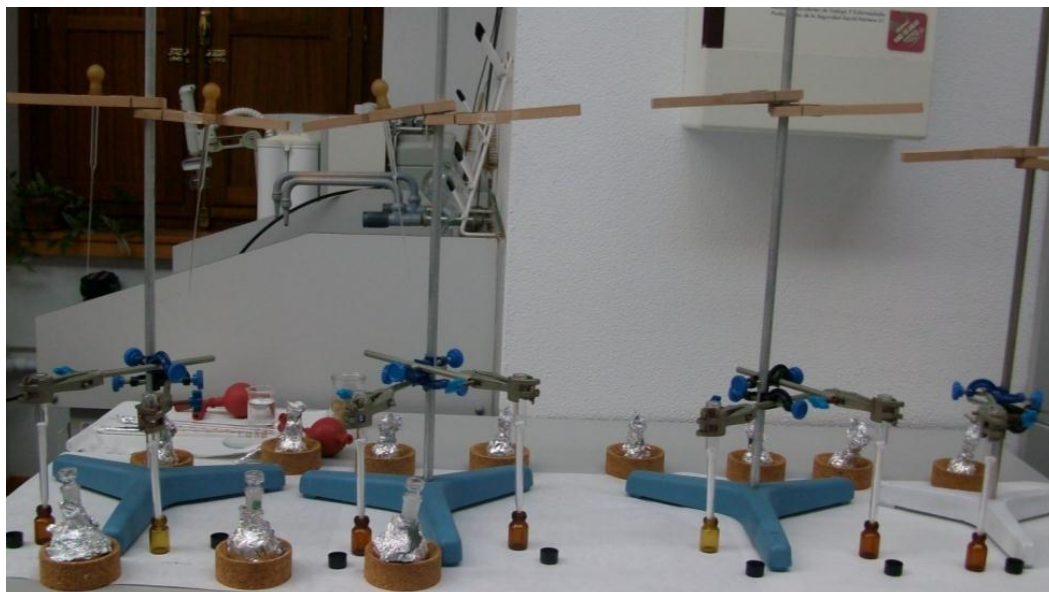


Figura 3.20. Fraccionamiento de los compuestos orgánicos

Los dos eluatos se concentran a una gota con el empleo de rotavapor a 35°C y hasta sequedad con corriente de N₂ (60 mL/min). Los eluatos se redisuelven en el momento de su análisis. El eluato que contiene los hidrocarburos alifáticos en 1 ml de hexano UniSolv, que será analizado por GC-FID, y el eluato con los HAPs en una disolución de 250 µl que contiene perileno d-12 para su análisis mediante GC-MS/MS.

3.4.6. Análisis de hidrocarburos alifáticos mediante GC-FID

La técnica más utilizada para el análisis de hidrocarburos alifáticos es el análisis por cromatografía de gases (GC) con detector de ionización de llama (FID), dada la buena resolución y sensibilidad de la misma para este tipo de compuestos (Aboul-Kassim, T.A.T. et al., 1995; Fraser, M.P. et al., 1997; Karanasiou, A.A. et al., 2007). Basándose en la experiencia del grupo QANAP (Miñones-Vázquez, M.M., 2000), se desarrolló un método cromatográfico para el análisis de hidrocarburos alifáticos mediante GC-FID con inyección con temperatura programada. Las condiciones seleccionadas finalmente son las que se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Condiciones de trabajo PSS-GC-FID

Longitud de la aguja de la microjeringa	7 cm
Velocidad de inyección	Normal
Relleno en el <i>liner</i>	Presencia
Diámetro interno del <i>liner</i>	1 mm
Distribución del relleno	Homogéneo
Volumen de inyección	25 µl
Velocidad de la rampa de la columna	6,0°C/min hasta 169°C 4,0°C/min hasta 189°C 6,0°C/min hasta 300°C
Flujo de <i>split</i>	80 ml/min
Tiempo inicial de <i>split</i>	0,30 min
T _o	40° C
Tiempo que permanece la columna a T _o	2,45 min
T _f	300° C
Tiempo que permanece la columna a T _f	20,00 min
T detector	320°C

En las figuras 3.21 y 3.22 se representan los programas de temperatura para el análisis con GC-FID de los hidrocarburos alifáticos y el programa de temperaturas para la inyección de los mismos.

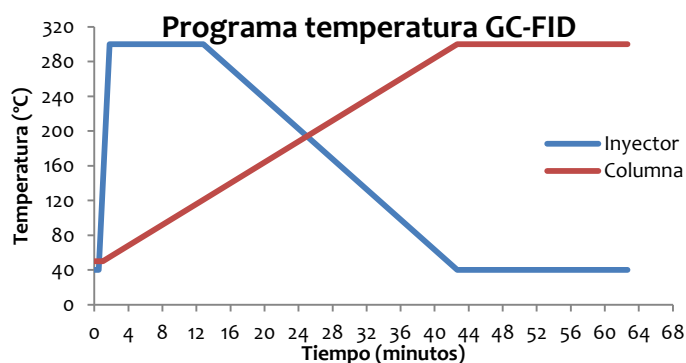


Figura 3.21. Programa de temperaturas para el análisis GC-FID

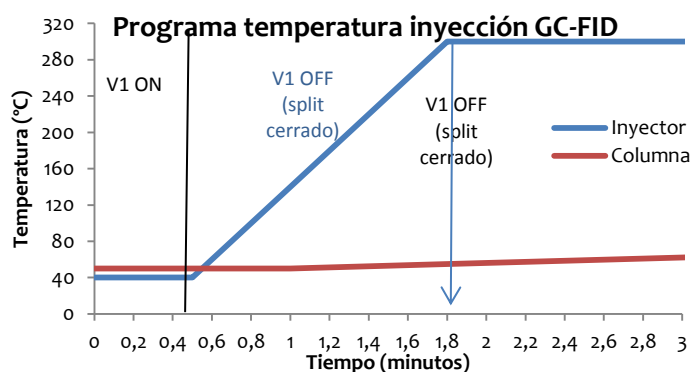


Figura 3.22. Programa de temperaturas para la inyección GC-FID

A modo de ejemplo, se presentan los cromatogramas obtenidos para una disolución patrón de n-alcenos de 1 µg/mL y de una muestra de A Coruña (figura 3.23).

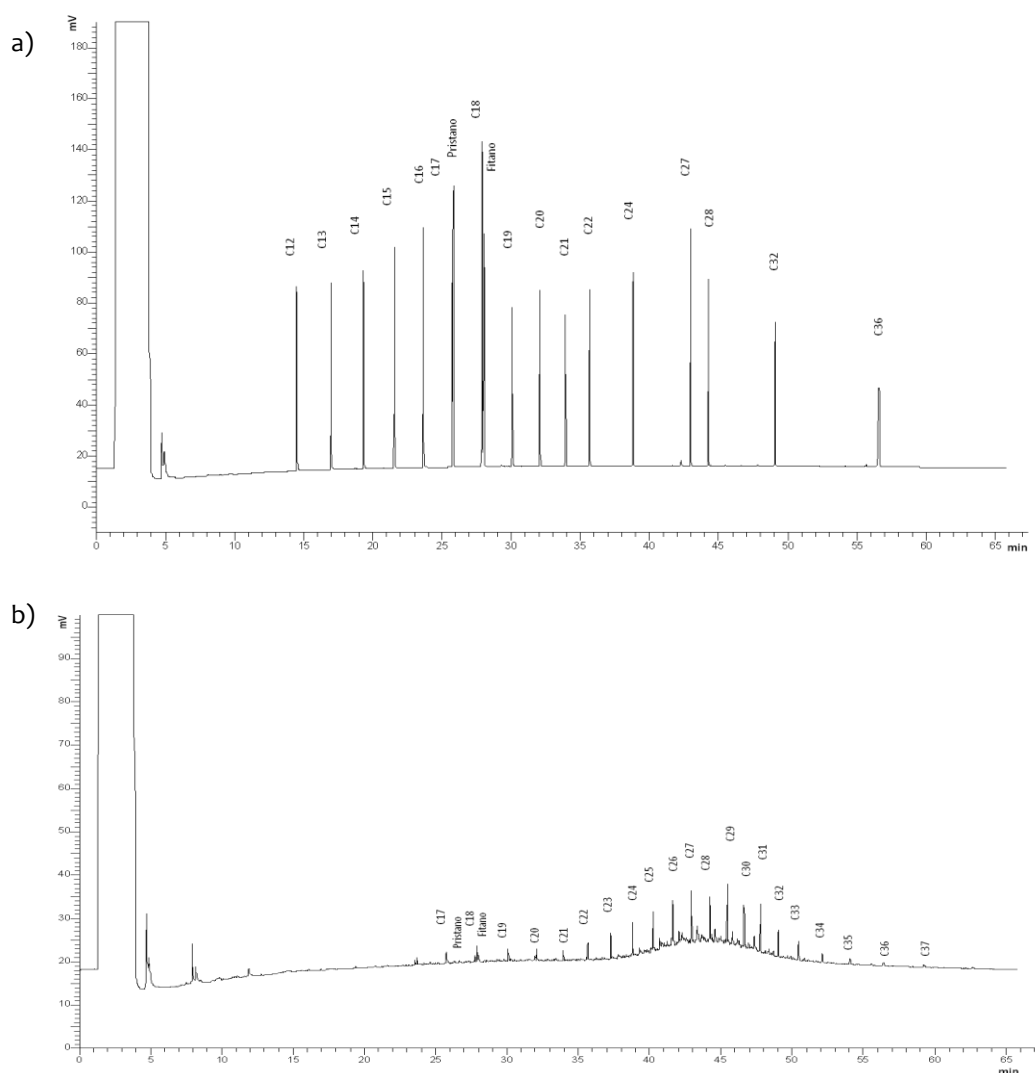


Figura 3.23. Cromatogramas GC-FID para hidrocarburos alifáticos: a) estándar de calibración de 1 ppm; b) muestra de PM10 de A Coruña

Para el análisis de los alcanos se realizó un calibrado a partir del patrón de 1000 ppm que contiene los congéneres: C12, C13, C14, C15, C16, C17, pristano, C18, fitano, C19, C20, C21, C22, C24, C27, C28, C32 y C36. Mediante dilución se prepararon 9 puntos de concentraciones: 0,05, 0,15, 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,5, 2 y 5 ppm. Se realizó un “pool” de cinco rectas de calibrado repetidas durante cinco días distintos con patrones diferentes. En todas las rectas se incluyó el valor correspondiente al cero.

De este modo se comprueba también que la respuesta es lineal hasta una concentración de 5 ppm, excepto para el caso de los hidrocarburos alifáticos ramificados pristano y fitano para los cuales el calibrado es lineal hasta una concentración de 2 ppm. La linealidad también fue verificada representando los residuales del calibrado, comprobando que se distribuyen alrededor del cero y no se observa una tendencia clara de los puntos con la concentración.

Para los alifáticos que no están incluidos en el patrón, se calcula el factor de respuesta de series homólogas con los alifáticos para los que se dispone de patrón.

En la tabla 3.4 se muestran las rectas de calibrado para todos los n-alcenos junto con el valor de R^2 y los factores de respuesta para los n-alcenos para los que no se contaba con patrón.

Tabla 3.4. Recta de calibrado y factor de respuesta para los n-alcenos

Compuesto	Ordenada en origen	Pendiente	Factor de respuesta	n	R ²
Decano C10			195284,28	11	
Undecano C11			200843,28	11	
Dodecano C12	-7036,5	203030		11	0,9996
Tridecano C13	805,7	207527		11	0,9999
Tetradecano C14	-6241,1	214121		11	0,9998
Pentadecano C15	-5735,7	238213		11	0,9998
Hexadecano C16	-4701,3	248233		11	0,9998
Heptadecano C17	-19933	266542		11	0,9985
Pristano	-544,4	305891		11	0,9993
Octadecano C18	-22754	500428		11	0,9992
Fitano	-3411,8	430113		11	0,9993
Nonadecano C19	-3295,1	191733		11	0,9999
Eicosano C20	-3121,3	207718		11	0,9998
Heneicosano C21	-2757,8	176906		11	0,9998
Docosano C22	-1507	200112		11	0,9999
Tricosano C23			212090,32	11	
Tetracosano C24	-1748,8	213312		11	0,9996
Pentacosano C25			225273,25	11	
Hexacosano C26			225273,25	11	
Heptacosano C27	-1362,9	293248		11	0,9998
Octacosano C28	-52,391	222190		11	0,9998
Nonacosano C29			226017,84	11	
Tricontano C30			206286,45	11	
Hentriacontano C31				11	
Dotriacontano C32	-221,5	200996		11	0,9998
Tritriacontano C33			206286,45	11	
Tetratriacontano C34			206286,45	11	
Pentatriacontano C35			206286,45	11	
Hexatriacontano C36	-3327,8	215616		11	0,9999
Heptatriacontano C37			206286,45	11	

En cromatografía, los límites de detección (LD) y cuantificación (LQ) son parámetros analíticos empleados para determinar la calidad de la medida.

El límite de detección indica la cantidad más baja de analito que proporciona una señal significativamente diferente de la señal del blanco. Se puede estimar de dos maneras:

- A partir del blanco de muestra. Se calcula a partir de medidas repetidas de blanco y cálculo de la media y la desviación típica.

$$LD = \bar{X}_{Blanco} + 3 \cdot s_{Blanco}$$

- A partir de la recta de calibrado. Se calcula a partir de la ordenada en el origen y la desviación típica asociada a dicho parámetro.

$$LD = 0.0. + 3. s_{o.o.}$$

$$s_{o.o.} = s_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{\sum_i (x_i)^2}{n \cdot \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}$$

El límite de cuantificación se define como la menor concentración de analito que se puede cuantificar de forma exacta y precisa. Del mismo modo que el LD, se puede cuantificar también a partir del blanco de muestra y a partir de la recta de calibrado:

- A partir del blanco de muestra. Se determina a partir de medidas repetidas de blanco y cálculo de la media y la desviación típica.

$$LQ = \bar{X}_{Blanco} + 10. s_{Blanco}$$

- A partir de la recta de calibrado. Se calcula a partir de la ordenada en el origen y la desviación típica asociada a dicho parámetro.

$$LD = 0.0. + 10. s_{o.o.}$$

$$s_{o.o.} = s_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{\sum_i (x_i)^2}{n \cdot \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}$$

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Valores de LD y LQ para los n-alcenos

($\mu\text{g/mL}$)	LD (Calibrado)	LD (Blanco)	LQ (Calibrado)	LQ (Blanco)
C12	0,0149	0,0368	0,0496	0,0409
C13	0,0443	0,0852	0,1475	0,2366
C14	0,0170	0,0304	0,0568	0,0305
C15	0,0141	0,0241	0,0469	0,0241
C16	0,0170	0,0190	0,0565	0,0190
C17	0,0212	0,0739	0,0705	0,0740
PRISTANO	0,0095	0,0018	0,0316	0,0019
C18	0,0631	0,0380	0,2102	0,0380
FITANO	0,0289	0,0079	0,0962	0,0118
C19	0,0175	0,0175	0,0582	0,0180
C20	0,0164	0,0152	0,0547	0,0154
C21	0,0160	0,0158	0,0532	0,0160
C22	0,0101	0,0190	0,0336	0,0391
C24	0,0146	0,0097	0,0487	0,0099
C27	0,0145	0,0050	0,0482	0,0056
C28	0,0196	0,0006	0,0653	0,0015
C32	0,0143	0,0015	0,0476	0,0021
C36	0,0177	0,0159	0,0591	0,0166

3.4.7. Análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) mediante GC-MS/MS

Para el análisis de HAPs en aire, la cromatografía de gases ha sido el mecanismo de separación analítico más común. Esta preferencia sobre otros sistemas, como por ejemplo, la cromatografía líquida, está justificada por su mayor selectividad, resolución y sensibilidad. Para mejorar la selectividad y asegurar la robustez en la identificación y cuantificación, la cromatografía de gases se utiliza habitualmente en combinación con la espectrometría de masas para producir técnicas acopladas GC-MS muy potentes, que son capaces de alcanzar límites de detección más bajos que con la cromatografía de gases sola (Pandey, S.K. *et al.*, 2011).

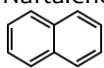
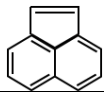
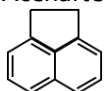
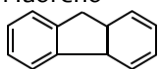
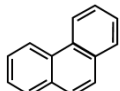
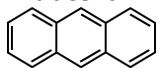
En las muestras de PM₁₀ se analizaron los 16 HAPs considerados por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (EPA) como contaminantes prioritarios por sus efectos sobre la salud que son: naftaleno (Naf), acenaftileno (Aci), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Ft), pireno (Pir), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo(b)fluoranteno (BbFt), benzo(k)fluoranteno (BkFt), benzo(a)pireno (BaP), benzo(g,h,i)perileno (BghiP), dibenzo(a,h)antraceno (DahA) e indeno(c,d)pireno (IP). Las condiciones de análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante GC-MS/MS se muestran en la tabla 3.6.

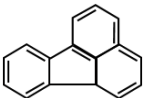
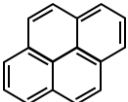
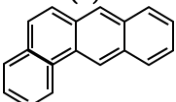
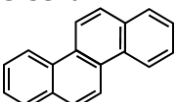
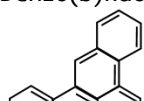
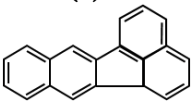
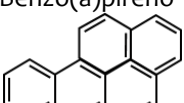
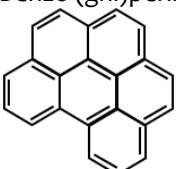
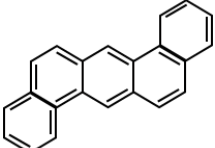
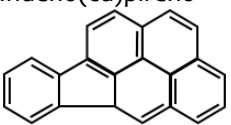
Tabla 3.6. Condiciones de trabajo GC-MS/MS para el análisis de HAPs

Modo de inyección	PTV
Tiempo de inyección	0,5 min
Temperatura inicial	50°C
Tiempo de <i>splitless</i>	2,5 min
Volumen de inyección	9 µl
Velocidad de transferencia	3,3°C/min
T final inyector	300°C (20 minutos)
T ₀	50°C
Tiempo que permanece la columna a T ₀	4 min
Velocidad 1	6°C/min (hasta 200 °C)
Velocidad 2	4°C/min
T _f	325°C
Tiempo que permanece la columna a T _f	10 min
Flujo	1 ml/min
T línea de transferencia	290°C

En la tabla 3.7 se muestran las condiciones de detección para cada uno de los HAPs con el método GC-MS/MS propuesto.

Tabla 3.7. Condiciones para cada uno de los HAPs en el método GC-MS/MS

HAP	Ión precursor (m/z)	Ión hijo (m/z)	t de retención (min)
Naftaleno d-8	136	108	12,98
Naftaleno 	128	102	13,08
Acenaftileno 	152	126	21,42
Acenafteno d-10	162	158	22,18
Acenafteno 	153	150	22,34
Fluoreno 	166	163	25,29
Fenentraeno d-10	188	160	30,46
Fenantreno 	178	152	30,58
Antraceno d-10	188	160	30,77
Antraceno 	178	152	30,87

Fluoranteno	202	198	37,32
			
Pireno	202	198	38,45
			
Benzo(a)antraceno d-12	240	236	45,38
Benzo(a)antraceno	228	224	45,39
			
Criseno d-12	240	236	45,53
Criseno	228	224	45,53
			
Benzo(b)fluoranteno d-12	264	260	51,14
Benzo(k)fluoranteno d-12	264	260	51,30
Benzo(b)fluoranteno	252	248	51,15
			
Benzo(k)fluoranteno	252	248	51,26
			
Perileno d-12	264	260	51,19
Benzo(a)pireno d-12	264	260	52,63
Benzo(a)pireno	252	248	52,59
			
Benzo (ghi)perileno	276	272	57,75
			
Dibenzo(ah)antraceno	278	274	57,72
			
Indeno(cd)pireno	276	272	57,90
			

La cuantificación de las muestras se realizó mediante dilución isotópica, que se basa en la corrección de las desviaciones del método analítico mediante el uso de patrones internos marcados isotópicamente. La adición de patrones marcados isotópicamente antes de la extracción de las muestras, hace que los errores debidos a extracciones incompletas, evaporación del disolvente, manipulación de las muestras u otras pérdidas se compensen, ya que los compuestos marcados es muy probable que sufran comportamientos físicos y químicos idénticos. Por lo tanto, la dilución isotópica permite una cuantificación más adecuada que los métodos basados en una calibración externa (Planas, C. *et al.*, 2006). Este es un método de cuantificación muy utilizado en el análisis de HAPs en diversas matrices medioambientales (Diletti, G. *et al.*, 2005; Planas, C. *et al.*, 2006; Sánchez-Brunete, C. *et al.*, 2007; Veyrand, B. *et al.*, 2007; Itoh, N. *et al.*, 2008; Ratola, N. *et al.*, 2009). En la figura 3.24 se muestran dos ejemplos de cromatogramas GC-MS/MS para HAPs, uno para un patrón y otro para una muestra tomada en A Coruña.

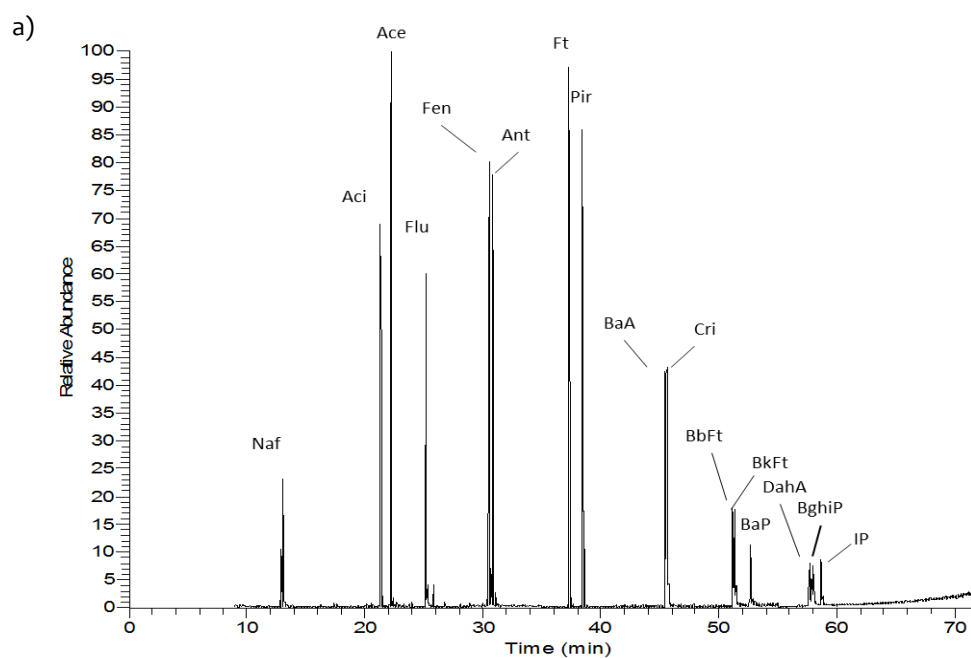


Figura 3.24. Ejemplo de cromatogramas de HAPs: a) estándar de calibración de 0,2 ppm; b) muestra de PM10 de A Coruña

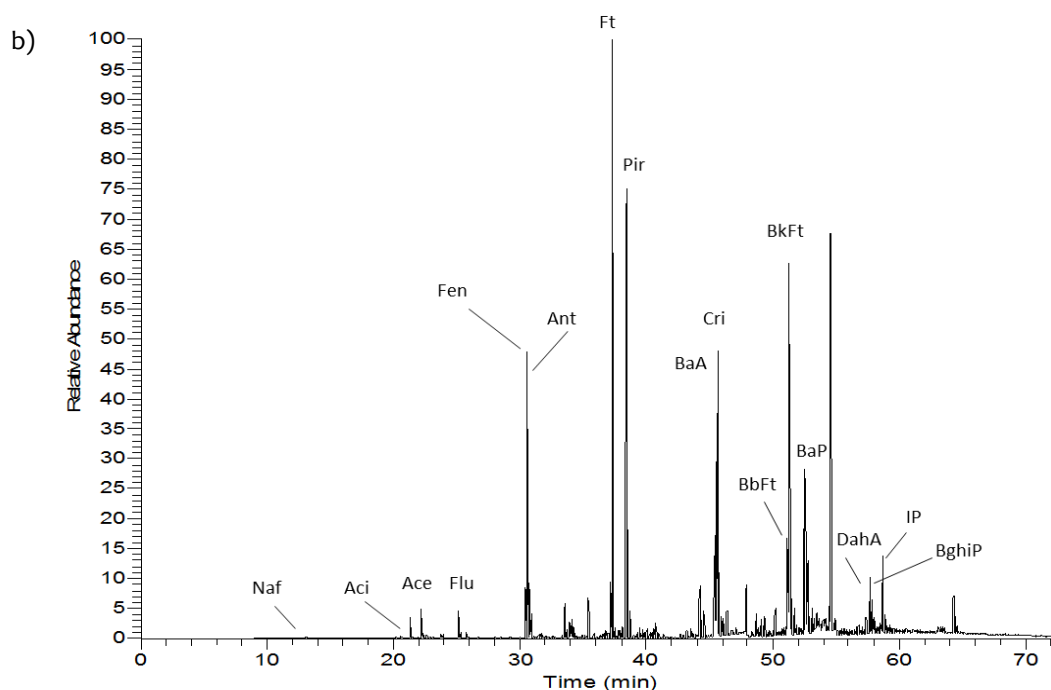


Figura 3.24. Ejemplo de cromatogramas de HAPs: a) estándar de calibración de 0,2 ppm; b) muestra de PM₁₀ de A Coruña (continuación)

Para calcular las recuperaciones de los patrones surrogados añadidos se utiliza un patrón interno, en este caso el perileno d-12, en el que se redissuelve el extracto purificado antes de la inyección cromatográfica.

Para realizar la cuantificación según este procedimiento se calcula en primer lugar el factor de respuesta relativo RRF, para lo cual se inyectan soluciones estándar que contienen los analitos de interés, los patrones surrogados y el patrón interno y se calcula este factor según la siguiente fórmula tanto para los HAPs de interés como para los patrones surrogados empleados:

$$RRF_C = \frac{A_C \times C_{IS}}{A_{IS} \times C_C}$$

A_C = área del patrón de un analito o de un surrogado deuterado

C_{IS} = concentración del patrón interno

A_{IS} = área del estándar interno (perileno d-12)

C_C = concentración del analito o surrogado

Para determinar la concentración de los HAPs analizados en las muestras se considera:

$$C_c = \frac{A_c \times C_{IS}}{A_{IS} \times RRF_c}$$

Los valores de los límites de detección y cuantificación instrumentales y respecto a muestra para cada uno de los HAPs se muestran en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Valores de LD y LQ obtenidos para los HAPs

	LD (µg/mL)	LQ (µg/mL)
Naf	0,0090	0,03
Aci	0,0300	0,1
Ace	0,0006	0,002
Flu	0,0003	0,001
Fen	0,001	0,0003
Ant	0,0001	0,0003
Ft	0,0001	0,0003
Pir	0,0001	0,0003
BaA	0,0001	0,0002
Cri	0,0001	0,0002
BbFt+BjFt	0,0001	0,0002
BkFt	0,0001	0,0002
BaP	0,0001	0,0002
BghiP	0,0001	0,0002
DahA	0,0001	0,0002
IP	0,0001	0,0002

3.4.8. Control de calidad analítico

3.4.8.1. n-alcanos

No se han encontrado materiales de referencia, de matriz similar al PM10, que incluyan valores certificados de concentración para los compuestos n-alcanos, pero el material de referencia SRM1649a de polvo urbano, utilizado para validar los HAPs, presenta valores de referencia basados en estudios interlaboratorio. Estos valores se han utilizado para validar el método.

Para el análisis del material de referencia se tomaron alícuotas de aproximadamente 0,05 gramos que se sometieron al mismo tratamiento de las muestras. Se realizó la

extracción de 10 muestras de SRM 1649a y se calculó la recuperación analítica de las mismas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Valores de recuperación de los n-alcanos para el material de referencia SRM1649a

	CONCENTRACIÓN SRM1649a (µg/kg)	%RECUPERACIÓN	n	%CV
C20	1,9	85	10	17
C22	5,2	67	10	13
C23	16	69	10	11
C24	27	74	10	12
C25	65	85	10	10
C26	66	91	10	9
C27	62	73	10	10
C28	42	70	10	11
C29	58	78	10	8
C30	25	63	10	7
C31	41	85	10	11
C32	14	61	10	10

Las recuperaciones obtenidas varían entre un 61 y 91%, con CV inferiores al 15% excepto para el C20.

Se realizó también una comprobación con filtros blancos sobrecargados con patrón de 1 ppm de n-alcanos, sometido al proceso de extracción y fraccionamiento, para comprobar la recuperación del método para un número mayor de compuestos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.10.

Tabla 3.10. Valores de recuperación de los n-alcenos para filtros sobrecargados con patrón de n-alcenos de 1 ppm

	%RECUPERACIÓN	n	%CV
C12	19	5	34
C13	27	5	30
C14	45	5	22
C15	55	5	19
C16	66	5	16
C17	69	5	14
Pristano	75	5	15
C18	73	5	13
Fitano	75	5	14
C19	76	5	13
C20	76	5	13
C21	76	5	13
C22	75	5	13
C24	75	5	14
C27	75	5	13
C28	75	5	13
C32	73	5	13
C36	75	5	13

Para los compuestos n-alcenos más ligeros, hasta el C15, las recuperaciones del método fueron inferiores al 60% y los coeficientes de variabilidad bastante elevados (19% el más bajo). Esto puede ser debido a la mayor volatilidad de estos compuestos y problemas de contaminación que presentó la columna para estos tiempos de retención. Por ello, se tomaron en consideración los datos a partir del compuesto C17. Para estos compuestos, los porcentajes de recuperación obtenidos están entre un 69 y un 76%, y los coeficientes de variabilidad entre el 13 y el 15%.

Precisión de la medida

Para estudiar la repetibilidad se realizaron 9 inyecciones consecutivas de una disolución del patrón de alifáticos 1449 en el rango de concentraciones de trabajo. El coeficiente de variación obtenido para cada uno de los compuestos es en todos los casos inferior al 4%, lo que indica una buena precisión del método instrumental.

Para estudiar la reproducibilidad se construyeron cartas de control representando el área de cada compuesto frente al tiempo. A modo de ejemplo, se representan las cartas de control para dos hidrocarburos alifáticos C22 (figura 3.25) y C34 (figura 3.26), observándose que el sistema está bajo control.

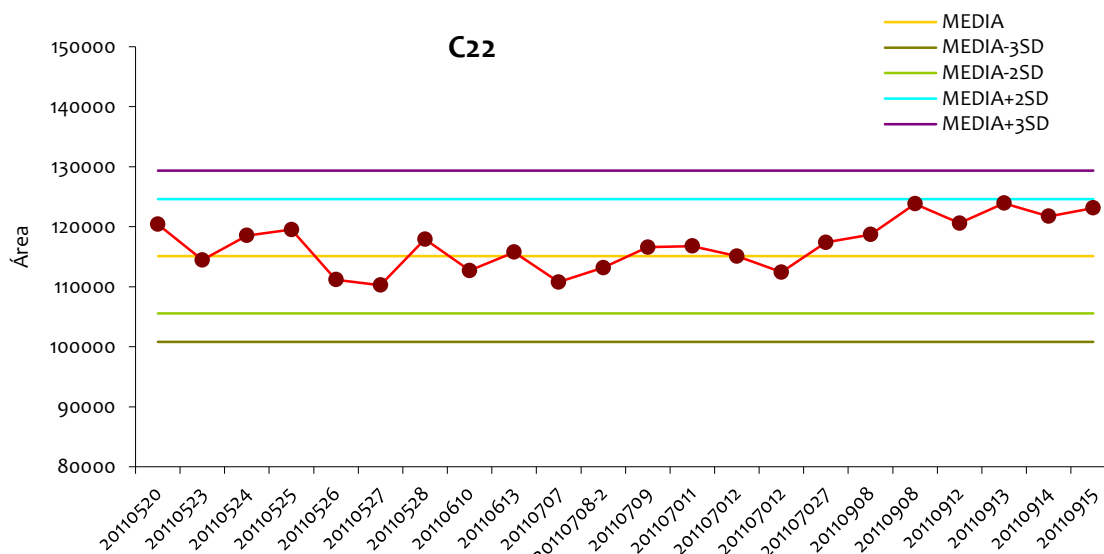


Figura 3.25. Carta de control para el hidrocarburo alifático C22

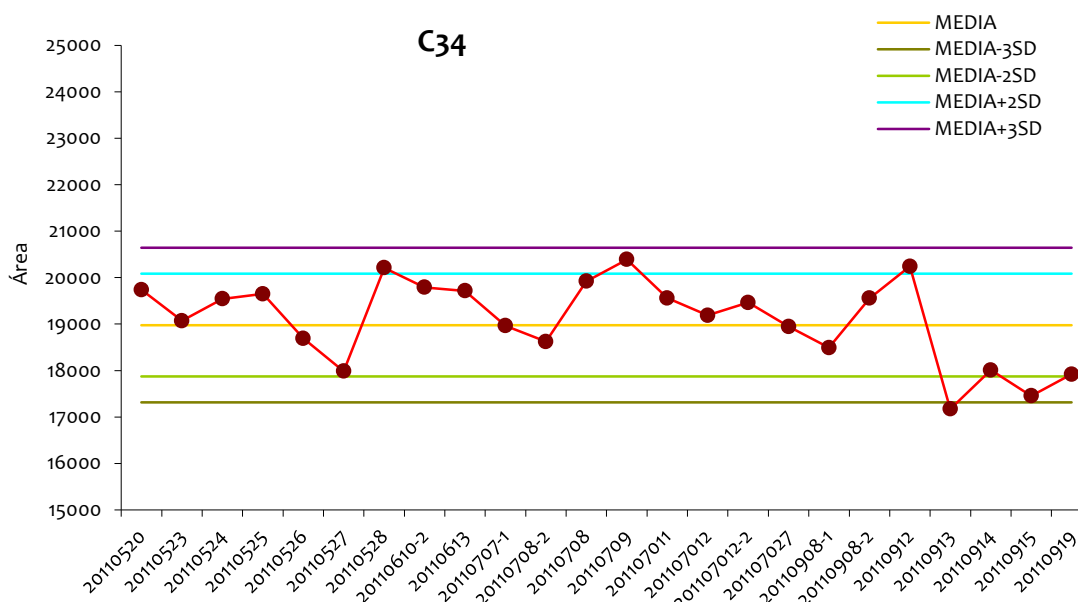


Figura 3.26. Carta de control para el hidrocarburo alifático C34

3.4.8.2. HAPs

Para la validación del método analítico, se utilizó el material de referencia SRM1649a “Urban Dust”. Se tomaron 13 alícuotas de aproximadamente 0,05 gramos que se sometieron al mismo tratamiento de las muestras. Las recuperaciones obtenidas se muestran en la tabla 3.11.

Tabla 3.11. Valores de recuperación de los HAPs para el material de referencia SRM1649a

	CONCENTRACIÓN SRM1649a ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	%RECUPERACIÓN	n
Fenantreno	4,14 \pm 0,37	92	13
Antraceno	0,432 \pm 0,082	95	13
Fluoranteno	6,45 \pm 0,18	88	13
Pireno	5,29 \pm 0,25	102	13
Banzo(a)antraceno	2,208 \pm 0,073	65	13
Criseno	3,049 \pm 0,060	108	13
Benzo(b)fluoranteno+benzo(j)fluoranteno	6,45 \pm 0,64	72	13
Benzo(k)fluoranteno	1,913 \pm 0,031	85	13
Benzo(a)pireno	2,509 \pm 0,087	81	13
Dibenzo(a,h)antraceno	0,288 \pm 0,023	71	13
Indeno(c,d)pireno	3,18 \pm 0,72	111	13

La falta de exactitud para el benzo(a)pireno (BaP), que es el compuesto legislado, fue del 19%, inferior al 20% que establece la norma UNE-EN 15549 para la medida de la concentración de BaP en aire ambiente (UNE-EN 15549, 2008).

Además, en el año 2011, el Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) participó en un ensayo interlaboratorio organizado por el Departament de Medi Ambient i Habitatge (Generalitat de Catalunya) y el Servei de Química de l'Agència de Salut Pública de Barcelona, para la intercomparación de las medidas de HAPs y metales en filtros de particulado atmosférico. Concretamente se analizaron los compuestos y elementos actualmente legislados en calidad del aire. Para los HAPs, los valores obtenidos fueron superiores a los valores de referencia, que presentaban una elevada dispersión por el reducido número de laboratorios participantes en el ensayo de HAPs.

3.5. Digestión ácida: determinación de As, Cd, Pb, V, Ni y Se

3.5.1. Instrumentación y material

- Microondas ETHOS SEL (Milestone, Italia)
- Reactores de teflón TFM (Milestone, Italia)
- Material de vidrio de uso corriente en el laboratorio
- Micropipetas de 2-20 μl , 100-1000 μl y 1000-5000 μl
- Sacabocados con diferentes tamaños de corte (Afora, España)

3.5.2. Reactivos y gases

- Peróxido de hidrógeno
- Ácido nítrico
- Agua Milli-Q (resistividad específica = 18 $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$)

3.5.3. Método de digestión ácida

La concentración de los elementos: As, Cd, Pb, V, Ni y Se en PM_{10} se determinó mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), previa digestión ácida de las muestras según el método normalizado para la medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM_{10} de la materia particulada en suspensión (UNE-EN14902, 2006).

De cada filtro, se cortan con sacabocados la misma cantidad de porciones que para la determinación de HAPs e hidrocarburos alifáticos, se introducen en vasos de polímero de fluorocarbono reforzado, se añaden 8 ml de ácido nítrico concentrado (HNO_3 (c)) y 2 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), se cierran los reactores y se digieren en el horno microondas (Milestone) durante 25 minutos a 220°C . Una vez finalizado el programa de microondas, se sacan los reactores y se dejan enfriar a temperatura ambiente. Los extractos se filtran a través de filtros Whatman n° 40 y se llevan a un volumen de 25 ml con agua ultrapura desionizada. Los extractos ácidos se congelan hasta su análisis con un equipo de ICP-MS de sector magnético Element2 de Thermo Finnigan.

Los límites de detección para estos metales con el método de ICP-MS se muestran en la tabla 3.12. En el caso del cadmio existen dos límites de detección ya que variaron en función de las condiciones de análisis. Se utilizaron los dos límites según la fecha en la que se realizaron dichos análisis y las condiciones correspondientes.

Tabla 3.12. LD para los metales analizados mediante ICP-MS

(ng/m ³)	Cd	Pb	V	Ni	As	Se
LD	0,019	0,045	2,284	0,182	2,667	0,047

Las condiciones de trabajo son las que aparecen en la tabla 3.13.

Tabla 3.13. Condiciones de trabajo ICP-MS para el análisis de metales

Potencia	1200-1400 W
Flujo gas nebulización	0,8-1,0 L/min
Flujo gas adicional	0,09-0,12 L/min
Flujo gas auxiliar	0,8-1,0 L/min
Flujo gas enfriamiento	15,0-16,3 L/min
Nebulización neumática	Conikal 1 mL/min
Cámara nebulización	Scott de doble paso
Conos	Níquel
Modo de detección	DUAL (Conteo de pulsos/Analógico)
Calibración	Externa; regresión lineal ponderada

3.5.4. Control de calidad analítico

El método de validación empleado evalúa la repetibilidad, precisión intermedia, robustez y veracidad. La validación del procedimiento se realizó empleando dos materiales de referencia certificados: SRM 1648a “Urban Particulate Matter” y SRM 1649a “Urban Dust”. Los resultados de las medidas de estos materiales son comparados con la incertidumbre del valor certificado mediante la fórmula siguiente:

$$u_t = \sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2}$$

donde u_t es la incertidumbre total de la medida, u_m es la incertidumbre de nuestra medida y u_{CRM} es la incertidumbre del valor certificado del material de referencia. La incertidumbre expandida es $2 \cdot u_t$, y si ese valor es mayor que el valor de la diferencia entre el valor de referencia y el valor encontrado, querrá decir que el método es exacto.

En la tabla 3.14 se muestran los resultados del cálculo de incertidumbres para los dos materiales de referencia empleados. En el caso del Cd, para el material de referencia SRM 1649a no se puede calcular la incertidumbre, ya que el valor que viene certificado es estimado. Como se puede observar, el valor de %U es aceptable en todos los casos, lo que indica que el método es exacto.

Tabla 3.14. Resumen del cálculo de incertidumbres a partir de los materiales de referencia SRM 1648a y 1649a

Elemento	SRM 1648a					SRM1649a				
	Media	SD	%E [#]	2u _t	%U	Media	SD	%E [#]	2u _t	%U
Cd (mg/kg)	72,6	4,63	2	4,19	5,8	27,2	1,27	24	*	*
Pb (%)	0,6	0,02	4	0,04	5,9	1,3	0,04	3	0,1	4,0
V (mg/kg)	103	4,46	19	11,51	11	321	17,48	7	19,3	6,0
Ni (mg/kg)	65,7	3,69	19	7,35	11	148	6,53	11	8,8	6,0
As (mg/kg)	102	9,43	12	8,13	8,0	69,4	4,75	4	4,4	6,3
Se (mg/kg)	22,3	2,42	21	2,14	9,6	24,7	2,80	4	2,4	9,7

* Valor informativo

[#]Falta de exactitud en valor absoluto

Además de este estudio, se participó en el “Ensayo de aptitud de metales y PAHs en soporte de muestreo de fibra de cuarzo con material particulado atmosférico” organizado por el Departament de Medi Ambiente i Habitatge (Generalitat de Catalunya) y el Servei de Química de l’Agència de Salut Pública de Barcelona. Los valores obtenidos para As, Cd, Ni y Pb se encuentran dentro de los criterios de aceptación del ensayo.

3.6. Análisis del extracto acuoso

3.6.1. Instrumentación y material

- Microondas ETHOS SEL (Milestone, Italia)
- Reactores de teflón TFM (Milestone, Italia)
- Material de vidrio de uso corriente en el laboratorio
- Micropipetas de 2-20 µl, 100-1000 µl y 1000-5000 µl
- Sacabocados con diferentes tamaños de corte (Afora, España)
- pHmetro portátil modelo 210A Plus (Thermo Orion)
- Conductivímetro portátil modelo 125A Plus (Thermo Orion)
- Filtros de jeringa de PTFE

3.6.2. Reactivos y gases

- Agua Milli-Q (resistividad específica = 18 MΩ cm⁻¹)
- Patrones certificados de Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, PO₄³⁻, F⁻, de 1000 µg/mL (Acculon™ Reference Standard IC-CL-10X-1, AccuStandard, Inc)

- Patrones certificados de Na⁺ y K⁺, de 1000 µg/mL (Acculon™ Reference Standard IC-CL-10X-1, AccuStandard, Inc)

3.6.3. Método de extracción acuosa

La cromatografía iónica es la técnica más empleada para la determinación de los aniones y cationes inorgánicos en la materia particulada atmosférica. Normalmente, la determinación del amonio, que es el principal catión presente en la fracción soluble de la materia particulada, se realiza mediante colorimetría, que será la técnica empleada en este estudio. Por la disponibilidad del grupo de investigación, el análisis de los cationes se realizó mediante ICP-MS.

Antes del análisis instrumental es necesaria una etapa de preparación de muestras que suele ser una extracción acuosa en baño de ultrasonidos o con agitación. Pero cada vez más se demandan métodos de extracción rápidos y eficientes debido al gran número de muestras que es necesario analizar en una red de control de calidad del aire, por ejemplo. Por esto, la extracción en horno microondas puede ser una buena alternativa pero fue poco estudiada para estos compuestos y en esta matriz (Sathrugnan, K. *et al.*, 2005).

Por lo tanto, se desarrolló un método analítico basado en la extracción con agua en horno microondas para la determinación de los aniones y cationes inorgánicos. Este método utiliza un disolvente inocuo y barato como es el agua de elevada pureza y con la extracción en horno microondas el volumen empleado es de 15 mL cumpliendo así con la actual tendencia de la Química Analítica denominada Química Analítica Verde (*Green Analytical Chemistry*) cuyo fin es disponer de métodos analíticos limpios, que utilicen reactivos inocuos o de baja toxicidad, reduciendo igualmente la cantidad de reactivos utilizada y minimizando la producción de residuos. Se consiguió así reducir el tiempo de preparación de muestra que en los métodos habituales para la determinación de estos compuestos en estufa o en baño ultrasonidos duraban 1 hora o más (Blanco-Heras, G.A., 2009; Cámara, C. *et al.*, 2011; Udisti, R. *et al.*, 2012), a 5 minutos, que es el tiempo de extracción en el método propuesto.

Para la extracción de la fracción soluble en agua del material particulado y posterior análisis de pH, conductividad, aniones y cationes inorgánicos, se cortan con el sacabocados 12 porciones de diámetro 1,9 cm, se introducen en los reactores de microondas y se añaden 15 mL de agua Milli-Q. La extracción se realiza durante 10 minutos a 50°C. El extracto

obtenido se filtra a través de un filtro de jeringa de PTFE de 0,45 μm que previamente hay que humectar con 0,5 ml de metanol para acondicionarlos junto con los lavados con agua Milli-Q fresca del reactor y del filtro. Los matraces se enrasan con agua y se pasa su contenido a viales de polietileno, previamente lavados y secos. Se mide su conductividad y pH. Estos viales se guardan en congelador hasta su análisis.

Los aniones se determinaron en un cromatógrafo iónico Professional IC850 (Metrohm) con supresión química secuencial y detector de conductividad de alta sensibilidad. Los aniones se separaron en una columna aniónica Metrosep A Supp7 (250x4 mm) (Metrohm) a una temperatura de 45°C, empleando como fase móvil carbonato sódico 3,6 mmol/L a 0,8 mL/min en modo isocrático. Los límites de detección instrumentales referidos al volumen de aire aspirado son 0,62 ng/m³ para F⁻ y 3,35 ng/m³ para NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻ y PO₄³⁻. Fue necesario restar la señal de los blancos de filtro para F⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ y Cl⁻.

El amonio se determinó por colorimetría con el equipo AquaKem 250 de Labmedics. Los cationes se midieron con un equipo de ICP-MS de sector magnético Element2 de Thermo Finnigan.

En la figura 3.27 se muestran dos cromatogramas de iones mediante cromatografía iónica, uno de ellos para una disolución de control y el otro para la muestra del día 22 de octubre de 2008 de A Coruña.

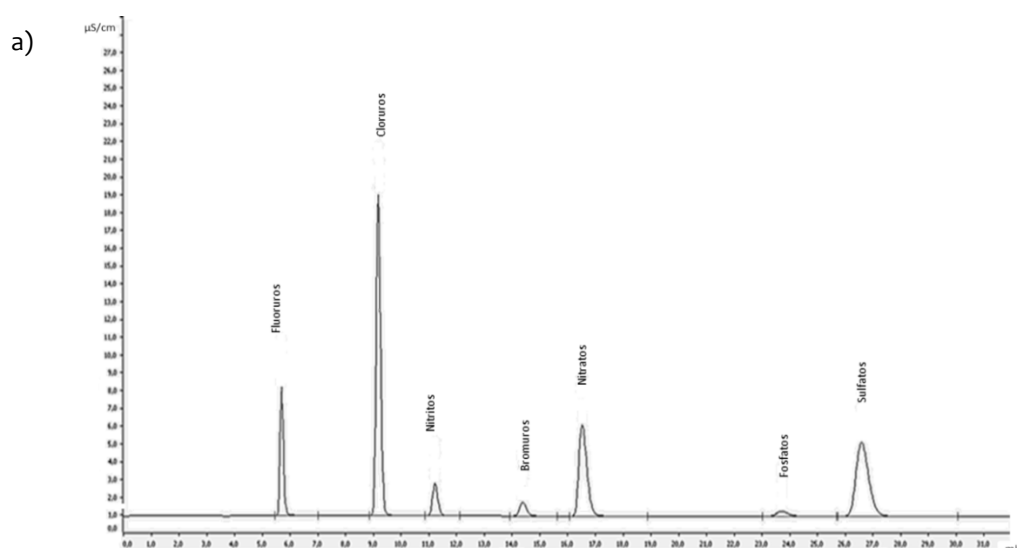


Figura 3.27. Cromatogramas mediante cromatografía iónica: a) para un patrón control; b) para una muestra de A Coruña del 22-10-2008

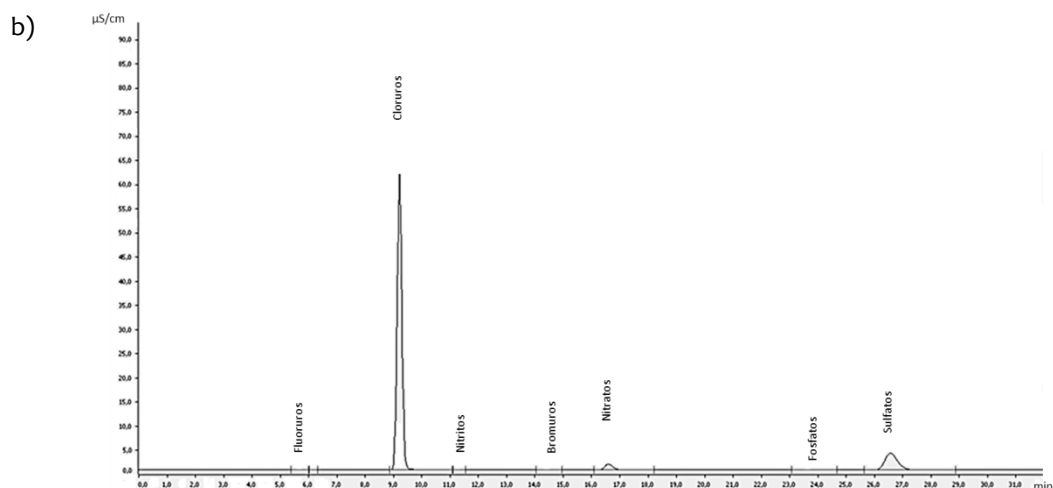


Figura 3.27. Cromatogramas mediante cromatografía iónica: a) para un patrón control; b) para una muestra de A Coruña del 22-10-2008 (continuación)

Los límites de detección para aniones y cationes se muestran en la tabla 3.15. En el caso del Br^- , NO_2^- , F^- , PO_4^{3-} y Cl^- existen dos límites de detección porque variaron en función de las condiciones de análisis. Se utilizaron los dos límites según la fecha en la que se realizaron dichos análisis y las condiciones correspondientes.

Tabla 3.15. LD instrumental y referido a muestra para aniones y cationes

	LD (mg/L)	LD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Br^-	0,1	0,015
	0,06	0,010
NO_2^-	0,1	0,015
	0,06	0,009
F^-	0,05	0,008
	0,06	0,009
PO_4^{3-}	0,2	0,030
	0,15	0,023
Cl^-	0,1	0,015
	0,2	0,030
NO_3^-	0,2	0,030
SO_4^{2-}	0,2	0,030
Na^+	0,025	0,004
Mg^{2+}	0,01	0,002
Ca^{2+}	0,05	0,008
K^+	0,01	0,002
NH_4^+	0,06	0,004

3.6.4. Control de calidad analítico

En la práctica habitual de un laboratorio, si se repite una medida una serie de veces, se obtienen resultados que difieren entre sí en una pequeña cantidad. Determinar este grado de incertidumbre dependerá del método y de los equipos utilizados y se debe a que existen múltiples factores que varían durante y entre los análisis modificando el valor del resultado. Aunque no hemos encontrado un material de referencia certificado de matriz similar al particulado atmosférico que presente valores certificados de todos los aniones y cationes analizados, se aplicó el método desarrollado al SRM1648a “Urban Particulate Matter” (NIST, Gaithersburg, EEUU) y a muestras adicionadas dependiendo del analito.

En el estudio de la exactitud hay que tener en cuenta que se debe evaluar todo el rango de ensayo y con un mínimo de tres muestras, siendo recomendable cinco. Los puntos de rango alto y bajo deben evaluarse lo más cerca posible. Se utilizó una combinación de muestras y material de referencia certificado para conseguir abarcar todo el rango, incluyendo límite superior e inferior del rango.

Estudio de la exactitud a través de material de referencia certificado: se calcula como exactitud absoluta y relativa, siempre por nivel de concentración. Para comprobar su cumplimiento, se aplica un test-t, donde se comprueba si el valor certificado (μ) está dentro de los límites de confianza, al 95%, que predice la estadística para el valor medio obtenido:

$$\mu = \bar{X} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Donde: μ , valor certificado; \bar{X} , media; n , número; y s , desviación típica de los análisis del material de referencia certificado. Si t calculada $<$ t tabulada (para $n-1$ grados de libertad) \rightarrow los valores son significativamente iguales (no hay sesgo). Aunque tenga sesgo, si éste es menor del 10% se puede validar igual el método, ya que éste se incluirá en la incertidumbre.

Estudio de la exactitud a través de muestras adicionadas: el método de adiciones estándar se basa en tomar varias alícuotas iguales de muestra y añadir cantidades crecientes de patrón. Podemos calcular la recuperación del ensayo que se define como la cantidad de analito que recuperamos al final de un procedimiento analítico de una concentración conocida que añadimos. Existe un criterio de aceptación, donde serían aceptables recuperaciones entre 90-110%.

La precisión es una medida de la dispersión de una serie de resultados entorno al valor medio del ensayo. Indica la capacidad del laboratorio para ofrecer los mismos resultados en caso de repetición. Existen diversos tipos de precisión: repetibilidad: es la mínima variabilidad, mismo laboratorio, mismo analista, mismo equipo, mismo día, misma recta de calibrado; precisión intermedia: es la máxima variabilidad dentro de un mismo laboratorio pero con distintos equipos, distintos días, distintos analistas, distinta recta de calibrado; reproducibilidad: es la máxima variabilidad entre distintos laboratorios, distintos analistas, distintos equipos, distintos días, distinta recta de calibrado... Se calcula como la desviación típica de una serie de medidas, en valor absoluto:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

En valor relativo:

$$\%CV = \%RSD = \frac{s}{\bar{X}} \times 100$$

En el estudio de la precisión hay que tener en cuenta: debe evaluarse tanto la repetibilidad como la precisión intermedia en todo el rango de ensayo, evaluando los puntos alto y bajo lo más cerca posible. A lo largo del rango de ensayo, se recomiendan tres muestras como mínimo, siendo cinco el número recomendable.

En el plan de validación se calcula la precisión en términos de repetibilidad y precisión intermedia, descritas anteriormente y calculadas en función de la desviación estándar y/o el coeficiente de variación. Se aplica el test F como criterio de aceptación donde se compara el valor máximo de cada una de ellas utilizando varianzas.

Los datos del ensayo son los que se muestran en la tabla 3.16.

Tabla 3.16. Datos del ensayo de cationes y aniones

Determinación por cromatografía iónica:	Sulfato y cloruro
Determinación por ICP-MS:	Sodio y potasio
*Rango de validación (mg/g):	
Sulfato	23-410
Cloruro	4,5-400
Sodio	4,1-155
Potasio	4,1-155

* Los valores del rango de validación se han definido según los resultados descritos en la tesis doctoral de Gustavo Adolfo Blanco Heras (Blanco-Heras, G.A., 2009)

Para evaluar la exactitud, se cubrió todo el rango de ensayo de la siguiente forma: como disponemos de material de referencia certificado, se utilizó para un punto del rango y los demás puntos se cubrieron con adiciones de patrones sobre muestras reales de PM10. Los resultados finales se muestran en la tabla 3.17.

Tabla 3.17. Evaluación de la exactitud para ciertos aniones y cationes

	Falta de exactitud (%)
Sulfato	2
Cloruro	4
Sodio	4
Potasio	4

3.7. Determinación de carbono total

El análisis del contenido de carbono se ha llevado a cabo mediante un analizador elemental EA1108 (Carlo Erba Instruments). La muestra, introducida en una cápsula de estaño, se analiza mediante combustión instantánea en un tubo de cuarzo con óxido de cromo y óxido de cobalto/plata mantenido a 1000° C. Tras la combustión, los gases generados son transportados por una corriente de helio hasta un segundo tubo relleno de cobre y mantenido a 680° C, donde los óxidos de nitrógeno son reducidos a N₂. Tras la retención del agua en un filtro, los gases generados (CO₂, N₂) se separan cromatográficamente y finalmente se detectan en un detector de conductividad térmica.

La incertidumbre asociada a asegurar que el método proporciona resultados trazables se calcula a partir del análisis del material de referencia certificado SRM1649a. Se

obtuvo una recuperación analítica del 101% como valor medio del análisis de 6 alícuotas de este material de referencia certificado.

La incertidumbre expandida calculada, de la misma forma que para los metales pesados, es superior a la diferencia entre los valores certificado y medido. Por consiguiente, el valor promedio medido no es significativamente distinto al valor certificado.

3.8. Resumen de figuras

Figura 3.1. Digital (Modelo DHA-80)	54
Figura 3.2. Puntos de muestreo utilizados de la <i>Rede Galega de Calidade do Aire</i> . Xunta de Galicia	55
Figura 3.3. Localización de la estación de medida de A Coruña	56
Figura 3.4. Captador gravimétrico en A Coruña	56
Figura 3.5. Localización de la estación de medida de Santiago de Compostela	57
Figura 3.6. Captador gravimétrico en Santiago de Compostela	57
Figura 3.7. Localización de la estación de medida en Lugo	57
Figura 3.8. Captador gravimétrico en Lugo durante el periodo cálido	58
Figura 3.9. Captador gravimétrico en Lugo durante el periodo frío	58
Figura 3.10. Localización de la estación de medida de Ferrol	59
Figura 3.11. Captador gravimétrico en Ferrol	59
Figura 3.12. Calendario de filtros analizados	60
Figura 3.13. Balanzas en la sala de pesada del IUMA	62
Figura 3.14. Armarios para guardar filtros dentro de las sala de balanzas del IUMA	63
Figura 3.15. Sectores de origen de las retrotrayectorias	65
Figura 3.16. Mapas para el día 14 de octubre de 2008 (intrusión sahariana): a) NAAPS; b) ICod/DREAM; c) SeaWifs; d) Retrotrayectoria	67
Figura 3.17. Corte de alícuotas de filtros y reactores de teflón (TFM)	73
Figura 3.18. Microondas Ethos Sel	74
Figura 3.19. Columna de vidrio con adsorbentes para fraccionamiento y purificación de extractos	76
Figura 3.20. Fraccionamiento de los compuestos orgánicos	77
Figura 3.21. Programa de temperaturas para el análisis GC-FID	78
Figura 3.22. Programa de temperaturas para la inyección GC-FID	78

Figura 3.23. Cromatogramas GC-FID para hidrocarburos alifáticos: a) estándar de calibración de 1 ppm; b) muestra de PM ₁₀ de A Coruña	79
Figura 3.24. Cromatogramas de HAPs: a) estándar de calibración de 0,2 ppm; b) muestra de PM ₁₀ de A Coruña	86
Figura 3.25. Carta de control para el hidrocarburo alifático C ₂₂	91
Figura 3.26. Carta de control para el hidrocarburo alifático C ₃₄	91
Figura 3.27. Cromatogramas mediante cromatografía iónica: a) para un patrón control; b) para una muestra de A Coruña del 22-10-2008	97
3.9. <u>Resumen de tablas</u>	
Tabla 3.1. Fechas de muestreo de PM ₁₀	59
Tabla 3.2. Condiciones de extracción MAE para compuestos orgánicos	74
Tabla 3.3. Condiciones de trabajo PSS-GC-FID	78
Tabla 3.4. Recta de calibrado y factor de respuesta para los n-alcanos	81
Tabla 3.5. Valores de LD y LQ para los n-alcanos	83
Tabla 3.6. Condiciones de trabajo GC-MS/MS para el análisis de HAPs	84
Tabla 3.7. Condiciones para cada uno de los HAPs en el método GC-MS/MS	84
Tabla 3.8. Valores de LD y LQ obtenidos para los HAPs	88
Tabla 3.9. Valores de recuperación de los n-alcanos para el material de referencia SRM 1649a	89
Tabla 3.10. Valores de recuperación de los n-alcanos para filtros sobrecargados con patrón de n-alcanos de 1 ppm	90
Tabla 3.11. Valores de recuperación de los HAPs para el material de referencia SRM 1649a	92
Tabla 3.12. LD para los metales analizados mediante ICP-MS	94
Tabla 3.13. Condiciones de trabajo ICP-MS para el análisis de metales	94
Tabla 3.14. Resumen del cálculo de incertidumbres a partir de los materiales de referencia SRM 1648a y 1649a	95
Tabla 3.15. LD instrumental y referido a muestra para aniones y cationes	98

Tabla 3.16. Datos del ensayo de cationes y aniones	101
Tabla 3.17. Evaluación de la exactitud para ciertos aniones y cationes	101

3.10. Bibliografía

- Aboul-Kassim, T.A.T. and Simoneit, B.R.T. (1995). "*Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt: sources and implications.*" *Environmental Science and Technology* 29(10): 2473-2483.
- AENOR UNE-EN 12341 (1999). *Calidad del aire. Determinación de la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia.*
- AENOR UNE-EN 14907 (2006). *Calidad del aire ambiente. Método gravimétrico de medida para la determinación de la fracción másica PM2.5 de la materia particulada en suspensión.*
- Blanco-Heras, G.A. (2009). *Detreminación de aniones, cationes y ácidos orgánicos en material particulado atmosférico mediante electroforesis capilar. Departamento de Química Analítica, Universidade da Coruña.*
- Cámara, C. and Pérez-Conde, C. (2011). "*Análisis químico de trazas*". Editorial Síntesis.
- Camel, A. (2001). "*Recente extraction techniques for solid matrices-supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave-assisted extraction: their potential and pitfalls.*" *The Analyst* 126: 1182-1193.
- Concha-Graña, E., Piñeiro-Iglesias, M., et al. (2009). "*A comparison of microwave assisted extraction and pressurized fluid extraction with the classical methods in the analysis of persistent organic pollutants from environmental samples.*" *Methods & New Trends in Environemnetal, Biological and Food Analysis of Persistent Organic Pollutants (POPs). A review:* 139-160.
- Cruz, R., Lago, A., et al. (2008). "*Evolución recente do clima de Galicia. Tendencias observadas en variables meteorolóxicas.*" Xunta de Galicia. Conselleria de Medio Ambiente, Territorio e Infraestructuras. Sistema de Información Ambiental de Galicia.
- Diletti, G., Schortichini, G., et al. (2005). "*Isotope dilution determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in olive pomace oil by gass chromatography-mass spectrometry.*" *Journal of Chromatography A* 1062: 247-254.
- Finlayson-Pitts, B.J. and Barbara, J. (2000). "*Chemistry of the upper and lower atmosphere. Theory, experiments and applications.*" San Diego, Academic Press.
- Fraser, M.P., Cass, G.R., et al. (1997). "*Air Qyuality Model Evaluation Data for Organics. C₂-C₃₆ Non-Aromatic Hydrocarbons.*" *Environmental Science and Technology* 31: 2356-2367.
- Itoh, N., Numata, M., et al. (2008). "*Comparison of low-level polycyclis aromatic hydrocarbons in sediment revealed by Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction, and pressurized liquid extraction.*" *Analytical Chimica Acta* 612(44-52).

- Karanasiou, A.A., Sitaras, I.E., *et al.* (2007). "Size distribution and sources of trace metals and n-alkanes in the Athens urban aerosol during summer." *Atmospheric Environment* 41: 2368-2381.
- Lopez-Avila, V., Young, R., *et al.* (1994). "Microwave-assisted extraction of organic compounds from standard reference soils and sediments." *Analytical Chemistry* 66(7): 1097-1106.
- Martínez-Cortizas, A. and Pérez-Alberti, A. (1999). "Atlas climático de Galicia". Xunta de Galicia.
- McMurry, P.H. (2000). "A review of atmospheric aerosol measurements." *Atmospheric Environment* 34: 1959-1999.
- Miñones-Vázquez, M.M. (2000). *Estudio de la inyección con temperatura programada (PSS) para la determinación cromatográfica de hidrocarburos alifáticos en particulado atmosférico. Departamento de Química Analítica. A Coruña, Universidade da Coruña.*
- Naranjo, L. and Perez-Muñuzuri, V. (2006). "A varibilidade natural do clima en Galicia." Conselleria de Medio Ambiente e Desenvolvemento Sostible. Fundación Caixa Galicia.
- Nickovic, S., Kakaliagou, O., *et al.* (2001). "Model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere." *Journal of Geophysical Research* 106: 18113-18129.
- Pandey, S.K., Kim, K., *et al.* (2011). "A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air." *Trends in Analytical Chemistry* 30: 1716-1739.
- Pandey, S.K., Kim, K., *et al.* (2011). "A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air." *Trends in Analytical Chemistry* 30: 1716-1739.
- Piñeiro-Iglesias, M. (2002). *Estudio de métodos de análisis y niveles de hidrocarburos en aire. Caracterización del particulado atmosférico. Departamento de Química Analítica. A Coruña, Universidade da Coruña.*
- Planas, C., Puig, A., *et al.* (2006). "Analysis of alkyl and 2,6-ringed polycyclic aromatic hydrocarbons by isotope dilution gas chromatography / mass spectrometry Quality assurance and determination in Spanish river sediments." *Journal of Chromatography A* 1113: 220-230.
- Ratola, N., Lacorte, S., *et al.* (2009). "Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles by gas chromatography-mass spectrometry. Comparison of different extraction and clean-up procedures." *Journal of Chromatography A* 1114: 198-204.
- Real Decreto 102/2011 (2011). *Real Decreto 102/2011, de 8 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.*, Boletín Oficial del Estado. BOE nº 25, sábado 29 enero 2011.
- Sánchez-Brunete, C., Miguel, E., *et al.* (2007). "Analysis of 27 polycyclic aromatic hydrocarbons by solid-phase dispersion and isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry in sewage sludge from the Spanish area of Madrid." *Journal of Chromatography A* 1148: 219-227.
- Sathrugnan, K. and Balasubramanian, R. (2005). "Evaluation of a microwave-assisted extraction technique for determination of water soluble inorganic species in urban airborne particulate matter." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 381: 1604-1608.

- Udisti, R., Dayan, U., et al. (2012). "*Sea spray aerosol in Central Antarctica. Present atmospheric behaviour and implications for paleoclimatic reconstructions.*" *Atmospheric Environment* 52: 109-120.
- UNE-EN14902 (2006). *Calidad del aire ambiente. Método normalizado para la medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión.*
- UNE-EN 15549 (2008). "*Calidad del aire. Método normalizado para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en el aire ambiente.*"
- USEPA, A. (2004). "*Air Quality Criteria for Particulate Matter.*" <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=87903>.
- Veyrand, B., Brosseaud, A., et al. (2007). "*Innovative method for determination of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons in food and soil samples using gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry based on an isotope dilution approach.*" *Journal of Chromatography A* 1149: 333-344.

Capítulo 4. Resultados

Resultados obtenidos para todos los compuestos analizados en las cuatro zonas de muestreo. Relaciones entre ellos, con las variables climatológicas y con el entorno de cada ubicación.

ÍNDICE

Capítulo 4. RESULTADOS

4.1. Características de las zonas de estudio	113
4.1.1. Climatología	113
4.1.2. Transporte atmosférico	114
4.1.3. Capa de mezcla	116
4.1.4. Niveles de contaminantes	118
4.2. Niveles de PM ₁₀	122
4.3. Componentes mayoritarios en PM ₁₀	131
4.3.1. Aerosol marino	138
4.3.2. Compuestos inorgánicos secundarios (SIA)	147
4.3.3. Carbonatos	154
4.3.4. Carbono	156
4.4. Elementos y compuestos traza	162
4.4.1. Metales pesados	163
4.4.2. n-Alcanos en PM ₁₀	169
4.4.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos en PM ₁₀	192
4.5. Estudio quimiométrico	207
4.6. Resumen de figuras	213
4.7. Resumen de tablas	216
4.8. Bibliografía	218

4.1. Características de las zonas de estudio

4.1.1. Climatología

Los valores medios mensuales de temperatura registrados durante el periodo de muestreo (junio 2008-marzo 2009) pueden observarse en la figura 4.1.

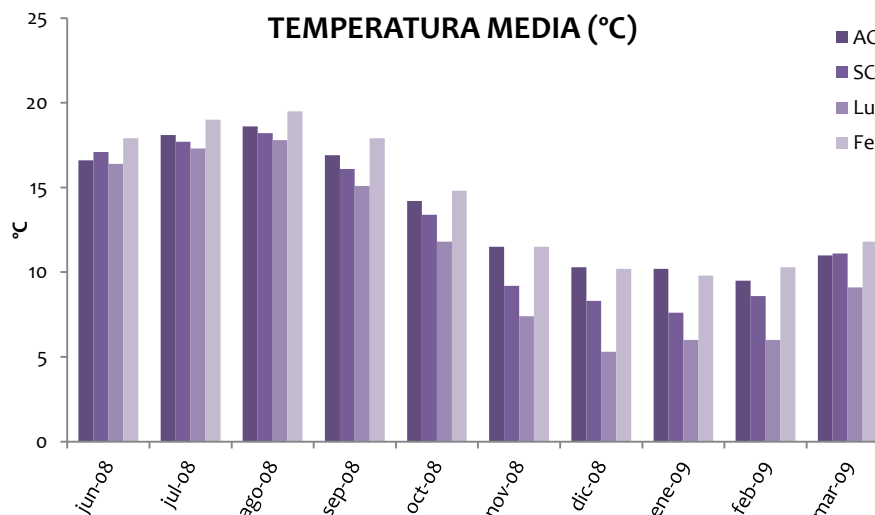


Figura 4.1. Temperatura promedio mensual registrada en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

La temperatura total promedio fue de 13,7 en A Coruña, 12,7 en Santiago de Compostela, 11,2 en Lugo y 14,3°C en Ferrol. El mes que presentó temperaturas más elevadas es agosto en todos los casos y con menores temperaturas promedio fue febrero en el caso de A Coruña, enero para Santiago de Compostela y Ferrol y diciembre para Lugo. La diferencia de temperaturas entre todos los puntos de muestreo resulta escasa, sólo en el caso de los meses más fríos la temperatura es algo inferior en Lugo y Santiago de Compostela, las dos estaciones de medida no ubicadas en zona costera. La variación entre el promedio de las temperaturas mensuales entre la más cálida y la más fría fue de 9,1 en A Coruña, 10,6 en Santiago de Compostela, 12,5 en Lugo y 9,7°C en Ferrol. Como puede apreciarse, la variabilidad en la temperatura es inferior en las zonas costeras que en las interiores.

Las precipitaciones registradas a lo largo del periodo de muestreo pueden apreciarse en la figura 4.2.

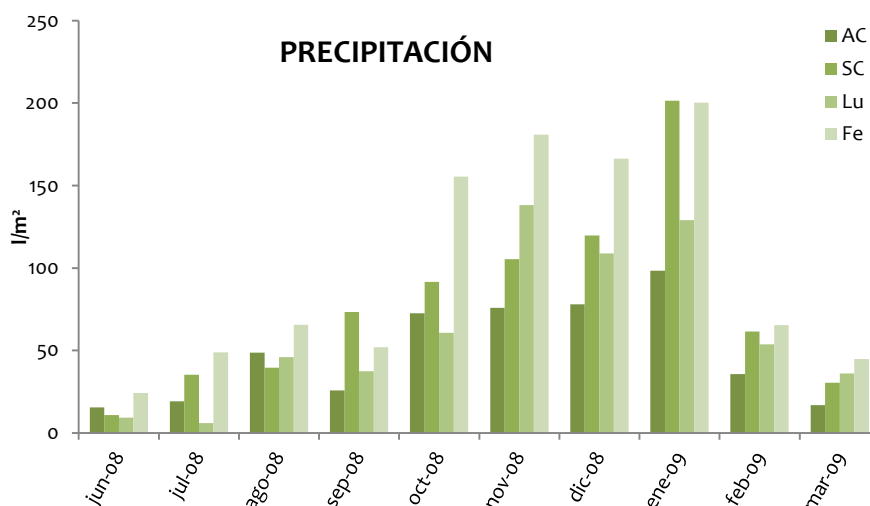


Figura 4.2. Precipitación mensual acumulada en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

Las precipitaciones acumuladas a lo largo del periodo de muestreo fueron de 48,62, 76,90, 62,51 y 100,35 l/m² para A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol respectivamente. El mes que acumuló mayor cantidad de precipitación fue enero en el caso de A Coruña, Santiago de Compostela y Ferrol y noviembre en Lugo. Y el periodo de menor precipitación fue junio en todos los casos, excepto en Lugo, donde resultó ser el mes de julio. A la vista de las precipitaciones acumuladas, Ferrol resultó el lugar con mayor cantidad de lluvia recogida a lo largo de todo el periodo de muestreo. A Coruña fue donde se recogió menor cantidad de lluvia, que resultó ser de menos de la mitad de la registrada en Ferrol durante el mismo periodo.

4.1.2. Transporte atmosférico

Con el objetivo de determinar los patrones de transporte atmosférico y su influencia en los valores medidos de PM₁₀, se calculan las retro trayectorias para todo el periodo de estudio a través del modelo HYSPLIT (*Hibrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*) de la NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) (Draxler, R.R. et al., 2012; Rolph, G.D., 2012). Estas trayectorias representan estimaciones de la ruta que sigue una parcela de aire a intervalos fijos de tiempo y su estudio permite identificar de forma aproximada el origen de las masas de aire que alcanzan la zona de estudio y aportar información acerca del posible transporte a larga distancia de partículas o precursores de éstas. Las retro trayectorias se calculan para cada día a las 12 horas, con cálculos de

intervalos de 6 horas y tomando el transporte realizado los cinco días anteriores (120 horas).

Durante el periodo estudiado, existió un claro dominio del transporte de masas de aire limpio procedentes de los diversos sectores del océano Atlántico, sin tener en cuenta las procedentes del Atlántico sur, que pueden transportar masas de aire sahariano cargadas con polvo mineral de origen desértico (figura 4.3). Estas masas del Atlántico constituyen un 76% sobre las totales.

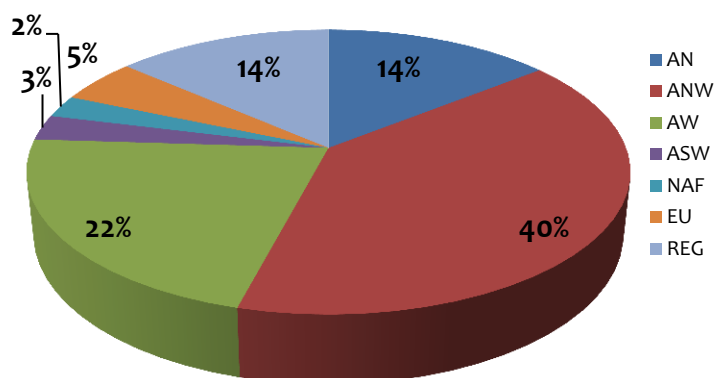


Figura 4.3. Frecuencia de los diferentes patrones de transporte

Respecto a la dependencia estacional, puede observarse (figura 4.4) el elevado porcentaje de aportes del Atlántico, que resultan ser predominantes de la zona Atlántico norte-noroeste en la temporada fría y Atlántico noroeste-este durante la temporada cálida. Para el resto de orígenes, la variabilidad estacional resulta ser muy pequeña.

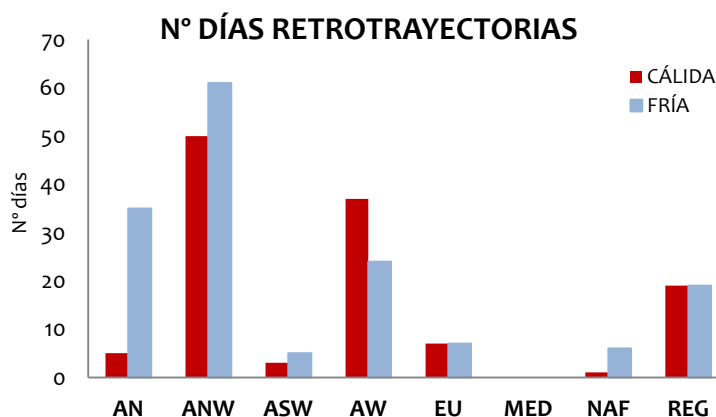


Figura 4.4. Dependencia estacional de las retrotrayectorias

Como ya se ha indicado en el capítulo de *Metodología*, los episodios de intrusión de polvo sahariano (origen NAF) se han confirmado en base a los Datos propiedad de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental (DGCEA), del Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (MARM), suministrados como fruto del “Acuerdo de Encomienda de Gestión entre el MARM y la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas para la realización de trabajos relacionados con el estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado y metales en España”.

Se han utilizado también las herramientas mencionadas en dicho capítulo como son el NAAPS (sistema de predicción y análisis de aerosol de la marina, *Navy Aerosol Analysis and Prediction System*) de la *Marine Meteorology Division, Naval Research Laboratory* (NRL), el modelo ICoD-BSC/DREAM (*Insular Coastal Dynamics-Barcelona Supercomputing Center /Dust REgional Atmospheric Model*, dinámicas costeras insulares-centro de supercomputación de Barcelona / modelo atmosférico de polvo regional) (Nickovic, S. et al., 2001) y también las imágenes de satélite de SeaWifs (*Sea Aeronautics and Space Administraton*, Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio de los Estados Unidos) para identificar masas de aire cargadas de polvo africano sobre el mar.

4.1.3. Capa de mezcla

La concentración del material particulado y de otros contaminantes también están influenciados por las condiciones meteorológicas a escala local, entre ellas la altura de la capa de mezcla, que es la que limita la dispersión de los contaminantes en la atmósfera, es decir, cuanto más elevada sea su altura, mayor será el volumen de aire disponible para la dispersión de contaminantes.

En la figura 4.5 se representa la proporción de las diferentes alturas de capa de mezcla que se han recogido a lo largo de todo el periodo de muestreo para los radiosondeos de A Coruña suministrados por la Agencia Estatal de Meteorología.

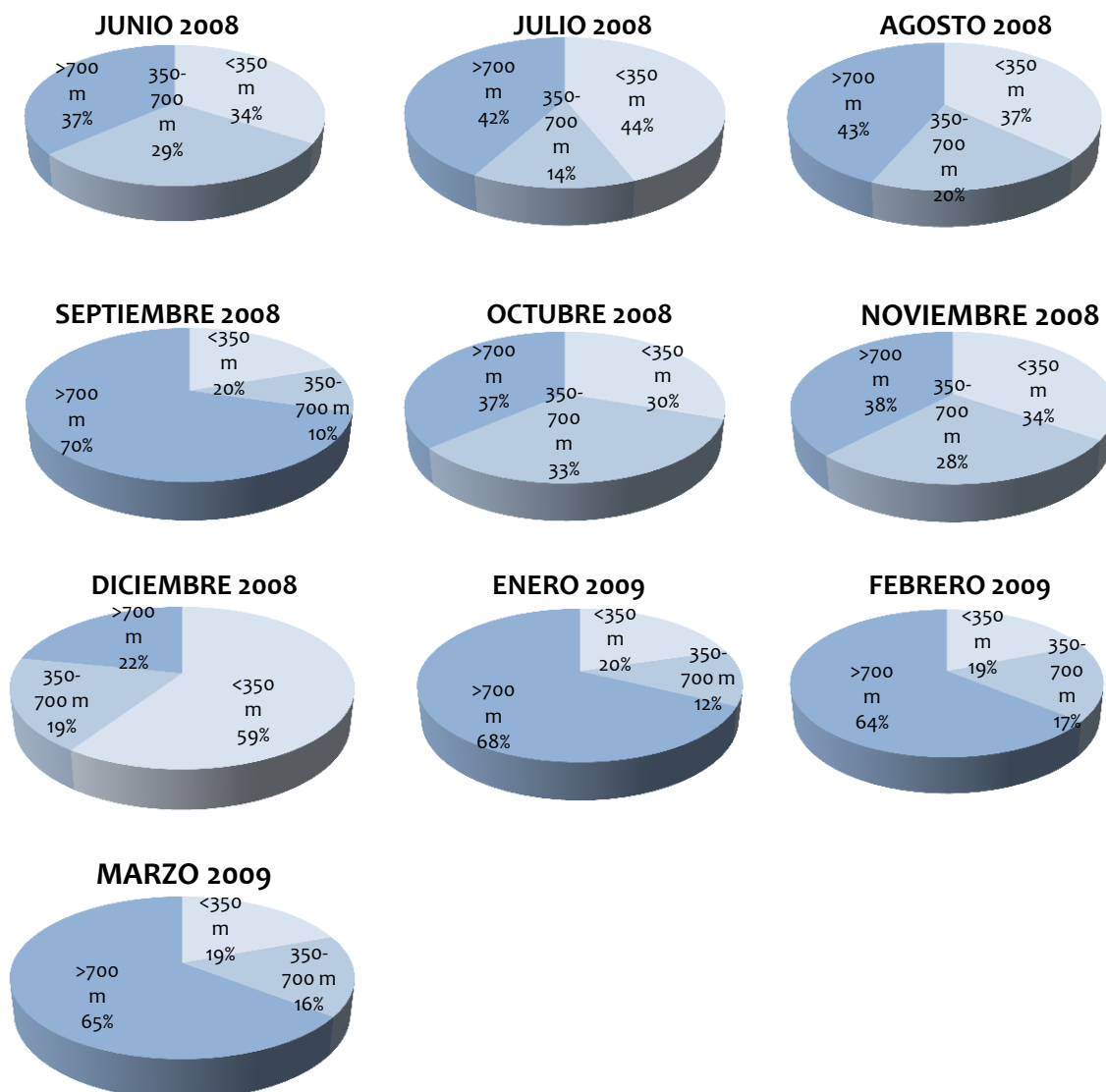


Figura 4.5. Alturas de la capa de mezcla

La altura de la capa de mezcla es menor en temporada fría, es por lo tanto en este periodo cuando la dispersión de los contaminantes es menor, pudiendo por ello aumentar los niveles de contaminantes registrados. Para el periodo de estudio, cabe destacar el elevado porcentaje en valores altos para la altura de capa de mezcla que se ha registrado durante los meses de septiembre de 2008 y enero, febrero y marzo de 2009.

4.1.4. Niveles de contaminantes

Los valores promedio de los contaminantes recogidos en las estaciones de medida durante el periodo de muestreo, se pueden consultar en los informes anuales de calidad de aire elaborados por la *Secretaría Xeral de Calidade e Avaliación Ambiental* de la *Consellería de Medio Ambiente, Territorio e Infraestructuras* de la *Xunta de Galicia* (Xunta de Galicia, 2008; Xunta de Galicia, 2009). Los promedios anuales se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Valores promedio anuales de SO₂, NO₂, NO_x, O₃ y PM₁₀ en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

(µg/m ³)	A Coruña		Santiago		Lugo		Ferrol	
	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009
SO ₂	9,85	4,75	-	4,67	6,93	6,61	6,38	3,75
NO ₂	43,59	41,2	22,86	21,5	22,81	19,4	23,52	22,5
NO _x	90,38	83,0	39,93	33,1	43,77	31,9	42,82	31,8
O ₃	29,82	41,4	36,30	55,8	38,22	51,7	50,78	53,2
PM ₁₀	33	26	12	17	27	19	22	26

Los valores promedio anuales para SO₂ oscilan entre 3,75 µg/m³ en Ferrol en el año 2009 y los 9,85 µg/m³ en A Coruña en 2008, valores en todo caso muy por debajo del límite anual promedio establecido en la legislación española de 20 µg/m³ (Real Decreto 1073, 2002). En estaciones de medida del resto de España, el promedio anual de SO₂ está generalmente por debajo de 20 µg/m³, sólo en estaciones de medida cercanas a fuentes industriales, y en especial a centrales térmicas, se supera el valor máximo. Así, el promedio anual más elevado se encuentra en La Robla (León) para el año 2008 y resulta ser de 91 µg/m³ (<http://www.magrama.gob.es/>).

El promedio anual para el NO₂ en A Coruña es de 43,59 µg/m³ en 2008 y 41,2 µg/m³ en 2009, valores muy próximos al máximo de 44 y 42 µg/m³ respectivamente para ambos periodos. En el resto de ubicaciones, los promedios anuales se sitúan en torno a 20 µg/m³. Esta diferencia en los valores medidos se debe fundamentalmente a que la de A Coruña es una estación de tráfico, y la influencia del mismo es menor en los otros casos. En España, los promedios anuales varían en gran medida en función del tipo de estación de que se trate, con valores por debajo de 10 µg/m³ para estaciones rurales y con poca influencia de tráfico y valores muy superiores, alcanzando 79 µg/m³ en Madrid (estación de medida de Marañón) en 2008 y 75 µg/m³ en Murcia (estación de medida de San Basilio) en 2009 (datos en <http://www.magrama.gob.es/>).

En cuanto a los valores de ozono medidos, en A Coruña no se registró ninguna superación del nivel octohorario ($120 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ni en el año 2008 ni en 2009. En Santiago de Compostela no se registró ninguna superación en 2008 y once en 2009. En Lugo se registraron cinco superaciones en 2009 y ninguna en 2008 y en el caso de Ferrol, una superación del nivel límite octohorario en 2008 y cinco en 2009. En todos los casos el número de superaciones queda muy por debajo de los veinticinco permitidos.

Los promedios anuales del nivel de partículas, PM₁₀, que nos ofrecen estas estaciones de medida, se basan fundamentalmente en técnicas de absorción de radiación beta. En los cuatro puntos de medida recogidos en este trabajo, el promedio anual más elevado corresponde a la estación de A Coruña, estación con mayor influencia del tráfico, con $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$, un valor elevado pero por debajo del límite anual de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En España se han registrado promedios anuales superiores a $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en zonas urbanas de Barcelona y Zaragoza para el año 2008 y promedios que rondan los $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en las mismas ubicaciones en 2009 (<http://www.magrama.gob.es/>).

En general, los valores de los contaminantes son bajos en los cuatro puntos de medida, excepto para los óxidos de nitrógeno que presentan valores elevados, sobre todo para el caso de A Coruña. Hay que recordar que las cuatro estaciones de medida son estaciones urbanas con una clara influencia del tráfico y otras actividades antropogénicas.

En la figura 4.6 se presentan los patrones medios diarios de evolución horaria para los contaminantes gaseosos a lo largo de todo el periodo de muestreo.

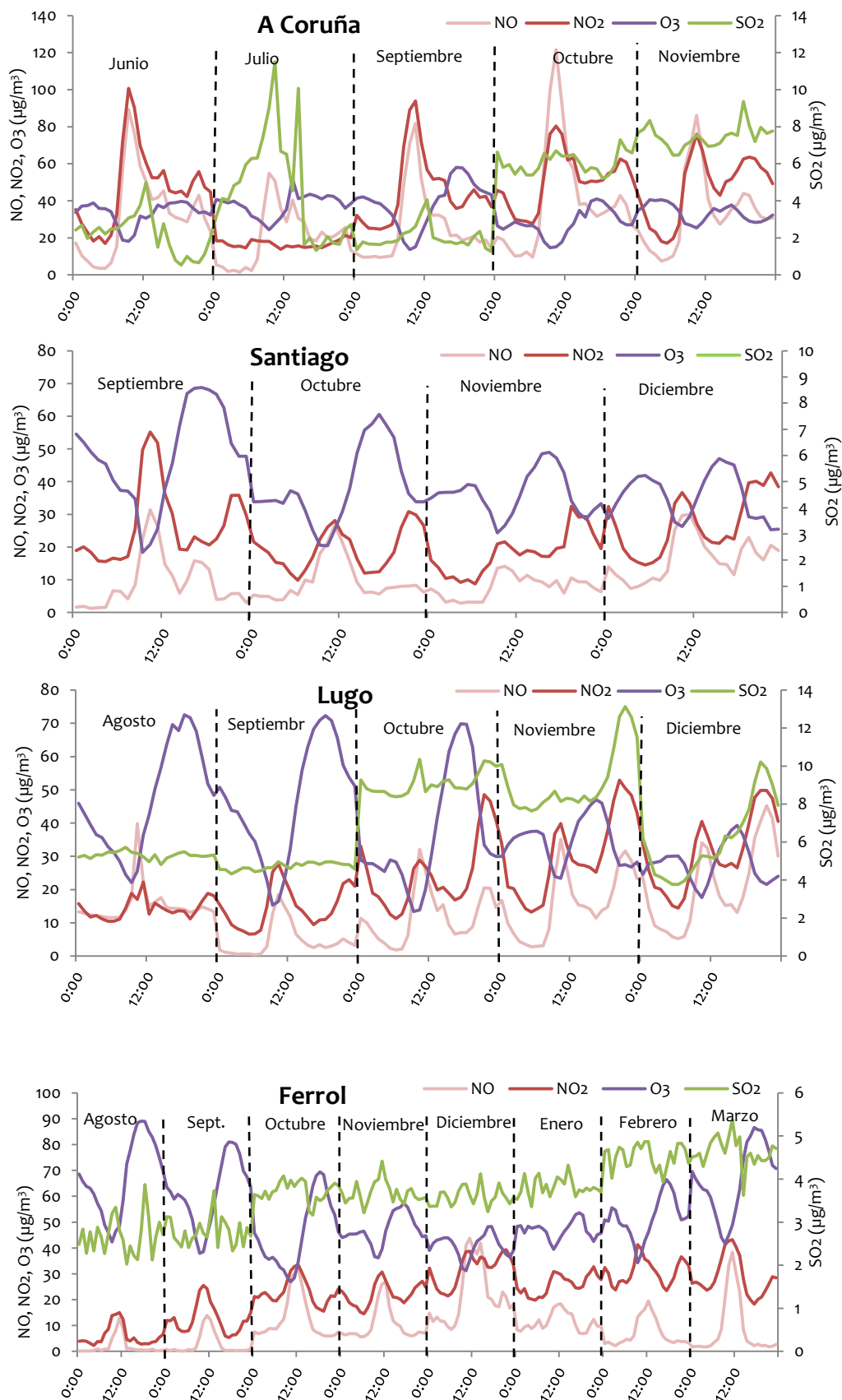


Figura 4.6. Patrones de evolución horaria de los contaminantes gaseosos (NO, NO₂, O₃ y SO₂) en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

De forma general, podemos ver que no existe un patrón de variabilidad horaria para el SO_2 , aunque sí se aprecia que los valores promedio son más elevados en la temporada fría que en la cálida. En Santiago de Compostela no están disponibles los datos de SO_2 para el periodo de muestreo.

Se puede apreciar en las cuatro estaciones de medida la correlación inversa existente entre la concentración de NO y NO_2 y la de O_3 . Teniendo en cuenta que el O_3 es un contaminante secundario que se forma a partir de reacciones fotoquímicas de otros contaminantes, principalmente óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles (COVs) de origen antropogénico, se observa como la concentración de ozono presenta un mínimo entre las 9 y las 11 de la mañana (hora UTC), más temprano en temporada cálida que en temporada fría con menos horas de sol y temperatura inferior. A partir de este mínimo empieza a aumentar la concentración de ozono y a disminuir la de los óxidos de nitrógeno (NO y NO_2) con el aumento de la radiación solar, alcanzando el máximo de concentración de ozono entre las 16 y las 19 horas (hora UTC), de igual modo más temprano en época fría.

También se puede observar en estas gráficas que la concentración de ozono es mayor en temporada cálida que en temporada fría, debido a la mayor radiación solar y temperaturas más elevadas, mientras que el valor promedio de los óxidos de nitrógeno es superior en meses fríos, por el mayor uso de combustibles fósiles en esta época.

4.2. Niveles de PM10

En cada uno de los puntos de muestreo se han tomado entre 45 y 55 muestras de PM10 para el periodo cálido y para el periodo frío. El resumen de los datos gravimétricos obtenidos se muestra en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Rango de concentraciones de PM10 en los diferentes lugares de muestreo, promedio y número de superaciones del valor máximo diario

PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Periodo cálido				Periodo frío			
	Muestras	Rango	Media	Nº sup	Muestras	Rango	Media	Nº sup
A Coruña	49	52-16	29	1 (1)	43	70-17	34	5 (4)
Santiago	54	44-8	20	0	45	62-9	23	2 (0)
Lugo	53	31-8	16	0	43	50-7	21	1
Ferrol	53	39-7	21	0	43	50-8	21	1

En la columna del número de superaciones se indica, entre paréntesis, el número de superaciones atribuidas a episodios africanos según los *Datos propiedad de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental (DGCEA), del Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (MARM), suministrados como fruto del “Acuerdo de Encomienda de Gestión entre el MARM y la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas para la realización de trabajos relacionados con el estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado y metales en España”*.

A continuación, se presentan todos los valores de PM10 obtenidos para las cuatro zonas de muestreo para la temporada cálida y la temporada fría. En todas las gráficas se ha incluido la precipitación acumulada en 24 horas (datos de Meteogalicia <http://meteogalicia.es>). Así se puede apreciar cómo influye este factor meteorológico a los valores de PM10 registrados.

Estación de A Coruña

La Estación de medida situada en la ciudad de A Coruña (AC) es la que ha recogido los valores más elevados de PM₁₀ de todos los puntos muestreados. Es una estación situada dentro de la ciudad en una zona de gran afluencia de tráfico.

Puede observarse que las concentraciones obtenidas para el periodo frío son superiores a las del periodo cálido (figuras 4.7 y 4.8), debido fundamentalmente al aporte antropogénico. El número de superaciones del valor máximo diario permitido ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es también superior en el periodo frío, pero coinciden con episodios registrados tanto de intrusión africana como de combustión de biomasa.

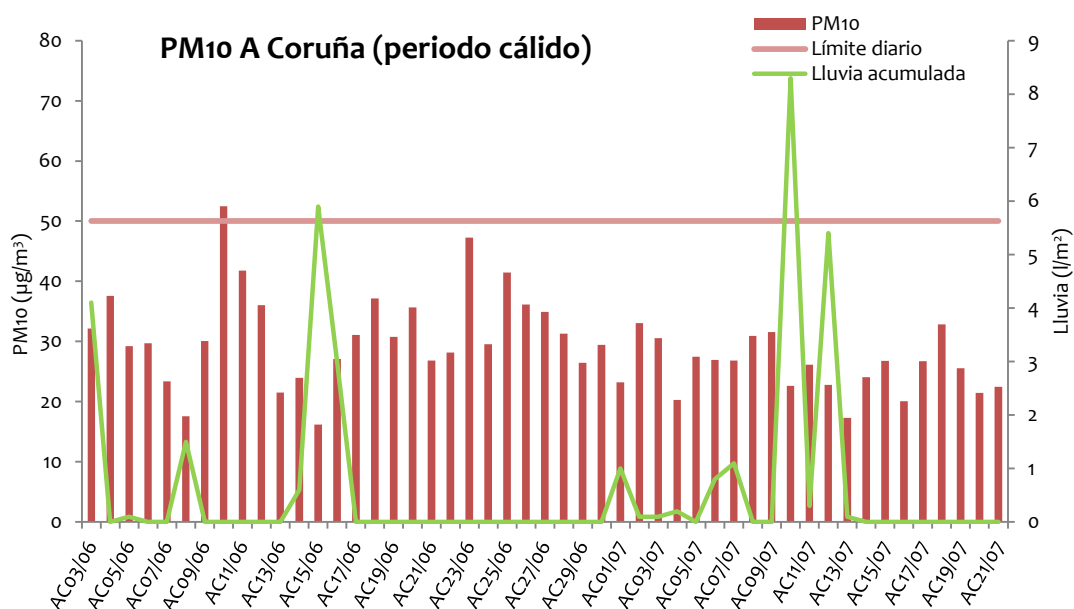


Figura 4.7. Valores de PM₁₀ obtenidos en A Coruña durante el periodo cálido

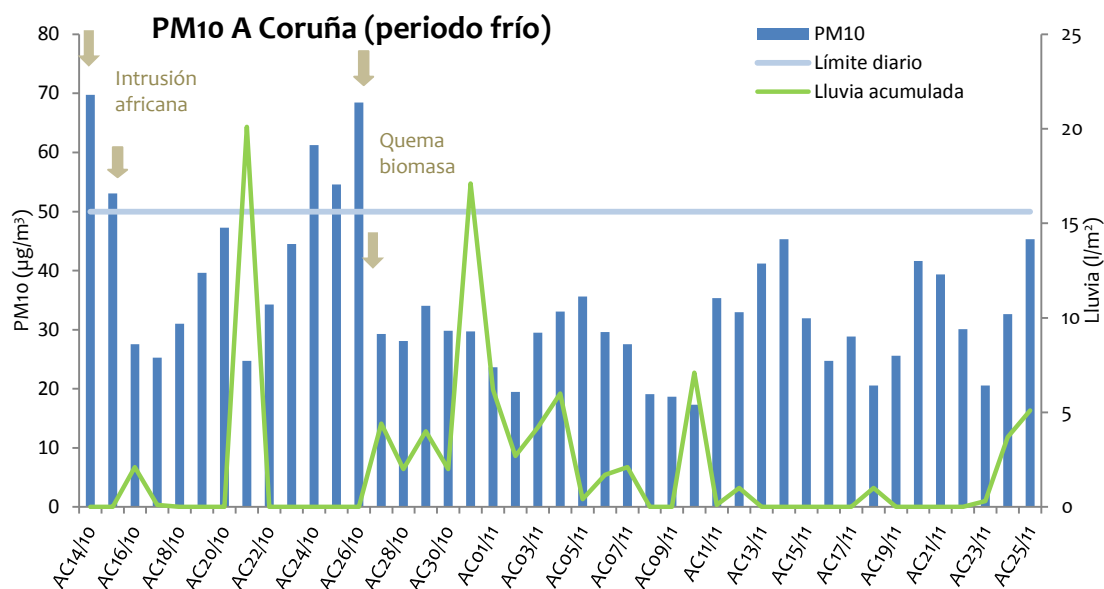


Figura 4.8. Valores de PM10 obtenidos en A Coruña durante el periodo frío

Se indican los días en los que los valores de PM10 resultan elevados y están afectados por episodios de intrusión de aire africano con polvo mineral de origen desértico y quema de biomasa. Se observa que la lluvia ejerce un efecto de lavado de la atmósfera, disminuyendo de forma general los niveles de PM10.

Estación de Santiago de Compostela

La estación de medida situada en Santiago de Compostela (SC) presenta unos valores promedio de PM10 de 20 µg/m³ en el periodo cálido y 23 µg/m³ en el periodo frío. La diferencia es muy pequeña entre ambos valores, pero el rango de las medidas obtenidas es más amplio en el periodo frío, debido fundamentalmente al aporte antropogénico. El número de superaciones del valor máximo diario permitido (50 µg/m³) es muy reducido, sólo hay dos superaciones en el periodo frío que además coinciden con episodios registrados de intrusión de partículas africanas (figuras 4.9 y 4.10).

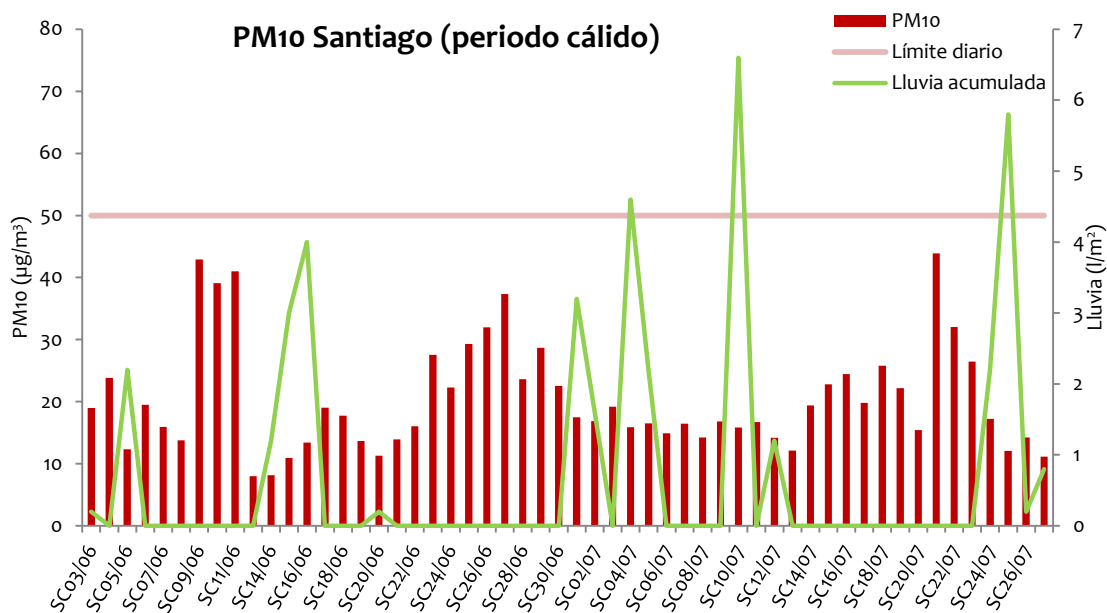


Figura 4.9. Valores de PM10 obtenidos en Santiago de Compostela durante el periodo cálido

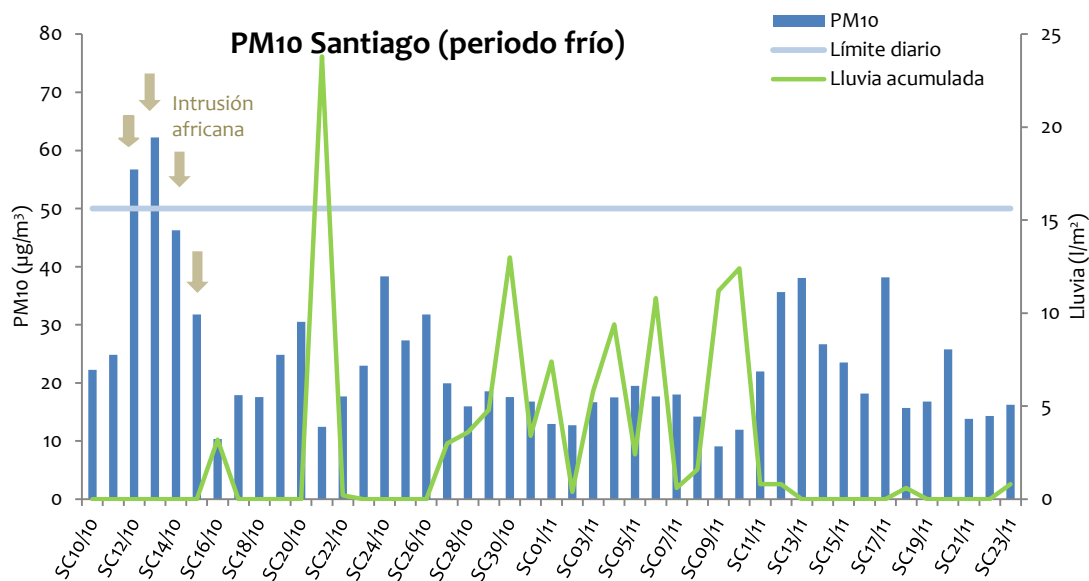


Figura 4.10. Valores de PM10 obtenidos en Santiago de Compostela durante el periodo frío

En esta estación puede observarse también como la lluvia provoca un descenso de los valores de PM10 registrados, tanto en temporada cálida como en temporada fría.

Estación de Lugo

La estación de medida de Lugo (Lu) es la que ha presentado valores más bajos en los niveles de PM10 (figuras 4.11 y 4.12), con un valor promedio para la temporada cálida de $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y de $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la temporada fría.

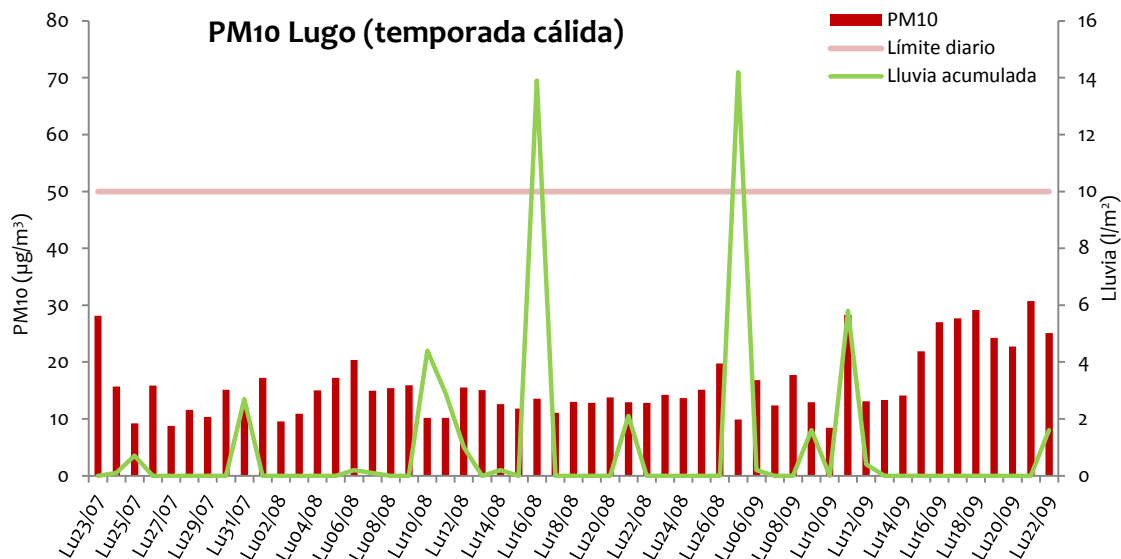


Figura 4.11. Valores de PM10 obtenidos en Lugo durante el periodo cálido

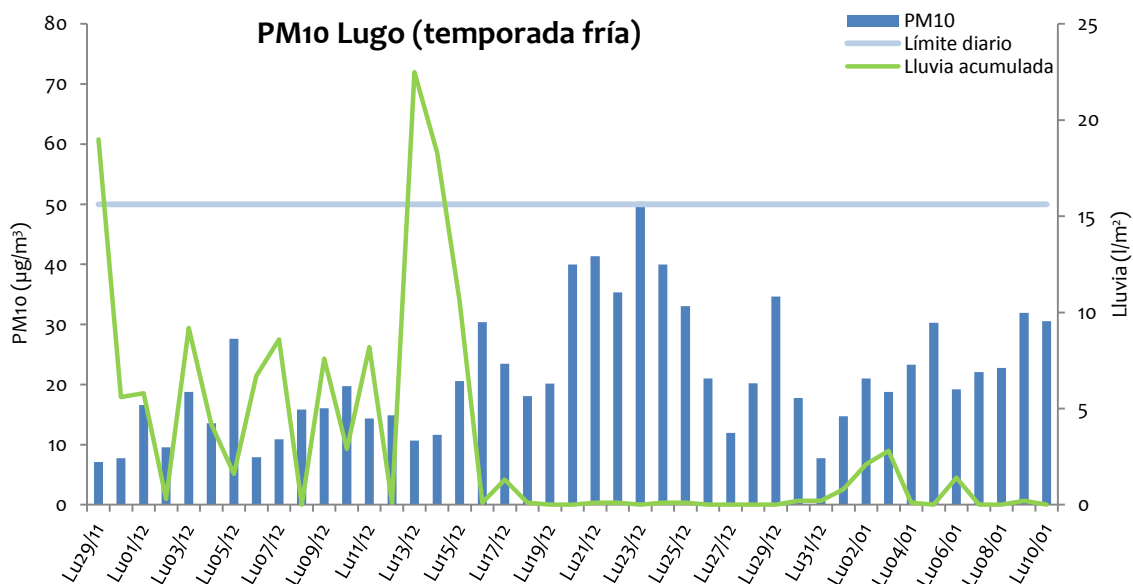


Figura 4.12. Valores de PM10 obtenidos en Lugo durante el periodo frío

En el periodo cálido no se observa una influencia muy marcada de la lluvia con los valores de PM₁₀, mientras que en invierno los niveles de pM₁₀ más altos se registran durante los periodos sin lluvia.

Estación de Ferrol

La estación de medida de Ferrol (Fe) ha presentado valores también muy bajos en los niveles de PM₁₀ (figuras 4.13 y 4.14), pero es además la única en la que no se observa variabilidad en el valor promedio para PM₁₀ entre el periodo cálido y el periodo frío, que en ambos resulta ser de 21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Esto puede atribuirse a la ubicación de dicha estación, ya que se encuentra en un parque rodeada de árboles y edificios, y por lo tanto puede resultar más apantallada de las influencias de actividades antropogénicas. Además, puede observarse que es en esta estación donde existe una menor amplitud en el rango de los valores máximos obtenidos en la temporada cálida y fría, lo que también puede atribuirse a la menor influencia antropogénica y el gran aporte de partículas biogénicas debido a su entorno.

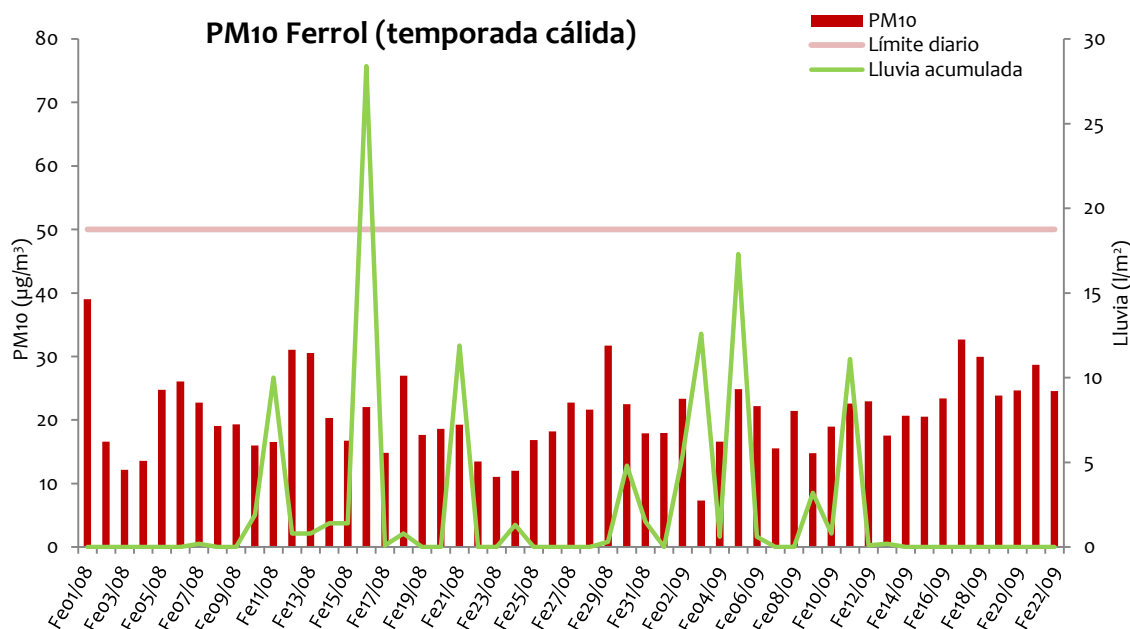


Figura 4.13. Valores de PM₁₀ obtenidos en Ferrol durante el periodo cálido

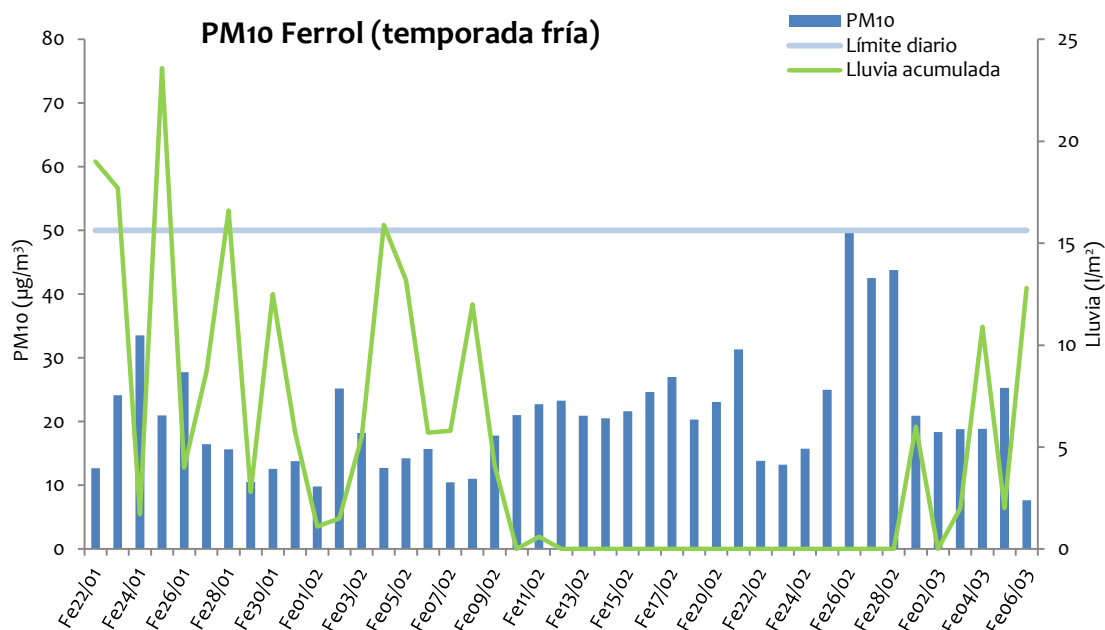


Figura 4.14. Valores de PM10 obtenidos en Ferrol durante el periodo frío

En el caso de Ferrol, puede observarse también que la influencia de la lluvia es mayor para la temporada fría que para la temporada cálida.

Para las cuatro ubicaciones, se ha analizado el promedio de los valores de PM10 medidos en función del origen de las retrotrayectorias y, aunque las diferencias no son muy elevadas, sí se observa que los valores máximos se obtienen siempre en los casos de origen regional (RE) para las masas de aire, y los valores más bajos para los orígenes atlánticos (ANW, AW). En los episodios de advección atlántica, el transporte de las masas de aire se origina en los sectores atlánticos que inducen una renovación de los niveles de partículas atmosféricas por medio de procesos de renovación de masas de aire y de lavado atmosférico, mientras que los episodios de advección regional son situaciones de estancamiento atmosférico en las que se favorece la acumulación de contaminantes a escala local.

Si comparamos los valores de PM10 obtenidos en este estudio con los valores medios en estaciones urbanas de toda España (figura 4.15) (www.magrama.es) (sin descontar el aporte de las intrusiones saharianas) para el año 2008, observamos que las estaciones de estudio se encuentran dentro del rango habitual de concentraciones de PM10 en ciudades medianas y pequeñas.

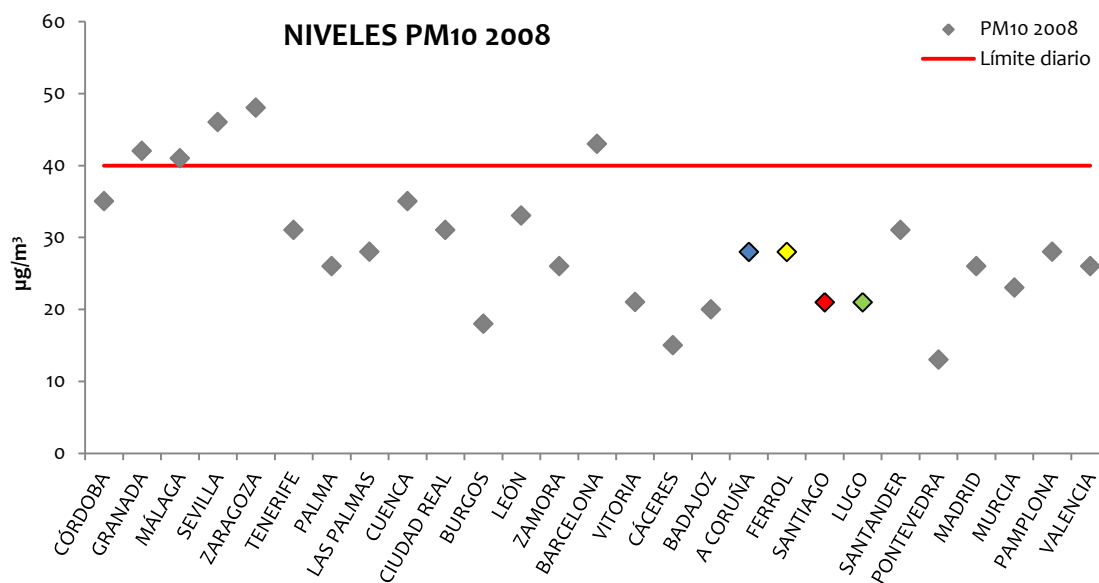


Figura 4.15. Comparativa de los valores de PM10 en distintos puntos de España para el año 2008

Del mismo modo, podemos comparar los valores promedio con los obtenidos en la Unión Europea (ETC/ACC Technical paper 2010/1. Airbase: <http://acm.eionet.europa.eu/database/airbase>) (figuras 4.16 y 4.17). Puede apreciarse que A Coruña presenta un valor promedio algo superior al europeo para estaciones de tráfico elevado, mientras que Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol están por debajo del valor promedio para estaciones urbanas.

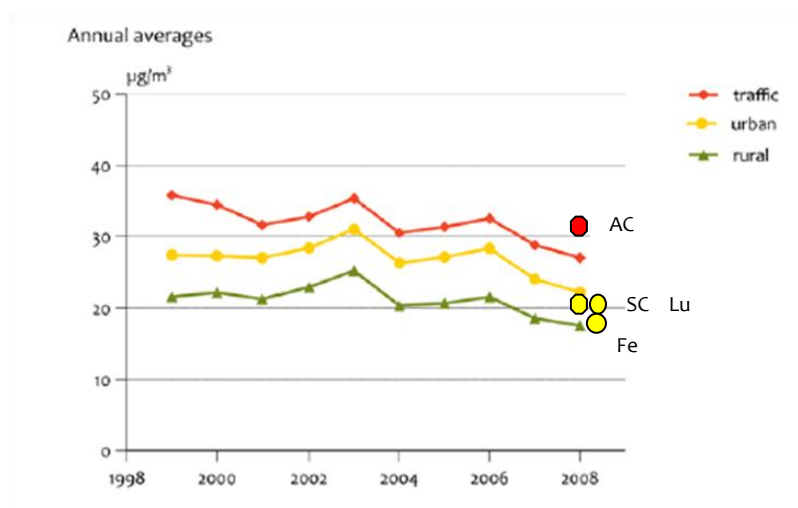


Figura 4.16. Evolución de los valores promedio anuales en la UE según el tipo de estación (ETC/ACC Technical paper 2010/1. Airbase: <http://acm.eionet.europa.eu/database/airbase>)

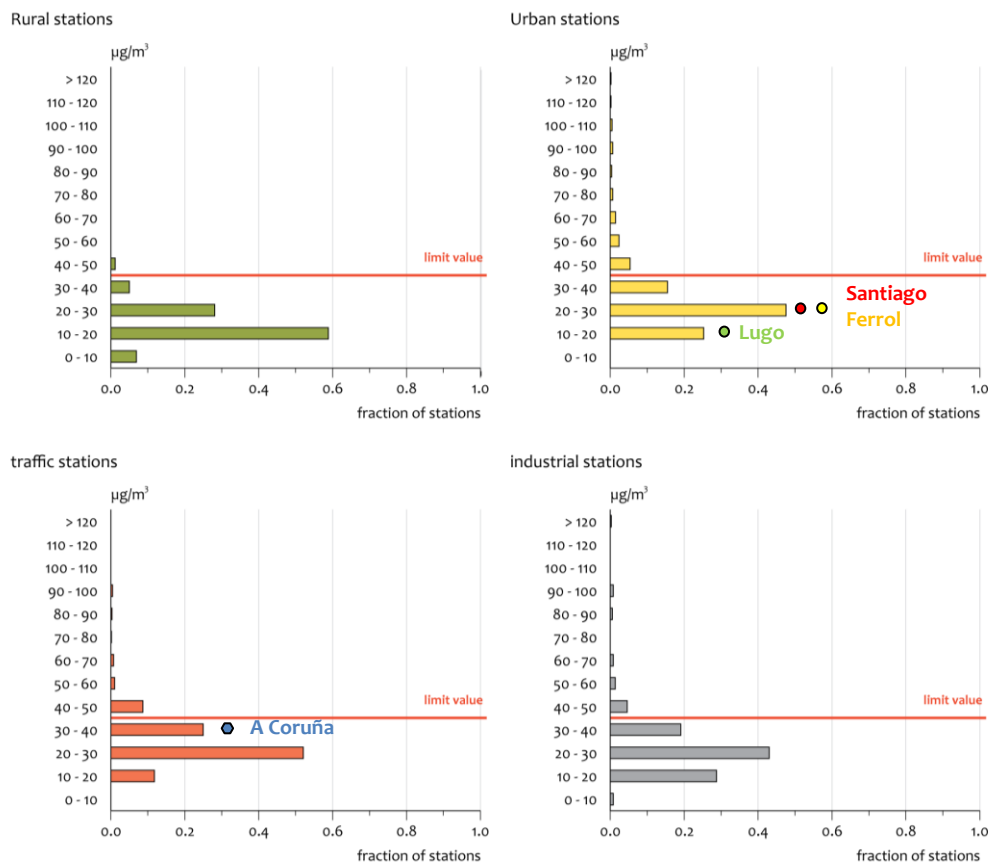


Figura 4.17. Valores promedio anuales en la UE según el tipo de estación para el año 2008 (ETC/ACC Technical paper 2010/1. Airbase: <http://acm.eionet.europa.eu/database/airbase>)

4.3. Componentes mayoritarios en PM10

En la tabla 4.3 se presentan las concentraciones medias, máximas y mínimas para los componentes mayoritarios obtenidos en el análisis de PM10 en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol para todo el periodo de estudio.

Tabla 4.3. Concentraciones medias, máximas y mínimas para los componentes mayoritarios analizados en PM10 en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol para todo el periodo de muestreo

(µg/m ³)	A CORUÑA			SANTIAGO			LUGO			FERROL		
	media	max	min	media	max	min	media	max	min	media	max	min
n	32			33			35			36		
PM10	34	68	17	22	44	11	23	50	10	25	50	15
C	7,52	17,34	3,12	4,26	9,33	1,50	5,88	18,26	1,55	4,22	18,29	1,42
SO ₄ ²⁻	1,98	3,95	0,91	1,85	3,88	0,59	1,84	5,10	0,47	2,36	5,53	0,88
NO ₃ ⁻	1,29	5,56	0,21	1,02	3,02	0,15	1,22	3,03	0,33	1,45	5,14	0,16
NO ₂ ⁻	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01
NH ₄ ⁺	0,49	2,63	0,07	0,56	1,19	0,10	0,90	2,16	0,08	0,67	2,62	0,03
PO ₄ ³⁻	<0,03	0,06	<0,03	0,04	0,38	<0,02	<0,02	0,03	<0,02	0,10	1,66	<0,02
Na ⁺	1,99	4,78	0,43	0,57	1,47	0,10	0,36	1,67	0,02	0,29	0,77	<0,01
Mg ²⁺	0,23	0,57	0,04	0,08	0,19	0,01	0,05	0,21	<0,02	0,03	0,09	<0,01
Ca ²⁺	0,22	0,47	0,06	0,12	0,37	<0,01	0,08	0,28	<0,01	0,06	0,17	<0,01
K ⁺	0,13	0,34	0,06	0,17	0,51	0,04	0,69	0,18	0,01	0,03	0,08	0,01
Cl ⁻	2,85	7,81	0,38	0,55	1,81	0,04	0,69	2,22	0,03	1,42	5,36	0,13
Br ⁻	<0,02	0,02	<0,02	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01
F ⁻	0,04	0,34	<0,01	<0,01	0,04	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	0,02	<0,01
Σ Iones	9,18	19,20	4,80	4,92	9,05	2,02	5,16	9,76	1,67	6,15	12,14	2,15
Sea Salt	6,44	15,53	1,41	1,94	4,78	0,32	1,18	5,41	0,05	0,84	2,48	0,01
S/A	3,77	12,14	1,29	3,43	6,35	1,07	3,90	8,95	1,02	4,35	10,84	1,20

En la figura 4.18 comparamos los valores de la totalidad de iones obtenidos en las muestras en las cuatro estaciones de medida a lo largo de todo el periodo de muestreo.

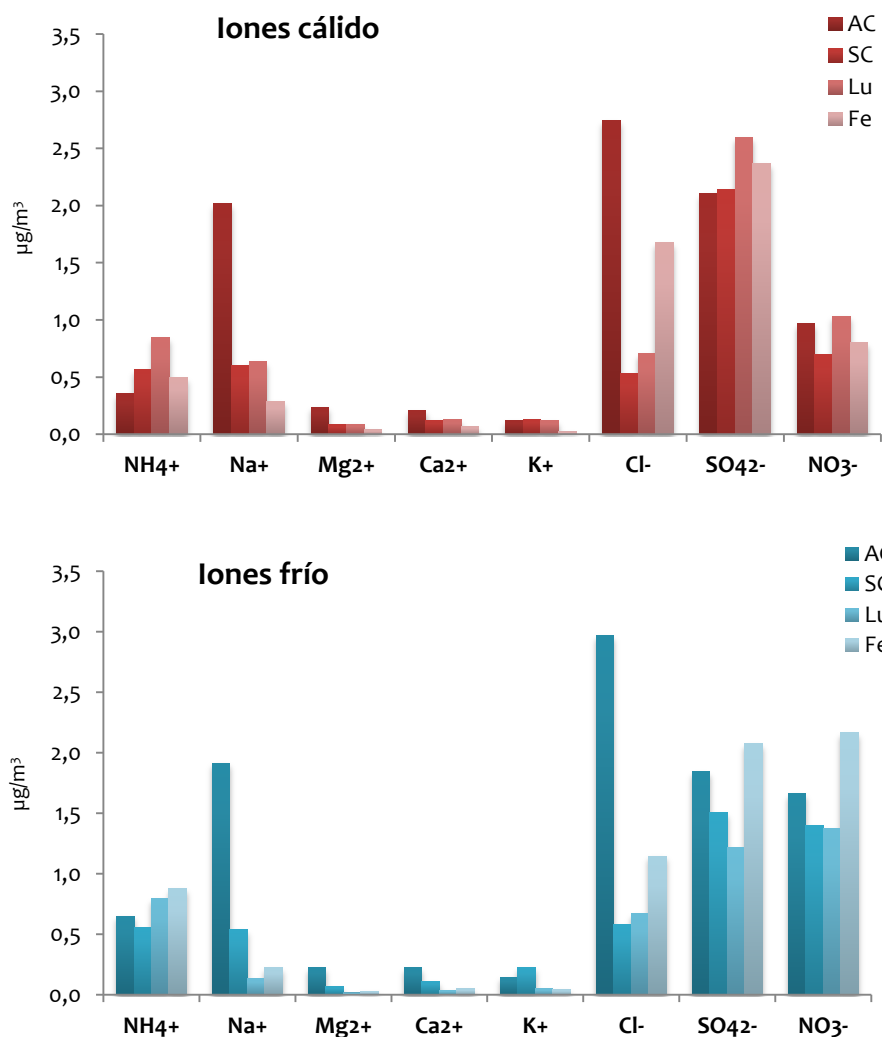


Figura 4.18. Concentración de iones para la temporada cálida y temporada fría en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

Cabe destacar la mayor concentración de iones Na⁺ y Cl⁻ en la estación de medida de A Coruña, ubicada muy próxima al mar. También son superiores al resto de estaciones de medida las concentraciones de Mg²⁺ y Ca²⁺, todos ellos iones procedentes en su mayor parte del aerosol marino. Sin embargo, en la estación de Ferrol, también muy próxima al mar, la concentración de Na⁺ resulta muy pequeña. La de Cl⁻ es muy superior y no se justifica con la cantidad de Na⁺ presente. Las cantidades de sulfato y nitrato son bastante

similares en los cuatro puntos de medida y superiores en el periodo cálido para el sulfato y en el periodo frío para el nitrato.

Se midió también pH y conductividad en los extractos acuosos de PM₁₀. Resultan mayoritarios los valores de pH entre 4,5-5,5 (figura 4.19) excepto para la ciudad de A Coruña, donde los valores de pH obtenidos son algo superiores, es en general, un pH más básico.

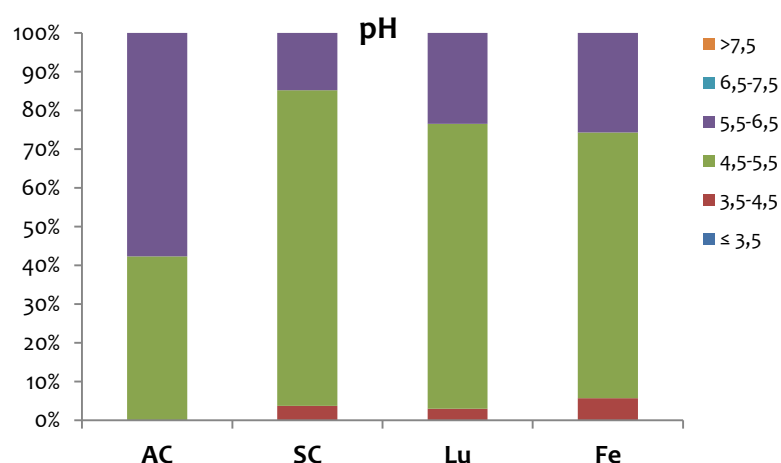


Figura 4.19. Frecuencia de los valores de pH obtenidos

Se define ΔpH como el valor del pH de la muestra menos el valor del pH en el blanco (Aldabe-Salinas, J., 2011). Valores medios de $\Delta\text{pH} > 0$ son indicativos de muestras con valores de pH superiores a los de los filtros blancos, de los que se ha obtenido un valor promedio de 5,19. En la tabla 4.4 se presentan los resultados y se muestran los valores medios de ΔpH positivos en la fracción soluble de PM₁₀.

Tabla 4.4. Valores de ΔpH y rango en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

ΔpH	AC		SC		Lu		Fe	
	media	rango	media	rango	media	rango	media	rango
Global	0,42	-0,31-1,08	-0,12	-1,26-0,97	0,09	-0,74-1,29	0,08	-0,82-1,45
Cálida	0,59	0,04-1,08	0,11	-0,55-0,97	0,15	-0,74-1,29	0,27	-0,82-1,45
Fría	0,30	-0,31-0,77	-0,30	-1,26-0,39	0,04	-0,45-0,32	-0,13	-0,08-0,52

Los valores más elevados para ΔpH se obtienen en la estación de A Coruña, lo que indica una mayor presencia de sustancias básicas, probablemente debido a la resuspensión del material mineral por la actividad urbana y el tráfico. La estación de Santiago de

Compostela es la única que presenta, en promedio, valores ácidos de pH. Las estaciones de Lugo y Ferrol presentan valores promedio muy similares y muy bajos en ambos casos.

Los valores obtenidos son similares a los que se observan en Navarra para diferentes estaciones de medida, valores que oscilan entre -0,85 en la estación rural de Bertiz y 0,46 en la estación urbana de Plaza de la Cruz (Aldabe-Salinas, J., 2011).

La acidez del aerosol puede influir en diversos factores como el reparto entre compuestos volátiles-semivolátiles entre la fase gas y el particulado o la cantidad de precursores presentes. También puede servir para catalizar reacciones heterogéneas que favorecen la formación de aerosoles secundarios, tanto orgánicos como inorgánicos (Underwood, N.M. *et al.*, 2001; Jang, M. *et al.*, 2002).

La presencia de ácidos como HNO_3 y H_2SO_4 en el aerosol atmosférico, proviene fundamentalmente de fuentes antropogénicas, entre ellas la quema de combustibles fósiles en los vehículos, principalmente diésel. Estos ácidos pueden reaccionar con el NH_4^+ presente en la atmósfera, que tiene su origen tanto en fuentes biogénicas como antropogénicas (uso como abono, excrementos de ganadería, quema de biomasa, actividad industrial), produciendo aerosoles amoniacales que tienden a neutralizar el pH. Podemos hacer una valoración del grado de neutralización (F) del particulado a partir de las concentraciones que se han medido para NH_4^+ , SO_4^{2-} y NO_3^- , Na^+ y Cl^- ya que son estos iones los que contribuyen en mayor medida a la acidez del aerosol debido a que son los iones mayoritarios en PM_{10} (Pathak, R.V. *et al.*, 2004; Zhang, Q. *et al.*, 2007; Zhou, Y. *et al.*, 2012). De este modo, calculamos F como:

$$F = \frac{[\text{NH}_4^+] + [\text{Na}^+]}{2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-]}$$

Valores de F entre 0,9-1 corresponden a la neutralización total entre los cationes y los aniones. Valores de F inferiores corresponden a partículas ácidas. Los valores de F que hemos obtenido para los cuatro puntos de medida se representan en la figura 4.20.

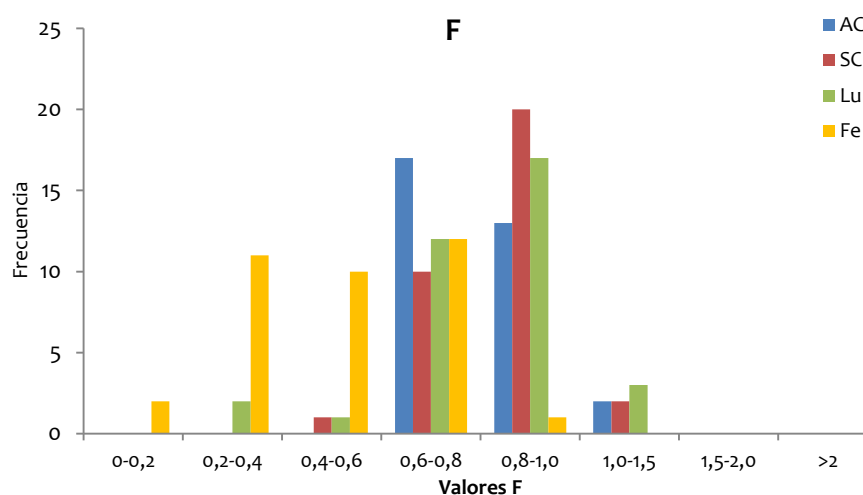


Figura 4.20. Valores globales para el factor de neutralización F en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

Podemos observar que los valores de F obtenidos se encuentran mayoritariamente entre 0,6-1; el aerosol tiene valores que oscilan entre la neutralidad y cierto carácter ácido. El carácter más neutro se acentúa en Santiago de Compostela y Lugo, donde son mayoritarios los valores próximos a 1. En A Coruña los valores de F mayoritarios son entre 0,6 y 0,8, y es la única ubicación donde no existen valores inferiores para F. En Ferrol es donde se obtienen los valores más bajos de F, lo que puede ser debido a los valores de Cl que se han encontrado en este punto de muestreo.

Al estudiar la variabilidad estacional del factor F en los cuatro puntos de muestreo, se obtienen los resultados que se muestran en la figura 4.21.

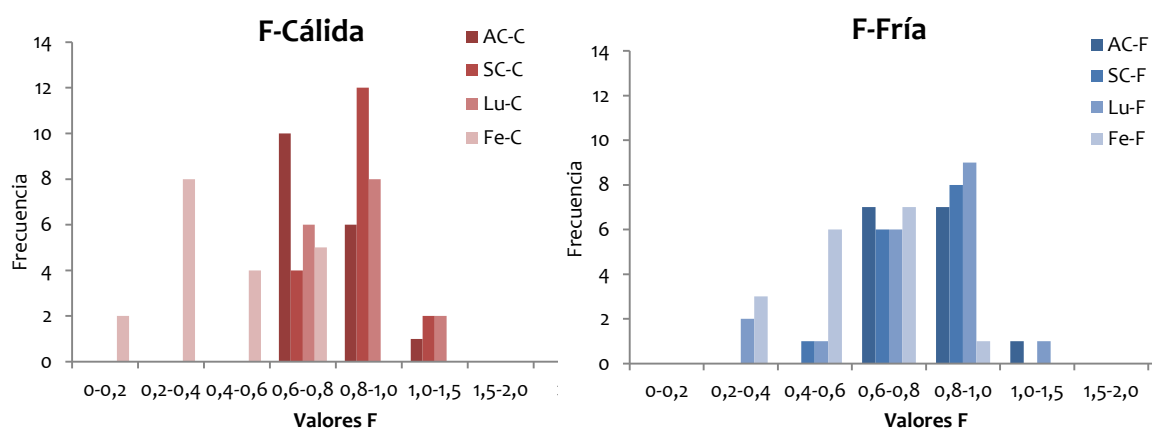


Figura 4.21. Valores del factor de neutralización F en temporadas cálida y fría en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

En todos los casos, la neutralización no es completa, siendo lo más habitual que la concentración correspondiente a los cationes sea inferior a la de los aniones, lo que va a producir valores ácidos de pH. Es de destacar los valores de neutralización más bajos que se obtienen para A Coruña en la estación cálida, lo que puede ser debido a que está favorecida la formación de NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ por el mayor aporte de sal marina y unas temperaturas más elevadas, frente a la formación de NH_4NO_3 .

La conductividad medida en los extractos acuosos de PM_{10} (figura 4.22) nos da una indicación de la concentración de iones solubles presentes en las muestras.

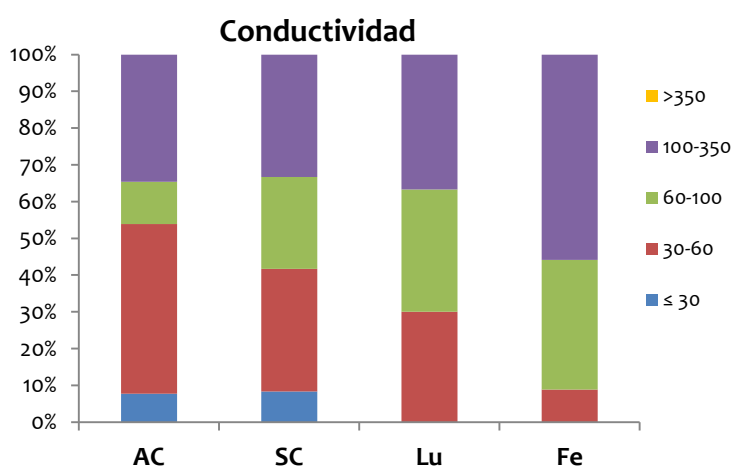


Figura 4.22. Frecuencia de los valores de conductividad obtenidos

Cabe destacar que donde se obtienen los valores más elevados es en la estación de Ferrol, y una mayor frecuencia de los valores más bajos de conductividad para la estación de medida de A Coruña.

La conductividad asociada al material particulado soluble en agua, restándole la correspondiente al filtro blanco con un valor promedio de $4,75 \mu\text{Scm}^{-1}$, $\Delta\text{C. E}$, nos da una conductividad media bastante similar en todas las ubicaciones. Sólo es algo mayor en Ferrol, debido probablemente a las muestras con elevado contenido en cloruros.

Son valores en general algo superiores a los que se han obtenido en Navarra para distintas estaciones de medida, con valores promedio entre 37 y $66 \mu\text{s/cm}$ (Aldabe-Salinas, J., 2011).

Tabla 4.5. Valores de Δ C.E. y rango en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

Δ C.E.	A CORUÑA		SANTIAGO		LUGO		FERROL	
	media	rango	media	rango	media	rango	media	rango
Global	79,52	7,6-221,6	66,03	4,5-126,7	76,01	26,9-154,8	100,71	41,6-177,9
Cálida	59,77	7,6-121,6	56,74	4,5-126,7	85,73	29,7-154,8	98,93	41,6-148,1
Fría	94,01	30,5-221,6	73,46	37,8-110,8	67,38	26,9-119,8	102,69	68,2-177,9

Como ya se ha indicado, el valor de la conductividad depende del contenido de iones. Por ello, podemos buscar una correlación entre los valores de conductividad medidos y la concentración de iones de cada muestra. Para ello representamos la suma de iones mayoritarios (NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Cl^-) frente a los valores de conductividad. Los resultados obtenidos se representan en la figura 4.23.

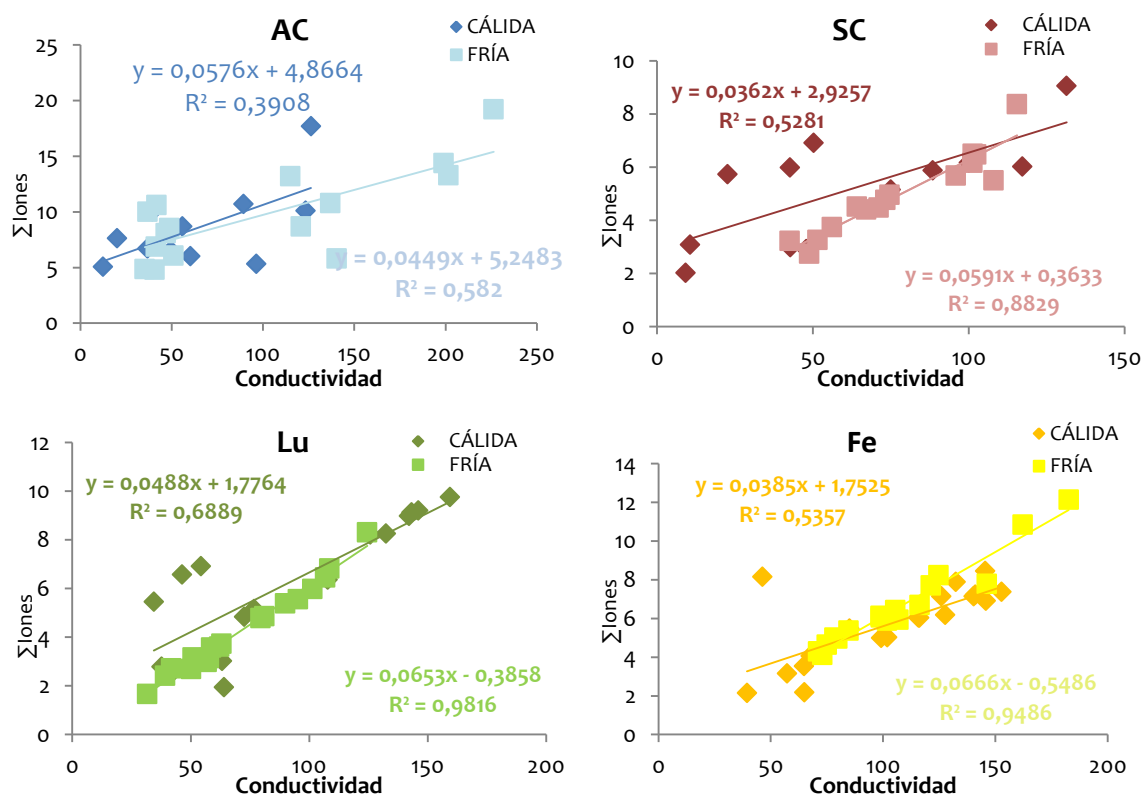


Figura 4.23. Correlación entre el contenido iónico y la conductividad en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

Puede apreciarse que para todos los casos la correlación es mucho mayor en la temporada fría que en la temporada cálida, y en el caso de A Coruña la correlación es muy

baja, aunque de igual modo superior en la temporada fría, lo que puede ser debido a las condiciones climáticas ya que en invierno la evaporación de los iones es menor.

4.3.1. Aerosol marino

El aerosol marino está caracterizado por su origen y en él se pueden distinguir dos tipos diferentes:

- a) Uno de origen primario, principalmente la sal marina (la fracción de partículas primarias de sulfuros orgánicos).
- b) Otro de origen secundario, que consta principalmente de materia orgánica y sulfato no marino, ambos producidos por la conversión gas-partícula.

La sal marina es, cuantitativamente, el mayor contribuyente a la masa del aerosol marino. Es una fuente natural importante que puede afectar significativamente a las concentraciones de materia particulada. La contribución del aerosol marino varía a lo largo del territorio, y normalmente presenta un fuerte gradiente de concentración muy cerca de la costa. Es importante destacar que la contribución diaria de la sal marina es claramente muy episódica, con muy pocos días con altas concentraciones superpuestas a un relativamente bajo nivel de fondo.

La contribución del aerosol marino puede estar presente a lo largo de todo el año, pero con una intensidad variable. La formación del aerosol marino ocurre con mayor intensidad durante los episodios de fuerte viento, en particular en la zona norte de Europa. Por lo tanto, estos eventos tienen lugar bajo condiciones atmosféricas favorables y bajas concentraciones de PM₁₀. Al contrario, condiciones de velocidad de viento flojas en general tienden a provocar niveles de PM₁₀ mayores, mientras que la potencial contribución del aerosol marino es más pequeña. Cuando se evalúa esta contribución, debe tenerse en cuenta la variabilidad de la contribución de la sal marina junto con la correlación negativa que existe entre la concentración de la sal marina y los valores de PM provocados por fuentes antropogénicas.

De los iones medidos en este trabajo, son atribuibles a la sal marina Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, SO₄²⁻, Br⁻ y F⁻. De todos ellos Na⁺ y Cl⁻ son los componentes principales. En la figura 4.24 podemos ver la evolución de los valores obtenidos para estos dos iones a lo largo de todo el periodo de muestreo.

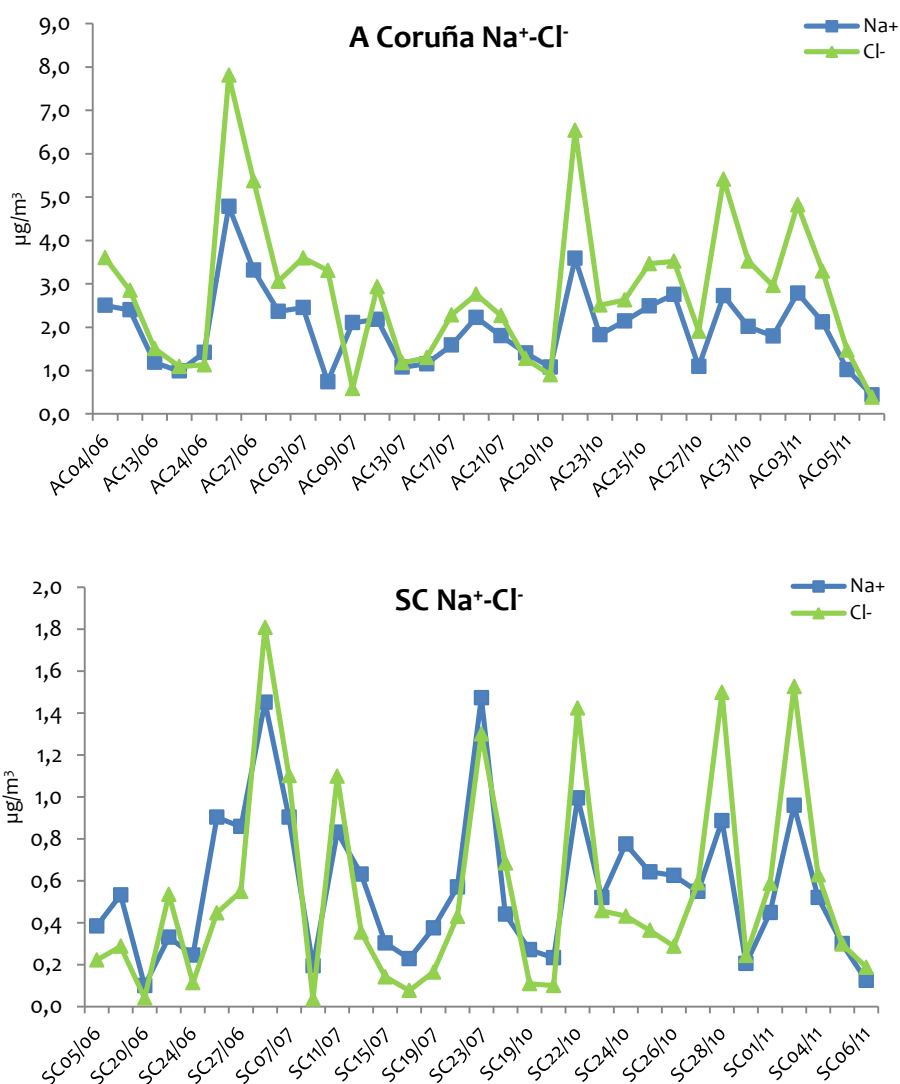


Figura 4.24. Variación en la concentración de Na⁺ y Cl⁻ en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol a lo largo de todo el periodo de muestreo

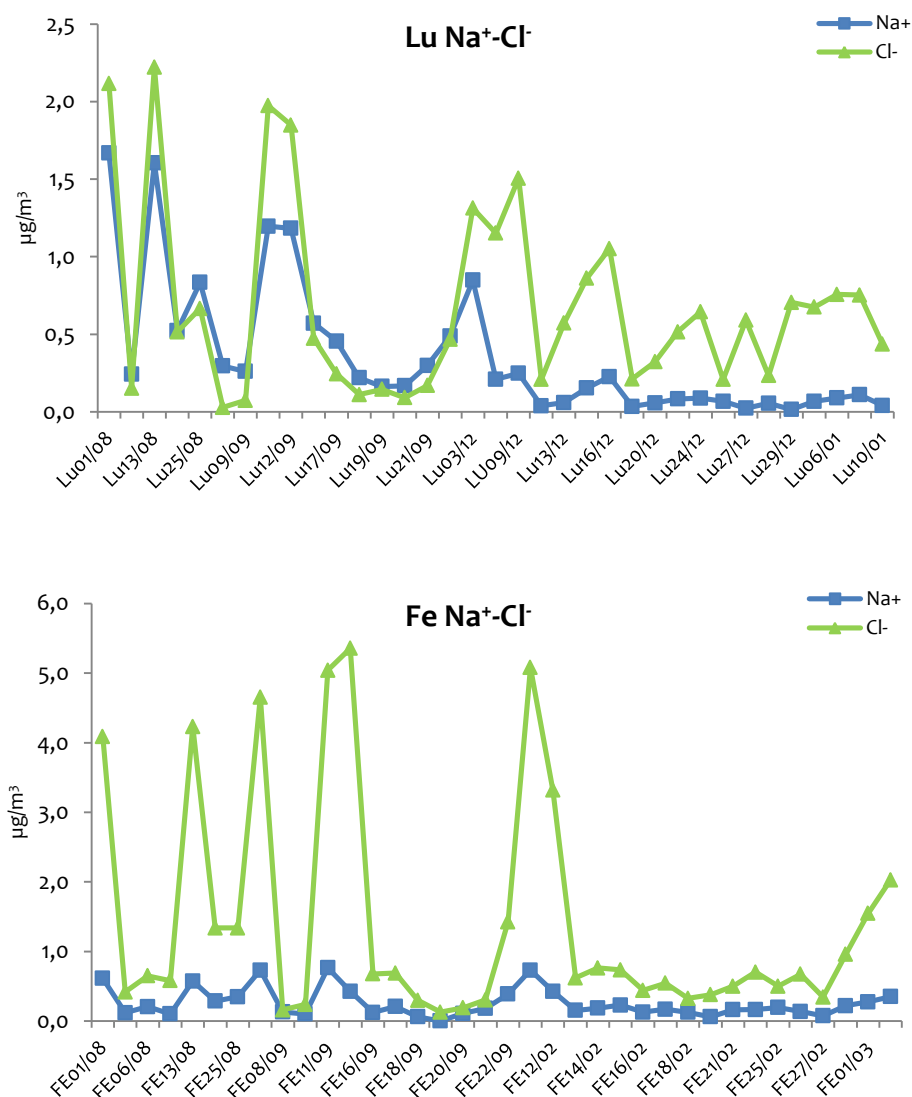


Figura 4.24. Variación en la concentración de Na⁺ y Cl⁻ en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol a lo largo de todo el periodo de muestreo (continuación)

En todos los casos, los valores obtenidos para el ión Cl⁻ son superiores a los obtenidos para el Na⁺. En numerosos estudios se considera que prácticamente el único aporte de Na⁺ al PM₁₀ es la sal marina, mientras que el Cl⁻ puede proceder de fuentes industriales y además puede ser eliminado de la atmósfera por reacciones con otros compuestos ácidos presentes como HNO₃, SO₂ y H₂SO₄ (Pio, C.A. *et al.*, 1998; Almeida, S.M. *et al.*, 2006). La relación Na⁺/Cl⁻ presente en las muestras debería ser cercana a 0,86 (eq/eq), que es la relación que se aprecia en el agua de mar (Aldabe-Salinas, J., 2011). En la figura 4.25 se representa esta relación Na⁺(eq)/Cl⁻(eq).

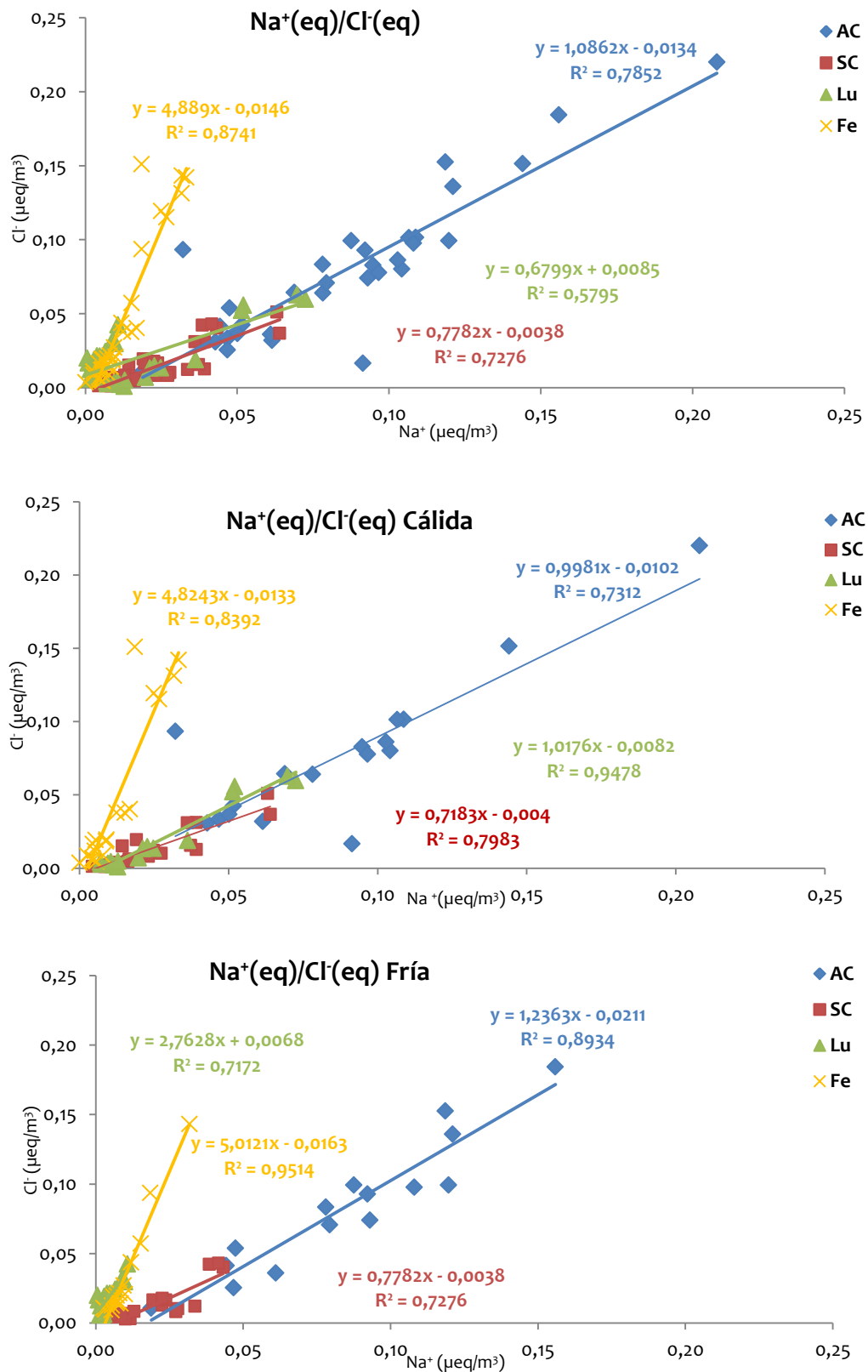


Figura 4.25. Relación $\text{Na}^+(\text{eq})/\text{Cl}^-(\text{eq})$ en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol para todo el periodo de muestreo, la temporada cálida y la temporada fría

Para A Coruña se obtiene una relación Na^+/Cl^- (eq) cercana a la unidad, es decir, hay un exceso de Cl^- , superior en temporada fría que cálida por la mayor volatilización del Cl^- con temperaturas más altas. En Santiago de Compostela, la relación Na^+/Cl^- es inferior a la de la sal marina y algo superior en temporada fría que temporada cálida. Por lo tanto en esta estación de medida se observa un déficit de Cl^- , superior en verano que en invierno debido a la evaporación del Cl^- , descartando el aporte de Cl^- antropogénico. En Lugo, la relación Na^+/Cl^- observada es siempre superior a la unidad (2,76 para la temporada fría), lo que indica un gran aporte de Cl^- antropogénico, muy superior en la temporada fría, como puede observarse también en las gráficas de evolución de las concentraciones de iones Na^+ y Cl^- de la figura 4.24. En Ferrol el aporte de Cl^- antropogénico es muy elevado, con una relación Na^+/Cl^- cercana a 5.

Se analizó el promedio de los valores de sal marina medidos en función del origen de las retrotrayectorias para las cuatro localizaciones. En este caso las diferencias que se observan son muy pequeñas. En el caso de A Coruña, puede apreciarse que los valores más elevados se corresponden con las masas de aire con origen Atlántico-oeste (AW), que es el origen marino de mayor proximidad de la estación de medida, mientras que los valores más bajos para la sal marina son los correspondientes a masas de aire de origen regional (RE). En el caso de Lugo, los valores superiores de sal marina se obtienen para las masas de aire del Atlántico noroeste (ANW), dirección procedente del mar.

El método empleado para la estimación de la contribución de la sal marina y que se describe a continuación acaba de ser recomendado por la Comisión Europea en febrero de 2011 (COMMISSION STAFF WORKING PAPER *establishing guidelines for demonstration and subtraction of exceedances attributable to natural sources under Directive 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe*, SEC (2011) 208 final). Este documento establece una guía para demostrar y sustraer las superaciones atribuibles a fuentes naturales como las emisiones de sal marina. Aunque pocas de las muestras de PM_{10} de las recogidas durante este proyecto superan el valor límite diario establecido en la legislación para este parámetro, se ha considerado importante y novedoso aplicar la metodología descrita en esta guía para cuantificar la contribución del aerosol marino en los lugares de muestreo. Está basada en el análisis químico de muestras de PM_{10} recogidas durante 24 horas para determinar las superaciones debidas a la contribución de la sal marina en un punto individual de muestreo de PM_{10} . La estimación de la contribución natural de la sal

marina en un periodo anual debe ser adecuadamente evaluada mediante la aplicación de campañas de medida y la modelización. Por lo tanto, tales estimaciones anuales no pueden ser interpretadas como la contribución a un día particular.

El análisis de la composición química de las muestras diarias de aerosoles, o por lo menos de uno de los componentes mayoritarios de la sal marina, está recomendada para identificar y cuantificar la contribución de la sal marina. El cálculo de esta contribución relaciona la especiación de los iones inorgánicos en las muestras de aerosol recogidas con la composición media del agua de mar que se presenta en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Iones inorgánicos en el agua de mar

	Valencia	Concentración (mg/kg)	% en peso	Peso molecular	Concentración ($\mu\text{mol/kg}$)
Cloruro	-1	19345	55,03	25,45	546
Sodio	+1	10752	30,59	22,99	468
Sulfato	-2	2701	7,68	96,06	28,10
Magnesio	+2	1295	3,68	24,31	53,30
Calcio	+2	416	1,18	40,08	10,40
Potasio	+1	390	1,11	39,10	9,97
Bicarbonato	-1	145	0,41	61,02	2,34
Bromuro	-1	66	0,19	79,90	0,83
Borato	-3	27	0,08	58,81	0,46
Estroncio	+2	13	0,04	87,62	0,09
Fluoruro	-1	1	0,003	19,99	0,07

Cloruro, sodio, sulfato, magnesio, calcio y potasio son los iones mayoritarios en las muestras de aerosoles y pueden ser analizados de forma rutinaria mediante cromatografía iónica. Considerando que el sodio es solamente de origen marino primario, la fracción procedente de la sal marina de los otros iones puede calcularse mediante las relaciones existentes entre el sodio y estos iones en el agua del mar, como por ejemplo para el caso del sulfato sódico marino ($ss\text{SO}_4^{2-}$, *ss*: sea salt):

$$[ss\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Na}^+] \times \frac{7,68}{30,59}$$

Donde $[\text{Na}^+]$ es la masa de sodio medida y $[ss\text{SO}_4^{2-}]$ es la masa de sulfato debida a la contribución de la sal marina; 7,68 y 30,59 son las contribuciones en porcentaje del sulfato y del sodio a la salinidad del agua del mar. De esta manera se puede calcular la contribución de la sal marina para los otros iones teniendo en cuenta los porcentajes de la tabla 4.6. La suma de las $[ss\text{-iones}]$ es la contribución de la sal marina a la concentración total de PM₁₀.

No es recomendable utilizar el ión cloruro como ión de referencia en lugar del ión sodio porque sus medidas presentan un amplio margen de incertidumbre ya que la sal marina no es la única fuente de ión cloruro en la atmósfera. HCl es emitido durante la combustión de carbón, aunque las medidas para la reducción del uso del carbón hicieron que se redujeran las emisiones de HCl considerablemente. Por otra parte, el cloruro puede también ser eliminado del aerosol marino debido a reacciones con HNO_3 y con H_2SO_4 . Los resultados de aplicar esta metodología se muestran en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Concentración de sal marina en PM10

Sea salt ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		GLOBAL		CÁLIDA		FRÍA	
		Valor	%PM10	Valor	%PM10	Valor	PM10
A CORUÑA	MEDIA	6,44	19,0%	6,54	22,6%	6,33	16,2%
	MÁX	15,53	45,7%	15,53	53,5%	11,64	29,8%
	MÍNIMO	1,41	4,1%	2,40	8,3%	1,41	21,2%
SANTIAGO	MEDIA	1,69	7,7%	1,94	8,4%	1,74	7,9%
	MÁX	1,85	8,4%	4,78	20,8%	3,23	14,7%
	MÍNIMO	0,32	1,5%	0,32	1,4%	0,40	1,8%
LUGO	MEDIA	1,18	5,1%	2,06	10,3%	0,43	1,7%
	MÁX	5,41	21,7%	5,41	27,1%	2,75	11,0%
	MÍNIMO	0,05	0,2%	0,53	2,7%	0,05	0,2%
FERROL	MEDIA	0,84	3,3%	0,94	3,9%	0,72	2,7%
	MÁX	2,48	9,9%	2,48	10,4%	2,37	8,8%
	MÍNIMO	0,01	0,2%	0,01	0,1%	0,20	0,7%

Los valores más elevados para el aerosol marino en PM10 se obtienen en A Coruña y suponen de media un 19% sobre el total de PM10. Es una estación de medida que se encuentra ubicada muy cerca del mar, a una distancia inferior a 500 m en línea recta. En Santiago de Compostela y Lugo se encuentran valores similares, entre un 7,7% y un 5,1% y en Ferrol se han encontrado valores que en promedio apenas superan el 3,3%, muy bajos para la cercanía al mar de esta estación de medida.

En cuanto a la variabilidad estacional, en la estación de medida de A Coruña se observan los mayores valores para la época cálida, lo que puede asociarse a la mayor intensidad y frecuencia de las brisas en esta época del año. En Santiago de Compostela, los valores obtenidos en temporada cálida y temporada fría resultan muy similares, siendo algo

superiores en la temporada cálida, con un 8,4% sobre el total de PM₁₀, y un 7,9% en la temporada fría. En Lugo, son superiores los valores para el aerosol marino en verano y muy reducidos en invierno, aunque en general el aporte del aerosol marino al PM₁₀ es pequeño. En el caso de Ferrol, apenas se observa variabilidad estacional en los valores de ss obtenidos. Ya se ha dicho que son valores muy bajos para la proximidad al mar de esta estación de medida, que no es superior a los 500 m en línea recta. Esta escasa variabilidad refuerza la idea del apantallamiento proporcionado por los árboles y los edificios existentes en el entorno.

Con los valores estimados de la aportación de cada uno de los iones presentes en el aerosol marino, podemos determinar qué parte de los valores medidos de los mismos corresponde a la sal marina y cuál al aporte antropogénico. Estos resultados se muestran en la figura 4.26 para Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺ y SO₄²⁻. No se muestran los valores obtenidos para Br⁻ y F⁻ porque en la mayoría de los casos están por debajo del límite de detección. Puede observarse que el aporte antropogénico del Cl⁻ es muy elevado en Ferrol en todo el año, también muy elevado en Lugo en la temporada fría e inexistente en A Coruña y Santiago de Compostela. En el caso del sulfato, el aporte mayoritario al PM₁₀ es antropogénico, resultando inferior al 10% el aporte correspondiente al aerosol marino en Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol y algo superior, pero inferior al 30% en A Coruña. En el caso del magnesio, más del 90% corresponde al aporte de la sal marina en todos los casos. Para el calcio, en general todos los valores de aporte de la sal marina están por debajo del 20% excepto para A Coruña, con valores que rozan el 40% todo el año. Y para el potasio, puede apreciarse una variabilidad estacional, con valores más elevados para el periodo cálido en todos los casos.

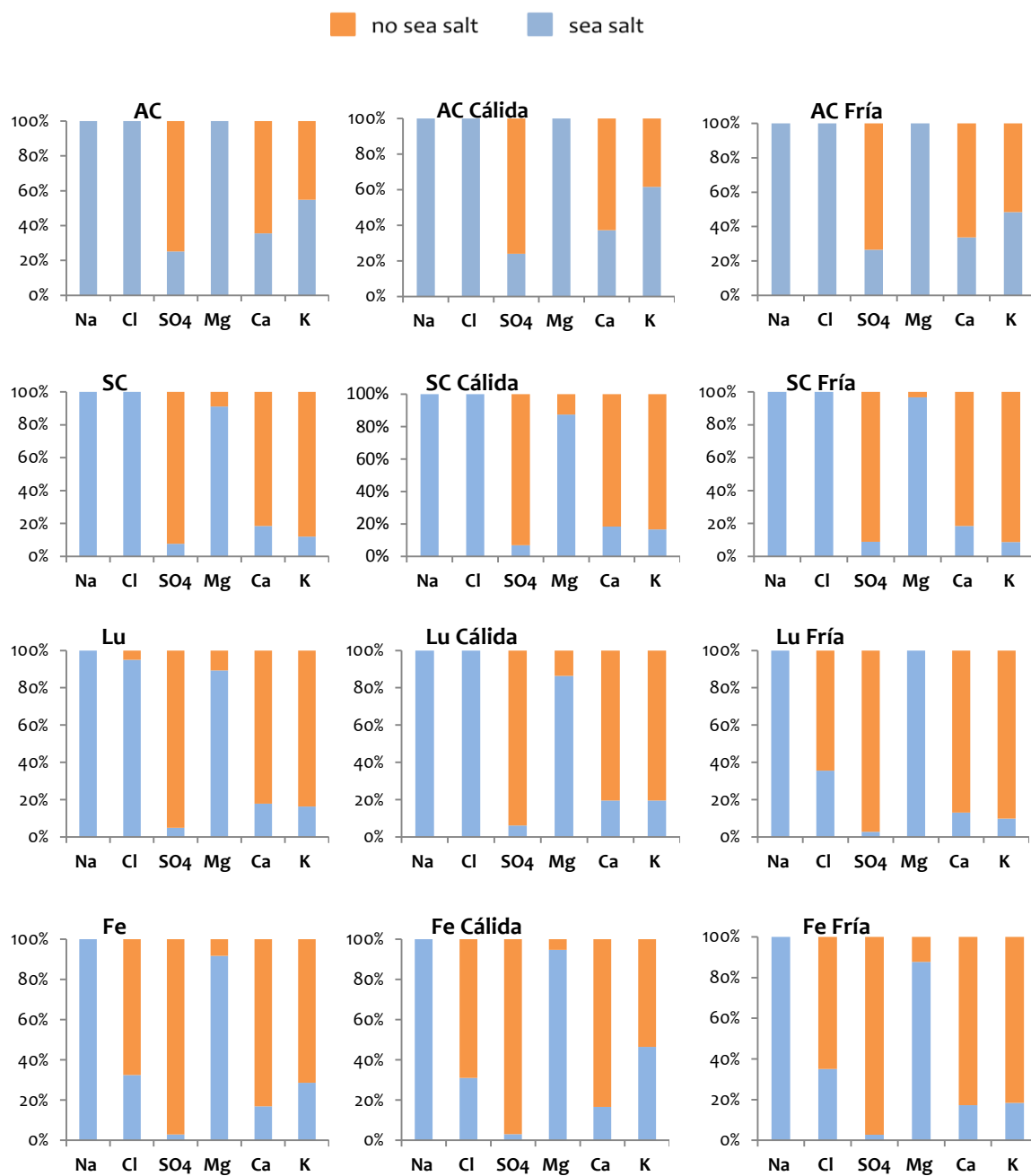


Figura 4.26. Aporte correspondiente a ss y nss para los iones Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺ en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

Se ha encontrado una gran diferencia entre los valores de Cl^- encontrados en la estación de Ferrol respecto a los obtenidos en las otras estaciones de medida. Según estos resultados, el aporte antropogénico es muy elevado. Por ello, hemos estimado el valor de ss que correspondería tomando como referencia los máximos de Cl^- medidos, en base a las relaciones en la composición de ss de la tabla 4.6. Según este procedimiento, los máximos de Cl^- de Ferrol corresponderían a un valor de ss promedio del 33% sobre el total de PM_{10} ($8,28 \mu g/m^3$), valor muy similar al que se obtiene en A Coruña, con un intervalo de ss entre 4 y 46% con un valor promedio de 19% y un percentil 90 del 31%. Esto refuerza la idea del apantallamiento de la estación de medida de Ferrol.

4.3.2. Compuestos inorgánicos secundarios (SIA).

Los principales compuestos inorgánicos secundarios que se encuentran en el aerosol atmosférico son SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ .

El sulfato se forma principalmente por la oxidación del SO_2 presente en la atmósfera y puede encontrarse también como sulfato amónico y como sulfato sódico por reacción con el sodio procedente del aerosol marino. El sulfato también puede producirse por conversión del SO_2 derivado de gases biogénicos como dimetilsulfuro (DMS), que entra en la atmósfera a través de la biota marina, pero las concentraciones de DMS que se pueden encontrar en el aire sobre la superficie terrestre son pequeñas. El gradiente espacial de sulfato es normalmente muy pequeño para áreas de decenas de kilómetros, pero es significativa para áreas de cientos de kilómetros (Burton, R.M. *et al.*, 1996). Las concentraciones de sulfato son variables en toda Europa, pero los valores más elevados se observan en una banda que se extiende desde el centro de Inglaterra hasta el centro y sur de Europa, con las menores concentraciones en las regiones más occidentales (Hjellbrecke, A.G. *et al.*, 1997). Los valores de sulfato que se han encontrado en los cuatro puntos de medida son muy similares, oscilando, en promedio, entre los $1,84 \mu g/m^3$ de Lugo y los $2,23 \mu g/m^3$ de Ferrol, lo que representa entre un 6-9% sobre el total de los valores de PM_{10} .

El nitrato se forma principalmente por la oxidación de los óxidos de nitrógeno presentes en la atmósfera. Uno de los compuestos que se encuentra en mayor medida es el sulfato amónico, formado por la reacción entre ácido nítrico gaseoso y el amonio presente en el particulado atmosférico. Otro de los compuestos que podemos encontrar es el nitrato de sodio, generado a partir de la reacción entre el ácido nítrico y las partículas procedentes

del aerosol marino (NaCl fundamentalmente). En áreas cercanas a la costa, el nitrato sódico es la forma principal en la que se encuentra. La variabilidad espacial en el caso de los nitratos es mayor a la de los sulfatos, ya que sus concentraciones están muy influidas por la cercanía a la costa y también al tráfico, la mayor fuente de producción de NO_x (QUARG, 1996). Los valores de nitrato oscilan entre $1,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de Santiago de Compostela y los $1,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de Ferrol, lo que representa entre un 3,8-5,8% (4-6%) sobre el total de los valores promedio de PM_{10} .

El amonio se forma por la neutralización entre los ácidos nítrico y sulfúrico y el NH_3 presente en la atmósfera. Mientras que las concentraciones de sulfato en Europa han ido disminuyendo en los últimos años, los niveles de amonio han permanecido relativamente constantes, lo que puede ser debido a una mayor asociación del amonio con otras especies presentes en el aerosol como el nitrato (QUARG, 1996). Los valores que se han encontrado en las cuatro estaciones de medida oscilan entre los $0,49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de Santiago de Compostela y los $0,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de la estación de Lugo, lo que representa entre un 1,5-3,7% (2-4%) sobre el total del PM_{10} . En la tabla 4.8 se muestran los valores promedio, el máximo y el mínimo para SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ encontrados en los cuatro puntos de muestreo.

Tabla 4.8. Valores promedio, máximo y mínimo de SIA

SIA ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SO_4^{2-} nss			NO_3^-			NH_4^+		
	media	máx	mín	media	máx	mín	media	máx	mín
A Coruña	1,48	3,57	0,32	1,29	5,56	0,21	0,49	2,63	0,07
Santiago	1,71	3,56	0,37	1,02	3,02	0,15	0,56	1,19	0,10
Lugo	1,75	5,02	0,46	1,22	3,03	0,33	0,84	2,16	0,08
Ferrol	2,16	5,48	0,72	1,45	5,14	0,16	0,67	2,62	0,03

En cuanto a la variabilidad estacional, los valores de SO_4^{2-} promedio son mayores en la época cálida en las cuatro estaciones de medida, con algunos incrementos episódicos en la temporada fría. Los mayores valores de SO_4^{2-} registrados en periodo cálido se deben fundamentalmente a la mayor transformación fotoquímica del SO_2 en SO_4^{2-} (Hidy, G.M., 1994) y también a la menor renovación de la atmósfera durante esta estación (Millán, M. et al., 1997). Así, los valores que se encuentran para la concentración de SO_4^{2-} en la temporada cálida, oscilan entre el 6% sobre el total de PM_{10} de la estación de medida de A Coruña y 13% en la de Lugo, valores que disminuyen en la temporada fría hasta un 5% en A Coruña sobre

el total de PM₁₀ y un 10% para el valor máximo que se encuentra en la estación de medida de Lugo.

Para el NO₃⁻ la tendencia es la inversa que para el SO₄²⁻, presentando valores máximos en el periodo frío y valores mínimos en periodo cálido. Las cantidades de NO₃⁻ encontradas oscilan entre el 3% sobre el total de PM₁₀ de Santiago de Compostela y el 5,2% de Lugo para la temporada cálida y el 4,3% de A Coruña y el 8% de Ferrol sobre el total de PM₁₀ en la temporada fría. Esta variabilidad estacional es debida a que el NO₃⁻ se presenta principalmente en forma de NH₄NO₃, que es inestable termodinámicamente a altas temperaturas (Stelson, A.W. *et al.*, 1982; Park, S.S. *et al.*, 2005) y por lo tanto, más estable en la temporada fría.

En la tabla 4.9 se muestra la variabilidad estacional para SIA en los cuatro puntos de muestreo. En el caso del NH₄⁺, no se observa una estacionalidad clara en los valores obtenidos ya que este compuesto está asociado tanto con SO₄²⁻ como con NO₃⁻. Los valores que se han obtenido para el NH₄⁺ varían entre el 1,2% sobre el total de PM₁₀ para la temporada cálida en A Coruña y el 4,5% para la temporada cálida en la estación de Lugo.

Tabla 4.9. Variabilidad estacional de SIA

SIA (µg/m ³)	SO ₄ ²⁻ nss			NO ₃ ⁻			NH ₄ ⁺		
	media	cálida	fría	media	cálida	fría	media	cálida	fría
A Coruña	1,48	1,60	1,36	1,29	0,97	1,66	0,49	0,35	0,65
Santiago	1,71	1,99	1,37	1,02	0,70	1,40	0,56	0,57	0,56
Lugo	1,75	2,43	1,18	1,22	1,03	1,37	0,84	0,90	0,80
Ferrol	2,16	2,29	2,02	1,45	0,80	2,17	0,67	0,49	0,88

La variabilidad diaria en los valores de SIA para los cuatro puntos de medida se pueden observar en la figura 4.27.

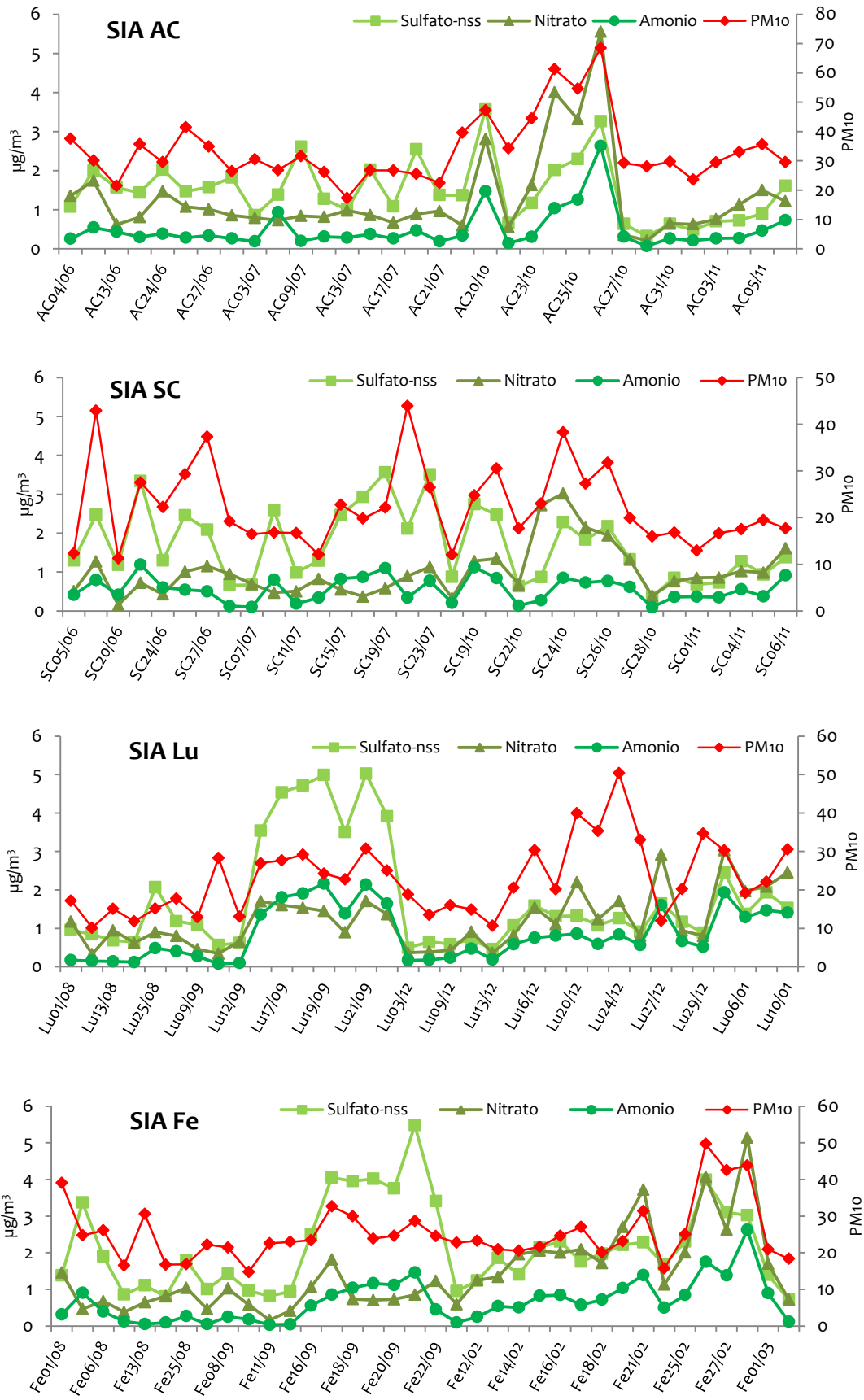


Figura 4.27. Variación de la concentración de PM10, SO_4^{2-} nss, NO_3^- y NH_4^+

Para estimar la cantidad de SO_4^{2-} y NO_3^- neutralizados por el NH_4^+ se ha representado el balance iónico en $\mu\text{eq}/\text{m}^3$ entre las especies ácidas (SO_4^{2-}) y nitrato (NO_3^-) y básicas (NH_4^+) (figura 4.28).

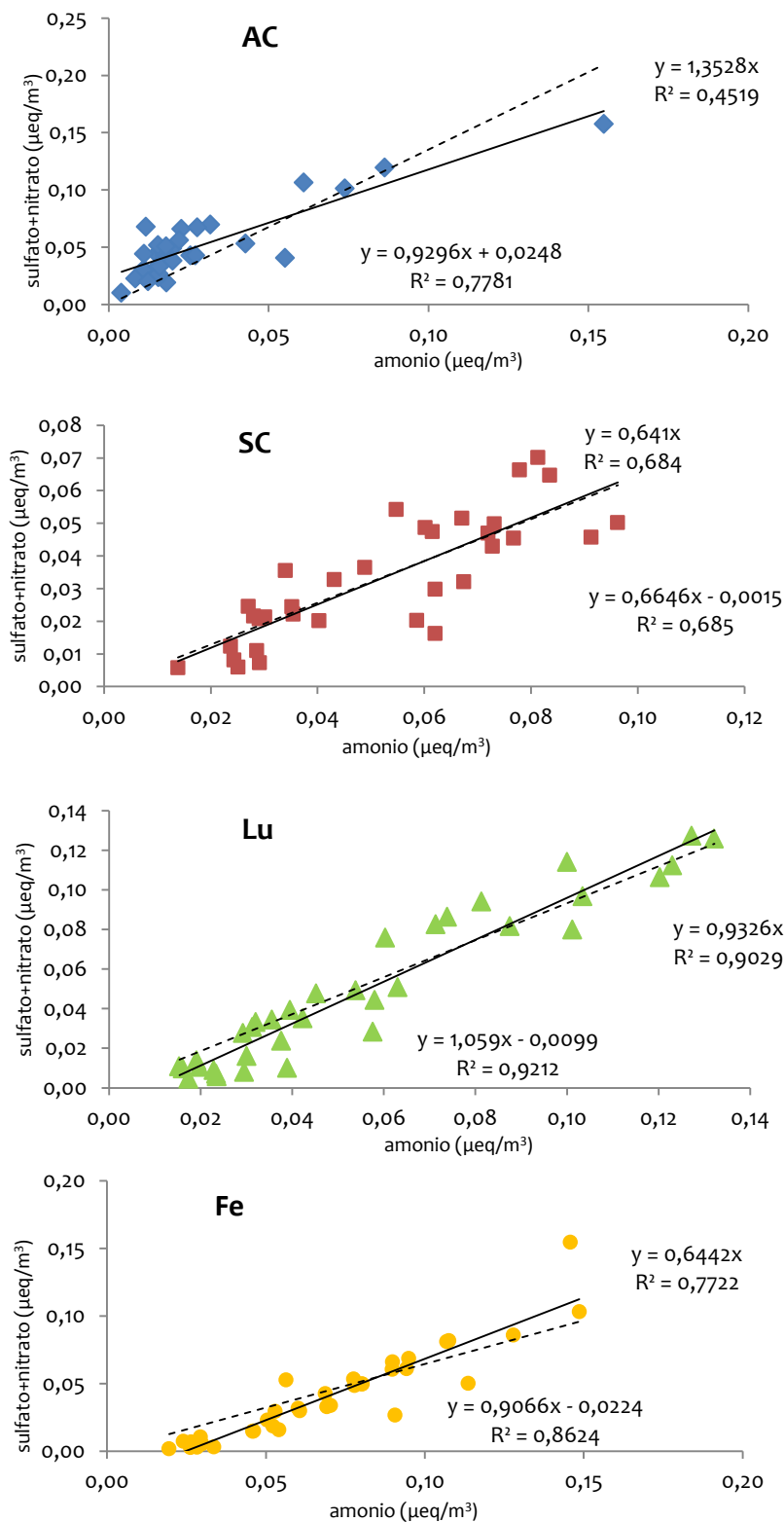


Figura 4.28. Balance iónico entre SO_4^{2-} nss + NO_3^- y NH_4^+ ($\mu\text{eq}/\text{m}^3$)

El coeficiente de regresión entre $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ y NH_4^+ presenta unos valores de R^2 de 0,78 para A Coruña, 0,69 en Santiago de Compostela, 0,92 en Lugo y 0,86 en Ferrol y la ecuación de correlación forzada a cero indica que queda sin neutralizar por el amonio alrededor de un 35% de $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ en A Coruña, mientras que existe un exceso de NH_4^+ del 36% tanto en Santiago de Compostela como en Ferrol y en el caso de Lugo los valores indican que prácticamente están neutralizados estos iones (Aldabe-Salinas, J., 2011).

Se pueden estimar las concentraciones de las diferentes especies secundarias presentes en PM10 empleando la metodología propuesta por (Alastuey, A. *et al.*, 2005) para determinar la asociación entre los distintos componentes. Para ello, se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1) Se asume que todo el Na^+ procede de la sal marina, dada la escasa distancia a la costa, y se encuentra asociado preferentemente con el Cl^- .
- 2) NH_4^+ se asocia preferentemente a SO_4^{2-} formando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
- 3) En el caso de que exista un exceso de NH_4^+ respecto al SO_4^{2-} , este exceso de NH_4^+ se asocia con NO_3^- .
- 4) Los excesos de SO_4^{2-} y NO_3^- , después de asociarse con NH_4^+ , se encuentran asociados con el Na^+ que no está como NaCl y con el Ca^{2+} .
- 5) En caso de un exceso de Na^+ respecto al NaCl , el exceso de Na^+ se asocia preferentemente con NO_3^- .
- 6) Si después de considerar 5 y 3 existe un exceso de Na^+ y de SO_4^{2-} , éstos se encuentran asociados. Si por el contrario existe un exceso de NO_3^- después de 5, éste se encuentra asociado con Ca^{2+} como $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.
- 7) Si después de 6 existe un exceso de SO_4^{2-} , se encontrará asociado con Ca^{2+} como $\text{Ca}(\text{SO}_4)$.

En la figura 4.29 se muestra la distribución entre las distintas especies de nitrato y sulfato que se pueden formar siguiendo esta metodología.

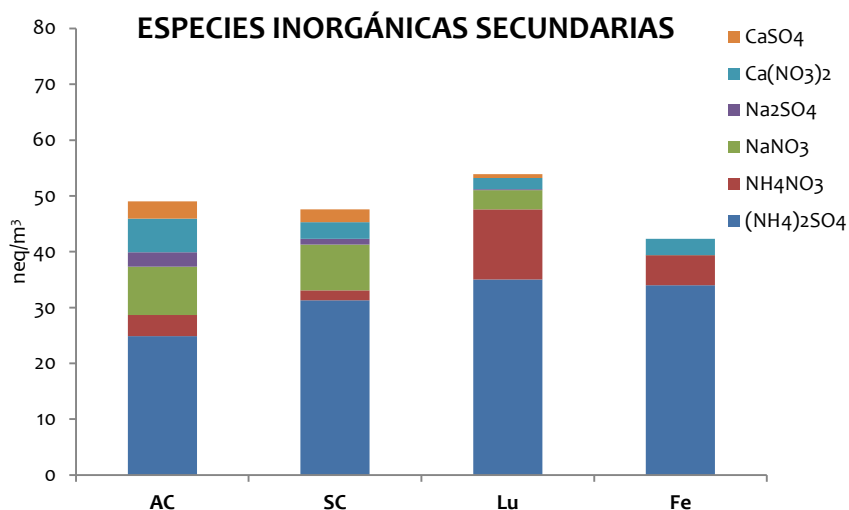


Figura 4.29. Especies inorgánicas secundarias formadas a partir de nitrato y sulfato (neq/m³)

La mayor parte del sulfato presente en el PM₁₀ se encuentra como sulfato amónico en todos los casos, mientras que el nitrato se encuentra mayoritariamente como nitrato sódico en el caso de A Coruña y Santiago de Compostela, las dos estaciones con mayor carácter urbano, y como nitrato amónico en el caso de Lugo y Ferrol. El sulfato cálcico está presente también en A Coruña y Ferrol, en muy baja concentración en el caso de Lugo y no hay esta especie en Ferrol.

Podemos comparar esos resultados con los obtenidos en 2004-2005 (Blanco, G., 2009) en la ciudad de A Coruña para la misma estación de medida y una estación industrial y una suburbana. En la figura 4.30 se muestran estos resultados.

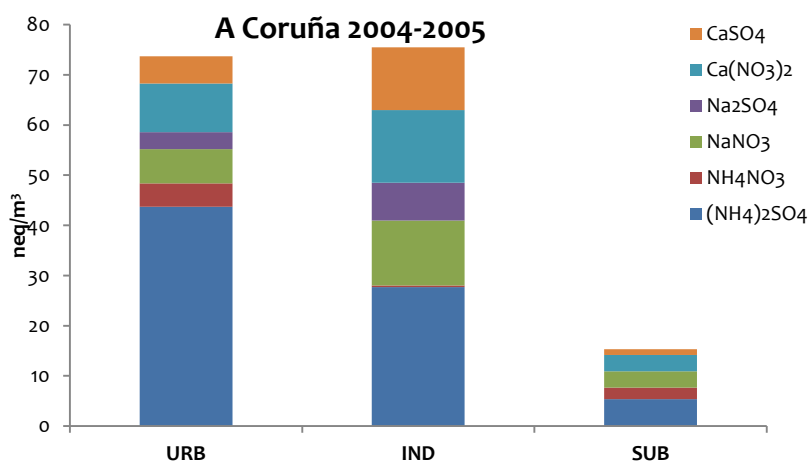


Figura 4.30. Especies inorgánicas secundarias formadas a partir de nitrato y sulfato (neq/m³) en A Coruña en los años 2004-2005

Puede apreciarse que la distribución entre las especies inorgánicas es muy similar para la misma estación (A Coruña-Urbana) en los dos periodos de tiempo. En cuanto a la concentración total de especies, en el periodo 2004-2005 el total en A Coruña resultó de 73,67 neq/m³, y para 2008 de 49,02 neq/m³. La estación de medida ubicada en Ferrol es donde se aprecia menor variabilidad de especies. Se trata de una estación calificada como de fondo urbano, con menor influencia del tráfico y actividades antropogénicas. Santiago de Compostela presenta también un perfil claramente urbano y en Lugo se observa cierta variación, con menor concentración de NaNO₃ y más proporción de NH₄NO₃. Esta estación de medida es también una estación urbana, pero tiene menor influencia de actividades antropogénicas que las de A Coruña y Santiago de Compostela.

Teniendo en cuenta el origen de las masas de aire, los valores medios de SIA son más altos cuando las masas de aire proceden de la Península Ibérica (RE), que arrastran los compuestos formados a partir de los contaminantes primarios.

4.3.3. Carbonatos

El material particulado mineral de origen natural constituye la fracción mayoritaria en cuanto a masa del aerosol atmosférico, 44% de las emisiones globales a nivel terrestre, (IPCC, 1996). El origen de estas partículas es primario ya que son emitidas directamente a la atmósfera.

La formación de partículas minerales se origina por medio de la acción de los vientos sobre la superficie terrestre, en forma de emisiones fugitivas. La velocidad del viento, la superficie del suelo, la humedad y la cobertura vegetal, son factores que influyen en la emisión de estas partículas (Marticorena, B. *et al.*, 1997).

La composición química y mineralógica de las partículas minerales varía de una región a otra, dependiendo de las características y composición de los suelos, pero generalmente está constituida por calcita, cuarzo, dolomita, arcillas, feldespatos y cantidades inferiores de sulfato cálcico y óxidos de hierro

A pesar de que la mayor parte de las emisiones de material mineral son de origen natural, es necesario considerar la existencia de un número limitado de fuentes de material particulado mineral de origen antropogénico. Así, actividades como la construcción, la minería, la fabricación de cerámicas o cementos, generan partículas minerales, tanto a

través de la propia actividad como durante los procesos de manipulación y transporte de materias primas (emisiones fugitivas). El tráfico puede constituir también una fuente de partículas minerales a través de la erosión del firme de rodadura (Querol, X. *et al.*, 2001).

En este trabajo no se ha analizado la contribución mineral del particulado, pero se puede hacer una estimación indirecta de la cantidad de carbonato a través del calcio y el magnesio medido, asumiendo que el carbonato está presente como CaCO_3 y MgCO_3 (Pey, J. *et al.*, 2009):

$$\text{CO}_3^{2-} = (1,5 \times \text{Ca}) + (2,5 \times \text{Mg})$$

De esta forma, los datos que se han obtenido para la cantidad de carbonato presente se presentan en la tabla 4.10.

Tabla 4.10 Valores estimados de carbonato en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

(µg/m ³)	Promedio PM10	Promedio	CARBONATO TOTAL	
			Promedio Cálida	Promedio Fría
A Coruña	34	0,90	0,91	0,90
Santiago	22	0,37	0,39	0,33
Lugo	23	0,24	0,41	0,10
Ferrol	25	0,17	0,19	0,15

Los valores obtenidos son superiores en A Coruña que en el resto de las zonas de muestreo, donde el carbonato representa un 2,7% del total del PM10. En Santiago de Compostela, los carbonatos representan un 1,7% sobre el total de PM10 y 1% y 0,7% en Lugo y Ferrol respectivamente.

Respecto a la variabilidad estacional, apenas se observa (figura 4.31). El total de carbonatos es algo inferior en la temporada fría, lo que puede ser debido fundamentalmente a las condiciones climáticas, con menos lluvia en la temporada cálida la resuspensión de partículas minerales naturales resulta superior. En el caso de Lugo, la diferencia estacional para los niveles de carbonatos es muy superior, pero no se puede atribuir a ninguna causa puntual objetiva.

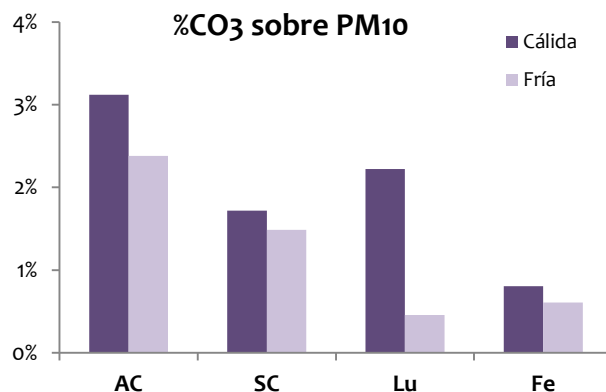


Figura 4.31. Porcentaje de carbonato sobre el total de PM10 para A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

4.3.4. Carbono

Los compuestos carbonosos comprenden una amplia variedad de especies naturales y antropogénicas de composición y estructura diversa, cuya característica común es la presencia de carbono en su composición. Se distingue generalmente entre carbono elemental (EC) y materia orgánica (OM) y se expresa la masa del carbono total (TC) como la suma de ambas. Se excluye de este grupo el carbono que está presente en la fracción inorgánica formando parte de la estructura de los carbonatos.

El origen de los compuestos carbonosos puede ser tanto biogénico como antropogénico, habiéndose emitido como partículas primarias o en forma gaseosa, formándose partículas posteriormente (Robinson, A.C. *et al.*, 2007). El carbono elemental es emitido a la atmósfera en forma de partículas primarias como resultado de procesos de combustión incompleta (automóviles, fuel-oil, carbón, quema de biomasa) y es un componente atmosférico abundante en áreas urbanas e industrializadas. La materia orgánica puede ser tanto de origen primario como secundario, formada a partir de compuestos orgánicos volátiles, y puede ser emitida a la atmósfera por fuentes naturales, esencialmente a través de la vegetación, los suelos y la superficie de los océanos, con partículas constituidas principalmente por compuestos vegetales y edafológicos tales como esporas, polen, hongos y microorganismos. El material particulado carbonoso primario de origen antropogénico tiene su principal fuente en la generación eléctrica (procesos de combustión) y otras fuentes industriales, así como los aportes del tráfico. Dentro de las

ciudades es necesario destacar las emisiones del tráfico, y en especial las de los vehículos diésel.

En cuanto a las partículas de carbono antropogénico de origen secundario, aproximadamente el 50% proviene de la evaporación de gasolina, de la gasolina líquida y las emisiones de los vehículos (Watson, J.G. *et al.*, 2002). También contribuyen a los niveles de OM la fabricación y manipulación de pinturas y disolventes.

En total, los compuestos carbonosos representan entre 2-5% de la masa de las emisiones globales de aerosoles (IPCC, 2007), y son uno de los tipos de partículas dominantes en áreas urbanas e industriales.

En la tabla 4.11 se muestran los valores de carbono total (C_{TOTAL}) obtenidos en los distintos puntos de medida. Se incluyen también los valores de carbono no mineral que corresponden al carbono elemental y el carbono orgánico (OC+EC) que se obtiene restando la cantidad de carbono presente como carbonato al C_{TOTAL} . Al carbono no mineral se le aplica un factor de 1.4 para determinar el contenido en materia orgánica y carbono elemental (OM+EC) (Turpin, B.J. *et al.*, 2000).

Tabla 4.11. Contenido en C_{TOTAL} y OM+EC para A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

$(\mu\text{g}/\text{m}^3)$		C_{TOTAL}		OM+EC	
		Promedio	Rango	Promedio	Rango
AC	Media	7,52	17,40-3,12	10,28	23,98-4,19
	Verano	5,42	10,99-3,42	7,34	15,21-4,52
	Invierno	9,90	17,40-3,12	13,61	23,98-4,19
SC	Media	4,26	9,33-1,50	12,94	12,94-2,06
	Verano	3,04	5,79-1,50	8,00	8,00-2,06
	Invierno	5,73	9,33-2,79	12,94	12,94-3,84
Lu	Media	5,88	18,26-1,55	8,17	25,55-2,11
	Verano	3,78	6,23-1,55	5,18	8,63-2,11
	Invierno	7,65	18,26-2,60	10,69	25,55-3,60
Fe	Media	4,22	11,29-1,42	5,86	15,74-1,91
	Verano	3,26	5,11-1,42	4,51	7,12-1,91
	Invierno	5,29	11,29-2,10	7,36	15,74-2,86

Los valores obtenidos son siempre mayores en el caso de la temporada fría que en la cálida, donde suponen un 42% del total de PM₁₀ en el caso de Lugo, 36% en A Coruña, 36% en Santiago de Compostela y 27% en Ferrol (figura 4.32). Estos porcentajes bajan en la temporada cálida, donde representan valores de 26, 19, 26 y 19 en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol respectivamente. El mayor porcentaje en invierno se debe al

mayor uso de combustibles para calefacciones y a las condiciones atmosféricas que impiden la dispersión de los contaminantes.

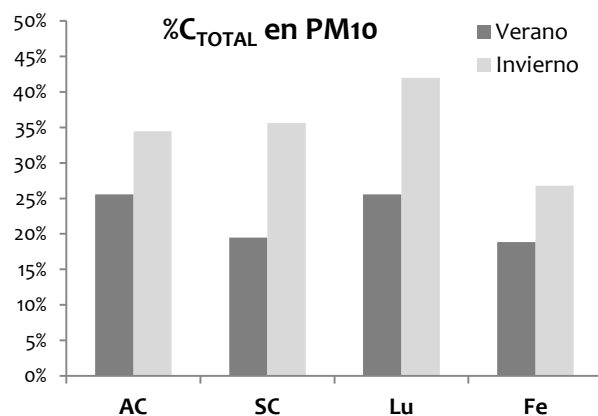


Figura 4.32. Valores medidos de C_{TOTAL} en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

Del análisis de los promedios de carbono en cada una de las estaciones, en función del origen de las masas de aire, apenas se observaron diferencias. Pero sí se encuentra que los valores más elevados de cada uno de los lugares se corresponden con orígenes regional (RE) y del Atlántico Norte (AN), que dependiendo de la ubicación de la estación, esas masas de aire pueden llegar contaminadas de otras zonas. Los valores más bajos se obtienen para los orígenes atlánticos (ANW, AW) que aportan masas de aire más limpias.

A modo de resumen, en la figura 4.33 podemos ver los valores de los componentes mayoritarios presentes en el PM10.

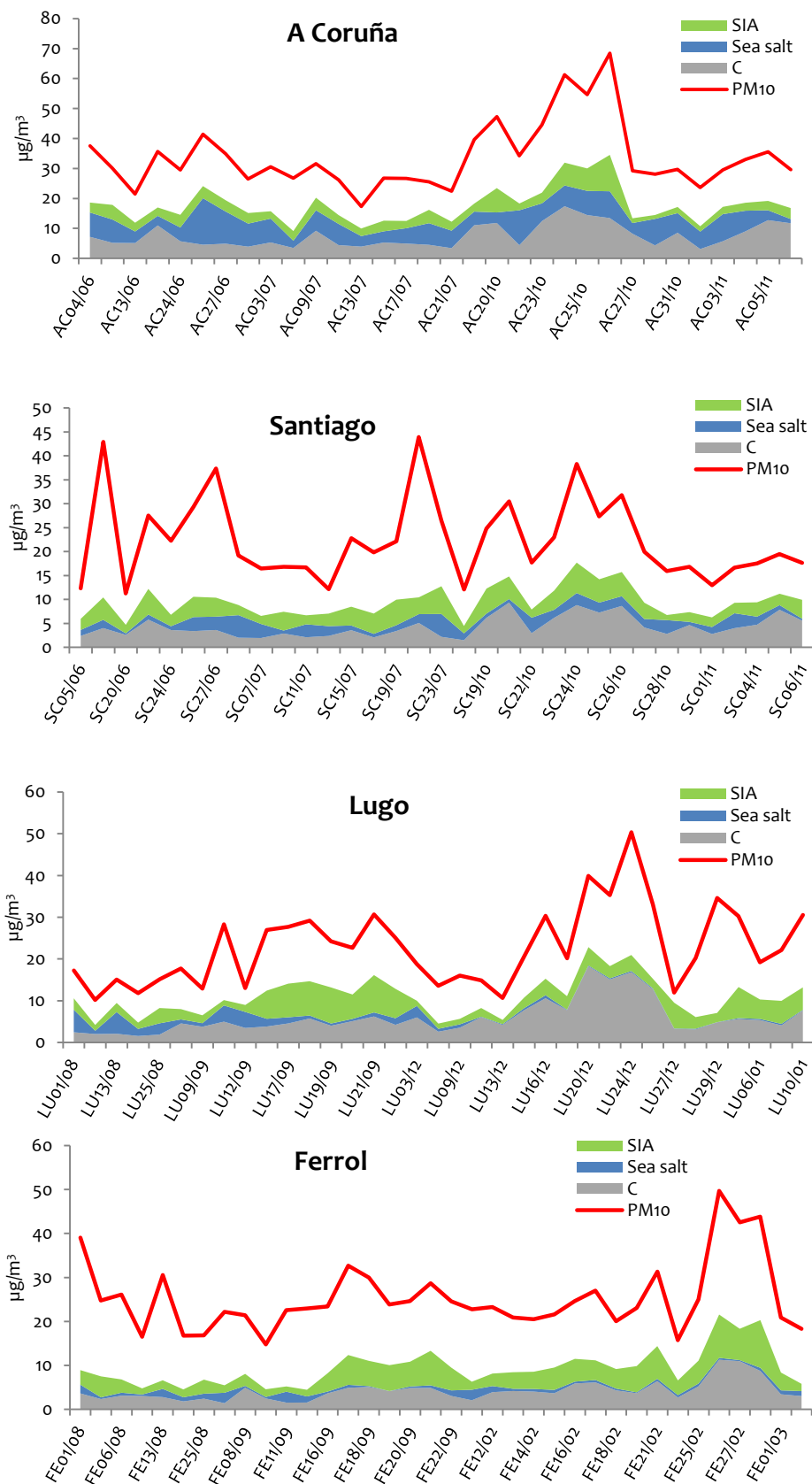


Figura 4.33. Componentes mayoritarios en PM10 para A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

En Santiago de Compostela y en Ferrol es donde se observa mayor proporción de otros elementos en el particulado atmosférico. En la figura 4.34 podemos ver la proporción que suponen estos componentes sobre el total de PM10.

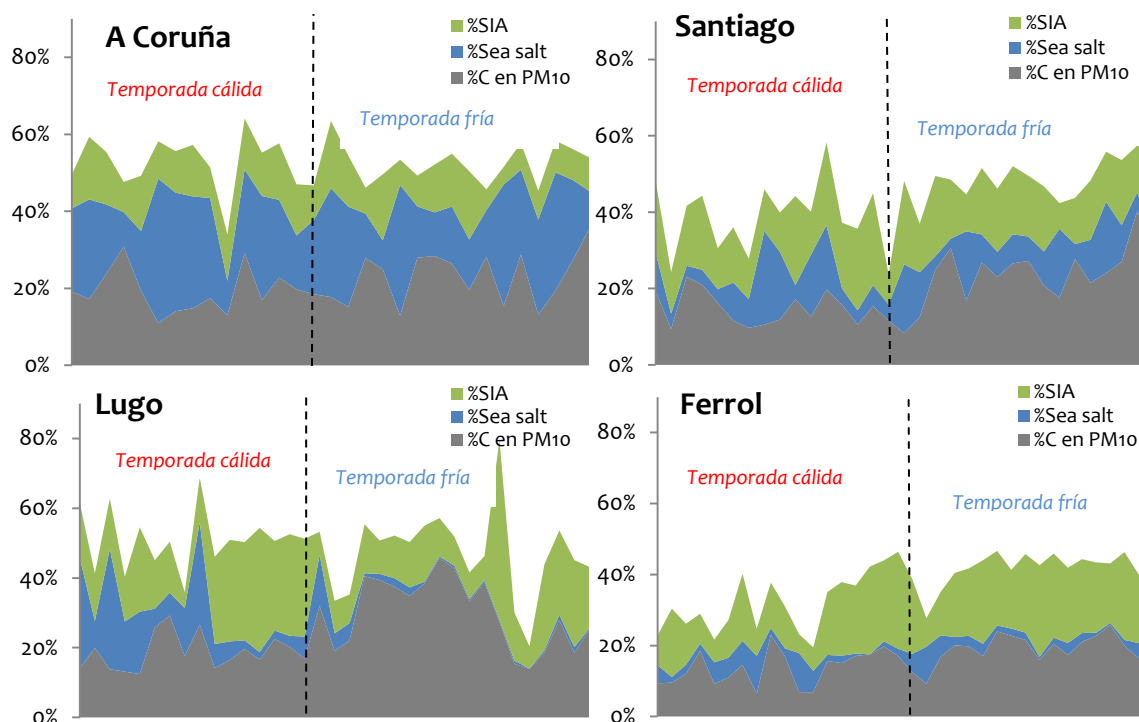


Figura 4.34. Porcentaje de los componentes mayoritarios sobre PM10 para A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

En A Coruña es donde se observa una mayor estabilidad en la proporcionalidad de los componentes mayoritarios del PM10, únicamente la cantidad de sal marina resulta algo superior en la temporada cálida debido a la mayor intensidad y frecuencia de las brisas marinas en esta época del año. En Lugo, la influencia de la sal marina en la temporada fría es prácticamente inexistente debido a los vientos predominantes en la zona en esta época del año. En Ferrol, la cantidad de ss que se puede apreciar resulta muy reducida a pesar de su proximidad al mar. Cabe pensar en que la ubicación de la estación de medida, en un parque urbano rodeada de árboles y edificios, apantalla las partículas que se recogen.

En Santiago de Compostela y en Lugo puede observarse el aumento en la proporción de carbono, que puede ser debido fundamentalmente al aumento en la cantidad de combustibles fósiles consumidos debido al uso de las calefacciones ya que estas dos localidades registran, en general, temperaturas inferiores a las otras dos.

En Lugo se puede observar un aumento en la cantidad de SIA en la época cálida. Esto puede ser debido a que se trata de una zona más rural en la que se pueden apreciar las influencias en los abonados de los campos y labores agrícolas. También es destacable la proporción de SIA que se observa en Ferrol. Esto puede ser debido a que esta estación de medida tiene mayor influencia industrial, al estar ubicada en las proximidades del puerto de Ferrol y donde llega la influencia de la central térmica de ciclo combinado ubicada en As Pontes de García Rodríguez, a unos 30 Km en línea recta dirección oeste.

En la figura 4.35 se representa una comparativa entre los datos globales de iones totales, PM10 y sal marina para las cuatro ubicaciones en la que puede apreciarse como en A Coruña los valores son superiores para todos los parámetros representados.

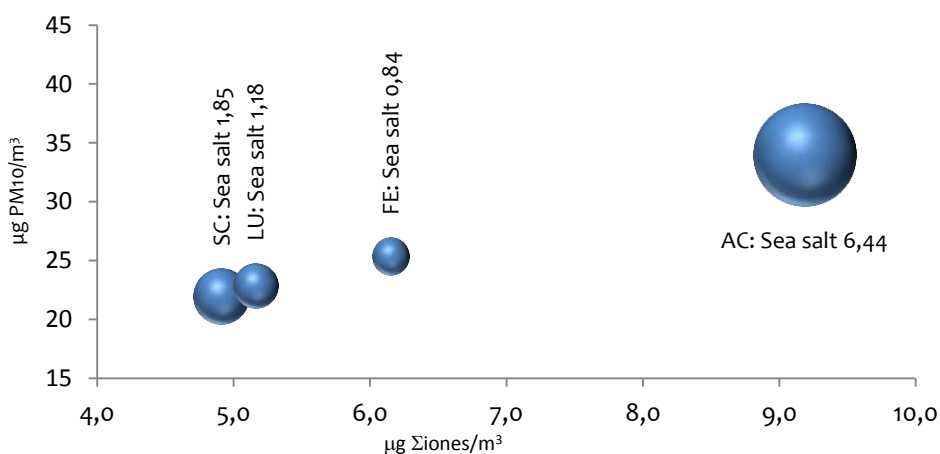


Figura 4.35. Comparativa del aporte de iones totales y ss en PM10

4.4. Elementos y compuestos traza en PM10

Como elementos y compuestos traza en PM10 se han analizado metales (Pb, Ni, As, Cd, V y Se), los hidrocarburos alifáticos y los 16 HAPs calificados como contaminantes prioritarios por la US-EPA, incluyendo el benzo(a)pireno. En la tabla 4.12 se presentan los valores promedio, máximo y mínimo para todo el periodo de muestreo en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol.

Tabla 4.12. Concentraciones medias, máximas y mínimas para los componentes traza analizados en PM10 en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol para todo el periodo de muestreo

(ng/m ³)	A CORUÑA			SANTIAGO			LUGO			FERROL		
	media	max	min	media	max	min	media	max	min	media	max	min
n	32			33			35			36		
PM10 (µg/m ³)	34	68	17	22	44	11	23	50	10	25	50	15
Ni	2,74	6,85	1,33	8,40	40,35	0,97	3,50	13,00	0,44	4,62	32,73	1,25
Pb	5,51	19,03	0,39	6,05	42,18	0,55	4,13	12,30	0,58	11,49	45,53	0,46
V	4,69	13,34	0,55	5,64	16,20	1,05	1,17	2,65	0,21	5,31	14,47	0,73
Cd	0,11	0,50	0,01	0,08	0,23	0,01	0,08	0,25	0,01	0,19	1,09	0,01
Se	0,27	0,56	0,24	0,24	0,24	0,24	0,33	1,27	0,24	0,38	1,58	0,24
As	0,32	1,33	0,02	0,46	1,43	0,02	0,33	0,79	0,05	0,35	0,95	0,02
BaP	1,29	8,10	<0,01	0,31	1,36	<0,01	0,51	3,06	<0,01	0,15	0,88	<0,01
Σ Metales	10,90	32,94	1,21	11,78	50,17	2,36	5,40	14,17	1,20	17,72	53,89	1,45
Σ Alcanos	24,90	63,79	4,55	61,15	165,52	5,05	51,69	236,27	5,70	22,43	78,77	2,87
Σ HAPs	15,75	125,51	1,03	5,92	21,45	0,48	5,35	21,57	0,09	3,42	10,74	1,47

4.4.1. Metales pesados

As, Ni, Cd y sus compuestos químicos son considerados altamente cancerígenos por la *International Agency for Research of Cancer (IARC, 2012)*, mientras que V, Pb y los compuestos inorgánicos que forma el Pb se clasifican como menos cancerígenos (IARC, 2008). No existen evidencias de que el Se cause cáncer en los humanos. En la tabla 4.13 se muestra la calificación de la IARC para estos metales (IARC, 2012).

Tabla 4.13. Clasificación IARC respecto a la toxicidad de los metales y valores límite establecidos en la legislación española (Real Decreto 812, 2007; Real Decreto 102, 2011)

Metal	Clasificación IARC	Normativa española (Real Decreto 812, 2007; Real Decreto 102, 2011)
As	Grupo 1	6 ng/m ³ Promedio anual en PM10
Cd	Grupo 1	5 ng/m ³ Promedio anual en PM10
Ni	Grupo 1	20 ng/m ³ Promedio anual en PM10
Pb	Grupo 2B	0,5 µg/m ³ Valor límite anual en PM10
Se	Grupo 3	
V	Grupo 2B	

Clasificación IARC (IARC, 2012):

Grupo 1: cancerígeno para el ser humano

Grupo 2A: probablemente cancerígeno para el ser humano

Grupo 2B: posiblemente cancerígeno para el ser humano

Grupo 3: no puede ser clasificado respecto a su efecto cancerígeno para el ser humano

Grupo 4: probablemente no cancerígeno para el ser humano

El As es el 20° elemento más común en la corteza terrestre. Se emite al medio ambiente por fuentes biogénicas y antropogénicas. La minería, fundición de metales no ferrosos y quema de combustibles fósiles, son las principales fuentes de contaminación antropogénica del aire, agua y suelos. El uso de As en pesticidas ha dejado grandes extensiones de suelo agrícola contaminado. También el uso de As como conservador de la madera ha contribuido a la contaminación del medio ambiente por este elemento (WHO, 2000; WHO, 2001).

Aproximadamente un tercio del flujo de arsénico que se emite a la atmósfera procede de fuentes naturales, siendo la actividad volcánica el mayor contribuyente. La volatilización de exudados de las plantas y la resuspensión de polvo son las otras fuentes biogénicas principales. Las fuentes antropogénicas son fundamentalmente la minería,

fundición de metales, quema de combustibles (basuras y carbón entre ellos) y del uso del arsénico como pesticida (WHO, 2000; WHO, 2001).

El arsénico puede encontrarse en atmósferas de ambientes urbanos, suburbanos e industriales, principalmente como particulado inorgánico (una mezcla variable de As (III) y As (V) con la forma pentavalente como predominante). La cantidad de As que es posible encontrar oscila entre 0,02-4 ng/m³ en zonas rurales, 3-200 ng/m³ en zonas urbanas y concentraciones mucho más elevadas (>1000 ng/m³) en zonas industriales (WHO, 2001).

El Cd se encuentra de forma natural en la corteza terrestre y en el agua de los océanos. Es emitido al medio ambiente tanto por fuentes antropogénicas como biogénicas. Las fuentes naturales de Cd incluyen la actividad volcánica, erosión de rocas que contienen Cd, aerosol marino y resuspensión de Cd depositado en suelos y sedimentos. Las fuentes antropogénicas son fundamentalmente la minería, la fundición de metales que contienen zinc, quema de combustibles fósiles, incineración de basuras y emisiones de vertederos (ATSDR, 2008; UNEP, 2008).

La erosión de rocas que contienen cadmio es la fuente biogénica principal de emisión de partícula de Cd en el aire. Otras fuentes naturales incluyen el aerosol marino, las emisiones volcánicas y la quema de biomasa. Las principales fuentes antropogénicas son la producción industrial de metales, la quema de combustibles fósiles, incineración de basuras y la producción de cemento (WHO, 2000; ATSDR, 2008; UNEP, 2008).

El cadmio no se degrada en el medio ambiente, por lo que los compuestos de cadmio pueden ser transportados a largas distancias y depositados en suelos y aguas con la mínima transformación.

La cantidad promedio que se puede encontrar en la atmósfera varía en función de la proximidad a las fuentes industriales y a la densidad de población. Medidas obtenidas para el norte de Europa en los años 80 dan unos valores de alrededor de 0,1 ng/m³ en zonas remotas, entre 0,1-0,5 ng/m³ en zonas rurales, 1-10 ng/m³ en zonas urbanas y hasta 100 ng/m³ en zonas próximas a las fuentes de emisión. Valores similares se encontraron en USA (UNEP, 2008).

El níquel se encuentra de forma natural en la corteza terrestre, es el elemento 24 en abundancia. Se emite a la atmósfera tanto por fuentes antropogénicas como biogénicas. En

general, los seres humanos están expuestos a bajos niveles de níquel presentes en aire, agua, comida y por consumo de tabaco. Se estima que las emisiones antropogénicas pueden ser del orden de 1,4-1,8 veces superiores a las biogénicas.

Las fuentes naturales de emisión de níquel a la atmósfera son fundamentalmente la actividad volcánica y la resuspensión de partículas de suelos y erosión de rocas. La principal fuente antropogénica es la quema de combustibles fósiles, con menores aportes por parte de la industria del metal, producción de aceros, incineradoras y combustión de carbón (ATSDR, 2005).

Las concentraciones de níquel en la atmósfera que se pueden encontrar en zonas urbanas y rurales oscilan entre 5-35 ng/m³ y entre 1-3 ng/m³ en zonas remotas (WHO, 2007).

El plomo fue uno de los primeros metales utilizados por el hombre, por ello, procesos biogénicos y antropogénicos son responsables de su presencia en el medio ambiente, ya que el plomo es continuamente transferido entre el aire, el agua y el suelo por procesos físicos y químicos y resulta muy persistente.

El plomo se encuentra de forma natural en la corteza terrestre, en forma de trazas como metal y mucho más abundante formando minerales de plomo (PbS, PbSO₄, PbCO₃ y Pb₃O₄ son los más importantes).

El Pb puede entrar en la atmósfera por procesos naturales como la actividad volcánica, fuegos forestales, la erosión de la corteza terrestre y la desintegración radiactiva del radón (WHO, 1995). Pero la mayoría del plomo presente en la atmósfera es debido a actividad antropogénica. La principal fuente ha sido durante muchos años el consumo de gasolina con plomo por los vehículos. La fundición de plomo y su refinado, la manufactura de diferentes productos y la incineración de basuras y medicamentos son otros de los procesos que liberan plomo a la atmósfera (ATSDR, 1999). Además, el plomo de la atmósfera se une a partículas pequeñas y algunas de ellas pueden solubilizarse en aerosoles ácidos. El tamaño de estas partículas varía con la fuente emisora y con el tiempo transcurrido desde la emisión de dichas partículas (US-EPA, 1986; WHO, 1995).

Han podido observarse concentraciones de plomo en áreas remotas como la Antártida en rangos de $76 \times 10^{-6} \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Maenhaut, W. *et al.*, 1979), 0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en zonas rurales de Chile (Frenz, P.Y. *et al.*, 1997), 0,15-0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en muchas ciudades europeas (WHO, 2000)

y cantidades superiores a $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ cerca de los puntos de emisión (Nambi, K.S.U. *et al.*, 1997). Cabe destacar que el control de las emisiones por parte de los diferentes procesos industriales y la disminución en la utilización de la gasolina con plomo han reducido en gran medida la presencia de plomo en la atmósfera.

El selenio se encuentra en la mayoría de las rocas y suelos de la corteza terrestre pero en muy pequeña cantidad. Puede introducirse en la atmósfera por fuentes biogénicas y antropogénicas y se encuentra fundamentalmente combinado con sulfuro y con minerales de plata, cobre, plomo o níquel. Puede proceder de emisiones volcánicas, por la erosión de rocas y resuspensión de polvo, y por la quema de petróleo y carbón, por lo que resulta un trazador para estas fuentes. Se utiliza en la fabricación de materiales fotográficos, industria del vidrio y cerámica, es uno de los componentes de las células fotovoltaicas, es de amplio uso en la industria farmacéutica y cosmética y como suplemento nutricional en ganadería.

El vanadio es un elemento poco abundante en la corteza terrestre pero está ampliamente distribuido. Se puede encontrar también en combustibles fósiles como el carbón y el petróleo.

Las fuentes naturales del vanadio en la atmósfera son fundamentalmente la resuspensión del polvo, el aerosol marino y las emisiones volcánicas. Las fuentes antropogénicas son principalmente la industria metalúrgica y la quema de carbón y aceites residuales procedentes del refinado del petróleo.

Las concentraciones de vanadio en la atmósfera pueden oscilar en rangos de $0,3\text{-}5 \text{ ng}/\text{m}^3$ para zonas rurales, con promedios anuales por debajo de $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ frecuentemente y rangos de $50\text{-}200 \text{ ng}/\text{m}^3$ para zonas urbanas (IARC, 2006).

En la tabla 4.14 se muestran los valores promedio en PM₁₀ obtenidos para estos metales traza en las cuatro zonas de muestreo.

Tabla 4.14. Concentraciones obtenidas para los metales traza en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol para todo el periodo de muestreo

		METALES					
(ng/m ³)		As	Cd	Ni	Pb	Se	V
A CORUÑA	MEDIA	0,32	0,11	2,74	5,50	0,27	4,69
SANTIAGO	MEDIA	0,02	0,08	8,40	7,39	<LOD	5,64
LUGO	MEDIA	0,33	0,08	3,66	3,50	0,33	1,17
FERROL	MEDIA	0,35	0,19	4,62	11,49	0,38	5,31

En ninguno de los casos, los valores obtenidos para los metales a lo largo del periodo de medida han superado los valores establecidos en la legislación como valores promedio para un año natural.

Podemos comparar estos valores con los rangos medios de concentración de estos mismos elementos para estaciones de fondo urbano y fondo rural en España en PM10 (tabla 4.15).

Tabla 4.15. Rangos medios de concentración de As, Cd, Ni, Pb, Se y V para estaciones de fondo rural y fondo urbano en España en PM10 (Querol, X. et al., 2009)

		METALES					
(ng/m ³)		As	Cd	Ni	Pb	Se	V
FONDO RURAL		0,3-0,4	0,2-0,2	2-3	5-9	0,3-0,5	2-5
FONDO URBANO		0,3-1,6	0,1-0,7	2-7	7-57	0,3-1,3	2-15

Las concentraciones medias de los metales traza obtenidas en este estudio se encuentran entre los valores mínimos y máximos de fondo urbano. Sólo los valores correspondientes al níquel en Santiago de Compostela están ligeramente por encima del rango habitual para este mismo metal en estaciones de fondo urbano.

En general los valores más bajos se corresponden con advecciones atlánticas (ANW y AW) y los más elevados coinciden con episodios de masas de aire de origen regional (RE). Pero es destacable que en Ferrol se da un incremento elevado en los niveles de Pb para episodios RE y EU, y en Santiago de Compostela los niveles de Ni son mayores con episodios RE y ANW. Esto parece indicar en ambos casos una influencia antropogénica para estos metales con origen en las citadas direcciones.

En la figura 4.36 podemos apreciar la variabilidad estacional en las concentraciones de metales obtenidas. Cabe observar como la cantidad de metales es superior en la temporada cálida que en la fría, sobre todo en el caso del níquel y del plomo, y apenas se aprecia variación para el resto de metales. Esto puede atribuirse a un mayor consumo de combustibles fósiles en el periodo frío, fundamentalmente relacionados con el uso de las calefacciones y a la mayor estabilidad de la atmósfera en la temporada fría.

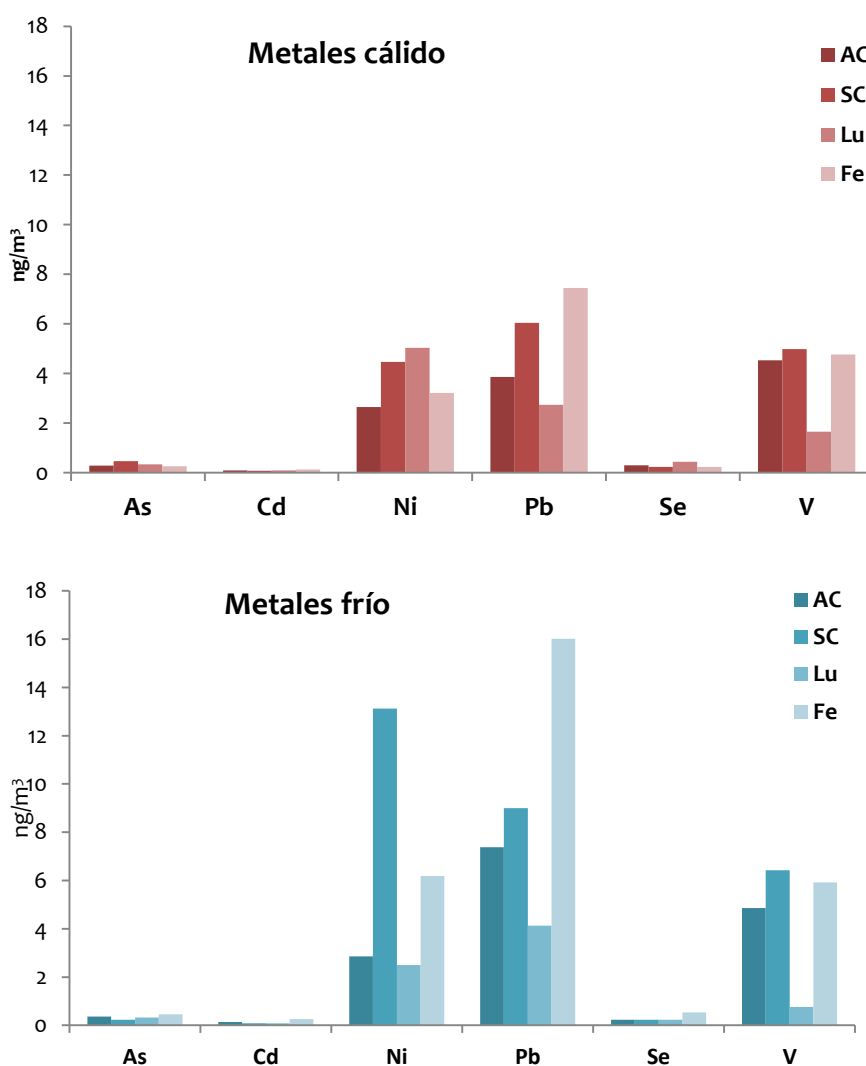


Figura 4.36. Variabilidad estacional de las concentraciones de metales traza en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

4.4.2 n-Alcanos en PM₁₀

Se han cuantificado hidrocarburos alifáticos desde C-17 hasta C-37. Hidrocarburos con menor número de carbono inferior a 17, se han detectado también en la mayoría de las muestras, pero resulta difícil de cuantificar debido a problemas de contaminación.

Los cromatogramas obtenidos presentan el perfil característico de la serie homóloga de los n-alcanos. Puede observarse como los hidrocarburos más abundantes se encuentran entre el C₂₃ y el C₃₃, lo que puede ser indicador de aportaciones tanto de fuentes antropogénicas como biogénicas. Además se observa un aumento de la línea base entre los n-alcanos C₂₃ y C₃₃, lo que indica la presencia de una mezcla de compuestos ramificados e insaturados sin resolver, denominado según sus siglas en inglés UCM (*Unresolved Complex Mixture*), lo que es propio de emisiones antropogénicas.

En la figura 4.37 se muestra un cromatograma típico correspondiente a la estación de medida de A Coruña para una muestra tomada el 13-07-2008.

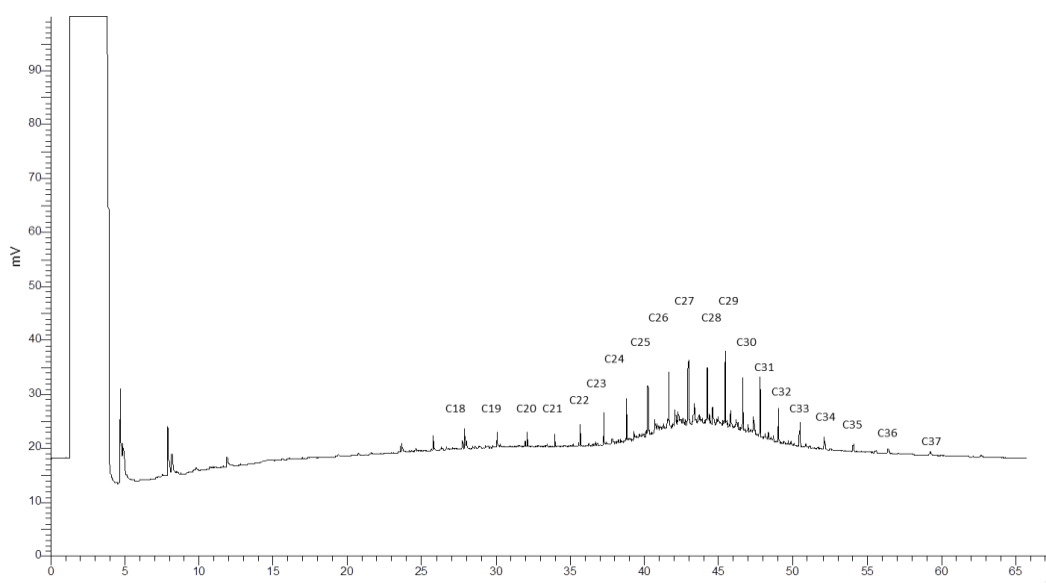


Figura 4.37. Cromatograma de A Coruña en la temporada cálida

Es también destacable que a partir del alcano C₂₅, los picos más intensos corresponden a alcanos con número de carbono impar, lo cual es característico de emisiones biogénicas.

También se han cuantificado los alcanos ramificados pristano y fitano. Su presencia es característica de un aporte antropogénico en el aerosol de la zona, principalmente debido a la quema de combustibles fósiles.

A modo de resumen, se muestran los resultados promedio para cada una de las zonas de muestreo en las dos temporadas muestreadas (Tabla 4.16) (Figura 4.38).

Tabla 4.16. Valores promedio obtenidos para los n-alcanos

	PROMEDIO ALIFÁTICOS (ng/m ³)				
	VERANO			INVIERNO	
	PROMEDIO	RANGO	C _{MAX}	RANGO	C _{MAX}
AC	19,87	8,45-29,33	C31	4,32-51,13	C31
SC	57,01	3,87-137,23	C31	17,14-160,81	C34
Lu	44,89	5,89-84,91	C31	13,14-221,07	C34
Fe	19,85	5,12-23,04	C31	2,51-74,027	C31

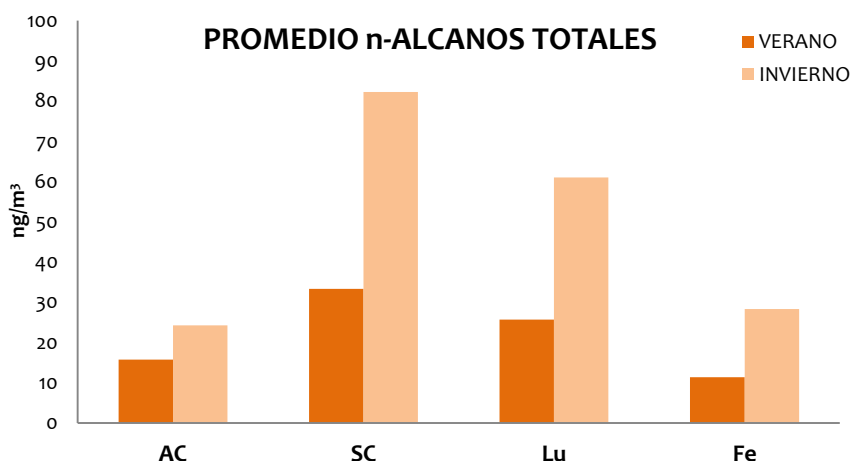


Figura 4.38. Promedio para los n-alcanos totales en las cuatro estaciones de medida

Los valores más elevados para el total de los n-alcanos se obtienen en la estación de Santiago de Compostela seguida de la estación de Lugo. En las estaciones de A Coruña y Ferrol los valores totales son muy similares. En cuanto a la variabilidad en las cantidades totales de n-alcanos en la temporada cálida y la temporada fría, puede observarse que es menor en el caso de la estación de A Coruña, donde los n-alcanos totales en verano suponen un 61,5% sobre los n-alcanos totales del invierno. En las otras tres estaciones la variabilidad estacional es muy similar, ya que los n-alcanos totales en verano suponen alrededor de un 40% de los n-alcanos totales del invierno.

En las figuras 4.39 a 4.46 se representan el total de los n-alcenos obtenidos para cada una de las muestras analizadas en las cuatro estaciones de medida.

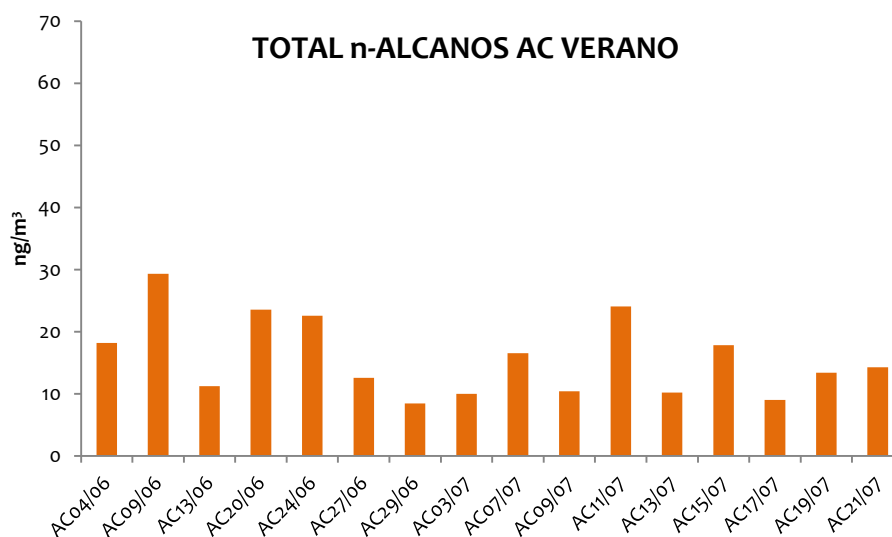


Figura 4.39. n-Alcanos totales en A Coruña en la temporada cálida

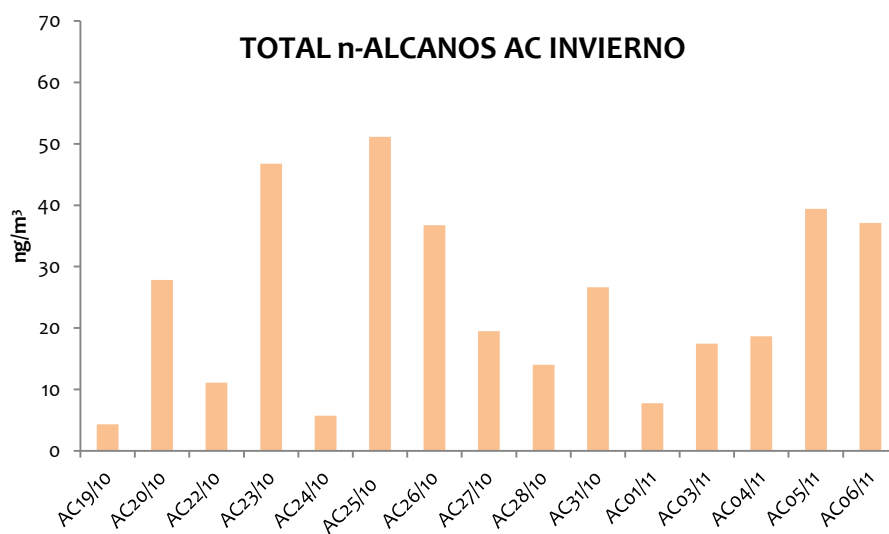


Figura 4.40. n-Alcanos totales en A Coruña en la temporada fría

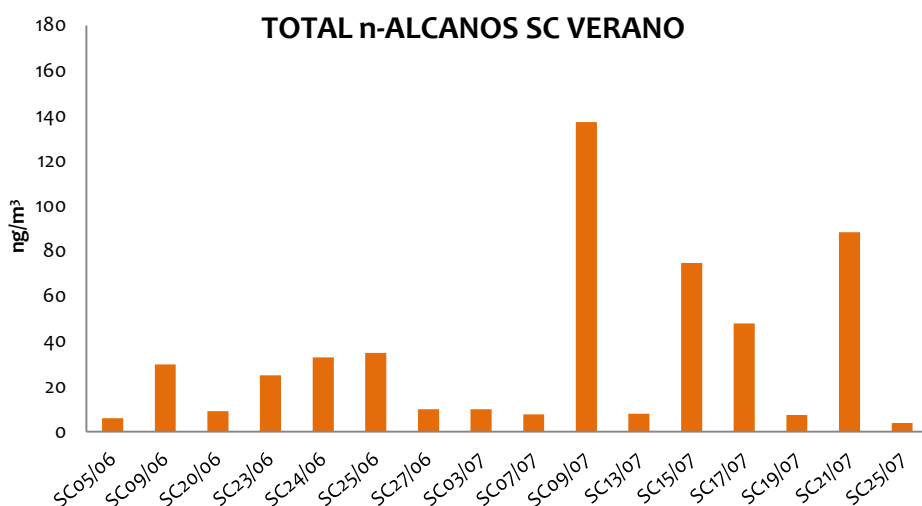


Figura 4.41. n-Alcanos totales en Santiago de Compostela en la temporada cálida

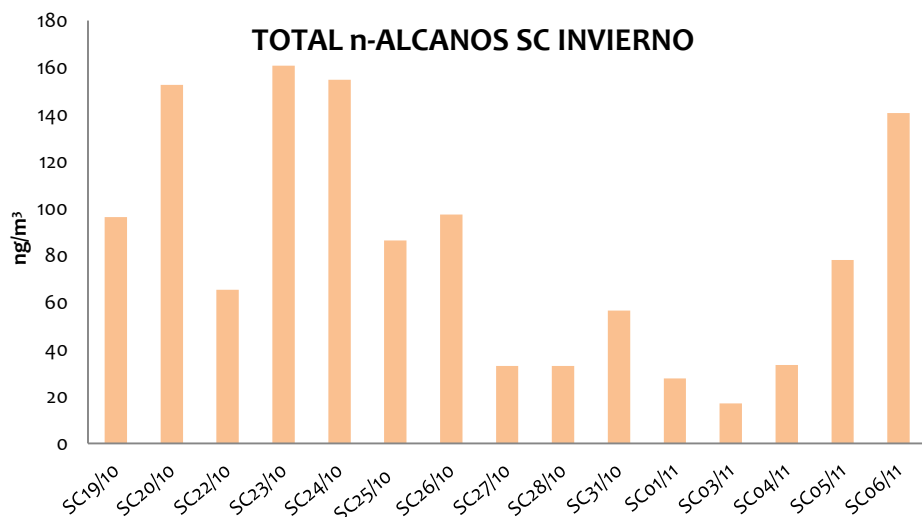


Figura 4.42. n-Alcanos totales en Santiago de Compostela en la temporada fría

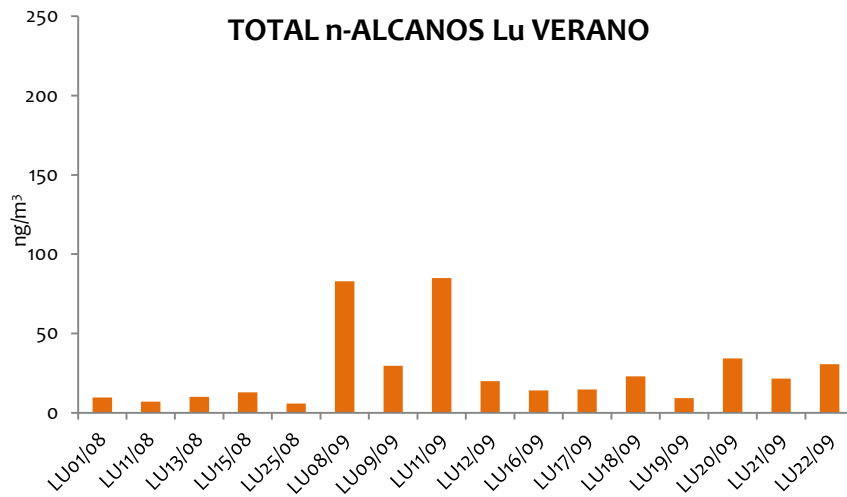


Figura 4.43. n-Alcanos totales en Lugo en la temporada cálida

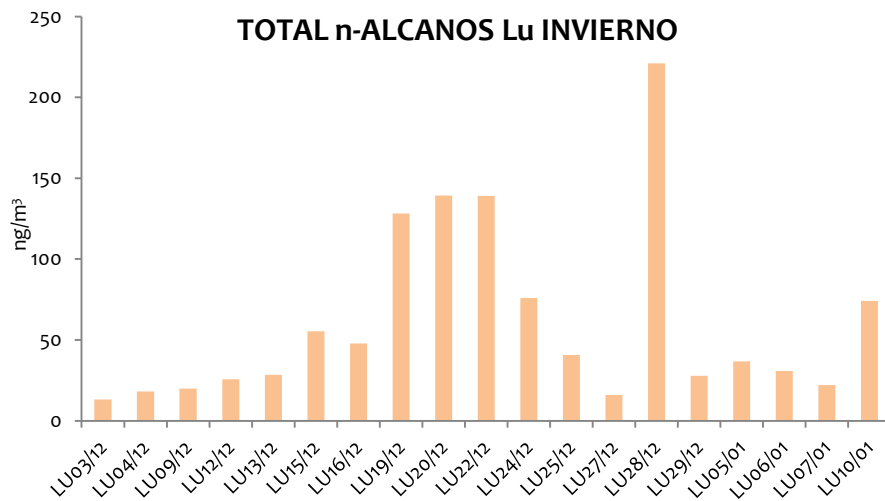


Figura 4.44. n-Alcanos totales en Lugo en la temporada fría

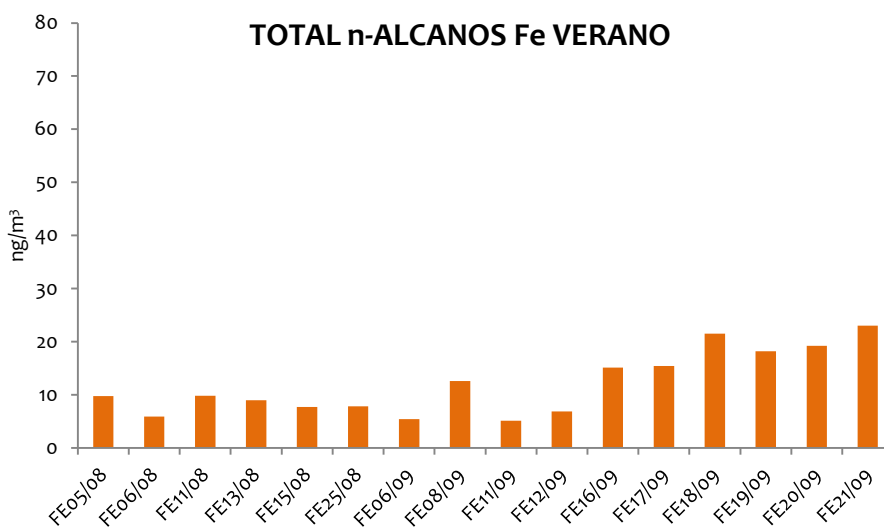


Figura 4.45. n-Alcanos totales en Ferrol en la temporada cálida

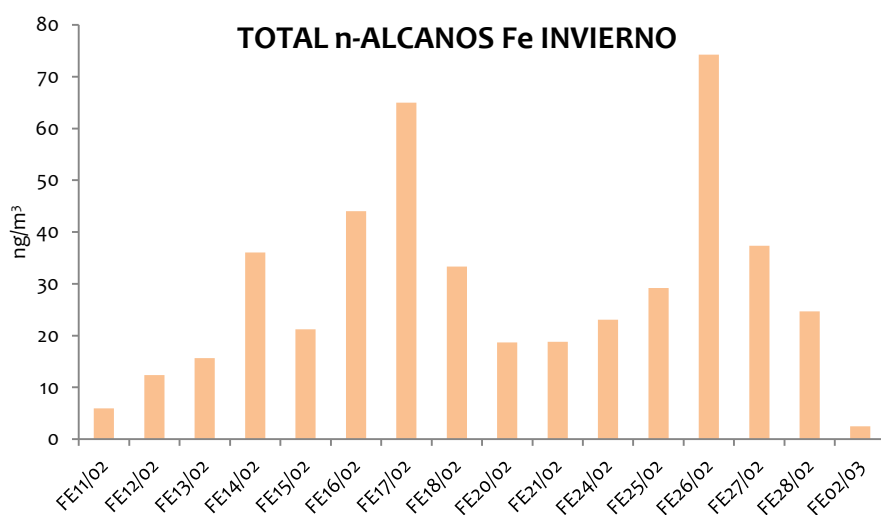


Figura 4.46. n-Alcanos totales en Ferrol en la temporada fría

Si analizamos las aportaciones de cada uno de los n-alcanos, obtenemos los datos que se muestran en la tabla 4.17 y en la figura 4.47.

Tabla 4.17. Promedio y rango para cada uno de los n-alcenos en la estación de A Coruña

(ng/m ³)	A CORUÑA		
	PROMEDIO	TEMPORADA CÁLIDA RANGO	TEMPORADA FRÍA RANGO
C17	1,08	1,68-0,92	1,27-0,56
PRISTANO	0,08	0,15-0,06	0,13-<LOD
C18	0,73	0,19-0,48	1,16-0,03
FITANO	0,23	0,39-0,12	0,27-0,08
C19	0,06	0,12-0,02	0,05-<LOD
C20	0,61	<LOD	1,10-0,15
C21	0,63	0,88-0,15	1,56-0,05
C22	0,95	1,16-0,019	2,99-0,02
C23	1,52	2,00-0,33	4,23-<LOD
C24	1,92	2,57-0,53	5,35-0,24
C25	1,56	2,63-0,61	4,18-0,20
C26	1,07	1,63-0,61	3,05-0,16
C27	1,26	2,63-0,40	3,29-0,31
C28	0,76	1,74-0,03	1,99-0,08
C29	1,20	2,33-0,30	3,91-0,31
C30	0,65	2,10-0,12	2,04-0,11
C31	3,48	4,99-1,19	10,72-0,61
C32	0,48	1,51-0,10	1,42-0,03
C33	1,52	2,55-0,52	4,95-0,14
C34	0,45	1,45-<LOD	1,22-0,01
C35	0,46	1,13-0,08	1,78-0,05
C36	0,27	0,54-0,16	0,52-0,13
C37	0,30	0,74-0,09	0,76-0,08

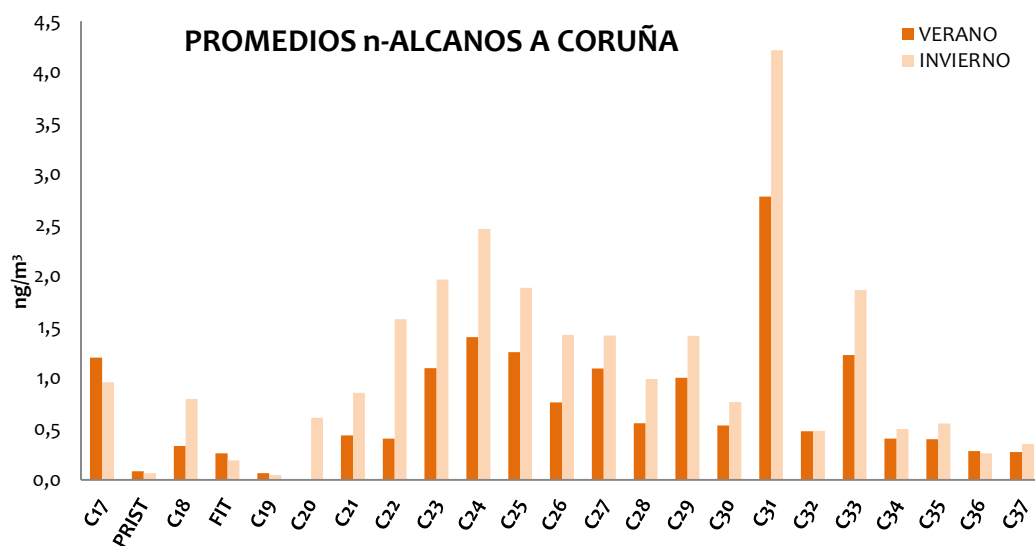


Figura 4.47. Abundancia de cada uno de los n-alcenos en A Coruña para temporada cálida y temporada fría

Las concentraciones encontradas son superiores en invierno que en verano, pero en esta estación de medida el perfil es prácticamente similar en las dos temporadas. Esto

puede ser debido a que se trata de una estación con una fuerte influencia del tráfico de vehículos, por lo que las fuentes emisoras son similares todo el año.

Puede observarse que existen dos grupos de compuestos n-alcenos predominantes: por un lado los compuestos del C₂₂ al C₂₆, compuestos de origen fundamentalmente antropogénico y los compuestos con número impar de carbonos a partir de C₂₇, de origen fundamentalmente biogénico (Simoneit, B.R.T., 1984; Andreou, G. *et al.*, 2009). El compuesto más abundante de todos ellos es el C₃₁, tanto en periodo cálido como en periodo frío, lo que indica un importante aporte procedente de las ceras de las plantas a lo largo de todo el año.

En el caso de la estación de medida de Santiago de Compostela, los aportes de cada uno de los n-alcenos respecto al total se muestran en la tabla 4.18 y figura 4.48.

Tabla 4.18. Promedio y rango para cada uno de los n-alcenos en la estación de Santiago de Compostela

(ng/m ³)	SANTIAGO DE COMPOSTELA		
	PROMEDIO	RANGO	TEMPORADA FRÍA
C17	1,16	1,48-0,08	0,86-0,08
PRISTANO	0,26	0,26-0,08	0,34-0,07
C18	0,39	0,61-0,08	0,86-0,08
FITANO	0,15	0,33-0,08	0,34-0,07
C19	0,17	0,48-0,021	0,05-0,05
C20	0,44	0,09-0,08	1,10-0,15
C21	1,02	0,88-0,14	1,56-0,05
C22	2,46	2,81-<LOD	2,99-0,02
C23	5,66	7,13-0,02	4,23-<LOD
C24	9,68	18,06-0,26	5,35-0,23
C25	8,76	15,77-0,10	4,18-0,20
C26	6,98	11,63-0,06	3,05-0,16
C27	4,51	10,11-0,21	3,29-0,31
C28	3,67	14,75-0,12	1,99-0,08
C29	3,19	14,94-0,24	3,91-0,31
C30	1,93	13,77-0,02	2,04-0,11
C31	4,22	23,65-0,74	10,72-0,61
C32	0,90	8,46-0,05	1,42-0,03
C33	1,66	11,96-0,44	4,95-0,14
C34	0,716	7,75-0,07	1,22-0,01
C35	0,62	5,93-0,04	1,78-0,05
C36	0,45	2,30-0,25	0,52-0,13
C37	0,011	0,01-0,02	0,76-0,08

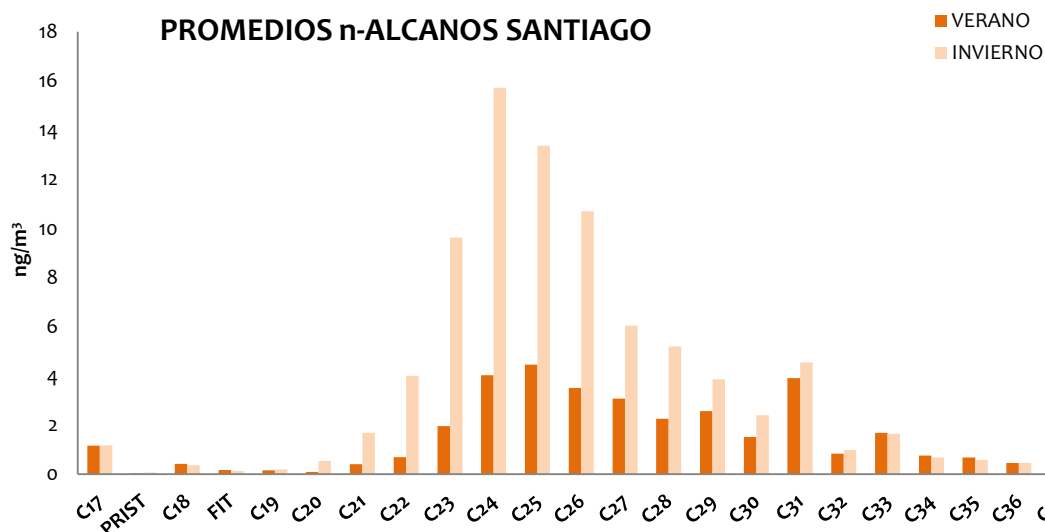


Figura 4.48. Abundancia de cada uno de los n-alcenos en Santiago de Compostela para temporada cálida y temporada fría

En esta estación el aporte de cada uno de los n-alcenos es también muy similar en invierno y en verano, lo que indica que las fuentes son similares en ambos periodos, aunque en este caso las cantidades obtenidas son significativamente superiores para el invierno. Esto hace que el compuesto mayoritario sea C31 en verano, procedente de las ceras de las plantas, y C24 en invierno, de origen petrogénico, aunque los aportes biogénicos son muy similares en ambas estaciones.

Para la estación de medida de Lugo, los aportes de cada uno de los compuestos n-alcenos respecto al total se muestran en la tabla 4.19 y figura 4.49.

Tabla 4.19. Promedio y rango para cada uno de los n-alcenos en la estación de Lugo

(ng/m ³)	LUGO		
	PROMEDIO	TEMPORADA CÁLIDA RANGO	TEMPORADA FRÍA RANGO
C17	1,11	1,33-0,79	1,52-0,99
PRISTANO	0,08	0,18-0,01	0,15-0,04
C18	1,02	1,36-0,17	1,74-0,89
FITANO	0,10	0,12-0,06	0,25-0,07
C19	0,34	0,29-0,03	1,46-0,08
C20	1,33	1,17-0,03	4,24-0,51
C21	2,04	1,51-0,08	11,47-0,23
C22	3,68	2,60-0,05	22,76-0,36
C23	3,96	2,90-0,02	24,33-0,39
C24	4,39	4,47-0,24	22,22-0,77
C25	3,72	5,38-0,28	15,45-0,77
C26	3,54	6,38-0,05	21,16-0,41
C27	2,89	6,30-0,37	19,73-0,80
C28	2,76	9,18-0,07	25,47-0,29
C29	2,84	9,24-0,34	23,03-0,82
C30	1,93	8,69-0,07	19,94-0,25
C31	4,28	14,80-0,85	33,30-1,30
C32	1,05	5,25-0,07	11,34-0,17
C33	1,91	7,06-0,21	15,53-0,50
C34	0,88	4,59-0,05	9,58-0,09
C35	0,69	3,45-0,11	7,05-0,06
C36	0,53	1,51-0,30	2,73-0,29
C37	0,54	2,19-0,05	4,35-0,05

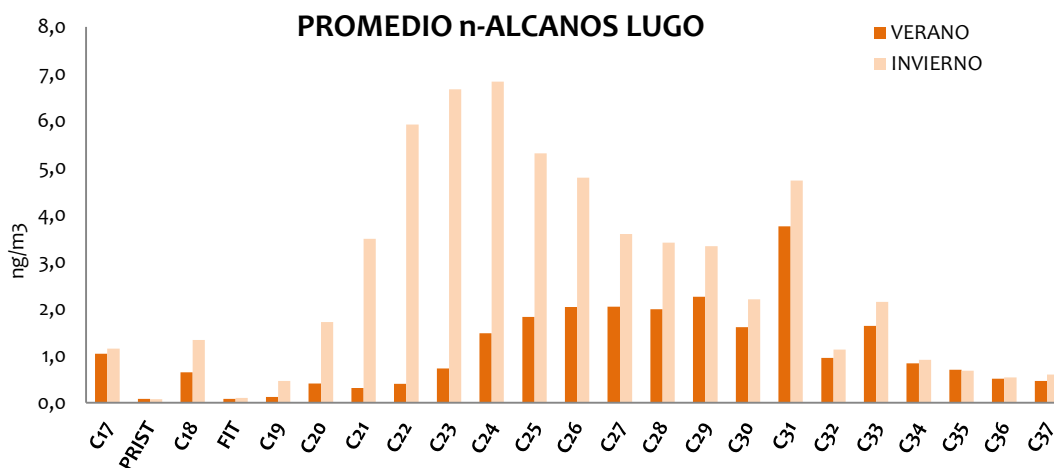


Figura 4.49. Abundancia de cada uno de los n-alcenos en Lugo para temporada cálida y temporada fría

En esta estación se observa claramente una diferencia en los perfiles de las aportaciones individuales en las temporadas cálida y fría. En invierno destacan sobre todo los n-alcenos inferiores a C25, además del aporte del C31, mientras que en verano son superiores los aportes de los n-alcenos superiores a C25 con el máximo en C31. En este caso, la estación no está tan influenciada por el tráfico como en el caso de las estaciones de A Coruña y Santiago de Compostela, y los aportes petrogénicos proceden de otras fuentes como las calefacciones.

Para la estación de medida de Ferrol, los aportes de cada uno de los compuestos n-alcenos respecto al total se muestran en la tabla 4.20 y figura 4.50.

Tabla 4.20. Promedio y rango para cada uno de los n-alcenos en la estación de Ferrol

(ng/m ³)	FERROL		
	PROMEDIO	TEMPORADA CÁLIDA RANGO	TEMPORADA FRÍA RANGO
C17	1,10	3,17-0,80	1,60-0,84
PRISTANO	0,11	0,47-0,01	0,53-0,03
C18	<LOD	<LOD	<LOD
FITANO	0,11	0,38-0,07	0,20-0,08
C19	0,10	0,39-0,02	0,32-0,01
C20	<LOD	<LOD	<LOD
C21	0,50	0,77-0,11	2,14-0,04
C22	1,13	0,37-0,01	4,64-0,03
C23	1,53	0,14-0,08	7,66-0,36
C24	2,11	2,62-0,04	10,94-0,08
C25	2,19	3,38-0,12	10,80-0,49
C26	1,97	7,04-0,07	10,13-0,31
C27	1,64	8,81-0,01	7,05-0,06
C28	1,43	12,86-0,07	5,60-0,23
C29	2,00	13,97-0,21	5,69-0,78
C30	1,21	13,93-0,25	2,84-0,29
C31	3,60	24,95-0,42	8,54-0,96
C32	0,75	9,22-0,16	1,34-<LOD
C33	1,59	12,91-0,20	3,80-0,01
C34	0,59	8,17-0,07	1,19-0,12
C35	0,52	6,34-0,04	1,06-0,08
C36	0,44	3,05-0,26	0,57-0,26
C37	0,41	3,75-0,10	0,54-0,03

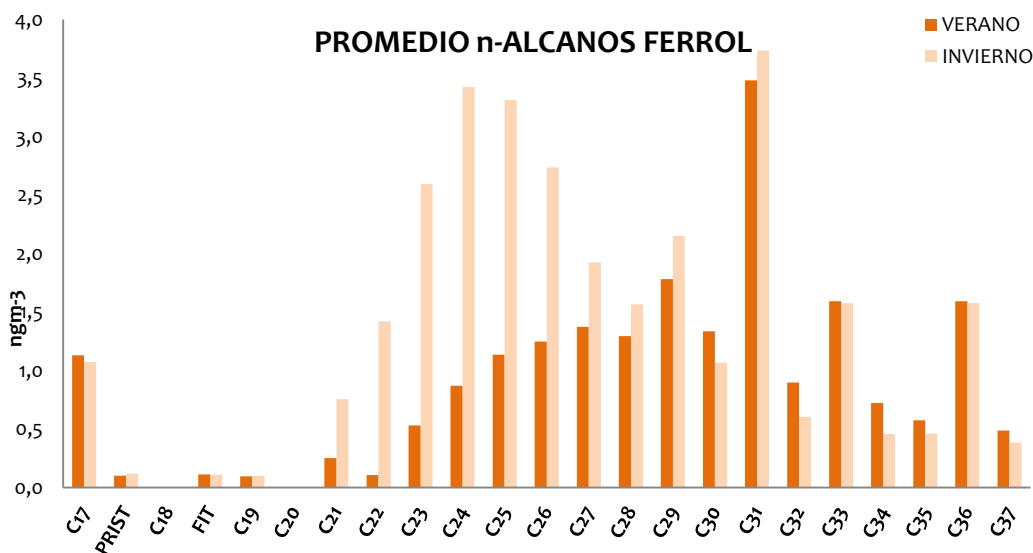


Figura 4.50. Abundancia de cada uno de los n-alcenos en Ferrol para temporada cálida y temporada fría

De la misma manera que en el caso de la estación de Lugo, en este caso se observa un perfil diferenciado para ambas temporadas, con un claro aporte de compuestos de

origen antropogénico (C22-C26) en invierno y de origen biogénico (compuestos con número impar de carbonos a partir de C27) en verano.

Existen diversos parámetros que permiten asignar el origen de los n-alcános presentes en el aerosol atmosférico. Los más empleados son: el n-alcáno de mayor concentración, el índice par-impar (CPI), el porcentaje de Cn atribuible a fuentes biogénicas, la longitud media de la cadena (ACL) y la relación compuestos resueltos-compuestos no resueltos (U/R).

a) C_{\max}

C_{\max} hace referencia al alcáno que se encuentra en mayor concentración y es además indicativo de las fuentes de origen (Mazurek, M.A. *et al.*, 1984; Simoneit, B.R.T., 1989; Rogge, W.F. *et al.*, 1993; Cecinato, A. *et al.*, 1999; Alves, C. *et al.*, 2012). Así, los n-alcános se pueden dividir en dos grupos: n-alcános de bajo peso molecular ($C_n \leq C_{25}$) con origen fundamental en la quema de combustibles fósiles, y los n-alcános de alto peso molecular ($C_n > C_{25}$) de origen en las ceras de las plantas y abundancia principal de número impar de átomos de carbono (C27, C29, C31, C33). Los C_{\max} obtenidos se muestran en la tabla 4.21.

Tabla 4.21. Valores de C_{\max}

	C_{\max} VERANO	C_{\max} INVIERNO
A CORUÑA	C31	C31
SANTIAGO	C31	C24
LUGO	C31	C24
FERROL	C31	C31

En este caso es evidente el origen fundamentalmente biogénico de los n-alcános en la temporada de verano, ya que en todas las estaciones el alcáno con mayor concentración es el C31. En invierno, en las estaciones de Santiago de Compostela y Lugo el alcáno mayoritario es el C24, de origen petrogénico. En estas dos estaciones, la concentración de n-alcános totales es muy superior a la de las estaciones de A Coruña y Ferrol, en las que se mantiene el C31 como el alcáno de mayor concentración.

Hay que destacar también que la concentración que se encuentra para el C₃₁ es muy similar en todas las estaciones de medida y en las dos temporadas de medida.

b) *Índice par-impar CPI*

Este parámetro se define como la relación que existe entre la concentración de alcanos con número impar de carbono y los alcanos con número par de carbonos. Los n-alcanos procedentes del petróleo y derivados se presentan en un amplio rango y sin predominio de compuestos con número de carbonos pares o impares. En contraposición, los n-alcanos procedentes de las plantas pueden tener cadenas con alcanos con número impar de carbono en el rango C₂₄-C₃₂ hasta 8-10 veces superior a n-alcanos con número par de carbonos (Simoneit, B.R.T., 1989; Rogge, W.F. *et al.*, 1993; Alves, C. *et al.*, 2012), por esto, el índice par-impar nos da una indicación del origen de los n-alcanos: valores de CPI superiores a 3 indican que los alcanos provienen principalmente de fuentes biogénicas, mientras que valores de CPI próximos a la unidad implican alcanos derivados de productos del petróleo o de la combustión incompleta de éstos (Abbas, M.R.B. *et al.*, 1996; Kalaitzoglou, M. *et al.*, 2004).

La ecuación matemática para su cálculo es:

$$CPI = \frac{\sum_{11 \leq i \leq 35} \text{Alcanos impares}}{\sum_{12 \leq i \leq 34} \text{Alcanos pares}}$$

En la tabla 4.22 se muestran los valores promedio del CPI obtenidos en las cuatro estaciones de medida.

Tabla 4.22. Valores de CPI

	PROMEDIO	VERANO	INVIERNO
CPI AC	1,91	2,11	1,70
CPI SC	1,34	1,62	1,05
CPI Lu	1,30	1,54	1,10
CPI Fe	1,60	1,70	1,49

Los valores de CPI obtenidos denotan que el origen de los hidrocarburos alifáticos es tanto petrogénico como biogénico. También puede observarse que los índices son superiores en verano que en invierno en todos los casos, lo que está de acuerdo con el mayor aporte biogénico de la temporada cálida. Entre las cuatro estaciones de medida, el mayor índice corresponde a la estación de A Coruña, tanto en verano como en invierno, por lo que es la estación con un mayor aporte biogénico al total de los hidrocarburos alifáticos.

c) Wax

Este parámetro nos da la concentración de n-alcano que procede de la cera de las hojas de las plantas (Simoneit, B.R.T., 1989; Mandalakis, M. *et al.*, 2002; Alves, C. *et al.*, 2012). Como los n-alcanos de origen petrogénico tienen valores de CPI próximos a la unidad, es posible eliminar esta contribución y determinar la aportación biogénica. La ecuación matemática para su cálculo es:

$$WaxC_n = [C_n] - \frac{([C_{n-1}] + [C_{n+1}])}{2}$$

Y el tanto por ciento de alcanos que proceden de la cera de las hojas de las plantas se puede calcular como:

$$\%WNA = \left(\frac{\sum WNA C_n}{\sum NA} \right) \times 100$$

Siendo NA la concentración total de n-alcanos.

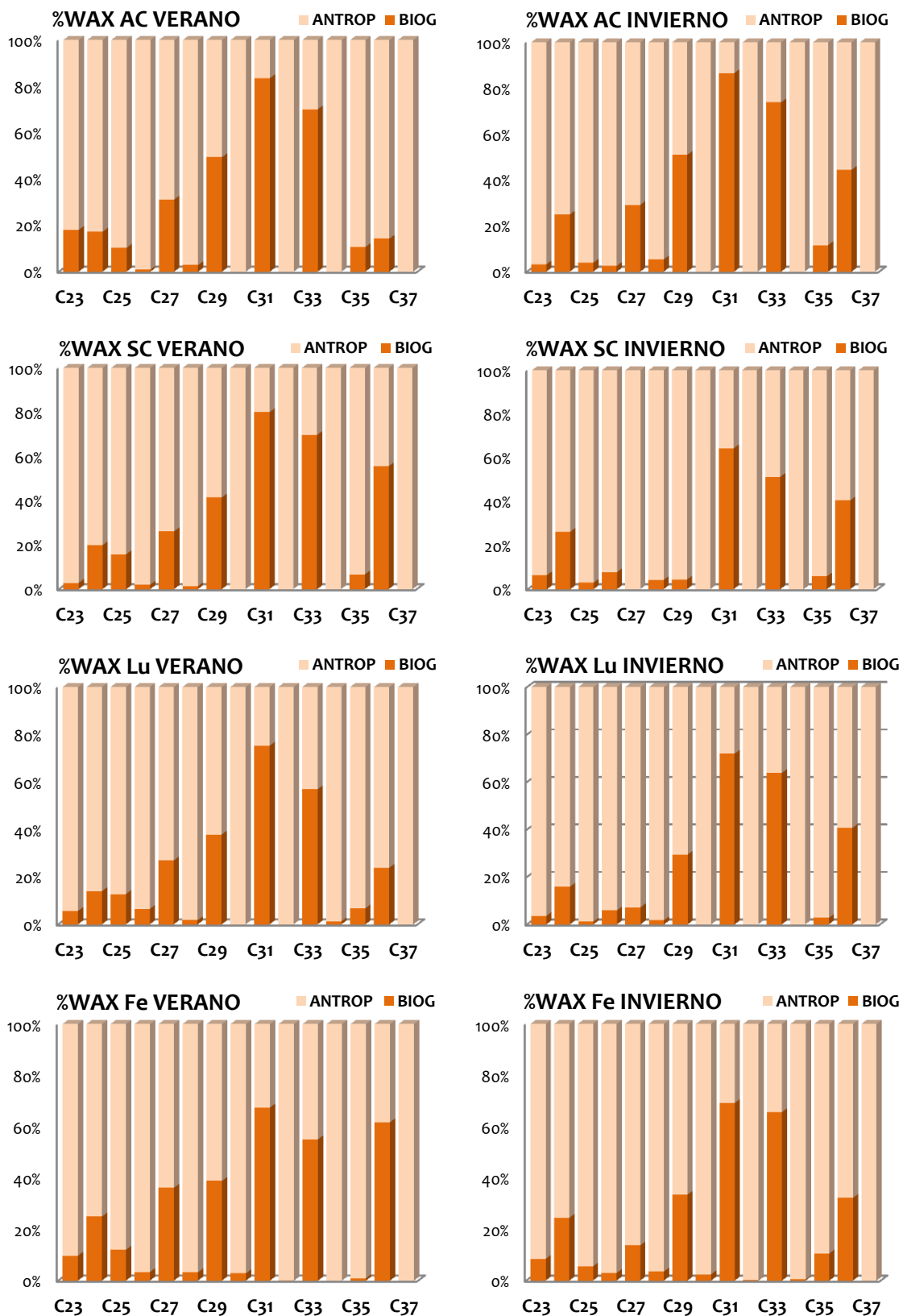


Figura 4.51. Valores de %Wax

Los valores obtenidos para el porcentaje del aporte biogénico a los alcanos para todas las estaciones de medida se muestran en la figura 4.51. Puede verse que el aporte petrogénico al total de los n-alcanos es muy superior al aporte biogénico. Como promedio, los n-alcanos procedentes de las plantas suponen un 20,2% al total de los n-alcanos en la temporada cálida y algo inferior, un 17,8%, en la temporada de invierno. En las cuatro estaciones de medida, la que cuenta con un mayor aporte biogénico es la de A Coruña, con un promedio de 21,5%, seguida de la estación de Ferrol, con un 19,6%, la de Santiago de Compostela, 17,8% y un 17,1% en la de Lugo.

d) ACL

La longitud de cadena promedio (average chain length, ACL) se calcula a través de la fórmula (Mazurek, M.A. *et al.*, 1984; Simoneit, B.R.T., 1984; Rogge, W.F. *et al.*, 1993):

$$ACL = \frac{[23 \times C_{23} + 25 \times C_{25} + 27 \times C_{27} + \dots + 35 \times C_{35}]}{C_{23} + C_{25} + C_{27} + \dots + C_{35}}$$

Se obtienen valores muy similares en las cuatro estaciones de muestreo (tabla 4.23). Estos valores coinciden con los encontrados en norte América para una vegetación predominante de coníferas (Oros, D.R. *et al.*, 1999) y los obtenidos en Portugal (Alves, C. *et al.*, 2001). Las variaciones que se observan en los valores obtenidos pueden explicarse por las diferencias taxonómicas y el envejecimiento de los compuestos en los cuatro lugares de muestreo.

Tabla 4.23. Valores de ACL

	PROMEDIO	VERANO	INVIERNO
ACL AC	28,62	28,85	28,38
ACL SC	27,39	28,26	26,46
ACL Lu	28,10	29,04	27,30
ACL Fe	28,69	29,19	28,15

e) UCM

Se refiere a la mezcla de compuestos sin resolver, del inglés *Unresolved Complex Mixture*, que puede apreciarse en los cromatogramas de la serie de hidrocarburos alifáticos. Aparece como una joroba o *hump* que hace aumentar la línea base del cromatograma. La presencia de UCM es característica de fuentes antropogénicas ya que son hidrocarburos alifáticos ramificados y cíclicos que no se han resuelto y que se generan principalmente durante la combustión incompleta de combustibles fósiles (Simoneit, B.R.T., 1984). Los n-alcenos naturales procedentes de las ceras de las plantas no producen UCM. Así, la presencia de UCM en los cromatogramas, indica una procedencia de aceites lubricantes de motores de combustión y de combustibles fósiles (Mazurek, M.A. et al., 1984; Simoneit, B.R.T., 1984; Rogge, W.F. et al., 1993).

En las muestras obtenidas en las cuatro estaciones de medida, se observa la presencia de UCM en todas las muestras de A Coruña y en gran parte de las de Lugo. En menor medida aparece en las muestras pertenecientes a las estaciones de Santiago de Compostela y Ferrol. A modo de ejemplo se muestra en la figura 4.52 y 4.53 dos cromatogramas pertenecientes a la estación de Lugo, uno con una UCM muy marcada y el otro con una UCM media, y en la figura 4.54 otro cromatograma de la estación de Ferrol con una UCM muy reducida.

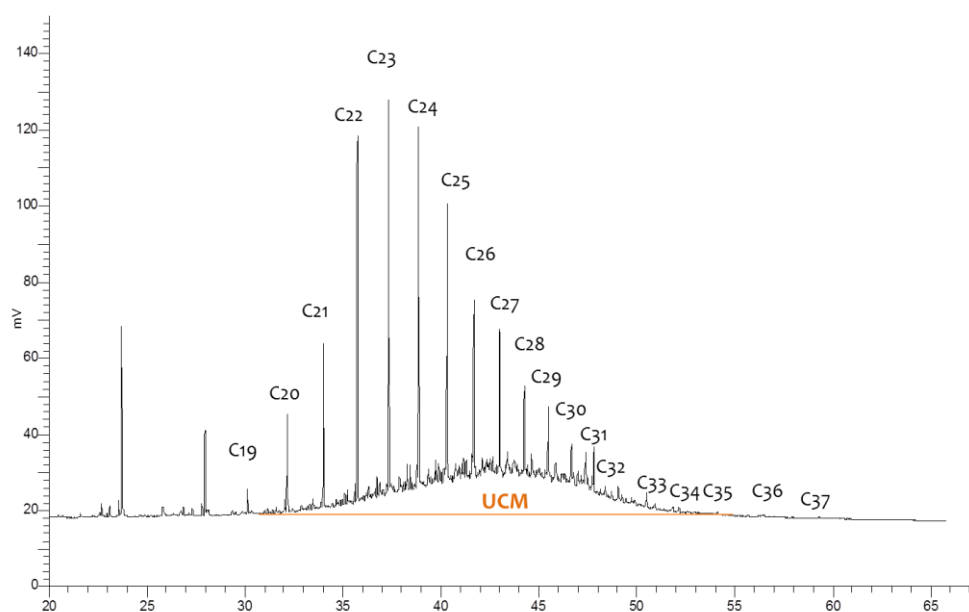


Figura 4.52. Cromatograma de la estación de Lugo del 23-12-2008

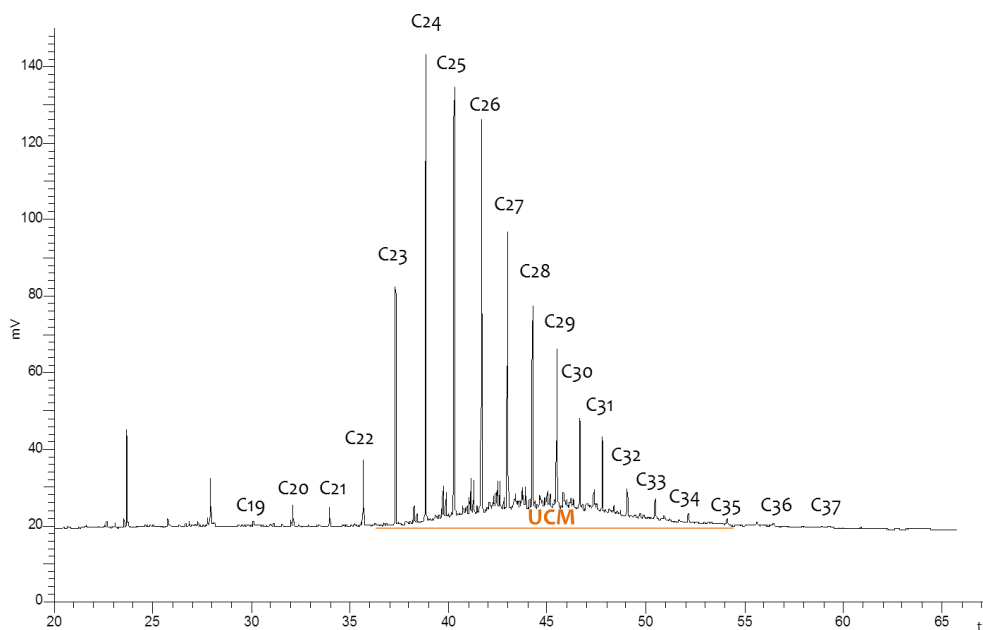


Figura 4.53. Cromatograma de la estación de Lugo el 23-10-2008

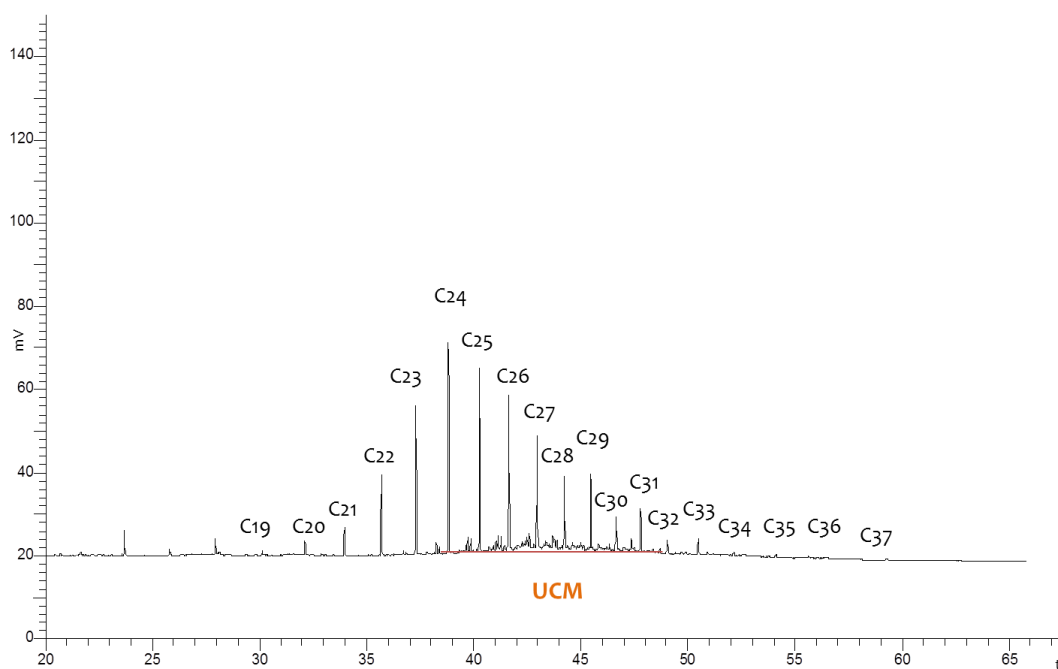


Figura 4.54. Cromatograma de la estación de Ferrol el 17-02-2009

La UCM se cuantifica midiendo el área de esta joroba. Este parámetro es usado como una medida aproximada del nivel de contaminación producida por los residuos del petróleo (Hildemann, L.M. *et al.*, 1991; Alves, C. *et al.*, 2001; Pio, C.A. *et al.*, 2001; Pio, C.A. *et al.*, 2001b; Almeida Azevedo, D. *et al.*, 2002; Bi, X. *et al.*, 2002; Bi,

X. *et al.*, 2003; Cincinelli, A. *et al.*, 2003; Kalaitzoglou, M. *et al.*, 2004; Alves, C. *et al.*, 2007).

La relación U:R definida como la relación entre los hidrocarburos alifáticos sin resolver frente a los hidrocarburos alifáticos resueltos, se emplea como un indicador de la contribución antropogénica al particulado atmosférico. Valores comprendidos entre 2,3-3,9 se corresponden con la quema de madera o carbón, mientras que valores superiores a 4 se identifican con emisiones producidas por vehículos de motor (tabla 4.24) (Bi, X. *et al.*, 2002; Bi, X. *et al.*, 2003; Feng, J. *et al.*, 2005).

Tabla 4.24. Relación U:R en función de la fuente de emisión

Valor U:R	Fuente asignada
<1	Aerosol sobre áreas oceánicas (baja influencia antropogénica)
1-2	Vehículos gasolina
>2	Vehículos diésel
10	Incendios forestales
15	Lubricantes
50	Coches sin catalizar
10-200	Sedimentos contaminados con petróleo

Los resultados obtenidos para los valores de la relación U/R en los cuatro puntos de muestres durante las dos estaciones se muestran en la tabla 4.25.

Tabla 4.25. Valores de U/R

	VERANO	INVIERNO	PROMEDIO
AC	12,93	13,13	13,03
SC	3,79	2,05	2,98
Lu	4,43	4,84	4,84
Fe	5,34	5,07	5,20

Se observa que los valores más elevados se obtienen en la estación de medida de A Coruña, con bastante diferencia respecto a las demás. Esta estación es la de mayor influencia de tráfico, ya que está ubicada al lado de una vía de alta densidad en el centro de la ciudad. Además, en las inmediaciones de la estación hay una parada de autobús, una zona de carga y descarga y una gasolinera. Todo esto implica una gran cantidad de vehículos, ligeros y pesados, con continuas paradas-arranques. Es también destacable que apenas se observan diferencias entre la temporada cálida y fría.

f) Biomarcadores

Los biomarcadores son compuestos orgánicos que se encuentran originariamente en aceites, rocas y sedimentos y que muestran muy pocos o ningún cambio en su estructura después de ser sometidos a diferentes procesos a partir de su estado original, de este modo pueden utilizarse para identificar las fuentes originarias de estos compuestos. Así, dentro de los n-alcanos, la presencia de pristano y fitano, junto con la existencia de UCM, confirma el origen petrogénico de los compuestos n-alcanos. En este caso, pristano y fitano aparecen en la gran mayoría de las muestras, en concentraciones muy variables en función de las distintas influencias de cada zona de muestreo, la temporalidad y la climatología (Simoneit, B.R.T., 1984).

Podemos comparar los resultados obtenidos para los n-alcanos en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol con datos para n-alcanos en PM₁₀ en otras ubicaciones (tabla 4.26).

Tabla 4.26. Comparativa para n-alcenos en PM10 en diferentes estaciones

	Periodo	Tipo estación	C _{max}	CPI	U/R	%WAX
Atenas⁽¹⁾	Agosto 2003	Tráfico	C29	7,26	8,74	74,1
	Marzo 2004	Tráfico	C25-C28	1,03	5,57	11,9
Atenas⁽¹⁾	Marzo 2004	Urbana	C25-C28	7,49		14,3
Aveiro⁽¹⁾ (Portugal)	Agosto 2006	Fondo urbano	C27	1,01		
Santiago de Chile⁽¹⁾	Junio/Julio		C29	1,4	19,7	18,8
Philadelphia (USA)⁽¹⁾	Primavera 2000	Tráfico	C31	1,5		
	Verano 2000		C31	1,5		
Melpitz⁽²⁾ (Alemania)	Mayo 2008	Rural	C25-C27-C29	4,3		45,3
Pekín⁽³⁾	2003-2004					
	Primavera	Urbana		1,4	36,5	
	Verano			1,29	16,8	
	Otoño			1,28	4,3	
	Invierno			1,2	11,1	
	Primavera	Suburbana		1,51	16,7	
	Verano			1,23	9	
	Otoño			1,33	4	
Invierno			1,15	9,4		
Madrid⁽⁴⁾	Marzo 2003/ Marzo 2004	Rural		4,4		44,6
A Coruña	Junio-nov 2008	Tráfico	C31	1,91	13,03	
Santiago	Junio-nov 2008	Urbana	C31-C24	1,34	2,98	
Lugo	Agosto 2008	Urbana	C31-C24	1,30	4,84	
	Enero 2009					
Ferrol	Agosto 2008	Fondo urbano	C31	1,60	5,20	
	Marzo 2009					

⁽¹⁾ (Andreou, G. et al., 2009)⁽²⁾ (Alves, C. et al., 2012)⁽³⁾ (Zhou, J. et al., 2009)⁽⁴⁾ (Pindado-Jiménez, O., 2009)

En la figura 4.55 se representa una comparativa entre los datos globales de C total, PM10 y suma de compuestos alifáticos para las cuatro ubicaciones.

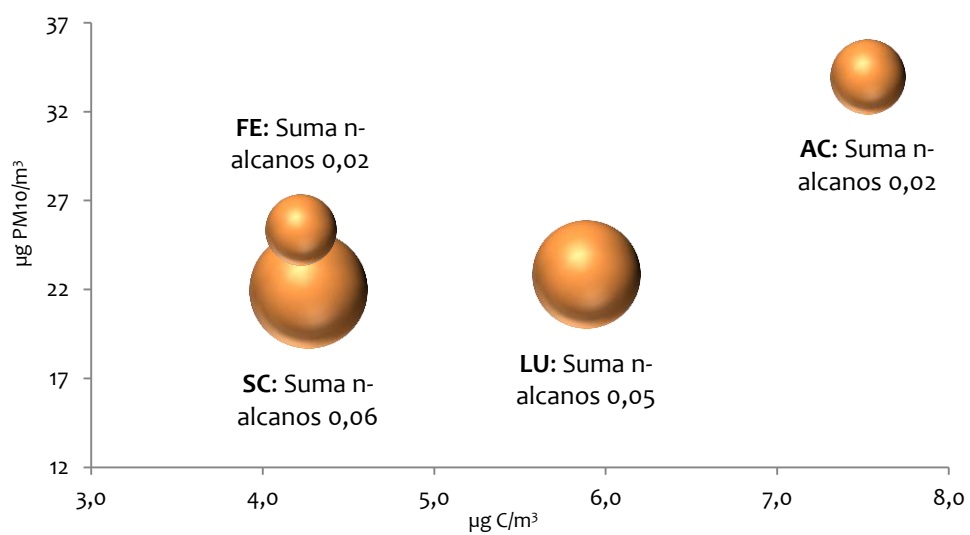


Figura 4.55. Comparativa del aporte de n-alcenos totales respecto a cantidad de C y PM10

4.4.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos en PM10

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son sustancias químicas con potencial cancerígeno y mutagénico reconocido por la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC, *International Agency for Research on Cancer* (IARC, 2010)) que proceden principalmente de la combustión incompleta de combustibles fósiles tanto en fuentes estacionarias (industrias, hogares) como móviles (vehículos). Las contribuciones naturales están limitadas a la quema de biomasa agrícola y forestal y emisiones volcánicas. Los HAPs de bajo peso molecular, 2-3 anillos aromáticos, se encuentran preferentemente en fase gas, pudiéndose desplazar largas distancias en función de las condiciones meteorológicas. Los de mayor peso molecular, 4-6 anillos, de mayor toxicidad, se encuentran fundamentalmente adsorbidos en las partículas presentes en la atmósfera.

Debido al efecto cancerígeno de los HAPs, se ha establecido en la legislación española (Real Decreto 812, 2007; Real Decreto 102, 2011) un valor objetivo para el benzo(a)pireno (BaP) de 1 ng/m^3 , referido al contenido total en la fracción PM10 como promedio durante un año natural, valor que no deberá ser superado a partir del 1 de enero de 2013. Además del BaP, la legislación establece la necesidad de medir otros HAPs que como mínimo serán: benzo(a)antraceno (BaA), benzo(b)fluoranteno (BbFt), benzo(j)fluoranteno (BjFt), benzo(k)fluoranteno (BkFt), indeno(1,2,3-c,d)pireno (IP) y dibenzo(a,h)antraceno (DahA).

En este trabajo se han medido los 16 HAPs clasificados por la US-EPA (*United States Environmental Protection Agency*) como contaminantes prioritarios más el benzo(j)fluoranteno porque se da como suma junto con el benzo(b)fluoranteno, ya que coeluyen en las condiciones cromatográficas seleccionadas para el análisis. Estos HAPs son: naftaleno (Naf); acenaftileno (Aci); acenafteno (Ace); fluoreno (Flu); fenantreno (Fen); antraceno (Ant); fluoranteno (Ft); pireno (Pir); benzo(a)antraceno (BaA); criseno (Cri); benzo(b)fluoranteno y benzo(j)fluoranteno (BbFt+BjFt); benzo(k)fluoranteno (BkFt); benzo(a)pireno (BaP); benzo(ghi)perileno (BgHiP); dibenzo(ah)antraceno (DahA); indeno(1,2,3-cd)pireno (IP). Los resultados promedio y el intervalo de los valores obtenidos se presentan en la tabla 4.27.

Tabla 4.27. Valores promedio y rango para los HAPs en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

	A CORUÑA			SANTIAGO			LUGO			FERROL			
	ng/m ³	MEDIA	RANGO	MEDIA	RANGO	MEDIA	RANGO	MEDIA	RANGO	MEDIA	RANGO	MEDIA	RANGO
Naftaleno (Naf)	0,15	<LOD-4,43	<LOD-19,05	1,20	<LOD-4,43	0,33	<LOD-3,59	0,24	<LOD-2,87	0,33	<LOD-3,59	0,24	<LOD-2,87
Acenaftileno (Aci)	0,01	<LOD-0,08	<LOD-0,06	0,01	<LOD-0,06	0,13	<LOD-6,73	0,01	<LOD-0,02	0,13	<LOD-6,73	0,01	<LOD-0,02
Acenafteno (Ace)	0,02	<LOD-0,16	<LOD-0,05	0,01	<LOD-0,05	0,01	<LOD-0,04	0,01	<LOD-0,01	0,01	<LOD-0,04	0,01	<LOD-0,01
Fluoreno (Flu)	0,05	<LOD-1,03	<LOD-0,04	0,02	<LOD-0,04	0,02	<LOD-0,18	0,01	<LOD-0,01	0,02	<LOD-0,18	0,01	<LOD-0,01
Fenantreno (Fen)	0,88	0,07-6,02	<LOD-1,01	0,11	<LOD-1,01	0,16	<LOD-1,39	0,04	<LOD-0,22	0,16	<LOD-1,39	0,04	<LOD-0,22
Antraceno (Ant)	0,04	<LOD-0,47	<LOD-0,05	0,01	<LOD-0,05	0,02	<LOD-0,11	0,01	<LOD-0,01	0,02	<LOD-0,11	0,01	<LOD-0,01
Fluoranteno (Ft)	1,61	0,10-10,92	0,27-3,23	0,39	0,27-3,23	0,40	<LOD-2,10	0,19	0,22-0,75	0,40	<LOD-2,10	0,19	0,22-0,75
Pireno (Pir)	1,60	0,10-11,14	<LOD-2,21	0,32	<LOD-2,21	0,51	<LOD-3,23	0,20	0,02-0,77	0,51	<LOD-3,23	0,20	0,02-0,77
Benzo(a)antraceno (BaA)	0,40	<LOD-2,02	<LOD-1,83	0,66	<LOD-1,83	0,54	<LOD-2,53	0,84	0,41-9,77	0,54	<LOD-2,53	0,84	0,41-9,77
Criseno (Cri)	2,38	<LOD-18,53	0,01-2,69	0,49	0,01-2,69	0,69	<LOD-2,59	0,34	<LOD-1,51	0,69	<LOD-2,59	0,34	<LOD-1,51
Benzo(b)fluoranteno+benzo(j)fluoranteno (BbFt+BjFt)	2,06	<LOD-19,90	<LOD-3,31	0,72	<LOD-3,31	0,54	<LOD-2,70	0,54	0,28-1,16	0,54	<LOD-2,70	0,54	0,28-1,16
Benzo(k)fluoranteno (BkFt)	1,43	<LOD-15,52	<LOD-9,28	0,38	<LOD-9,28	0,27	<LOD-1,55	0,33	<LOD-3,00	0,38	<LOD-9,28	0,33	<LOD-3,00
Benzo(a)pireno (BaP)	1,10	<LOD-10,92	<LOD-1,36	0,28	<LOD-1,36	0,51	<LOD-3,06	0,12	<LOD-0,88	0,28	<LOD-3,06	0,12	<LOD-0,88
Dibenzo(ah)antraceno (DahA)	0,65	<LOD-4,49	<LOD-0,62	0,26	<LOD-0,62	0,27	<LOD-0,74	0,21	<LOD-0,45	0,26	<LOD-0,74	0,21	<LOD-0,45
Benzo(ghi)perileno (BghiP)	1,25	<LOD-22,61	<LOD-2,57	0,50	<LOD-2,57	0,38	<LOD-4,01	0,15	<LOD-2,84	0,50	<LOD-4,01	0,15	<LOD-2,84
Indeno(1,2,3-cd)pireno (IP)	2,12	0,09-28,78	0,04-5,16	0,56	0,04-5,16	0,59	<LOD-3,40	0,23	0,02-0,78	0,59	<LOD-3,40	0,23	0,02-0,78
ΣHAPs	15,75			5,92		5,35		3,42		5,92		3,42	

La concentración de HAPs medida resulta muy superior en A Coruña, que es el punto de muestreo con mayor influencia del tráfico y de actividades antropogénicas. En Santiago de Compostela y Lugo los valores promedio obtenidos para la totalidad de los HAPs son muy similares y son inferiores en Ferrol, la estación de medida menos influenciada por el tráfico.

En la figura 4.56 puede apreciarse la variabilidad en la suma de los HAPs totales para las temporadas de verano e invierno. En A Coruña, Santiago de Compostela y Lugo se aprecia que la suma es superior en la temporada fría que en la cálida. Durante el invierno, la utilización de calefacciones y las condiciones meteorológicas con menos horas de sol, además de la diferencia en las condiciones de estabilidad atmosférica que hacen que en invierno la altura de la capa de mezcla sea inferior que en verano dificultando la dispersión de los contaminantes, hace que la descomposición fotoquímica de los HAPs sea menor, por lo que aumentan estos niveles. En el caso de Ferrol no se observa esta diferencia, lo que puede ser debido a que se trata de una estación de fondo urbano que está más apantallada de las actividades antropogénicas.

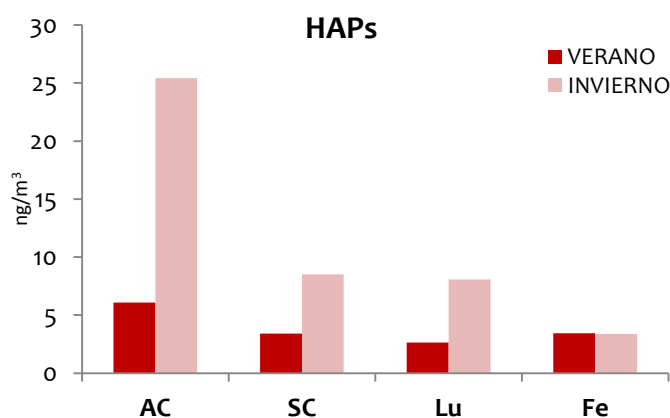


Figura 4.56. Variabilidad estacional de la suma de HAPs

En el estudio de los niveles promedio del total de los HAPs según el origen de las masas de aire, apenas existe variabilidad.

De los 16 HAPs medidos, los que presentan mayores concentraciones son BbF+BjF y Cri en verano en A Coruña y Cri e IP en invierno. Estos HAPs son los que se han encontrado también en otras ubicaciones y son indicativos de emisiones de automóviles (Callén, M.S. et

al., 2011). En Santiago de Compostela, los HAPs mayoritarios en verano fueron Nft, BkF, BbF+BjF y Cri, y en invierno BaA y BbF+BjF. En Lugo, los compuestos mayoritarios resultaron ser Nft, Cri e IP en verano y Cri y BbF+BjF en invierno. En el caso de Ferrol los compuestos mayoritarios son BaA y BbF+BjF en las dos estaciones. En la figura 4.57 puede apreciarse cada uno de los HAPs analizados respecto al total en las cuatro estaciones de medida.

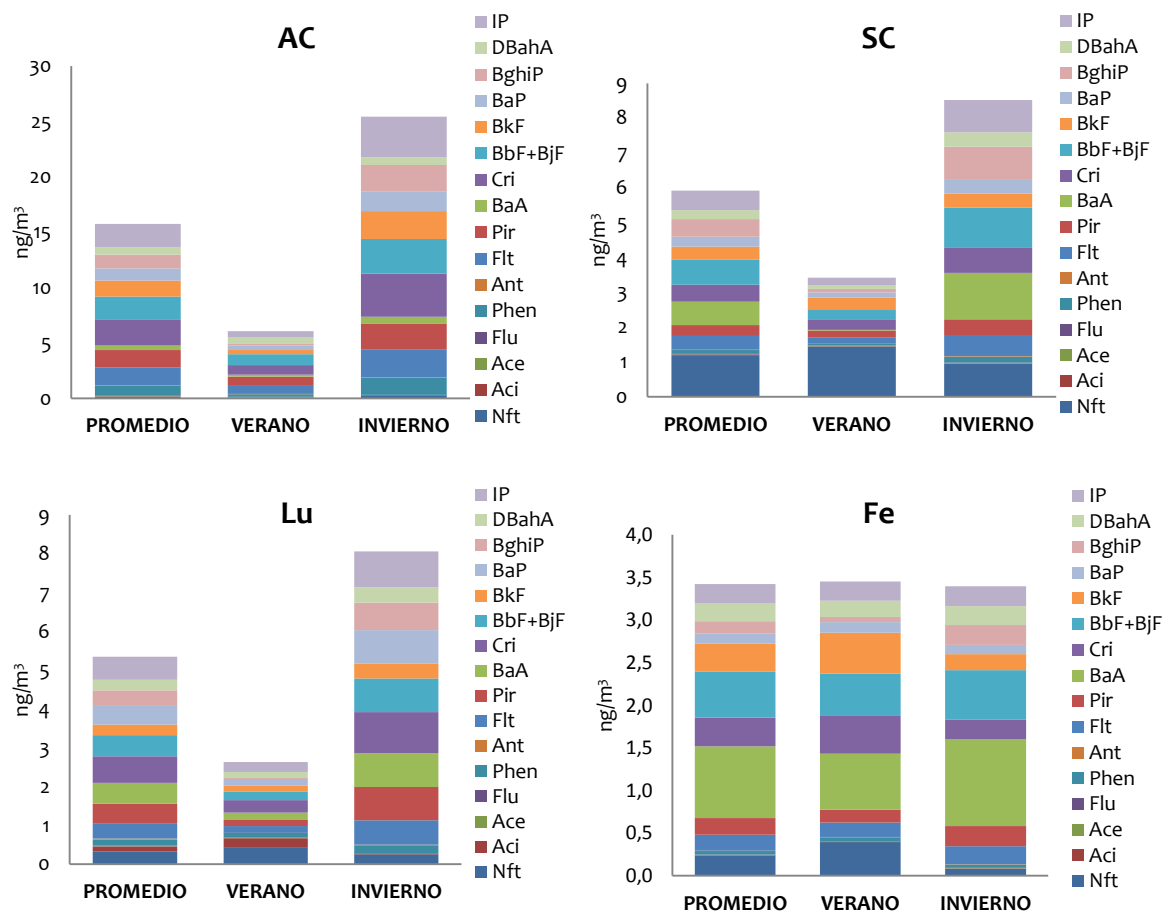


Figura 4.57. Composición de la suma de los 16 HAPs analizados en temporada de verano e invierno en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

Los HAPs pueden clasificarse en función del número de anillos del que están compuestos. Así se puede ver la distribución de los HAPs más ligeros, con 2-3 anillos, que resultan más volátiles y se encuentran mayoritariamente en fase gaseosa; los de alto peso molecular, con cuatro y cinco anillos, son los que presentan mayores propiedades cancerígenas y los que se encuentran en mayor proporción en el particulado atmosférico analizado. Esta distribución puede observarse en la figura 4.58. Puede apreciarse que los

compuestos mayoritarios son los de cuatro anillos en prácticamente todas las ubicaciones y tanto en temporada cálida como fría. Estos compuestos son los que presentan mayores características cancerígenas e incluyen HAPs como Flu y Pir que se considera proceden de todo tipo de combustión (Callén, M.S. *et al.*, 2011) y, concretamente, los de mayor peso molecular, de emisiones de vehículos, en particular coches con combustibles fósiles. En este caso, la contribución de los HAPs al total es, en general, superior al 70%, lo que es un claro indicativo del origen pirogénico de los mismos (Zakaria, M.P. *et al.*, 2002; Wang, W. *et al.*, 2011).

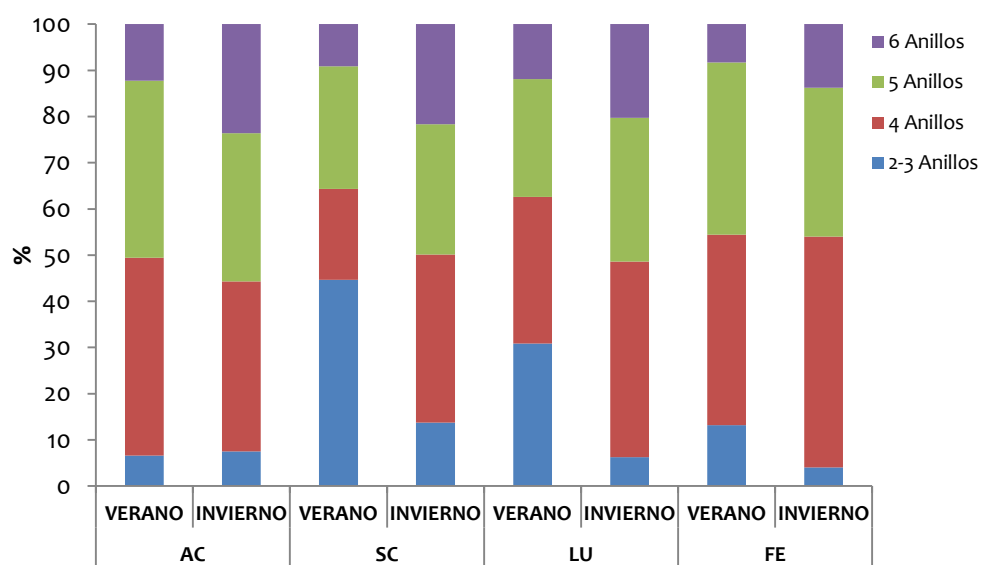


Figura 4.58. Distribución de los HAPs en función del número de anillos

Cabe destacar el elevado porcentaje de compuestos de bajo peso molecular con 2-3 anillos para la temporada cálida en el caso de Santiago de Compostela y Lugo.

En la figura 4.59 podemos ver la proporción de los HAPs que proceden de combustión (COMPAHs) y el porcentaje de HAPs que son cancerígenos (CANPAHs). En general, más del 60% de los HAPs encontrados proceden de fuentes de combustión, y en torno al 40% del total son cancerígenos.

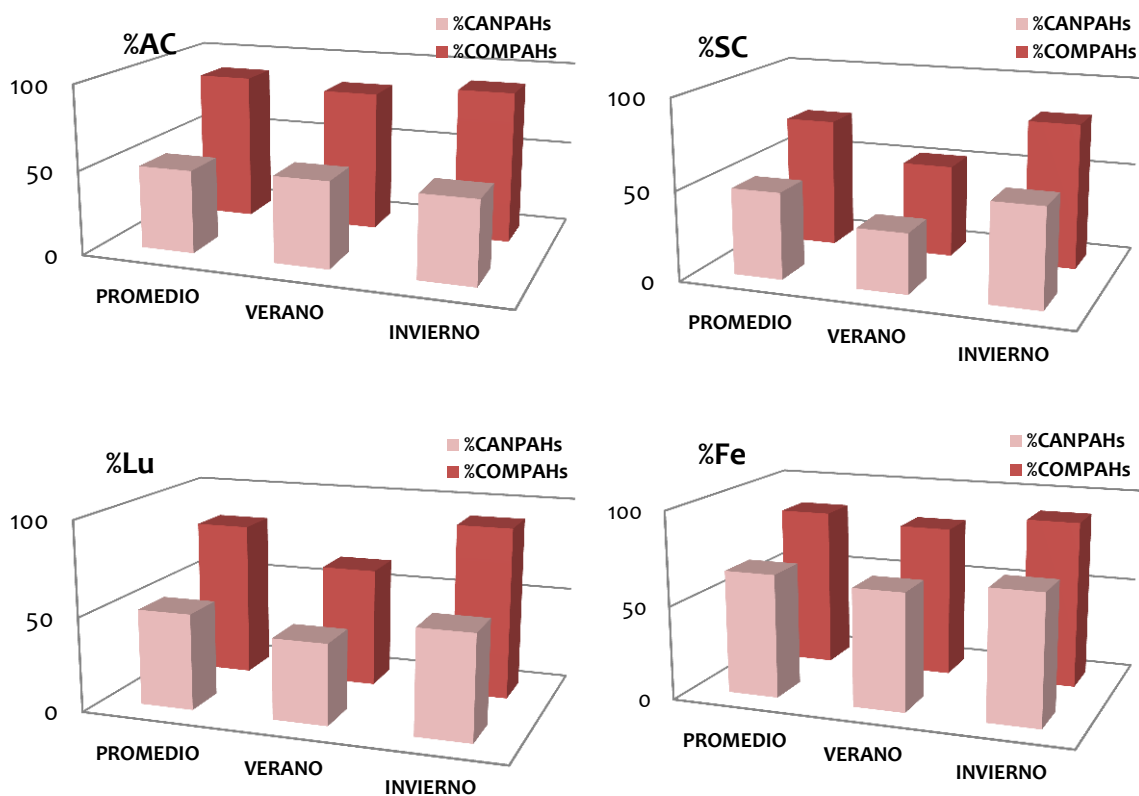


Figura 4.59. Porcentaje de HAPs procedentes de combustión (COMPAHs) y cancerígenos (CANPAHs)
COMPAHs= Ft+Pir+Cri+[BbFt+BjFt]+BkFt+BaP+DahA+IP
CANPAHs= BaA+[BbFt+BjFt]+BkFt+BaP+DahA+IP

De los 16 HAPs señalados como contaminantes prioritarios por la US-EPA (*United States Environmental Protection Agency*), el BaP es el elegido como indicador del riesgo cancerígeno de los HAPs y su valor está legislado de acuerdo con la Directiva Europea (Directive 107/CE, 2004) y se recoge en la normativa española (Real Decreto 812, 2007; Real Decreto 102, 2011), que establece un valor objetivo para el BaP de 1 ng/m^3 referido al contenido total en la fracción como promedio durante un año natural. Los valores obtenidos para el BaP y el porcentaje que representa sobre el total de HAPs medidos se muestran en la tabla 4.28.

Tabla 4.28. Valores de BaP y porcentaje de BaP sobre el total de HAPs medidos

(ng/m ³)	A CORUÑA		SANTIAGO		LUGO		FERROL	
	BaP	%BaP	BaP	%BaP	BaP	%BaP	BaP	%BaP
MEDIA	1,10	7,0	0,28	4,7	0,51	9,5	0,12	3,4
VERANO	0,40	6,6	0,15	4,2	0,15	5,7	0,12	3,5
INVIERNO	1,80	7,1	0,42	4,9	0,86	10,7	0,11	3,2

Cabe destacar que en A Coruña se supera ligeramente el valor límite anual establecido en la legislación. Hay que recordar que es la estación de medida con mayor influencia del tráfico y de las actividades antropogénicas. En el resto de estaciones de medida, los valores promedio de BaP anual son de 0,28 en Santiago de Compostela, 0,51 en Lugo y 0,12 en Ferrol, valores que en ningún caso superan el valor límite anual establecido en la legislación.

Si examinamos la estacionalidad de los valores de BaP, se observa que son superiores los de la temporada fría que en la cálida. Esto es debido al mayor consumo de combustibles fósiles en invierno y a las condiciones meteorológicas, ya que con menos horas de luz los HAPs permanecen durante más tiempo en la atmósfera por el nivel más bajo de fotodescomposición de los mismos.

En la figura 4.60 se comparan los valores promedio obtenidos para el BaP en las cuatro estaciones de medida con los valores promedio anuales recogidos en Europa para el año 2008 en función del tipo de estación (www.troposfera.org, Airbase: <http://acm.eionet.europa.eu/database/airbase/>).

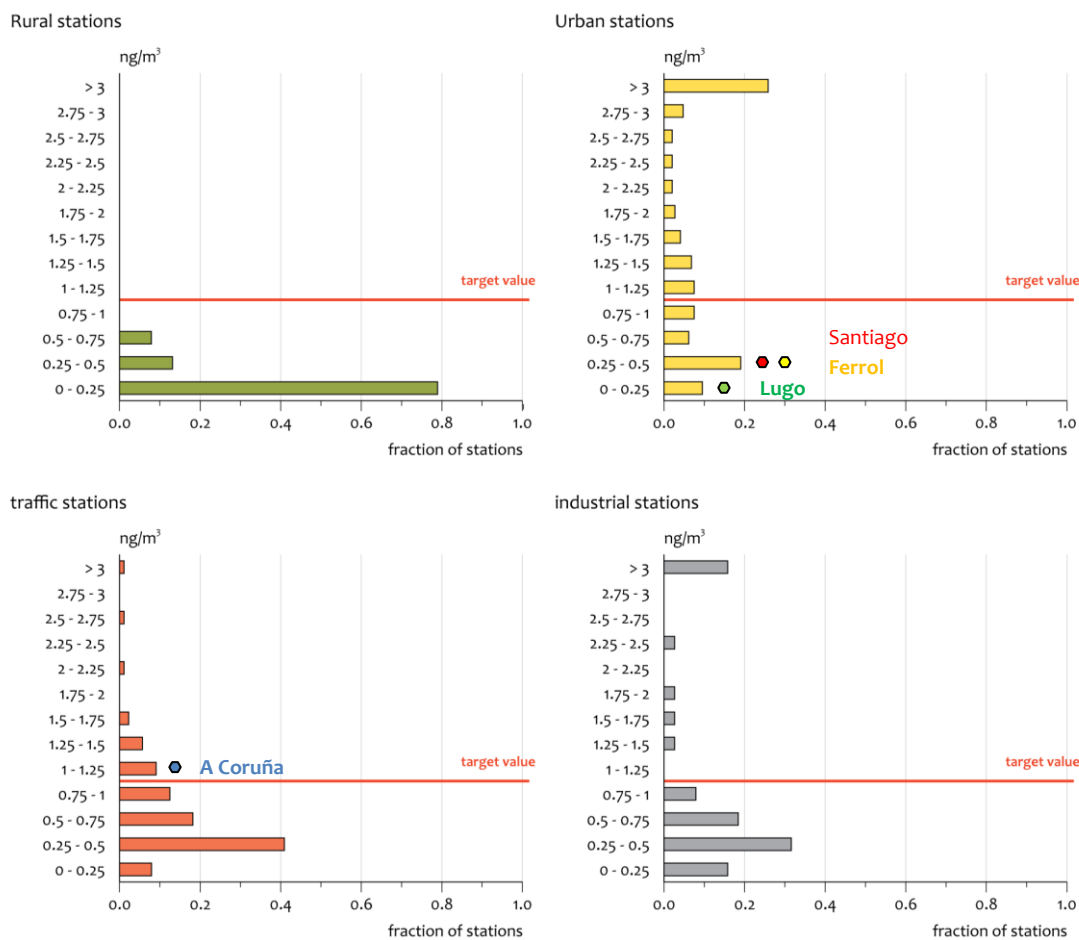


Figura 4.60. Promedio anual y distancia al valor objetivo de BaP en estaciones de la UE para el año 2008

Aunque el BaP es el compuesto elegido como marcador de los HAPs en la legislación, gran número de estudios apuntan a que no debe ser el único, ya que hay otros HAPs de los que existe evidencia de su toxicidad y además la alta fotorreactividad del BaP puede proporcionar falsas referencias. Por ello, el riesgo cancerígeno asociado a la exposición a los HAPs puede estimarse y expresarse por unidad de BaP equivalente (BaP_{eq}) en función del factor de toxicidad equivalente (TEF, *Toxic Equivalent Factor*) para cada uno de los HAPs considerados. Varios autores han propuesto diferentes valores de TEF (Delgado-Saborit, J.M. *et al.*, 2011). En este trabajo emplearemos el factor de toxicidad equivalente propuesto por Nisbet y Lagoy (Nisbet, I.C.T. *et al.*, 1992) con la modificación de Malcom y Dobson (Malcolm, H.M. *et al.*, 1994) para el DahA. Esta propuesta de TEF ha sido empleada también en otros trabajos (Chen, S.C. *et al.*, 2006; Delgado-Saborit, J.M. *et al.*,

2011). Los valores de BaP_{eq} obtenidos en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol se muestran en la tabla 4.29.

Tabla 4.29. Valores de BaP_{eq} promedio en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

(pg/m^3)	TEF	AC	SC	Lu	Fe
Naf	0,001	0,15	1,20	0,33	0,24
Aci	0,001	0,01	0,01	0,13	0,01
Ace	0,001	0,02	0,01	0,01	0,01
Flu	0,001	0,05	0,02	0,02	0,01
Fen	0,001	0,88	0,11	0,16	0,04
Ant	0,01	0,04	0,01	0,02	0,01
Ft	0,001	1,61	0,39	0,40	0,19
Pir	0,001	1,60	0,32	0,51	0,20
BaA	0,1	0,40	0,66	0,54	0,84
Cri	0,01	2,38	0,49	0,69	0,34
BbFt+BjFt	0,05 (*)	2,06	0,72	0,54	0,54
BkFt	0,1	1,43	0,38	0,27	0,33
BaP	1	1,10	0,28	0,51	0,12
DahA	1	0,65	0,26	0,27	0,21
BghiP	0,01	1,25	0,50	0,38	0,12
IP	0,1	2,12	0,56	0,59	0,23
BaP_{eq} (ng/m^3)		2,39	0,79	0,99	0,52

(*) Valor promedio entre BbFt (TEF=0,1) y BjFt (TEF=0)

Los valores obtenidos para BaP_{eq} son de 2,39 ng/m^3 en A Coruña, 0,79 en Santiago de Compostela, 0,99 en Lugo y 0,52 en Ferrol.

En la figura 4.61 representamos los valores de BaP_{eq} y comprobamos como aumenta la toxicidad total de los HAPs en invierno respecto a la temporada cálida. Puede apreciarse como en invierno se supera el valor de 1 ng/m^3 en A Coruña, Santiago de Compostela y Lugo. En Ferrol apenas se aprecia variación en los valores obtenidos para la temporada cálida y fría lo que puede ser debido a que es una estación de fondo urbano que se encuentra más apantallada de la influencia directa de actividades antropogénicas.

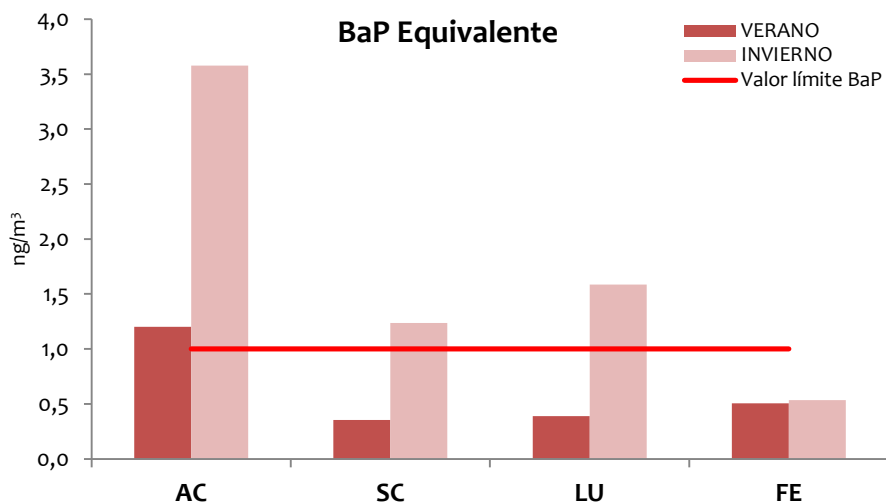


Figura 4.61. Estacionalidad de los valores de BaP_{eq}

En la figura 4.62 podemos apreciar también la contribución de cada uno de los HAPs a la suma de BaP_{eq} y la variabilidad estacional de los mismos. En todos los casos el mayor aporte corresponde al BaP y al DahA.

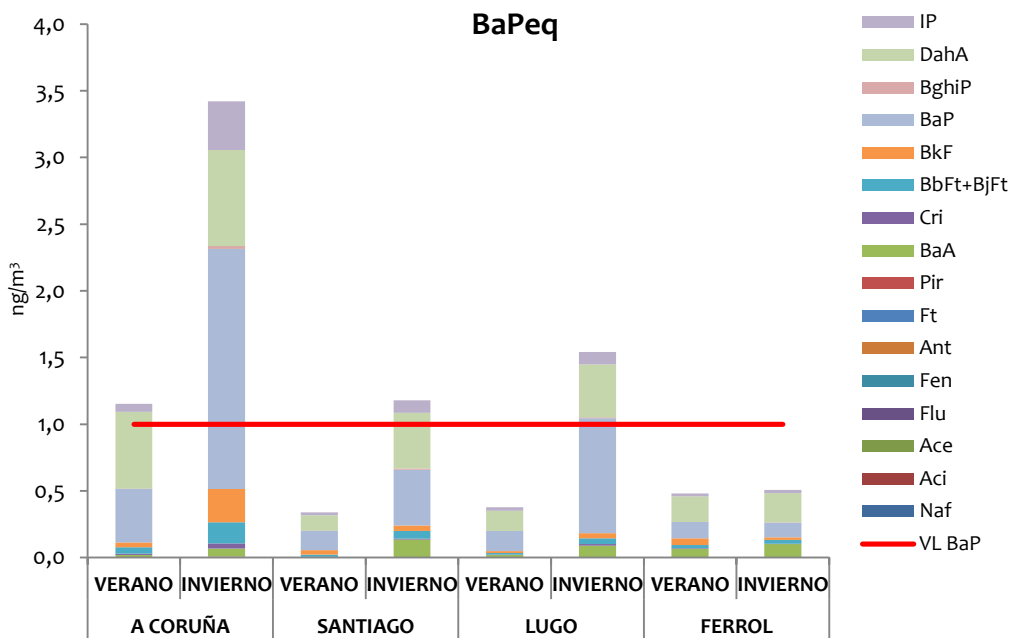


Figura 4.62. Concentración de BaP equivalente (calculado a partir de TEFs)

Para poder determinar el perfil o la abundancia relativa de cada uno de los HAPs, se calcula el ratio de cada uno de los HAP respecto al BaP:

$$RC = \frac{(HAP)_i}{(BaP)}$$

Y la contribución de cada HAP al potencial cancerígeno total se calcula mediante la expresión (Delgado-Saborit, J.M. et al., 2011):

$$(\%Potencial\ cancerígeno)_i = \frac{(RC \times TEF)_i}{\sum_{i=1}^N (RC \times TEF)_i} \times 100$$

De esta manera podemos comparar el perfil del potencial cancerígeno en cada uno de los puntos de muestreo (figura 4.63).

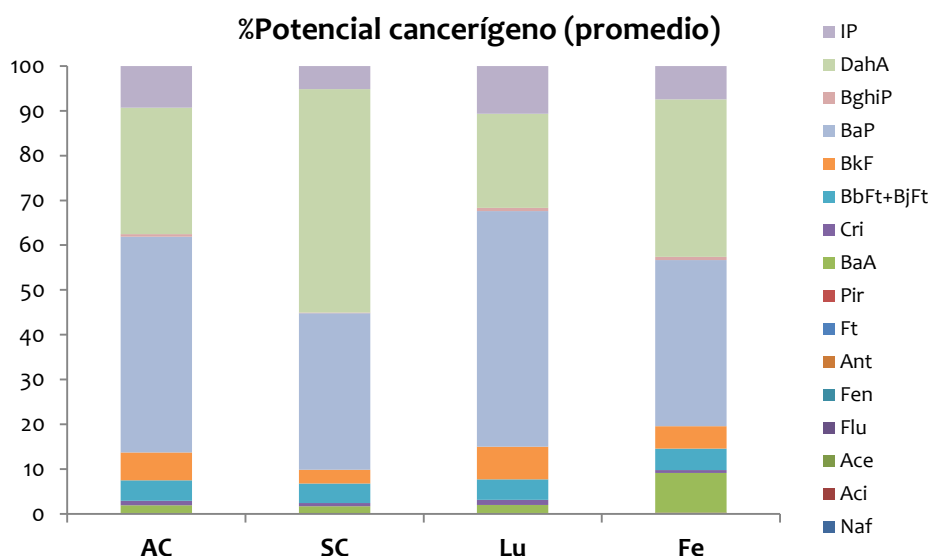


Figura 4.63. Perfil del aporte al potencial cancerígeno de cada uno de los HAPs en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

El aporte mayoritario al potencial cancerígeno total de los HAPs corresponde al BaP excepto en el caso de Santiago de Compostela donde es mayor el aporte del DahA, quedando el BaP en segundo lugar. La tercera fuente es el IP excepto en el caso de Ferrol, donde es mayor la del BaA. Por lo tanto, la evaluación del potencial cancerígeno de los

HAPs referenciándolo exclusivamente al BaP, puede ofrecer resultados que se aproximan a la mitad del potencial cancerígeno total.

De igual modo que se utilizan los TEFs para estimar el potencial cancerígeno total de una mezcla de HAPs, puede utilizarse el factor de mutagenidad equivalente (*Mutagenic Equivalence Factor*, MEF) para calcular el riesgo de mutaciones asociadas a una mezcla de HAPs. Estos factores se han determinado en relación con el potencial mutagénico del benzo(a)pireno a través de ensayos en células humanas (tabla 4.30) (Durant, J. et al., 1996; Masiol, M. et al., 2012).

Tabla 4.30. Valores de BaP_{Meq} promedio en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

(pg/m ³)	MEF	AC	SC	Lu	Fe
BaA	0,08	0,03	0,05	0,04	0,07
Cri	0,02	0,04	0,01	0,01	0,01
BbFt+BjFt	0,13 (*)	0,10	0,04	0,03	0,03
BkFt	0,11	0,16	0,04	0,30	0,04
BaP	1	1,10	0,28	0,51	0,12
DahA	0,29	0,19	0,08	0,08	0,06
BghiP	-				
IP	0,31	0,66	0,17	0,18	0,07
BaP_{Meq} (ng/m³)		2,29	0,67	0,88	0,39

(*) Valor promedio entre BbFt (MEF=0,25) y BjFt (MEF=0)

En la figura 4.64 podemos apreciar la variabilidad estacional del total del potencial mutagénico de los HAPs y la contribución de cada uno de los compuestos analizados.

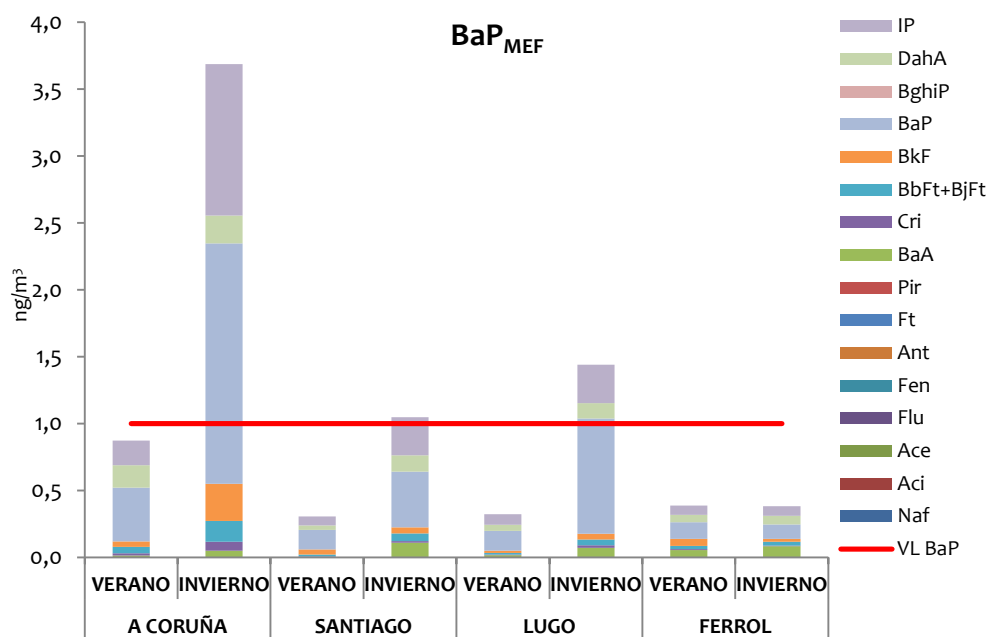


Figura 4.64. Concentración de BaP equivalente (calculado a partir de MEFs)

La concentración equivalente de los HAPs encontrados en relación con su potencial mutagénico es superior al valor límite para el BaP establecido en la legislación de 1 ng/m^3 en A Coruña, Santiago de Compostela y Lugo en la estación fría. En la temporada cálida la suma de los potenciales mutagénicos resulta inferior a la que supondría el valor límite de BaP en todos los casos. El BaP es el compuesto que más contribuye al potencial mutagénico, siendo el IP la segunda aportación a dicho potencial.

Las relaciones entre diferentes HAPs se utilizan para identificar fuentes de contaminación. Estas ratios nos proporcionan información cualitativa que ha de tomarse con precaución ya que en la bibliografía podemos encontrar diferentes ratios y además la fotorreactividad de los HAPs puede provocar valores de ratios alterados. En este trabajo hemos utilizado las ratios propuestas por Yunker y Callén (Yunker, M.B. *et al.*, 2002; Callén, M.S. *et al.*, 2011).

Los HAPs de masa molecular 178 (fenantreno y antraceno) y 202 (fluoranteno y pireno) se utilizan habitualmente para diferenciar entre combustión y fuentes petrogénicas (Budzinski, H. *et al.*, 1997; Yunker, M.B. *et al.*, 2002). Así, ratios $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Fen}) < 0,1$ es indicativo de fuentes petrogénicas mientras que ratios $> 0,1$ proceden de fuentes de combustión.

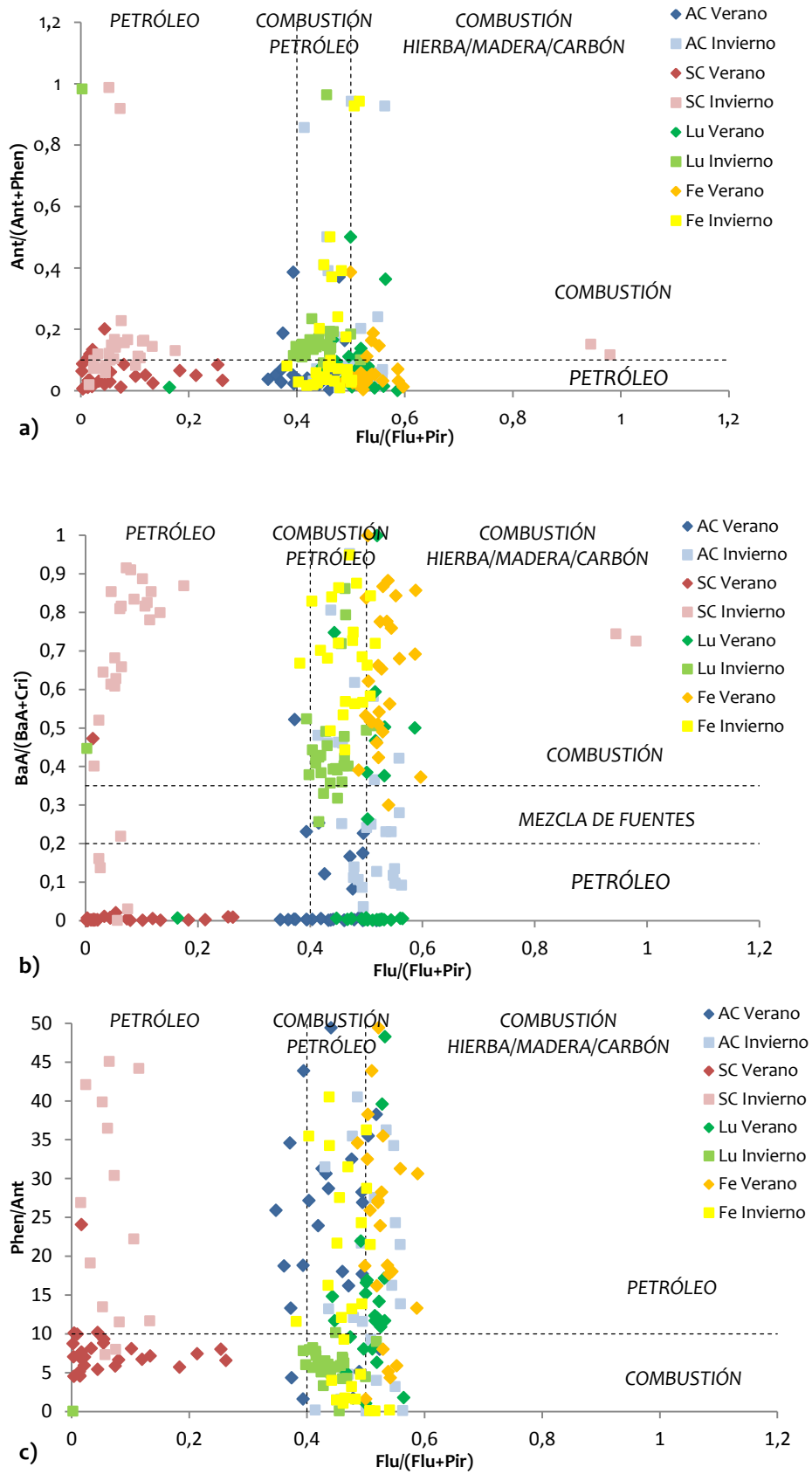
Para la masa molecular 202, la ratio $Flt/(Flt+Pir)$ entre 0,40 y 0,50 se define como el punto de transición entre fuentes petrogénicas y combustión (Budzinski, H. *et al.*, 1997). Este intervalo puede atribuirse a combustión del petróleo (Yunker, M.B. *et al.*, 2002). Por debajo de 0,40 el origen puede considerarse petrogénico, y por encima de 0,50 a combustión de otras fuentes (hierba, madera, queroseno, carbón) (Fine, P.M. *et al.*, 2001; Schauer, J.J. *et al.*, 2001).

Los HAPs más pesados, de masa 228 y cinco anillos aromáticos, se encuentran en menor medida en productos refinados del petróleo. Así, la ratio $BaA/(BaA+Cri)$ puede considerarse indicativo de fuentes petrogénicas (Yunker, M.B. *et al.*, 2002), con valores superiores a 0,35 para combustión y ratios menores de 0,20 indicativos de productos derivados del petróleo, y valores entre 0,20 y 0,35 se atribuyen a mezcla de fuentes.

Otra de las ratios que se emplea para diferenciar entre origen petrogénico y origen pirogénico de los HAPs es Fen/Ant . Los HAPs presentes en productos derivados del petróleo y carbón son habitualmente de bajo peso molecular, mientras que los productos de la quema de combustibles son habitualmente de más alto peso molecular, con cuatro y más anillos aromáticos. Por lo tanto, un valor elevado de HAPs de alto peso molecular es indicativo de fuentes pirogénicas, que son ratios de Fen/Ant entre 1 y 10. Valores mayores de 10 para esta ratio indican procedencia de fuentes petrogénicas (Budzinski, H. *et al.*, 1997).

La relación BaA/BaP es indicativa de combustión de gasolina para valores de hasta 0,5. Valores superiores a 1 son indicativos de combustión de madera y diésel (Li, C.K. *et al.*, 1993).

En la figura 4.65 se representan las ratios $Ant/(Ant+Fen)$ frente a $Flu/(Flu+Pir)$ (figura 4.65a); $BaA/(BaA+Cri)$ frente a $Flu/(Flu+Pir)$ (figura 4.65b); Fen/Ant frente a $Flu/(Flu+Pir)$ (figura 4.65c) y BaA/BaP frente a $Flu/(Flu+Pir)$ (figura 4.65d) para los cuatro puntos de muestreo en temporada cálida y fría.



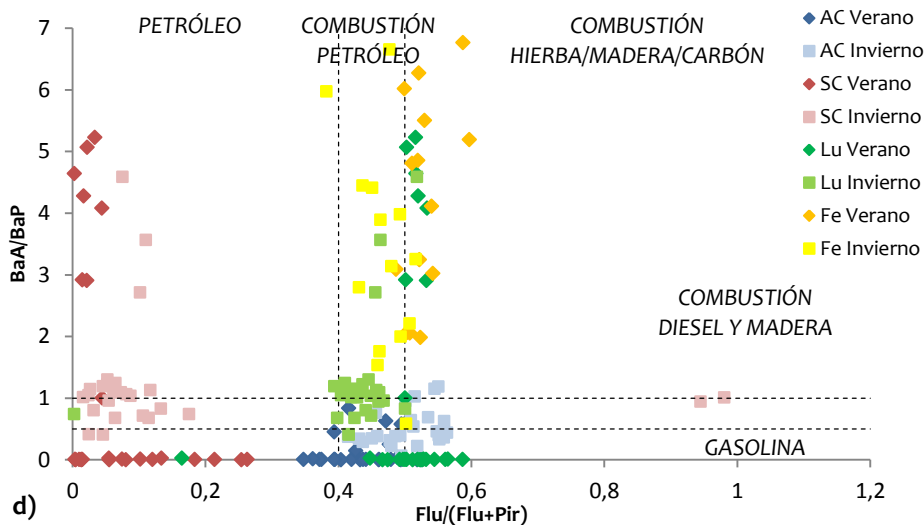


Figura 4.65. Ratios de HAPs en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol

A la vista de la representación de los valores obtenidos para las ratios, el origen fundamental de los HAPs en A Coruña, Lugo y Ferrol es combustión de productos petrogénicos, que puede atribuirse al tráfico (quema de gasolina y diésel), con una menor contribución de combustión de productos biogénicos. Sin embargo, en la estación de medida de Santiago de Compostela, el origen de los HAPs es fundamentalmente de productos derivados del petróleo y una elevada contribución de combustibles fósiles sin quemar, que puede ser debido a pérdidas por evaporación durante el llenado de tanques y depósitos de combustible o por la existencia de alguna fuga en depósitos cercanos.

4.5. Estudio quimiométrico

Con objeto de identificar las posibles fuentes de emisión de los distintos elementos y compuestos analizados y establecer alguna asociación en la dinámica y comportamiento de los mismos, se realizó un análisis de componentes principales (PCA, *Principal Components Analysis*). Como en este caso el número de variables es mayor que el número de muestras por emplazamiento, no se han estudiado individualmente cada uno de los compuestos, sino que se ha elegido alguno de ellos como representativo de cada familia, descartando aquellos compuestos y elementos en los que en más del 50% su valor fue inferior al límite de detección. Concretamente el estudio se ha realizado aplicando PCA con rotación Varimax a una matriz con catorce variables: Ni, Pb, V, As, C_{TOTAL} , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} ,

Ca²⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ y BaP. De este modo, se han podido identificar dos factores en A Coruña y cuatro factores en Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol. Los factores y los *factor loadings* asociados a cada compuesto o elemento en cada factor se recogen en la tablas 4.31, 4.32, 4.33 y 4.34. En cada caso aparecen en **negrita** los *factor loading* iguales o superiores a 0,7 y en *cursiva* los *factor loading* entre 0,5 y 0,7.

A Coruña

Tabla 4.31. Factores identificados en PM10 mediante PCA en A Coruña

	Componente 1	Componente 2
Ni	0,740	-0,437
Pb	0,833	-0,194
V	0,849	-0,305
As	0,925	-0,124
C	0,728	-0,202
NH₄⁺	0,879	-0,022
Na⁺	0,004	0,975
Mg²⁺	-0,023	0,981
Ca²⁺	0,615	0,180
K⁺	0,725	0,527
Cl⁻	-0,187	0,927
SO₄²⁻	0,787	0,200
NO₃⁻	0,905	0,133
BaP	0,855	-0,169
Varianza	52%	25%

Componente 1: mezcla de fuentes. En este primer factor no se puede diferenciar un origen concreto. En el caso de A Coruña, prácticamente todos los elementos y compuestos que no tienen influencia en el segundo factor tienen peso en este primero. Se trata claramente de una mezcla de fuentes.

Componente 2: factor marino. Este factor está definido por Na⁺, Mg²⁺ y Cl⁻, es, por lo tanto, un factor asociado al origen marino. Representa un 25% sobre la varianza total en A Coruña, valor muy elevado respecto a los registrados para este mismo factor en otras ubicaciones, 7% en PM10 en Barcelona (Pey, J., 2009b); 3-16% en Navarra (Aldabe-Salinas, J., 2011). Los valores obtenidos en A Coruña están en consonancia con la cercanía al mar y la elevada influencia de las brisas marinas y las masas de aire de origen Atlántico.

Santiago de Compostela**Tabla 4.32.** Factores identificados en PM10 mediante PCA en Santiago de Compostela

	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4
Ni	0,730	0,030	0,242	-0,229
Pb	0,497	-0,081	0,650	0,037
V	0,645	0,039	0,575	0,199
As	-0,250	-0,025	0,907	0,190
C	0,864	-0,284	0,194	0,113
NH ₄ ⁺	0,242	-0,381	0,139	0,847
Na ⁺	0,023	0,986	0,036	-0,064
Mg ²⁺	0,002	0,979	0,156	0,010
Ca ²⁺	0,332	0,084	0,767	0,264
K ⁺	0,726	-0,059	0,225	0,221
Cl ⁻	-0,098	0,884	-0,220	-0,274
SO ₄ ²⁻	0,058	-0,008	0,377	0,892
NO ₃ ⁻	0,864	0,103	0,179	0,039
BaP	0,817	0,019	-0,218	0,285
Varianza	29%	21%	19%	14%

Componente 1: tráfico. Este factor está fuertemente relacionado con el C total y el NO₃⁻, es decir, emisiones de partículas primarias y partículas secundarias formadas a partir de NO_x. El BaP indica en este caso la procedencia de las partículas de quema de combustibles fósiles, conjuntamente con la influencia de Ni y, en menor medida, V que son considerados trazadores de la combustión de fuel-oil (Olmez, I. *et al.*, 1988; Querol, X. *et al.*, 2007). Por otra parte, la presencia de K sugiere también la influencia de procesos de combustión de biomasa (Pey, J., 2009b; Reisen, F. *et al.*, 2013).

Componente 2: factor marino. Factor definido por Na⁺, Mg²⁺ y Cl⁻, es, por lo tanto, un factor asociado al origen marino. Representa un 21% sobre la varianza total, es algo inferior a la varianza registrada en A Coruña pero se trata también de un valor elevado, lo que es debido a la influencia de las masas de aire de origen Atlántico y a la poca distancia en línea recta con el mar, unos 25 Km.

Componente 3: mezcla de fuentes (industrial + crustal). Este factor lo constituyen fundamentalmente As y Ca y en menor medida Pb y V. No se podría definir una fuente concreta para este factor, pero se puede apreciar la influencia de diferentes actividades industriales en la presencia de As y Pb (Querol, X. *et al.*, 2007) y un factor crustal con el Ca²⁺.

Componente 4: sulfato secundario. En este factor la principal influencia corresponde al SO₄²⁻ y al NH₄⁺, y la influencia de otros compuestos y elementos es mínima. Este es un factor

denominado también factor regional (Pey, J., 2009b) ya que pueden asociarse a componentes diversos en función de cada emplazamiento y sus influencias. Representa una influencia del 14% en el caso de Santiago de Compostela.

Lugo

Tabla 4.33. Factores identificados en PM10 mediante PCA en Lugo

	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4
Ni	0,604	0,078	-0,026	0,100
Pb	0,313	-0,268	0,774	0,369
V	0,874	-0,069	-0,181	0,147
As	0,564	-0,371	0,529	0,145
C	-0,081	-0,166	0,927	0,026
NH ₄ ⁺	0,325	-0,363	0,032	0,849
Na ⁺	0,329	0,877	-0,221	-0,203
Mg ²⁺	0,471	0,811	-0,262	-0,148
Ca ²⁺	0,778	0,336	-0,081	0,087
K ⁺	0,841	0,205	0,151	-0,085
Cl ⁻	-0,142	0,917	-0,041	-0,144
SO ₄ ²⁻	0,692	-0,247	-0,115	0,570
NO ₃ ⁻	-0,041	-0,052	0,249	0,924
BaP	-0,282	0,016	0,894	0,028
Varianza	28%	20%	20%	16%

Componente 1: mezcla de fuentes. Son muchos los factores que contribuyen en este componente: V, K⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻, Ni y As en orden de influencia. Puede apreciarse cierta aportación de quema de fuel-oil por la presencia de V y Ni, un factor crustal por la resuspensión de polvo del suelo y movimiento de terreno y la influencia de la quema de biomasa en el K.

Componente 2: factor marino. El componente 2 es atribuible al factor marino ya que cuenta únicamente con la influencia de Cl⁻, Na⁺ y Mg²⁺. Cabe destacar que es la única de las ubicaciones estudiadas en la que el elemento que más contribuye a este factor es el Cl⁻, estando en último lugar en el resto de estaciones de medida. Esto puede ser debido a la presencia de Cl⁻ antropogénico como ya se había visto en el estudio realizado sobre el aporte de sal marina en este mismo capítulo. La influencia de este componente en Lugo es del 20%, un valor también muy elevado respecto a los registrados en otras ubicaciones (Pey, J., 2009b; Aldabe-Salinas, J., 2011) en las que no se supera el 16%. La influencia del factor marino es muy elevada, lo que está en consonancia con el dominio de los vientos de componente atlántica que predominan en la zona.

Componente 3: tráfico. Este componente está definido por la presencia de CTOTAL, BaP, Pb y en menor medida As. Parece proceder del tráfico por el C y el BaP, derivado de la quema de combustibles fósiles. En este caso este factor se asocia también a la presencia de Pb y As.

Componente 4: nitrato secundario. En este factor la principal influencia corresponde al NO_3^- y al NH_4^+ . Este es un factor denominado también factor regional (Pey, J., 2009b) ya que pueden asociarse componentes diversos en función de cada emplazamiento y sus influencias. El NO_3^- y el NH_4^+ son trazadores de masas de aire envejecidas que provienen de áreas industriales y urbanas próximas. Además, el NH_4^+ puede estar relacionado también con emisiones agropecuarias de NH_3 , mientras que el NO_3^- procede de la oxidación de emisiones de NO_x de la industria y del tráfico. Por lo tanto, parte de este nitrato amónico, que se observa en Lugo, puede proceder del tráfico, de la industria y de emisiones agropecuarias (Inza, A., 2010). Este factor representa una influencia de un 16% en Lugo.

Ferrol

Tabla 4.34. Factores identificados en PM_{10} mediante PCA en Ferrol

	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4
Ni	0,171	-0,150	0,098	-0,791
Pb	0,791	-0,295	0,262	-0,051
V	0,767	-0,271	0,345	-0,084
As	0,909	-0,370	0,320	-0,019
C	0,896	-0,236	0,150	0,100
NH_4^+	0,844	-0,382	-0,118	0,417
Na^+	-0,729	0,959	-0,082	-0,012
Mg^{2+}	-0,667	0,974	-0,003	-0,016
Ca^{2+}	0,332	-0,088	0,917	0,026
K^+	0,742	0,012	0,095	-0,027
Cl ⁻	-0,746	0,910	-0,188	-0,033
SO_4^{2-}	0,665	-0,412	0,280	0,599
NO_3^-	0,735	-0,121	-0,170	0,070
BaP	0,424	-0,115	0,431	0,486
Varianza	36%	24%	11%	10%

Componente 1: mezcla de fuentes. Son muchos los elementos y compuestos que aportan a este factor: As, C_{TOTAL} , NH_4^+ , Pb, V, K^+ , NO_3^{2-} y en menor medida SO_4^{2-} . No puede atribuirse a una fuente concreta, se trata de una mezcla de fuentes entre las puede apreciarse el tráfico y un origen industrial.

Componente 2: factor marino. Este factor está definido por Mg^{2+} , Na^+ y Cl^- , es un factor asociado al origen marino. Representa un 24% sobre la varianza total en Ferrol, muy similar a la varianza que se aprecia en A Coruña (25%) que son las ciudades más próximas a la costa de los puntos en los que se realizó el muestreo.

Componente 3: cristal. En Ferrol el único elemento que contribuye al factor 3 es el Ca^{2+} , por lo que puede atribuirse influencia del factor cristal, pero no hay nada más que indique este origen.

Componente 4: sulfato secundario. En el caso de Ferrol, los *factor loading* correspondientes a SO_4^{2-} y NH_4^+ son bastante bajos, no existiendo una clara influencia de ningún otro elemento en este factor. Únicamente el BaP tiene una contribución ligeramente superior a la del NH_4^+ . Aunque puede atribuirse a sulfato secundario en cierta medida, no es un factor muy definido y aporta una contribución a la varianza muy reducida (10%).

En total, estos cuatro factores (dos en el caso de A Coruña) representan un 77, 83, 84 y 81% sobre la totalidad de los elementos y compuestos analizados en PM10 para A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol respectivamente. Cabe destacar la evidente influencia del factor marino en las cuatro ubicaciones, que contribuye en un 25, 21, 20 y 24% respectivamente en A Coruña, Santiago, Lugo y Ferrol y como va disminuyendo la varianza atribuible a dicho factor en función de la distancia a la costa de la estación de medida.

4.6. Resumen de figuras

Figura 4.1. Temperatura promedio mensual registrada en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	113
Figura 4.2. Precipitación mensual acumulada en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	114
Figura 4.3. Frecuencia de los diferentes patrones de transporte	115
Figura 4.4. Dependencia estacional de las retrotrayectorias	115
Figura 4.5. Alturas de la capa de mezcla	117
Figura 4.6. Patrones de evolución horaria de los contaminantes gaseosos (NO, NO ₂ , O ₃ y SO ₂) en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	120
Figura 4.7. Valores de PM ₁₀ obtenidos en A Coruña durante el periodo cálido	123
Figura 4.8. Valores de PM ₁₀ obtenidos en A Coruña durante el periodo frío	124
Figura 4.9. Valores de PM ₁₀ obtenidos en Santiago de Compostela durante el periodo cálido	125
Figura 4.10. Valores de PM ₁₀ obtenidos en Santiago de Compostela durante el periodo frío	125
Figura 4.11. Valores de PM ₁₀ obtenidos en Lugo durante el periodo cálido	126
Figura 4.12. Valores de PM ₁₀ obtenidos en Lugo durante el periodo frío	126
Figura 4.13. Valores de PM ₁₀ obtenidos en Ferrol durante el periodo cálido	127
Figura 4.14. Valores de PM ₁₀ obtenidos en Ferrol durante el periodo frío	128
Figura 4.15. Comparativa de los valores de PM ₁₀ en distintos puntos de España para el año 2008	129
Figura 4.16. Evolución de los valores promedio anuales en la UE según el tipo de estación (ETC/ACC Technical Paper 2010/1. Airbase: http://acm.eionet.europa.eu/database/airbase)	129
Figura 4.17. Valores promedio anuales en la UE según el tipo de estación para el año 2008 (ETC/ACC Technical Paper 2010/1. Airbase: http://acm.eionet.europa.eu/database/airbase)	130
Figura 4.18. Concentración de iones para la temporada cálida y temporada fría en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	132

Figura 4.19. Frecuencia de los valores de pH obtenidos	133
Figura 4.20. Valores globales para el factor de neutralización F en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	135
Figura 4.21. Valores del factor de neutralización F en temporadas cálida y fría en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	135
Figura 4.22. Frecuencia de los valores de conductividad obtenidos	136
Figura 4.23. Correlación entre el contenido iónico y la conductividad en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	137
Figura 4.24. Variación en la concentración de Na ⁺ y Cl ⁻ en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol a lo largo de todo el periodo de muestreo	139
Figura 4.25. Relación Na ⁺ (eq)/Cl ⁻ (eq) en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol para todo el periodo de muestreo, la temporada cálida y la temporada fría	141
Figura 4.26. Aporte correspondiente a ss y nss para los iones Na ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	146
Figura 4.27. Variación de la concentración de PM ₁₀ , SO ₄ ²⁻ nss, NO ₃ ⁻ y NH ₄ ⁺	150
Figura 4.28. Balance iónico entre SO ₄ ²⁻ nss + NO ₃ ⁻ y NH ₄ ⁺ (μeq/m ³)	151
Figura 4.29. Especies inorgánicas secundarias formadas a partir de nitrato y sulfato (neq/m ³)	153
Figura 4.30. Especies inorgánicas secundarias formadas a partir de nitrato y sulfato (neq/m ³) en A Coruña en los años 2004-2005	153
Figura 4.31. Porcentaje de carbonato sobre el total de PM ₁₀ para A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	156
Figura 4.32. Valores medidos de C _{TOTAL} en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	158
Figura 4.33. Componentes mayoritarios en PM ₁₀ para A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	159
Figura 4.34. Porcentaje de los componentes mayoritarios sobre PM ₁₀ para A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	160
Figura 4.35. Comparativa del aporte de iones totales y ss en PM ₁₀	161
Figura 4.36. Variabilidad estacional de las concentraciones de metales traza en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	168
Figura 4.37. Cromatograma de A Coruña en la temporada cálida	169

Figura 4.38. Promedio para los n-alcanos totales en las cuatro estaciones de medida	170
Figura 4.39. n-alcanos totales en A Coruña en la temporada cálida	171
Figura 4.40. n-alcanos totales en A Coruña en la temporada fría	171
Figura 4.41. n-alcanos totales en Santiago de Compostela en la temporada cálida	172
Figura 4.42. n-alcanos totales en Santiago de Compostela en la temporada fría	172
Figura 4.43. n-alcanos totales en Lugo en la temporada cálida	173
Figura 4.44. n-alcanos totales en Lugo en la temporada fría	173
Figura 4.45. n-alcanos totales en Ferrol en la temporada cálida	174
Figura 4.46. n-alcanos totales en Ferrol en la temporada fría	174
Figura 4.47. Abundancia de cada uno de los n-alcanos en A Coruña para temporada cálida y temporada fría	175
Figura 4.48. Abundancia de cada uno de los n-alcanos en Santiago de Compostela para temporada cálida y temporada fría	177
Figura 4.49. Abundancia de cada uno de los n-alcanos en Lugo para temporada cálida y temporada fría	179
Figura 4.50. Abundancia de cada uno de los n-alcanos en Ferrol para temporada cálida y temporada fría	180
Figura 4.51. Valores de %Wax	184
Figura 4.52. Cromatograma de la estación de Lugo del 23-12-2008	186
Figura 4.53. Cromatograma de la estación de Lugo el 23-10-2008	187
Figura 4.54. Cromatograma de la estación de Ferrol el 17-02-2009	187
Figura 4.55. Comparativa del aporte de n-alcanos totales respecto a cantidad de C y PM10	191
Figura 4.56. Variabilidad estacional de la suma de HAPs	194
Figura 4.57. Composición de la suma de los 16 HAPs analizados en temporada de verano e invierno en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	195
Figura 4.58. Distribución de los HAPs en función del número de anillos	196

Figura 4.59. Porcentaje de HAPs procedentes de combustión (COMPAHs) y cancerígenos (CANPAHs)	197
Figura 4.60. Promedio anual y distancia al valor objetivo de BaP en estaciones de la UE para el año 2008	199
Figura 4.61. Estacionalidad de los valores de BaP_{eq}	201
Figura 4.62. Concentración de BaP equivalente (calculado a partir de TEFs)	201
Figura 4.63. Perfil del aporte al potencial cancerígeno de cada uno de los HAPs en A coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	202
Figura 4.64. Concentración de BaP equivalente (calculado a partir de MEFs)	204
Figura 4.65. Ratios de HAPs en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	206

4.7. Resumen de tablas

Tabla 4.1. Valores promedio anuales de SO_2 , NO_2 , NO_x , O_3 y PM_{10} en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	118
Tabla 4.2. Rango de concentraciones de PM_{10} en los diferentes lugares de muestreo, promedio y número de superaciones del valor máximo diario	122
Tabla 4.3. Concentraciones medias, máximas y mínimas para los componentes mayoritarios analizados en PM_{10} en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol para todo el periodo de muestreo	131
Tabla 4.4. Valores de ΔpH y rango en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	133
Tabla 4.5. Valores de $\Delta C. E.$ y rango en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	137
Tabla 4.6. Iones inorgánicos en el agua de mar	143
Tabla 4.7. Concentración de sal marina en PM_{10}	144
Tabla 4.8. Valores promedio, máximo y mínimo de SIA	148
Tabla 4.9. Variabilidad estacional de SIA	149
Tabla 4.10. Valores estimados de carbonato en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	155

Tabla 4.11. Contenido en C_{TOTAL} y OM+EC para A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	157
Tabla 4.12. Concentraciones medias, máximas y mínimas para los componentes traza analizados en PM10 en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol para todo el periodo de muestreo	162
Tabla 4.13. Clasificación IARC respecto a la toxicidad de los metales y valores límite establecidos en la legislación española (Real Decreto 812/2007; Real Decreto 102/2011)	163
Tabla 4.14. Concentraciones obtenidas para los metales traza en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol para todo el periodo de muestreo	167
Tabla 4.15. Rangos medios de concentración de As, Cd, Ni, Pb, Se y V para estaciones de fondo rural y fondo urbano en España en PM10 (Querol, X. <i>et al.</i> , 2009)	170
Tabla 4.16. Valores promedio obtenidos para los n-alcanos	175
Tabla 4.17. Promedio y rango para cada uno de los n-alcanos en la estación de A Coruña	177
Tabla 4.18. Promedio y rango para cada uno de los n-alcanos en la estación de Santiago de Compostela	175
Tabla 4.19. Promedio y rango para cada uno de los n-alcanos en la estación de Lugo	178
Tabla 4.20. Promedio y rango para cada uno de los n-alcanos en la estación de Ferrol	180
Tabla 4.21. Valores de C_{max}	181
Tabla 4.22. Valores de CPI	183
Tabla 4.23. Valores de ACL	185
Tabla 4.24. Relación U:R en función de la fuente de emisión	188
Tabla 4.25. Valores de U/R	188
Tabla 4.26. Comparativa para n-alcanos en PM10 en diferentes estaciones	190
Tabla 4.27. Valores promedio y rango para los HAPs en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	193
Tabla 4.28. Valores de BaP y porcentaje de BaP sobre el total de HAPs medidos	198

Tabla 4.29. Valores de BaP _{eq} promedio en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	200
Tabla 4.30. Valores de BaP _{Meq} promedio en A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol	203
Tabla 4.31. Factores identificados en PM ₁₀ mediante PCA en A Coruña	208
Tabla 4.32. Factores identificados en PM ₁₀ mediante PCA en Santiago de Compostela	209
Tabla 4.33. Factores identificados en PM ₁₀ mediante PCA en Lugo	210
Tabla 4.34. Factores identificados en PM ₁₀ mediante PCA en Ferrol	211

4.8. Bibliografía

- Abbas, M.R.B. and Simoneit, B.R.T. (1996). "*Composition of extractable organic matter of air particles from Malaysia: initial study.*" *Atmospheric Environment* 30: 2779-2793.
- Alastuey, A., Querol, X., et al. (2005). "*Characterisation of TSP and PM_{2.5} at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002).*" *Atmospheric Environment* 39: 4715-4728.
- Aldabe-Salinas, J. (2011). *Caracterización físico-química del material particulado en la Comunidad Foral de Navarra. Facultad de Ciencias, Universidad de Navarra.*
- Almeida Azevedo, D., Moreira dos Santos, C.Y., et al. (2002). "*Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes, Brasil.*" *Atmospheric Environment* 36: 2383-2395.
- Almeida, S.M., Pio, C.A., et al. (2006). "*Approaching PM_{2.5} and PM_{2.5-10} source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution.*" *Science of the Total Environment* 368: 663-674.
- Alves, C., Oliveira, T., et al. (2007). "*Characterization of carbonaceous aerosols from the Azorean Island of Terceira.*" *Atmospheric Environment* 41(1359-1373).
- Alves, C., Pio, C., et al. (2001). "*Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas.*" *Atmospheric Environment* 35: 5485-5496.
- Alves, C., Vicente, A., et al. (2012). "*Organic compounds in aerosols from selected European sites - Biogenic versus anthropogenic sources.*" *Atmospheric Environment* 59: 243-255.
- Andreou, G. and Rapsomanikis, S. (2009). "*Origins of n-alkanes, carbonyl compounds and molecular biomarkers in atmospheric fine and coarse particles of Athens, Greece.*" *Science of the Total Environment* 407: 5750-5760.
- ATSDR (1999). *Toxicological Profile for Lead.* U. D. o. H. a. H. S. Washington DC, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

- ATSDR (2005). *Toxicological Profile for Nickel*. A. f. T. S. a. D. Registry, Atlanta GA: US Public Health Service.
- ATSDR (2008). *Draft Toxicological Profile for Cadmium.*, Atlanta, Georgia: US Department of Health and Human Services.
- Bi, X., Sheng, G., et al. (2003). "*Distribution of particulate -and vapour- phase n-alknes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China.*" *Atmospheric Environment* 37: 289-298.
- Bi, X., Sheng, G., et al. (2002). "*Extractable organic matter in Pm10 from LiWang district of Guangzhou city, PR China.*" *Science of the Total Environment* 300: 213-228.
- Blanco, G. (2009). *Detreminación de aniones, cationes y ácidos orgánicos en material particulado atmosférico mediante electroforesis capilar*. Departamento de Química Analítica, Universidade da Coruña.
- Budzinski, H., Jones, I., et al. (1997). "*Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary.*" *Marine Chemistry* 58: 85-97.
- Burton, R.M., Suh, H.H., et al. (1996). "*Spatial variation in particulate concentrations within metropolitan Philadelphia.*" *Environment Science and Technology* 30: 400-407.
- Callén, M.S., López, J.M., et al. (2011). "*Characterization of PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Spanish urban and rural areas.*" *Journal of Environmental Monitoring* 13: 319-326.
- Cecinato, A., Marino, F., et al. (1999). "*Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fraction of inhalable atmospheric particulates.*" *Journal of Chromatography A* 846: 255-264.
- Cincinelli, A., Mandorlo, S., et al. (2003). "*Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrialised area of Prato (Italy).*" *Atmospheric Environment* 37: 3125-3133.
- Chen, S.C. and Liao, C.M. (2006). "*Health risk assessment on human exposed to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources.*" *Science of the Total Environment* 366 (1): 112-23.
- Delgado-Saborit, J.M., Stark, C., et al. (2011). "*Carcinogenic potential, levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in indoor and outdoor environments and their implications for air quality standards.*" *Environment International* 37: 383-392.
- Directive 107/CE (2004). *Directive 2004/107/CE of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and PAH in ambient air.*
- Draxler, R.R. and Rolph, G.D. (2012). "*HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model via NOAA ARL READY.*" NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

- Durant, J., Busby, W., et al. (1996). "Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols." *Mutation Research. Genetic Toxicology* 371: 123-157.
- Feng, J., Chan, C.K., et al. (2005). "Impact of meteorology and energy structure on solvent extractable organic compounds of PM_{2.5} in Beijing, China." *Chemosphere* 61: 623-632.
- Fine, P.M., Cass, G.R., et al. (2001). "Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the Northeastern United States." *Environmental Science and Technology* 35: 2665-2675.
- Frenz, P.Y., Vega, J.M., et al. (1997). "Chronical exposure to environment lead in Chilean nursing infants." *Revista Médica de Chile* 125: 1137-1144.
- Hidy, G.M. (1994). "Atmospheric Sulfur and Nitrogen Oxides, Eastern North American Source-Receptor Relationships". San Diego, Academic Press.
- Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., et al. (1991). "Quantitative Characterization of Urban sources of Organic Aerosol by High-Resolution Gas Chromatography." *Environment Science and Technology* 25: 1311-1325.
- Hjellbrecke, A.G., Schaug, J., et al. (1997). *Data report 1995, EMEP/CCC Report 4/97*. Kjeller, Norway.
- IARC (2006). *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans*. 86.
- IARC (2010). "Some non heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures." 92.
- IARC (2012). *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic risk to Humans*. 100C.
- Inza, A. (2010). *Estudio de series temporales y composición química del material particulado atmosférico en distintas áreas del País Vasco. Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País vasco*.
- IPCC (1996). *The science of the climate change*, Cambridge United Press, pp 584.
- IPCC (2007). *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC*.
- Jang, M., Czoschke, N.M., et al. (2002). "Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions." *Science* 298: 814-817.
- Kalaitzoglou, M., Terzi, E., et al. (2004). "Patterns and sources of particle-phase aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of western Greece." *Atmospheric Environment* 38: 4023-4035.
- Li, C.K. and Kamens, R.M. (1993). "The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling." *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 27: 523-532.
- Maenhaut, W., Zoller, W.H., et al. (1979). "Concentration and size distribution of particulate trace elements in the south polar atmosphere." *Journal of Geophysical Research* 84: 2421-2431.

- Malcolm, H.M. and Dobson, S. (1994). *The calculation of an environmental assessment level (EAL) for atmospheric PAHs using relative potencies*. HMIP-commissioned research. L. D. o. t. Environment.
- Mandalakis, M., Tsapakis, M., et al. (2002). "Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/FS in the atmosphere of Athens (Greece)." *Atmospheric Environment* 36: 4023-4035.
- Marticorena, B., Bergametti, G., et al. (1997). "Modeling the atmospheric dust cycle2. Simulation of Saharan dust sources." *Journal of Geophysical Research* 102: 4387- 4404.
- Masiol, M., Hofer, A., et al. (2012). "Carcinogenic and mutagenic risk associated to airborne particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: A source apportionment." *Atmospheric Environment* 60: 375-382.
- Mazurek, M.A. and Simoneit, B.R.T. (1984). "Characterization of biogenic and petroleum derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas." Woburn, MA., Ann Arbor Science.
- Millán, M., Salvador, R., et al. (1997). "Photo-oxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: results from European research projects." *Journal of Geophysical Research* 102: 8811-8823.
- Nambi, K.S.U., Tripathi, R.M., et al. (1997). "Scenario of Pb pollution and children in Mumbai: Current air quality standard vindicated." *Energy & Environment Monitoring* 13: 53-60.
- Nickovic, S., Kakaliagou, O., et al. (2001). "Model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere." *Journal of Geophysical Research* 106: 18113-18129.
- Nisbet, I.C.T. and Lagoy, P.K. (1992). "Toxic equivalent factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects." *Regulatory Toxicology Pharmacology* 16: 290-300.
- Olmez, I., Sheffield, A.E., et al. (1988). "Composition of Particles from selected sources in Philadelphia for receptor modelling applications." *Journal of the Air and Waste Management Association* 38: 1392-1402.
- Oros, D.R., Standley, L.J., et al. (1999). "Epicuticular wax composition of predominant conifers of western North America." *Verlag der Zeitschrift fur Naturforschung* 54c: 17-24.
- Park, S.S., Ondov, J.M., et al. (2005). "Seasonal and shorter-term variations in particulate nitrate atmospheric nitrate in Baltimore." *Atmospheric Environment* 39: 2011-2020.
- Pathak, R.V., Louie, P.K.K., et al. (2004). "Characteristics of aerosol acidity in Hong Kong." *Atmospheric Environment* 38: 2965-2974.
- Pey, J. (2009b). *Caracterización físico-química de los aerosoles atmosféricos en el Mediterráneo occidental*. Departamento de Ingeniería Minera y recursos Naturales, Universidad Politécnica de Cataluña.
- Pey, J., Querol, X., et al. (2009). "Variations of levels and composition of PM10 and PM2.5 at an insular site in the Western Mediterranean." *Atmospheric Research* 94: 285-299.

- Pindado-Jiménez, O. (2009). *Caracterización de la fracción orgánica del aerosol atmosférico en una zona rural de Madrid mediante el empleo de técnicas cromatográficas*, Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Química Analítica.
- Pio, C.A. and A., L.D. (1998). "Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere." *Journal of Geophysical Research* 103: 25263-25272.
- Pio, C.A., Alves, C.A., et al. (2001). "Organic components of aerosols in a forested area of central Greece." *Atmospheric Environment* 35: 389-401.
- Pio, C.A., C.A., A., et al. (2001b). "Identification, abundance and origin of the atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area." *Atmospheric Environment* 35: 1365-1375.
- QUARG (1996). *Third Report of the Quality of Urban Air Review Group, Airborne Particulate Matter in UK*. L. Department of the Environment.
- Querol, X., Alastuey, A., et al. (2001). "PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan Area, Catalonia, Spain." *Atmospheric Environment* 35: 6407-6419.
- Querol, X., Viana, M., et al. (2007). "Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain." *Atmospheric Environment* 41: 7219-7231.
- Querol, X., Viana, M.M., et al. (2009). *Niveles, composición y fuentes de PM10, PM2.5 y PM1 en España: Cantabria, Castilla León, Madrid y Melilla*, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino.
- Real Decreto 102 (2011). *Real Decreto 102/2011, de 8 de de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.*, Boletín Oficial del estado nº25, sábado 29 de enero de 2011.
- Real Decreto 812 (2007). *Real Decreto 812/2007, de 22 de junio, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos*, Boletín Oficial del Estado nº 150, 23 de junio de 2007.
- Real Decreto 1073 (2002). *Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono*, Boletín Oficial del Estado número 260, miércoles 30 de octubre de 2002.
- Reisen, F., Meyer, C.P., et al. (2013). "Impact of biomass burning sources on seasonal aerosol air quality." *Atmospheric Environment* 67: 437-447.
- Robinson, A.C., Donahue, N.M., et al. (2007). "Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging." *Science* 315: 1259-1262.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., et al. (1993). "Sources of fine organic aerosols: 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks." *Environment Science and Technology* 27: 636-651.

- Rolph, G.D. (2012). "*Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY)*." NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., *et al.* (2001). "*Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C₁-C₂₉ organic compounds from fireplace combustion of wood.*" *Environmental Science and Technology* 35: 1716-1728.
- Simoneit, B.R.T. (1984). "*Organic matter of the troposphere-III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States.*" *Atmospheric Environment* 18: 51-67.
- Simoneit, B.R.T. (1989). "*Organic matter of the troposphere V. Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliation.*" *Journal of Atmospheric Chemistry* 8: 251-275.
- Stelson, A.W. and Seinfeld, J.H. (1982). "*Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant.*" *Atmospheric Environment* 16: 983-992.
- Turpin, B.J., Saxena, P., *et al.* (2000). "*Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects.*" *Atmospheric Environment* 34: 2983-3013.
- Underwood, N.M., Song, C.H., *et al.* (2001). "*Heterogeneous reactions of NO₂ and HNO₃ on oxides and mineral dust: A combined laboratory and modeling study.*" *Journal of Geophysical Research, Atmospheres* 106: 18055-18066.
- UNEP (2008). *Interim Review of Scientific Information on Cadmium.*, Geneva: United Nations Environment Program.
- US-EPA (1986). *Air Quality Criteria for Lead (EPA 600/8-83-028F)*. N. Research Triangle Park, Office of Research and Development, Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office.
- Wang, W., Huang, M., *et al.* (2011). "*Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban surface dust of Guangzhou, China: Status, sources and human health risk assessment.*" *Science of the Total Environment* 409: 4519-4527.
- Watson, J.G., Zhu, T., *et al.* (2002). "*Receptor modeling application framework for particle source attribution.*" *Chemosphere* 49: 1093-1136.
- WHO (1995). *Inorganic Lead (Environmental Health Criteria 165)*. I. P. o. C. Safety.
- WHO (2000). *Air Quality Guidelines for Europe, 2 ed.*, Copenhagen: WHO Regional Publications, European Series. 91: 288.
- WHO (2001). *Arsenic and arsenic compounds (Environmental Health Criteria 224) 2 ed.*, Geneva: World Health Organization, International Program on Chemical Safety.
- WHO (2007). *Nickel in Drinking Water*. G. W. H. Organization, WHO/SDE/WSH/07.08/55.
- Xunta de Galicia (2008). *Informe Anual 2008. Calidade do Aire en Galicia*. T. e. I. Secretaría Xeral de Calidade e Avaliación Ambiental. Consellería de medio Ambiente.
- Xunta de Galicia (2009). *Informa Anual 2009. Calidade do Aire en Galicia*. T. e. I. Secretaría Xeral de Calidade e Avaliación Ambiental. Consellería de medio Ambiente.

- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., *et al.* (2002). "*PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition.*" *Organic Geochemistry* 33: 48-515.
- Zakaria, M.P., Takada, H., *et al.* (2002). "*Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs.*" *Environment Science and Technology* 36: 1907-1918.
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., *et al.* (2007). "*A case study of urban particle acidity and its influence on secondary organic aerosol.*" *Environment Science and Technology* 41: 3213-3219.
- Zhou, J., Wang, T., *et al.* (2009). "*Composition and sources of organic matter in atmospheric PM10 over two year period in Beijing, China.*" *Atmospheric Research* 93: 849-861.
- Zhou, Y., Xue, L., *et al.* (2012). "*Characterization of aerosol acidity at a high mountain site in central eastern China.*" *Atmospheric Environment* 51: 11-20.

Capítulo 5. Conclusiones

De los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se han extraído las siguientes conclusiones:

1. Se evaluó la incertidumbre de los diferentes procedimientos analíticos empleados, presentando valores aceptables en todos los casos.
2. Se llevaron a cabo 383 muestreos de PM₁₀ en cuatro zonas urbanas diferentes de Galicia que, dada la distribución espacial y temporal de las estaciones, supone un número de muestras considerable y extraordinariamente representativo y no llevado a cabo en ningún estudio en nuestra Comunidad Autónoma.
3. Los niveles de PM₁₀ medidos durante los meses de otoño e invierno son superiores a los alcanzados en primavera y verano. Los fenómenos de estabilidad atmosférica, que se producen principalmente durante el invierno, favorecen el aumento de los niveles de PM₁₀ al disminuirse considerablemente la dispersión de contaminantes. Por norma general, el aumento de los niveles de PM₁₀ durante los meses más fríos se debe a un mayor aporte antropogénico, aunque en algunas ocasiones, se debe a episodios de intrusiones saharianas.
4. Se evaluó el aporte de la sal marina a partir de los análisis de aniones y cationes inorgánicos en las muestras de PM₁₀ siguiendo una nueva metodología propuesta por la Unión Europea. Se observó que la mayor contribución de la sal marina se produce en A Coruña y supone un 19% sobre el total de PM₁₀.
5. En cuanto al carbono total, los valores obtenidos son siempre mayores durante la temporada fría que en la cálida, donde suponen un 42% del total de PM₁₀ en el caso de Lugo, 36% en A Coruña y Santiago de Compostela y 27% en Ferrol.
6. Con respecto a los metales pesados, As, Cd, Pb y Ni, en ningún caso el valor medio obtenido a lo largo del período de medida superó los valores establecidos en la legislación como valores promedio para un año natural.
7. Se detectaron los hidrocarburos alifáticos desde el C-17 hasta el C-37. Los valores más elevados de la suma total se obtuvieron en la estación de Santiago de Compostela, seguida de la estación de Lugo, siendo los valores encontrados en las estaciones de A Coruña y Ferrol muy similares. En cuanto a la variabilidad en las cantidades totales de hidrocarburos alifáticos en la temporada cálida y la temporada fría, se observó que es menor en el caso de la estación de A Coruña, donde la suma total en verano supone un 61,5% sobre los hidrocarburos alifáticos

totales del invierno. En las otras tres estaciones la variabilidad estacional es muy similar.

8. El cálculo de ciertos parámetros como CPI, % ceras, etc. denotan que el origen de los hidrocarburos alifáticos en PM₁₀ en esta zona tienen un origen tanto petrogénico como biogénico.
9. La concentración media de HAPs medida en A Coruña es muy superior a las concentraciones medidas en las otras tres zonas urbanas. De los 16 HAPs medidos, los que presentan mayores concentraciones son, en casi todos los lugares de muestreo, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno y criseno en verano y criseno e indeno(1,2,3-cd)pireno en invierno.
10. En general, más del 60% de los HAPs encontrados proceden de fuentes de combustión, y en torno al 40% del total presenta potencial cancerígeno.
11. Si se tienen en cuenta los TEFs para los HAPs, la valoración del potencial cancerígeno (toxicidad) para el conjunto de los HAPs es tres veces superior a la del BaP en solitario.
12. Teniendo en cuenta los orígenes de las masas de aire que afectan a las zonas de muestreo, en general las advecciones con origen en la Península Ibérica provocan un aumento en las concentraciones de contaminantes y las de origen Atlántico un aumento en los niveles de aerosol marino.
13. La aplicación del análisis de componentes principales (PCA) a una selección de 16 de las variables analizadas, permite distinguir los distintos factores que contribuyen al aporte de dichos elementos. Cabe destacar la gran influencia del factor marino en las cuatro ubicaciones analizadas, mientras que el resto de los factores obtenidos son variables en los diferentes puntos de muestreo, siendo algunos de ellos mezcla de diferentes fuentes que no es posible distinguir, pero entre los que puede apreciarse una fuerte influencia de las emisiones del tráfico rodado y de las diferentes industrias presentes en cada área de estudio.



El material particulado atmosférico, concretamente PM10, constituye un parámetro fundamental en la evaluación de la calidad del aire ya que puede ejercer una influencia muy variada en el medio ambiente y en la salud humana.

El principal objetivo de este trabajo es la evaluación de la variabilidad estacional y espacial de los niveles de PM10, así como de ciertos contaminantes persistentes asociados, en cuatro zonas urbanas del Norte de Galicia: A Coruña, Santiago de Compostela, Lugo y Ferrol.

As



Cl⁻

Ni



Na⁺



Mg²⁺



Pb