



**UNIVERSIDADE DA CORUÑA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Grado en Química**

Memoria del Trabajo de Fin de Grado

**CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA  
PARTICULADA ATMOSFÉRICA**

**CARACTERIZACIÓN DA MATERIA  
PARTICULADA ATMOSFÉRICA**

**CHARACTERIZATION OF THE  
ATMOSPHERIC PARTICULATE MATTER**

**Directores: Purificación López Mahía**

**Soledad Muniategui Lorenzo**

**Autor: DANIEL ANGERIZ REBOLLO**

**Curso 2017-2018, convocatoria de septiembre**



## AGRADECIMIENTOS

---

En primer lugar, gracias al grupo de Química Analítica Aplicada y al Instituto Universitario de Medio Ambiente de la UDC por proporcionarme los medios necesarios que han hecho posible este TFG.

Gracias a mis directoras Purificación López Mahía y Soledad Muniategui Lorenzo por su inmensa paciencia y por su incansable apoyo.

A María Piñeiro por sus consejos, su infinita paciencia y por transmitirme todos sus conocimientos sobre el material particulado atmosférico que han permitido que este trabajo fin de grado llegue a buen término.

A Pilar, porque de ella aprendí a trabajar en un laboratorio mucho mejor de lo que pude aprender en la carrera.

A Iago, por ayudarme durante el trabajo y guiarme en su escritura.

Y a mis padres, porque el título va para ellos. Son las personas que me obligaron a seguir hasta el final, a pesar de querer dejarlo tiempo atrás. Con vosotros lo he logrado.



# ÍNDICE

---

RESUMEN.....	i
RESUMO .....	ii
SUMMARY .....	iii
1. INTRODUCCIÓN .....	5
1.1 MATERIAL PARTICULADO .....	5
1.2 MARCO LEGISLATIVO .....	8
2 OBJETIVOS .....	12
3 ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL.....	13
3.1 FRACCIÓN ORGÁNICA.....	13
A. Hidrocarburos aromáticos policíclicos .....	14
B. Relaciones isotópicas de carbono estable .....	16
3.2 FRACCIÓN INORGÁNICA .....	17
A. Metales .....	18
B. Aniones y cationes .....	19
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	20
4.1 MATERIAL Y REACTIVOS.....	20
4.2 EQUIPAMIENTO E INSTRUMENTACIÓN.....	22
4.3 DETERMINACIONES ANALÍTICAS .....	23
A. Hidrocarburos aromáticos policíclicos .....	23
B. Metales.....	27
C. Aniones y cationes .....	27
D. Isótopos estables .....	28
E. Otras determinaciones.....	28
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
5.1 MUESTREO .....	29
5.2 NIVELES DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO .....	30
5.3 NIVELES DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS.....	31
5.4 NIVELES DE METALES.....	34
5.5 NIVELES DE ANIONES Y CATIONES .....	35
5.6 NIVELES DE ISÓTOPOS ESTABLES .....	37
5.7 FRACCIONES DE CARBONO .....	38
6. CONCLUSIONES .....	42
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43
ANEXO 1.....	49



## Índice de Figuras

---

Figura 1. Distribuciones de PM para la moda de núcleos Aitken (Mn), moda de acumulación (Ma) y moda gruesa (Mg) respecto a número, área y volumen (EPA, 2004).....	6
Figura 2. Grado de penetración del PM en el sistema respiratorio en relación con su tamaño de partícula (EPA, 2004).....	8
Figura 3. Esquema de fracciones de carbono en PM.....	14
Figura 4. Curvas de calibración de los HAP analizados.....	26
Figura 5. Niveles de PM <sub>2,5</sub> y PM <sub>10</sub> durante el evento objeto de estudio.....	30
Figura 6. Niveles de PM <sub>2,5</sub> y PM <sub>10</sub> durante los días previos y posteriores al evento objeto de estudio.....	31
Figura 7. Ejemplo de un cromatograma de las muestras de HAP.....	31
Figura 8. Aplicación del modelo de integración para distinguir dos HAP no resueltos completamente, por la presencia de interferencias.....	32
Figura 9. Separación de la señal del BbF de su línea base e interferencias.....	32
Figura 10. Concentraciones de los HAP en (ng·m <sup>-3</sup> ) para la fracción gruesa del PM.	33
Figura 11. Concentraciones de los HAP en (ng·m <sup>-3</sup> ) para la fracción fina del PM.....	33
Figura 12. Concentraciones (ng m <sup>-3</sup> ) del BaP para el PM <sub>2,5</sub> y el PM <sub>10</sub> durante el estudio.	34
Figura 13. Concentración (ng·m <sup>-3</sup> ) de metales para la fracción PM <sub>2,5</sub> .	34
Figura 14. Concentración (ng·m <sup>-3</sup> ) de metales para la fracción PM <sub>10</sub> .	35
Figura 15. Concentración (µg·m <sup>-3</sup> ) de plomo y potasio en PM <sub>2,5</sub> y el PM <sub>10</sub> durante el evento objeto de estudio	35
Figura 16. Concentración (µg·m <sup>-3</sup> ) de aniones y cationes para PM <sub>2,5</sub> .	36
Figura 17. Concentración (µg·m <sup>-3</sup> ) de aniones y cationes para PM <sub>10</sub> .	36
Figura 18. Evolución de las relaciones isotópicas del carbono y de la concentración de carbono en el material particulado para PM <sub>2,5</sub> y PM <sub>10</sub> , respectivamente	37
Figura 19. Concentración (µg m <sup>-3</sup> ) de N, C, H y S en las muestras de material particulado para la fracción fina y gruesa.	38
Figura 20. Concentraciones (µg m <sup>-3</sup> ) del carbono orgánico total para las diferentes muestras de la fracción fina y gruesa del material particulado.	39
Figura 21. Relación de carbono total (en porcentaje) que pertenece a la fracción de carbono orgánico para la fracción fina y gruesa.	40
Figura 22. Concentración (µg.m <sup>-3</sup> ) de carbono orgánico soluble en las muestras de partículas de PM <sub>2,5</sub> y PM <sub>10</sub> .	41
Figura 23. Relación de carbono orgánico total (en porcentaje) que es soluble en agua para PM <sub>2,5</sub> y PM <sub>10</sub> .	41

## Índice de Tablas

---

Tabla 1. Valores límite de las partículas PM <sub>10</sub> en condiciones ambientales.....	10
Tabla 2. Valores límite de las partículas PM <sub>2,5</sub> en condiciones ambientales.....	10
Tabla 3. Valor límite del plomo en condiciones ambientales.....	11
Tabla 4. Valores objetivo para el arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno en condiciones ambientales.....	11
Tabla 5. Condiciones de elución cromatográfica (volumen de inyección 20 µL).....	24
Tabla 6. Eventos en el detector de fluorescencia.....	25

## RESUMEN

---

El particulado atmosférico (PM) ejerce una influencia muy variada tanto en la salud humana (deficiencias respiratorias, problemas cardiovasculares, cáncer) como en el medio ambiente, dependiendo de su composición y su tamaño de partícula.

Durante la noche del 23 al 24 de junio, se conmemora el nacimiento de San Juan Bautista y es costumbre iniciar numerosas hogueras, que se mantienen varias horas. Estas quemas de biomasa emiten gran cantidad de partículas en entornos próximos a la población.

El estudio tiene por objetivo ver las variaciones en el material particulado atmosférico y en su composición, así como ver su evolución desde las horas previas al episodio hasta que éste ha terminado.

Para la caracterización del material particulado atmosférico se emplean diferentes metodologías desarrolladas en el Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) por el grupo de investigación de Química Aplicada.

Las metodologías empleadas aportan resultados satisfactorios, permitiendo una caracterización detallada de dos fracciones granulométricas de material particulado atmosférico (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2,5</sub>) observándose relación directa entre los niveles de ciertos contaminantes y la quema de biomasa.

## RESUMO

---

O particulado atmosférico (PM) exerce unha influencia moi variada tanto na saúde humana (deficiencias respiratorias, problemas cardiovasculares, cancro) como no medio ambiente, dependendo da súa composición e o seu tamaño de partícula.

Durante a noite do 23 ao 24 de xuño, conmemórase o nacemento de San Juan Bautista e é costume iniciar numerosas fogueiras, que se manteñen varias horas. Estas queimas de biomasa emiten gran cantidade de partículas en contornas próximas á poboación.

O estudo ten por obxectivo ver as variacións no material particulado atmosférico e na súa composición, así como ver a súa evolución desde as horas previas ao episodio ata que este termina.

Para a caracterización do material particulado atmosférico empréganse diferentes metodoloxías desenvolvidas no Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) polo grupo de investigación de Química Analítica Aplicada.

As metodoloxías empregadas achegan resultados satisfactorios, permitindo unha caracterización detallada de dúas fraccións granulométricas de material particulado atmosférico (PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>) observándose relación directa entre os niveis de certos contaminantes e a queima de biomasa.

## SUMMARY

---

Atmospheric particulate matter (PM) exerts a very varied influence both on human health (respiratory deficiencies, cardiovascular problems, cancer) and on the environment, depending on its composition and its particle size.

During the night of June 23 to 24, the birth of San Juan Bautista is commemorated and it is customary to start numerous bonfires, which remain several hours. These biomass burns emit large amounts of particles in environments close to the cities and towns.

The objective of the study is to study the variations in the atmospheric particulate material and its composition, as well as to see its evolution from the hours prior to the episode until it finished.

For the characterization of the atmospheric particulate material, different methodologies developed by the Applied Analytical Chemistry research group in the University Institute of the Environment (IUMA) are used.

These methodologies provide satisfactory results, allowing a detailed characterization of two granulometric fractions of atmospheric particulate material (PM10 and PM2.5), observing a direct relationship between the levels of certain pollutants and biomass burning.



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. MATERIAL PARTICULADO

El material particulado (*Particulate Matter*, PM) es el conjunto de materia líquida o sólida suspendida en la atmósfera en forma de partículas (excluyendo el agua en cualquier estado), que presenta una composición, naturaleza y efectos muy variados (García-Gacio, 2013). A diferencia de los aerosoles, que se definen como una suspensión estable de un líquido o un sólido en un gas (Blanco-Heras, 2009), el material particulado evoluciona desde que es introducido en la atmósfera por coagulación de partículas de menor tamaño o mediante procesos de condensación de gases sobre su superficie, generando una gran diversidad de nuevas partículas heterogéneas de tamaño variable.

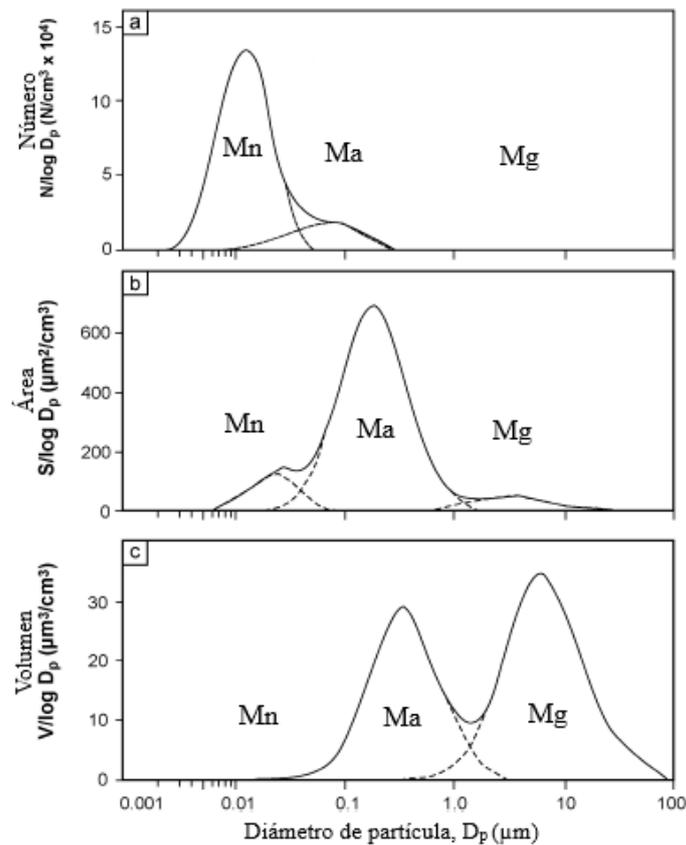
Las principales fuentes de emisión de origen natural son las erupciones volcánicas, “*spray*” marino, descargas eléctricas, re-suspensión del suelo, polen procedente de la vegetación, etc. A pesar de que este grupo engloba la mayoría de las partículas, las que preocupan en mayor medida son las de origen antropógeno ya que son emitidas en las proximidades de la población. Dentro de este segundo grupo se encuentran partículas procedentes de quema de biomasa, motores de automóviles, actividades industriales y agrícolas, erosiones y desgaste del asfalto y abrasión de neumáticos entre otros (López-Mahía, 2016).

Independientemente de su origen, las partículas pueden clasificarse según su mecanismo de formación como primarias, si mantienen la misma forma química en la que fueron emitidas a la atmósfera, o secundarias si son el resultado de reacciones químicas atmosféricas, ya sea por interacción de gases precursores o de un gas con una partícula.

Las partículas en suspensión tendrán un tamaño diferente según su origen y varían desde unos pocos nanómetros hasta más de 50 micrómetros; sin embargo, la superficie de cada partícula es irregular, por lo que sus tamaños se describen en base a un diámetro equivalente, es decir, el diámetro de una esfera que presente el mismo comportamiento físico que la partícula irregular. El diámetro equivalente más empleado es el diámetro aerodinámico ( $D_a$ ), que se define como el diámetro de una esfera de  $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  de densidad que posee la misma velocidad de deposición que la partícula considerada.

Se define  $PM_{10}$  como todo el material particulado que queda retenido con una eficacia del 50% en un cabezal para un diámetro aerodinámico de  $10\ \mu\text{m}$  acorde a la norma UNE-EN 12341, de igual manera que  $PM_{2,5}$  será el PM retenido con una eficacia del 50% en un cabezal para un diámetro aerodinámico de  $2,5\ \mu\text{m}$ .

En 1978, Whitby publicó un extenso análisis de distribución de tamaños de PM atmosférico, mostrando que el mayor número de partículas en suspensión tienen un tamaño pequeño, inferior a  $0,1\ \mu\text{m}$ , mientras que el mayor volumen de PM se encuentra en las partículas de tamaño superior a  $0,1\ \mu\text{m}$ . Whitby observó que la distribución de partículas presentaba tres máximos a los que definió como “modas”; la moda caracterizada por un máximo entre  $5$  y  $30\ \mu\text{m}$  formada por procesos mecánicos denominada como moda gruesa, la moda de acumulación, con un máximo entre  $0,15$  y  $0,5\ \mu\text{m}$  formada por condensación y la moda con un máximo entre  $0,015$  y  $0,04\ \mu\text{m}$  formada por nucleación, coagulación y condensación denominada como moda de rango de núcleos Aitken (Figura 1).

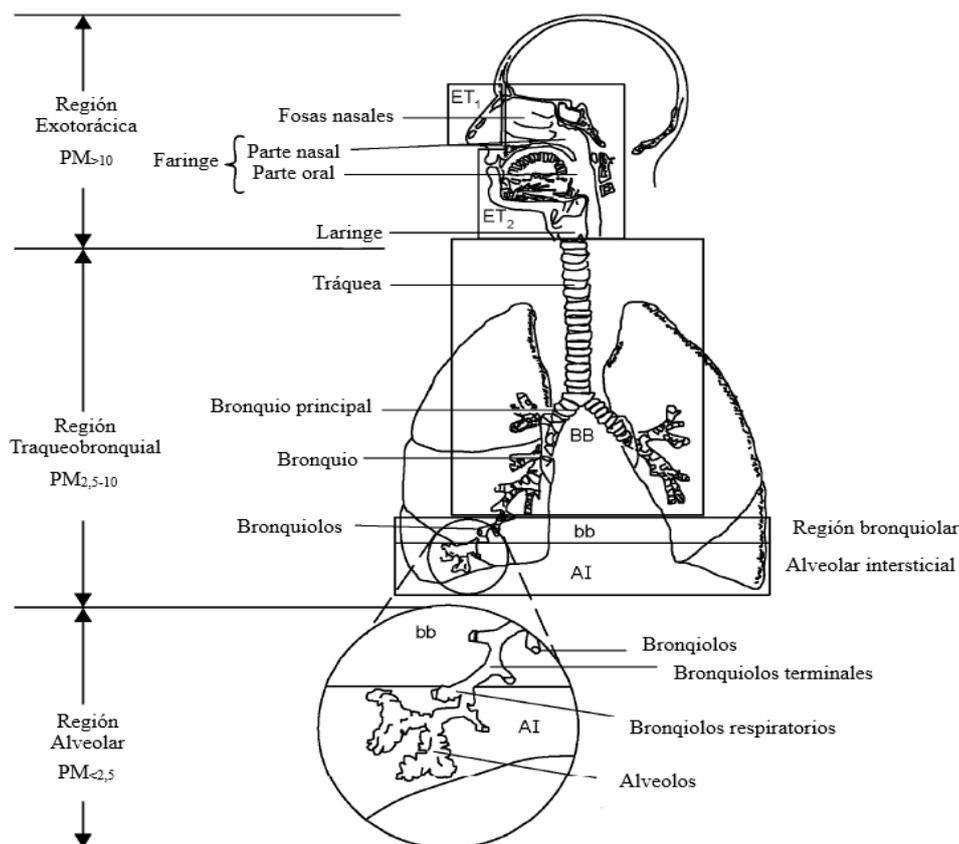


**Figura 1. Distribuciones de PM para la moda de núcleos Aitken (*Mn*), moda de acumulación (*Ma*) y moda gruesa (*Mg*) respecto a número, área y volumen.**

Las partículas más gruesas son las que tienen un  $D_a$  superior a  $2,5 \mu\text{m}$ , procediendo principalmente de la suspensión o resuspensión del polvo del suelo, depósitos minerales, carreteras, campos de cultivo o fenómenos naturales como tormentas, aerosoles marinos o actividad volcánica y tienden a sedimentar rápidamente por gravedad al alcanzar grandes tamaños (aproximadamente  $20\text{-}100 \mu\text{m}$ ) (Blanco-Heras, 2009). Las partículas finas son aquellas que tienen un  $D_a$  entre  $0,1 \mu\text{m}$  y  $2,5 \mu\text{m}$  y se derivan principalmente a partir de las reacciones químicas de gases provenientes de combustión de motores, industria, material orgánico o calefacciones. Por último, las partículas inferiores a  $0,1 \mu\text{m}$  son las denominadas ultrafinas, que proceden de combustiones o de rozamientos mecánicos de los componentes de los coches entre otras causas, presentando un tiempo de vida media muy corto, ya que tienden a sedimentar o reaccionar y coagular para obtener PM de mayor tamaño (López-Mahía, 2016).

Además de su tamaño, es preciso conocer su composición, ya que la presencia de ciertas sustancias tóxicas puede generar un mayor impacto en el medio ambiente y la salud de la población. En las ciudades se emite gran cantidad de PM mediante combustiones incompletas en los motores o en la abrasión y desgaste de los materiales que componen los vehículos (pastillas de freno, neumáticos...), mientras que en zonas industriales las emisiones están relacionadas todo tipo de actividades o procesos que se realicen durante la manufactura de productos (combustiones, destilaciones, etc.). Incluso en entornos rurales, generalmente marcados por material particulado procedente de emisiones agrícolas, se pueden registrar aumentos de  $\text{PM}_{2,5}$  y  $\text{PM}_{10}$  en días puntuales debido a la quema de biomasa (Schwarz y cols., 2016; Escudero y cols. 2016).

Algunos compuestos presentes en el material particulado pueden ser corrosivos, producir efectos adversos al entrar en contacto con la piel o las mucosas, o entrar en el cuerpo a través del sistema respiratorio. El grado de penetración en el sistema respiratorio influye directamente en los efectos sobre la salud y depende del tamaño de partícula; cuanto más pequeña es la partícula, mayor el grado de penetración, llegando, en el caso de las partículas más pequeñas a ser capaces de traspasar los alveolos y llegar al torrente sanguíneo causando efectos muy variados y peligrosos (Figura 2).



**Figura 2. Grado de penetración del PM en el sistema respiratorio en relación con su tamaño de partícula.**

La Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (*International Agency for Research on Cancer, IARC*) ha concluido que hay *evidencia suficiente* para clasificar al PM como carcinogénico para los humanos (Grupo I) ya que su presencia en la atmósfera puede causar cáncer de pulmón. Tras revisar los datos de numerosos trabajos recientes, la agencia ha concluido que solamente en el año 2010 la contaminación atmosférica ha sido la causa de 223.000 muertes debido a cáncer de pulmón en todo el planeta (IARC, 2010).

## 1.2. MARCO LEGISLATIVO

La ley de protección del medio ambiente atmosférico en España de 1972 consideraba los niveles de material particulado en suspensión como parámetro indicativo de la calidad del aire, sin embargo, el diferente tamaño, origen y composición del material particulado atmosférico exigía un estudio más detallado y una normativa de regulación más concisa, llevando a la Unión Europea a implementar la Directiva 96/62/CE en 1996. En los años posteriores se han desarrollado otras cuatro Directivas “hijas” para complementar y

concretar la metodología de estudio y parámetros de diversos contaminantes atmosféricos, siendo recogidas todas ellas a través de los Reales Decretos 1073/2002 de 18 de octubre, 1796/2003 de 26 de diciembre y 812/2007 de 22 de junio.

Posteriormente el Parlamento en Bruselas aprueba la entrada en vigor de la directiva 2008/50/CE en dicho año, que restringe la presencia de nuevos contaminantes además de los mencionados en la Directiva anterior, siendo de obligatorio cumplimiento para todos los países de la Unión, incluyendo a España. Además, todo país tiene derecho a ser más restrictivo que la ley europea y exigir unos niveles de contaminación menores mediante una normativa estatal, pero en ningún caso podrá ser más laxo; derivando en fuertes sanciones económicas en caso de incumplimiento de la Directiva 2008/50/CE.

Como consecuencia, en el 28 de enero de 2011 se aprueba en España el Real Decreto 102, que incluye las directrices trazadas por el grupo europeo en materia de valores límite (Tablas 1-4) y de metodologías a aplicar, implementando la obligación de proveer al público de los valores de la concentración en el aire ambiente y depósitos totales de una serie de contaminantes como: materia particulada en suspensión (PM), NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, benceno, CO, metales (Pb, As, Hg, Cd, Ni) e hidrocarburos aromáticos policíclicos como el benzo(a)pireno (BaP). Además, para evaluar la contribución del benzo(a)pireno al aire ambiente, las comunidades autónomas medirán otros hidrocarburos aromáticos policíclicos en un número limitado de lugares. Los compuestos que deberán medirse serán como mínimo los siguientes: benzo(a)antraceno (BaA), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(j)fluoranteno (BjF), benzo(k)fluoranteno (BkF), indeno(1,2,3-cd)pireno (IP) y dibenzo(a,h)antraceno (DBahA). Los lugares de toma de muestra de estos hidrocarburos aromáticos policíclicos se situarán junto a los de benzo(a)pireno y se elegirán de forma que pueda identificarse la variación geográfica y las tendencias a largo plazo.

Además, en el Anexo VIII, que hace referencia a las mediciones de PM<sub>2,5</sub> en las ubicaciones rurales de fondo con independencia de la concentración (artículo 8), indica que la medición de PM<sub>2,5</sub> debe incluir por lo menos la concentración másica total y las concentraciones de los compuestos apropiados para caracterizar su composición química. Debe incluirse al menos las siguientes especies químicas: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; Na<sup>+</sup>; K<sup>+</sup>; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; Cl<sup>-</sup>; Ca<sup>2+</sup>; Mg<sup>2+</sup>; carbono elemental (CE); carbono orgánico (CO).

En el Decreto queda también establecido el empleo del método de referencia descrito en la norma UNE-EN 12341:1999 para la toma de muestras y la medición de PM<sub>10</sub>, indicando las especificaciones en el funcionamiento de los equipos de muestreo y detallando un protocolo de ensayo para asegurar que el captador de PM<sub>10</sub> empleado en la medición presenta unos resultados comparables a un captador de referencia.

De la misma forma, el método de referencia para la toma de muestras y medición de PM<sub>2,5</sub> queda descrito en la norma UNE-EN 14907:2006 mediante el muestreo del material particulado en filtros y su posterior pesada en balanza, quedando indicado un período de muestreo de 24 horas por filtro en ambas normas.

**Tabla 1. Valores límite de las partículas PM<sub>10</sub> en condiciones ambientales.**

	<b>Período de promedio</b>	<b>Valor límite</b>	<b>Margen de tolerancia</b>	<b>Fecha de cumplimiento del valor límite</b>
Valor límite diario	24 horas	50 µg/m <sup>3</sup> , que no podrán superarse en más de 35 ocasiones al año	50% (1).	En vigor desde el 1 de enero del 2005 (2)
Valor límite anual	1 año civil	40 µg/m <sup>3</sup>	20% (2).	En vigor desde el 1 de enero del 2005 (2)

(1) *Aplicable solo mientras esté en vigor la exención de cumplimiento de los valores límite concedida de acuerdo con el artículo 23.*

(2) *En las zonas en las que se haya concedido exención de cumplimiento, de acuerdo con el artículo 23, el 11 de junio de 2011.*

**Tabla 2. Valores límite de las partículas PM<sub>2,5</sub> en condiciones ambientales.**

	<b>Período de promedio</b>	<b>Valor</b>	<b>Margen de tolerancia</b>	<b>Fecha de cumplimiento del valor límite</b>
Valor objetivo anual	1 año civil	25 µg/m <sup>3</sup>	–	En vigor desde el 1 de enero del 2010
Valor límite anual	1 año civil	25 µg/m <sup>3</sup>	5 µg/m <sup>3</sup> en 2008; 4 µg/m <sup>3</sup> en 2009 y 2010; 3 µg/m <sup>3</sup> en 2011; 2 µg/m <sup>3</sup> en 2012; 1 µg/m <sup>3</sup> en 2013 y 2014	1 de enero del 2015

**Tabla 3. Valor límite del plomo en condiciones ambientales.**

	<b>Período de promedio</b>	<b>Valor límite</b>	<b>Fecha de cumplimiento del valor límite</b>
Valor límite anual	1 año civil	0,5 µg/m <sup>3</sup>	En vigor desde el 1 de enero de 2005, en general. En las inmediaciones de fuentes industriales específicas, situadas en lugares contaminados a lo largo de decenios de actividad industrial, el 1 de enero de 2010

**Tabla 4. Valores objetivo para el arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno en condiciones ambientales.**

<b>Contaminante</b>	<b>Valor objetivo (1)</b>	<b>Fecha de cumplimiento</b>
Arsénico (As)	6 ng/m <sup>3</sup>	1 de enero de 2013
Cadmio (Cd)	5 ng/m <sup>3</sup>	1 de enero de 2013
Níquel (Ni)	20 ng/m <sup>3</sup>	1 de enero de 2013
Benzo(a)pireno (BaP)	1 ng/m <sup>3</sup>	1 de enero de 2013

*(1) Niveles en aire ambiente en la fracción PM<sub>10</sub> como promedio durante un año natural.*

Existen numerosos factores que influyen en los niveles de PM<sub>10</sub> y pueden aumentar su concentración durante episodios puntuales. Por ello la legislación contempla el incumplimiento de dichos valores en 35 días al año, aunque en todo caso debe cumplirse el valor medio anual.

Además, dado que algunos factores no pueden ser prevenidos por el hombre, el artículo 23 del Real Decreto 102/2011 incluye exenciones de cumplimiento de los valores objetivo de PM<sub>10</sub> en caso que los incumplimientos sean debidos a las características de dispersión propias de la zona, condiciones climáticas adversas o las contribuciones transfronterizas.

## 2. OBJETIVOS

El material particulado atmosférico está formado por numerosos compuestos que representan riesgos potenciales para la salud y para el medio ambiente, en general. Por ello, existe una normativa de calidad del aire que hace referencia a aquéllos que se consideran contaminantes y para los que se establecen valores límite, siendo necesario la evaluación de la calidad del aire en las zonas donde vive la población.

El trabajo se ha centrado en la caracterización de la materia particulada en suspensión y su evolución en una zona suburbana del entorno de A Coruña, durante las hogueras de San Juan. Son numerosos episodios puntuales de quema de biomasa que se producen de forma simultánea en el tiempo en una gran cantidad de lugares que conforman un área espacial muy extensa.

Los principales objetivos son:

- Aplicación de diversos métodos analíticos para la caracterización del material particulado atmosférico recogidos los días 23 y 24 de junio de 2009.
- Estudiar la composición de HAP, metales pesados, aniones y cationes, isótopos estables y diferentes fracciones de carbono, en dos fracciones granulométricas del material particulado ( $PM_{10}$  y  $PM_{2,5}$ ).
- Analizar la evolución temporal del material particulado y de los contaminantes asociados, desde las horas previas del episodio hasta su finalización, con el fin de establecer alguna relación entre el episodio objeto de estudio y los niveles de contaminantes encontrados.

### 3. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL

#### 3.1. FRACCIÓN ORGÁNICA

La materia particulada atmosférica presenta una gran variedad de compuestos de carbono que pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos y pueden agruparse en tres diferentes clases: carbono elemental (o grafítico), orgánico y carbono de carbonatos (Figura 3).

El carbono grafítico o “*black carbon*” (BC) es una sustancia ideal de absorción de luz compuesta por residuos de carbono que proceden de una combustión incompleta de materia orgánica, ya sea quemas de biomasa, incendios, motores de diésel y quema de aceites entre otros. Es preciso no confundir con hollín, que se refiere a cualquier absorbente de luz presente en los aerosoles generados por combustiones incompletas (López-Mahía, 2016). El BC puede ser por tanto cuantificado mediante las propiedades ópticas del hollín utilizando la absorción de luz como referencia.

El hollín es generado en fase gas con una estructura laminar hexagonal (Wander y cols., 2004) que pueden curvarse y formar cuerpos esféricos denominados fullerenos (Wander y Tomasek, 2004), siendo capaces de atrapar en su interior (en el proceso de formación) o adsorber en su superficie todo tipo de materia orgánica.

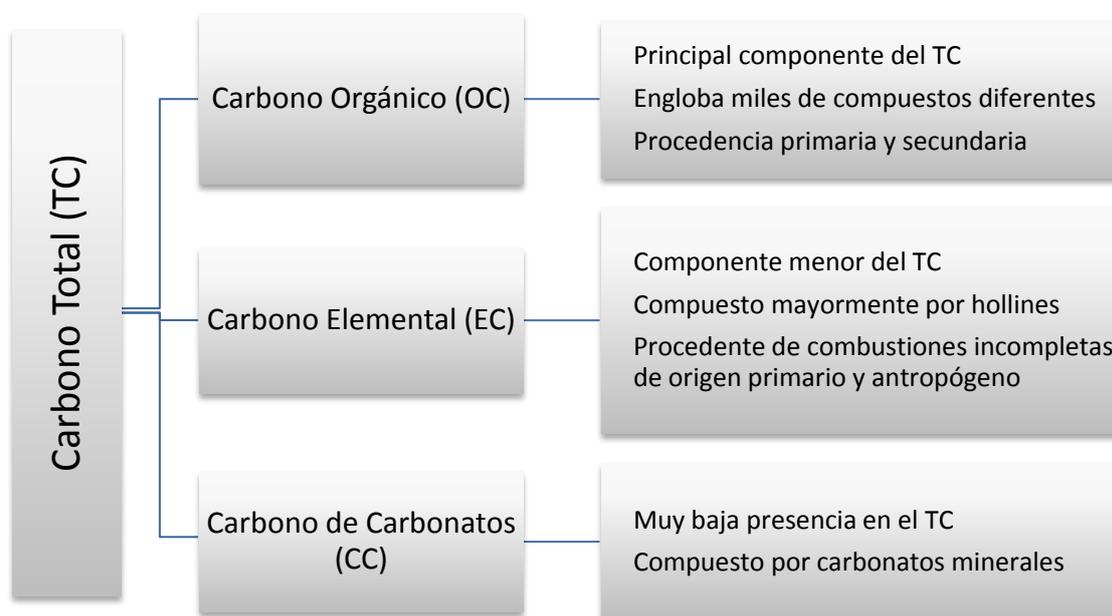
Aunque puede sufrir procesos de agregación o aglomeración durante el proceso de formación, el BC es de origen primario y procede de combustiones incompletas inducidas por el hombre, lo que permite su empleo como indicador de la contaminación atmosférica antropógena a pesar de ser un componente minoritario en la materia de carbono presente en los aerosoles atmosféricos (Koppmann, 2007).

El término carbono elemental (*Elemental Carbon*, EC) engloba partículas de BC y otras partículas como el grafito, pero en la práctica, aunque no sean exactamente iguales, es habitual considerar que el valor de BC es una buena aproximación al EC.

La materia orgánica (*Organic Matter*, OM) es la suma de todos los compuestos orgánicos presentes en material particulado atmosférico, componiendo la mayor parte de todos los aerosoles de carbono presentes en el aire.

Sin embargo, no hay un método que permita su medida de manera directa. La medición del carbono orgánico (*Organic Carbon*, OC), definido como todo el carbono contenido

en los compuestos orgánicos, hace posible conocer la cantidad de materia orgánica calculando la relación entre ambos.



**Figura 3. Esquema de fracciones de carbono en PM.**

Los compuestos de largas cadenas de carbono e hidrógeno tendrán un valor de OC muy próximo al de OM, como es el caso de HAP y alcanos, mientras que compuestos con heteroátomos tendrán un valor mucho más elevado de OM. Las zonas urbanas presentan una relación OM/OC media de  $1,6 \pm 0,2$ , mientras que en las zonas rurales ésta aumenta a  $2,1 \pm 0,2$  (Turpin y Lim, 2001; Yao y cols., 2016).

Por último, los aerosoles de carbono inorgánicos se limitan a la presencia de carbonatos minerales como  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $MgCO_3$  y  $Na_2CO_3$ , denominados carbono de carbonatos (*Carbonate Carbon*, CC). La presencia de dichos carbonatos es muy pequeña en comparación con los demás compuestos de carbono, llegando a suponer el 1% del PM de la fracción fina en entornos urbanos (Kosztowniak y cols., 2016). La suma de OC, EC y CC en el PM se denomina carbono total (*Total Carbon*, TC).

### **A. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos**

La fracción orgánica del particulado atmosférico está integrada por miles de compuestos, pero entre ellos es preciso mencionar los HAP, compuestos por un mínimo de dos anillos aromáticos. Pueden provenir de fuentes naturales como incendios forestales (Piazzalunga

y cols., 2013), pero generalmente tienen un origen antropógeno, ya sea por las combustiones en los motores de los coches, actividad industrial, depósitos de minerales orgánicos, calefacciones o quema de maderas (Cecinato y cols., 2014).

Como consecuencia de estas emisiones con origen en el ser humano, las zonas urbanas presentan habitualmente altos niveles de HAP debido al intenso tráfico, especialmente si la ciudad tiene una alta densidad de población como en el caso de Barcelona, Atenas (Amato y cols., 2016) o Pekín (Liu y cols., 2016), ya que las emisiones de los automóviles son retenidas por la distribución y altura de los edificios. Este tipo de contaminación es de especial importancia y ha sido objeto de estudio en numerosas ocasiones ya que el foco de emisión está próximo a la población. La IARC, tras revisar los estudios más recientes sobre las emisiones de motores diésel y gasolina, ha concluido que hay *evidencia suficiente* de que las emisiones diésel son una causa de cáncer de pulmón (Grupo I) y que las emisiones procedentes de la combustión de gasolina son posiblemente carcinogénicas para los humanos (Grupo 2B) (IARC, 2012)

También pueden hallarse elevadas cantidades de dichos compuestos en áreas rurales debido al uso doméstico de quema carbón o madera, llegando a representar un 85% de las emisiones totales de benzo[a]pireno (BaP) en Europa en 2012 (EEA, 2014), especialmente en países del centro y este de Europa como Polonia, República Checa, Austria, Bulgaria, Hungría y los Países Bálticos, que se caracterizan por una alta densidad de población y el extendido empleo de quema de biomasa como principal método de calefacción (Guerreiro y cols., 2016).

Los incendios controlados (o involuntarios) en la agricultura también son fuentes de emisión de HAP, liberando altas cantidades a la troposfera mientras se mantenga la combustión de llamas o la combustión latente de biomasa.

Los HAP pueden causar daños irreversibles al genoma, ya sea mediante mutaciones o cánceres (Reche y cols., 2012), siendo el BaP el más destacable presentando una toxicidad correspondiente al Grupo I (compuesto carcinogénico para los humanos) según la IARC. Por esta razón el BaP es empleado como marcador de la presencia de HAP en el medio ambiente (WHO, 2013).

La Agencia americana de Protección del Medio Ambiente (EPA, *Environment Protection Agency*) ha seleccionado 16 HAP que ha clasificado como contaminantes prioritarios: naftaleno (Naph), acenaftileno (Acy), acenafteno (Ace), Floureno (Fl), fenantreno (Phe), antraceno (Ant), fluoranteno (Ft), pireno (Pyr), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Chry), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), dibenzo[a,h]antraceno (DBahA), benzo[g,h,i]perileno (BghiP) e indeno[1,2,3-cd]pireno (IP).

## B. Relaciones isotópicas de carbono estable

Es la diferencia estándar normalizada de ambos isótopos de carbono entre el estándar de referencia Pee Dee Belemnite (PDB) y la muestra a analizar, expresada como  $\delta^{13}\text{C}$  en partes por mil (‰).

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \left[ \frac{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{muestra}}}{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{estándar}}} - 1 \right] \times 1000$$

Cuando una reacción no ocurre de manera cuantitativa (combustión incompleta) la relación entre  $^{13}\text{C}$  y  $^{12}\text{C}$  varía de reactivos a productos, resultando en gases liberados ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e hidrocarburos) con una composición de  $^{13}\text{C}$  específica para fuente (Widory, 2006). Esta diferencia puede proveer de información fiable acerca de la procedencia o edad de la muestra; es decir, puede emplearse como marcador químico.

Numerosos estudios han analizado dichas fuentes, mostrando una amplia variación de  $\delta^{13}\text{C}$  entre ellas. Las muestras tomadas en grandes extensiones de cultivos presentan unos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre -23‰ y -26‰, episodios de emisión de polen tienen un valor medio de -25,2‰, las muestras de diésel y gasolina contienen menor cantidad de  $^{13}\text{C}$ , oscilando entre -27‰ y -31,5‰; las muestras de polvo en calles de alta densidad de población presentan una gran cantidad de  $^{13}\text{C}$ , con un valor medio de -17‰ (Jung y Kawamura, 2011; López-Veroni, 2009; Widory y cols., 2004; Masalaite y cols., 2012).

La quema de biomasa, ya sea en plantas de energía o incendios forestales, alcanza valores de  $\delta^{13}\text{C}$  muy bajos, próximos a la gasolina y diésel; las muestras tomadas en amplias extensiones de incendios forestales dispersos muestran una diferencia estándar normalizada media entre ambos isótopos de -25‰ (Kundu y cols., 2010), mientras que

muestras tomadas en las cercanías del foco de emisión presentan valores medios a -29‰ (López-Veroni, 2009).

Es difícil distinguir quema de biomasa, de gasolinas o diésel midiendo exclusivamente la variación de  $^{13}\text{C}$  en el carbono total; sin embargo, estas medidas pueden ser un gran recurso si se complementa con otros análisis (Dusek y cols., 2013).

La relación de  $\delta^{13}\text{C}$  ha sido estudiada ampliamente en diferentes entornos: en las ciudades los valores oscilan entre -23,1‰ y 26,4‰ durante el período invernal y entre -25,3‰ y -26,8‰ en verano (Cao y cols., 2011), en entornos rurales los valores se encuentran en el rango de -24,3‰ a -27,3‰, con los más positivos correspondiendo a los meses de verano y presentando una media de -25,8‰ (Prada y cols., 2014).

Es posible calcular la contribución relativa del aerosol marino y el continental empleando las siguientes ecuaciones de balance de masas isotópico:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{muestra}} = f_{\text{marino}} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{marino}} + f_{\text{continental}} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{continental}}$$

$$f_{\text{marino}} + f_{\text{continental}} = 1$$

Donde  $f_{\text{marino}}$  y  $f_{\text{continental}}$  son las fracciones de carbono marino y continental, respectivamente, mientras que  $\delta^{13}\text{C}_{\text{marino}}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{continental}}$  son los valores isotópicos de carbono marino y continental indicados en estudios previos (Turekian y cols., 2003; Narukawa y cols., 2008).

### **3.2. FRACCIÓN INORGÁNICA**

Las partículas de origen primario procedentes del suelo representan la mayor parte del material particulado a escala global, originándose por la erosión del viento y la acción de turbulencias atmosféricas sobre la superficie continental. Esta contribución de PM es especialmente notable en las zonas desérticas, donde grandes cantidades de polvo son capaces de viajar miles de kilómetros gracias al transporte de masas de aire (Sorribas y cols., 2015; Fu y cols., 2015), llegando a representar aproximadamente el 40% de las partículas inyectadas anualmente en la troposfera (Andreae y cols., 1995). La mayoría de las partículas generadas por procesos mecánicos tienen diámetros mayores de  $2\ \mu\text{m}$  y solo una pequeña parte se encuentra por debajo de  $1\ \mu\text{m}$  y además, presentan una composición que guarda relación directa con las características y la naturaleza del suelo en el que se

originan, aunque los componentes principales son frecuentemente cuarzo, carbonatos, arcillas, sulfatos, fosfatos y óxidos de hierro (Blanco-Heras, 2009).

Aunque la mayoría de las partículas minerales tengan un origen natural, hay una pequeña fracción de ellas que proviene de actividades antropógenas como la minería, construcción, empleo de cementos o desgaste de neumáticos entre otras.

## **A. Metales**

Hay presente una amplia variedad de metales en las partículas en suspensión, cada uno con efectos sobre la salud diferentes; algunos metales con bajas toxicidades como el Ba, Ti o Sr pueden estar presentes en concentraciones relativamente elevadas sin que represente un riesgo para la población. Otros metales como Ni, Cu y Zn tienen una toxicidad media y si bien no representan un riesgo grave en bajas concentraciones, es necesario monitorizar sus fuentes de emisión. Por último, las altas toxicidades de Pb, As, Cd, Cr y Hg requieren un control más estricto de sus niveles. El poder carcinogénico de Ni, Cr y Cd ha sido ampliamente probado por recientes estudios que relacionan de manera directa la presencia de estos compuestos en suspensión con el aumento de casos de cáncer (Singh y cols., 2016).

Existen fuentes de emisión variadas como la quema de combustibles fósiles, la fricción de los componentes de los coches o la quema de biomasa, pero la principal fuente de inyección de metales a la atmósfera es la industria, especialmente la petroquímica, cerámicas o siderúrgicas. Algunas de estas industrias, como la cerámica o la industria del acero, que generan gran cantidad de metales, especialmente plomo, pueden llegar a minimizar en gran medida sus emisiones aumentando la eficiencia de los procesos realizados y filtrando el aire antes de emitirlo (Wang y cols., 2016).

Un extenso estudio realizado en el territorio español con el objetivo de monitorizar los niveles de metales en suspensión ha comprobado que la concentración media anual de los diversos metales no excede los niveles máximos indicados en el Real Decreto 102/2011 (Querol, 2006). En el entorno rural los niveles son especialmente bajos, oscilando entre 0,1 y 10 ng/m<sup>3</sup> en función del metal, superando pocos de ellos (Zn, Pb, Ti, Cu, Ba, Sr, Mo, Ni y V) la concentración de 1 ng/m<sup>3</sup>. Sin embargo, la presencia aumenta en gran medida con la emisión de contaminantes de origen antropógeno, llegándose a multiplicar 10 veces en el caso del Ti, Cr, Cu, Zn, As y Pb (Querol y cols., 2006).

## **B. Aniones y cationes**

A escala global las partículas originadas a partir del suelo mediante turbulencias atmosféricas son el componente mayoritario del PM. Por ello, la mayor parte de los aniones y cationes presentes en la atmósfera proceden de la erosión de la corteza terrestre, con una composición que guarda relación con su punto de origen; aunque existen fuentes alternativas como las burbujas oceánicas, la agricultura, la combustión de biomasa o el uso de combustibles fósiles.

El material particulado de procedencia marina tiene su origen en la ruptura de burbujas de gas que alcanzan la superficie del océano, liberando en el proceso pequeñas partículas de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$  de diámetro y perteneciendo en su mayoría a la fracción gruesa. La composición de estas partículas es similar a la del agua del que proceden, teniendo como componente principal NaCl pero presentando pequeñas cantidades de  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

El sulfato secundario presente en la atmósfera proviene de reacciones de oxidación del  $\text{SO}_2$  antropógeno generado en la quema de combustibles fósiles. Dado que el sulfato tiene un tiempo de residencia muy corto, sus niveles solamente se mantienen altos en las proximidades a los focos de emisión o en las regiones afectadas por los vientos procedentes de dichas fuentes.

Los principales compuestos de nitrógeno con origen primario en la atmósfera son el  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_3$ ; el  $\text{NH}_3$  procede de la ganadería, agricultura, suelos y océanos, mientras que los óxidos de nitrógeno de los procesos de combustión industrial y del empleo de combustibles fósiles. Éstos compuestos nitrogenados pueden generar nitratos secundarios mediante reacciones de oxidación o reaccionar con el NaCl marino para formar partículas de  $\text{NaNO}_3$  pertenecientes a la fracción gruesa.

Durante los episodios de quema de biomasa se inyectan a la atmósfera elevadas cantidades de aniones y cationes, guardando relación con la composición de la madera de origen. Durante la quema con llamas a altas temperaturas, los niveles de potasio, cloruro, sulfatos y nitratos aumentan en el material particulado, mientras que durante la posterior combustión a bajas temperaturas se reduce la emisión de dichos compuestos. El incremento de compuestos de azufre presentes en la madera genera sulfatos durante la combustión debido a las reacciones de gases a partículas de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ .

Igualmente, el  $\text{NH}_3$  procedente de los compuestos de nitrógeno reacciona para generar nitratos; sin embargo, estos compuestos de nitrógeno solamente se encuentran en cantidades significativas en las hojas de los árboles, implicando que una combustión de madera tratada no aumentaría el nivel de nitratos en el PM (Popovicheva y cols., 2015). El potasio, a pesar de estar siempre presente en las emisiones de combustión de biomasa, varía ampliamente entre especies de árboles y regiones, presentando valores específicos entre 0,5 y 6,2%, lo que permite su empleo a modo de marcador de quema de biomasa.

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1. MATERIAL Y REACTIVOS**

Los filtros empleados en el muestreo del particulado atmosférico PM<sub>10</sub> y PM<sub>2,5</sub> son de papel en micro-fibras de cuarzo de 150 mm de diámetro (Munktell, Bärestein, Alemania) de grado MK 360 y tienen una eficiencia de separación del 99,5%.

El agua de calidad Milli-Q empleada es filtrada a través de filtros Millipak Express de 0,22  $\mu\text{m}$  (Millipore, Darmstadt, Alemania), presentando una resistividad específica de  $18\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$ .

Las micropipetas empleadas en la preparación de las disoluciones son micropipetas automáticas Eppendorf Research de 2-20, 10-100, 20-200, 100-1000 y 500-5000  $\mu\text{L}$  con puntas de plástico desechables.

Sacabocados con diferentes tamaños de corte (Afora, España) para tomar la porción de muestra a analizar.

Disolución madre en acetonitrilo PAH Standard lot ER012810-03 de marca Cerilliant (Round Rock, TX, EEUU) que contiene: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)pireno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno e indeno(123-cd)pireno con una concentración aproximada de  $10\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  para cada compuesto. Esta disolución se conserva a  $-18^\circ\text{C}$  y a partir de la misma se preparan disoluciones de  $250\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $150\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $100\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $50\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  y  $25\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ , que serán empleadas para la obtención de las rectas de calibrado para la cuantificación. Posteriormente, se transfieren las disoluciones a unos viales de vidrio ámbar de 12x32mm

con tapones de PTFE/silicona (Waters, Mildford, MA, EEUU) y se introducen en la nevera para evitar su degradación hasta su utilización.

Los reactivos empleados en la extracción y determinación cromatográfica de los HAP son: acetonitrilo marca Scharlau (Barcelona, España) grado supergradiente HPLC; hexano 96% Scharlau (Barcelona, España) para análisis de residuos por GC; diclorometano grado reactivo Scharlau (Barcelona, España) para análisis ACS e ISO y acetona 99,8% Scharlau (Barcelona, España) para análisis de residuos por GC.

El acetonitrilo empleado en la cromatografía no requiere filtración previa ya que es de grado supergradiente y ya se filtra en su preparación en la casa comercial. Pero el agua puede contener partículas que queden retenidas en la fase estacionaria y afectar a las separaciones cromatográficas, por ello se filtra a vacío el agua Mili-Q a través de un filtro de nylon Chm SHIFT-filtration (Chm, Barcelona, España) de grado MNY (nylon membrane filter) con un tamaño de poro de 0,2  $\mu\text{m}$  y 47 mm de diámetro.

Los extractos orgánicos que contienen los HAP se transfieren a un matraz de fondo redondo filtrando sobre un filtro de fibra de vidrio Macherey-Nagel (Alemania) de 5,5 cm de diámetro. Para la etapa de purificación de los extractos, éstos se filtran en cartuchos Superclean LC-Si SPE tubes (1g) Supelco (Bellafonte, PA, EEUU) acondicionados previamente con 6 mL de hexano que se desechan.

Los ácidos empleados para la digestión de materia orgánica durante el análisis de METALES son: ácido nítrico 69% Scharlau (Barcelona, España) para análisis de trazas grado ppb; ácido fluorhídrico 48% Scharlau (Barcelona, España) para análisis de trazas grado ppb y ácido perclórico 70% Scharlau (Barcelona, España) de grado reactivo. Los reactores empleados son de perfluoroalcoxido (PFA).

Los extractos obtenidos en el análisis del carbono orgánico disuelto, se filtran mediante los filtros de jeringa Millex-HV de PVDF (0,45  $\mu\text{m}$ , 33 mm) de la marca Millipore (Darmstadt, Alemania).

## 4.2. EQUIPAMIENTO E INSTRUMENTACIÓN

Para la determinación gravimétrica se emplea una balanza Sartorius ME 215P con una precisión de 0,00001g que se encuentra en una mesa antivibratoria dentro de una sala acondicionada con una humedad relativa de  $50\pm 5\%$  y temperatura de  $20\pm 1^\circ\text{C}$ , monitorizada por un termohigrómetro RH iLog (Escort).

Un equipo de purificación de agua Milli-Q Direct-Q 3 UV (Millipore) se usa para la obtención de agua Milli-Q empleada en los diferentes procedimientos analíticos.

El horno de microondas ETHOS Sel (Milestone), empleado para la extracción de HAP. Está provisto de 12 reactores de teflón (TFM) recubiertos de una funda protectora de HTC que aporta protección mecánica y previene la deformación lateral del recipiente. La temperatura y presión del reactor de referencia están monitorizadas mediante una sonda. El empleo de los reactores requiere un lavado previo aplicando el mismo procedimiento de la extracción con el mismo programa de microondas y disolventes.

En la concentración de extractos del análisis de HAP se emplea en primer lugar un rotavapor BÚCHI, modelo R-200 con un baño B490, refrigerador Recirculating Chiller F-105, una bomba de vacío Vacuum V-700 y un sistema de regulación de vacío V-850. A continuación, un sistema TurboVap II de Biotage, para la evaporación de los eluatos del análisis de HAP hasta un volumen de 0,5 mL gracias a la aplicación de una corriente de nitrógeno premier X50S (Air Products) sobre unos recipientes cilíndricos de vidrio Pyrex con una protuberancia en el extremo inferior.

Corriente de nitrógeno premier X50S (Air Products) procedente de una bala a 200 bares y  $15^\circ\text{C}$ . Para regular el flujo de corriente se emplea una válvula que dirige el nitrógeno hacia una cámara de descompresión, cuyo flujo de salida está regulado por una válvula secundaria y monitorizado por un medidor de flujo de área variable Sho-Rate (Brooks Instrument).

La determinación cromatográfica de los HAP se realiza en un cromatógrafo Waters e2695 Alliance con inyector automático de alta resolución unido a dos detectores en serie: el primero de matriz de diodos (Waters, 2998, PDA-Photodiode Array Detector) y el segundo de fluorescencia (Waters, 2475, FLD-Scanning Fluorescence Detector). La columna empleada es una columna Waters HAP C18 (Milford, MA, EEUU) de

dimensiones 250 mm x 4,6 mm x 5  $\mu$ m que está termostatzada a 30°C  $\pm$  5°C. Está provisto de una bomba de pistón con punta de zafiro para bombear la fase móvil y un inyector automático. El software utilizado en la obtención y tratamiento de datos es el Empower 3.0.

Para la homogenización de disoluciones y para la extracción de aniones y cationes y del carbono orgánico disuelto se emplea un baño de ultrasonidos Ultrasons-H (J.P. SELECTA),

Para la digestión de ácidos durante el análisis de METALES se emplea una estufa Memmert, Para la evaporación de ácidos del análisis de METALES se emplea una placa calefactora Hotplate SH2D (Stuart Scientific).

### **4.3. DETERMINACIONES ANALÍTICAS**

#### **A. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos**

En este trabajo se ha empleado como referencia la metodología desarrollada en el IUMA por el grupo de investigación de Química Aplicada (Camacho-Jiménez, 2012; García-Gacio, 2013; Blanco-Heras, 2009) para la extracción, purificación y análisis de HAP en el material particulado. Las muestras deben ser extraídas en el menor tiempo posible para evitar su degradación o fotodescomposición. Por ese motivo, los filtros a estudiar permanecen guardados en un congelador hasta 48 horas antes del análisis, cuando se retiran del mismo y se introducen en la sala de balanzas para su acondicionamiento.

Con la ayuda de un sacabocados se cortan 8 porciones de 1,9 centímetros de diámetro, que se depositan en los reactores de teflón previamente lavados. Se añade a cada reactor 15 mL de una mezcla de acetona/hexano (1:1), se cierran los reactores y se colocan en el horno microondas. El programa aplicado calienta los reactores paulatinamente hasta alcanzar 100°C a los 5 minutos empleando un máximo de 1000 W de potencia, manteniendo los reactores a dicha temperatura durante 10 minutos. Al finalizar el programa se dejan enfriar los recipientes hasta que alcancen temperatura ambiente y se abren.

Los extractos se filtran a través de filtros de fibra de vidrio a matraces de fondo redondo de 50 mL envueltos en papel de aluminio. Se realiza un lavado posterior del reactor con 4 mL de acetona/hexano (1:1) que se filtran, luego se lava el filtro con 2 mL de la misma

mezcla y finalmente se realiza un lavado del embudo. Los matraces se guardan en la nevera hasta su tratamiento posterior.

Los extractos se colocan en un baño de ultrasonidos durante 10 min y se concentran con la ayuda del rotavapor a 35°C y 0,45 bares hasta que alcancen un volumen aproximado de 1 mL. Se añaden 6 mL de hexano con una micropipeta a unos cartuchos Superclean para acondicionar y se desechan. Antes de que los cartuchos lleguen a sequedad, se adiciona el extracto y acto seguido se añaden 0,5 mL de hexano al matraz con la ayuda de una micropipeta. El matraz es introducido en un baño de ultrasonidos durante 2 minutos y posteriormente se añade el hexano al cartucho.

Los HAP se eluyen primero con 6 mL de hexano que se adicionan con una micropipeta y a continuación con 10 mL de una mezcla de DCM:hexano (30:70). El filtrado se recoge con la ayuda de unos tubos de vidrio con una protuberancia en el extremo inferior y se introducen en el sistema TurboVap II para evaporar los disolventes hasta un volumen de 0,5 mL con la ayuda de una corriente de nitrógeno a 34°C y 4 psi. Cuando finaliza el programa se lavan los recipientes con 6 mL de hexano y se vuelve a evaporar hasta obtener 0,5 mL de extracto.

Se retiran los recipientes del sistema y se evaporan a sequedad con una corriente de N<sub>2</sub>. A continuación se redisuelven los extractos en 0,25 mL de acetonitrilo y se llevan los recipientes a un baño de ultrasonidos durante 2 minutos hasta que finalmente se transfieren a unos viales provistos de un inserto para su análisis en el cromatógrafo y se guardan en el congelador hasta su determinación cromatográfica.

El análisis de los HAP se realiza mediante HPLC con detección de PDA y FLD. Con una columna Waters HAP C18 acondicionada a 30°C y una cámara de inyección de muestra acondicionada a 20°C. Como fase móvil se emplea un gradiente de acetonitrilo/agua (tabla 5).

**Tabla 5. Condiciones de elución cromatográfica (volumen de inyección 20 µL).**

Tiempo (min)	Flujo (mL/min)	%ACN	%H <sub>2</sub> O	Curva
0	1,2	60	40	6
12	1,2	100	0	9
23	1,2	60	40	11

Al inicio del trabajo en el cromatógrafo se realiza el acondicionamiento de la columna mediante una purga húmeda del sistema con los disolventes utilizados como fase móvil. Se continúa con la inyección de las disoluciones patrón y de los extractos de las muestras con la inyección de un blanco de acetonitrilo entre ellas. El intervalo de longitud de onda visible en el detector de diodos Waters 2998 abarca desde 210 nm a 400 nm con una resolución de 1,2 nm, mientras que el detector de fluorescencia Waters 2475 tiene una longitud de onda de excitación de 286 nm y una longitud de onda de emisión de 410 nm. Para la determinación de los HAP se utiliza el detector de fluorescencia con el programa de longitudes de onda de excitación y de emisión característicos para cada uno de ellos (Tabla 6). El tiempo total de análisis de cada muestra son 23 minutos y 5 minutos de espera.

**Tabla 6. Eventos en el detector de fluorescencia.**

<b>Tiempo (min)</b>	$\lambda_{Ex}$	$\lambda_{Em}$
0	277	330
6,41	270	323
8,85	265	310
9,91	252	365
11,41	250	402
12,81	284	467
13,66	332	378
14,81	284	390
15,51	270	367
16,01	298	436
17,01	303	432
18,11	280	410
19,01	294	398
20,41	290	420
21,21	305	480

Dada la complejidad de los cromatogramas de las muestras obtenidos se emplea el algoritmo de integración de picos ApexTrack mediante el Software Empower 3 que mejora la cuantificación de los mismos.

La identificación de los HAP en las muestras se realiza por comparación con los tiempos de retención observados en las disoluciones patrón preparadas con diferentes concentraciones, mientras que la cuantificación se realiza por el método del patrón

externo (curva de calibrado obtenida con disoluciones patrón de concentraciones conocidas, descritas en el apartado de material y reactivos). Se realizan tres réplicas por disolución patrón, indicando en la figura 4 las estimaciones lineales obtenidas con las áreas para cada analito, con un coeficiente de variación máximo de 3% para todos ellos.

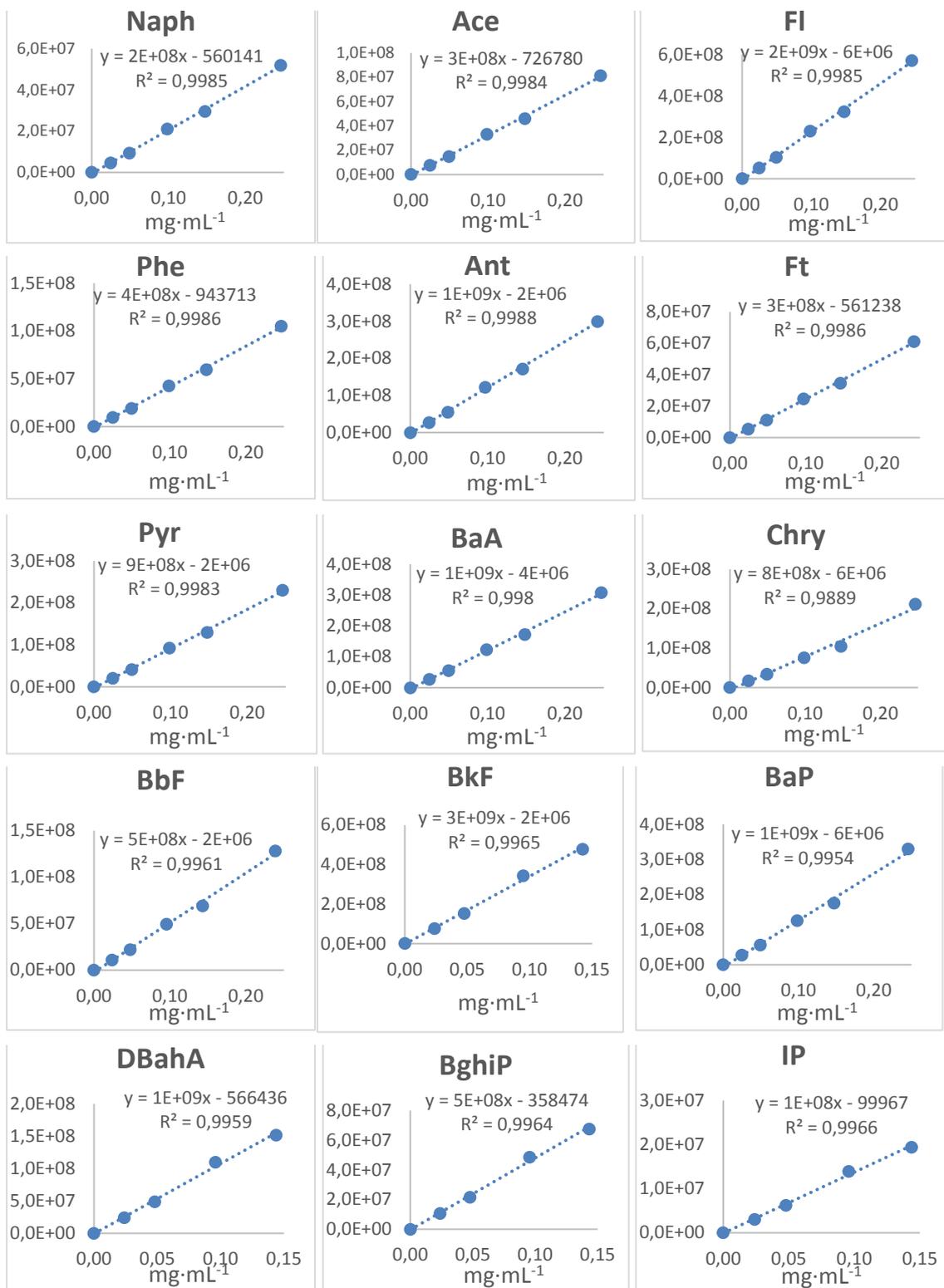


Figura 4. Curvas de calibración de los HAP analizados.

## **B. Metales**

El procedimiento analítico empleado está basado en estudios previos realizados en el IUMA (Prieto Blanco, 2010, Camacho-Jiménez, 2012), que consiste en una digestión ácida de la muestra de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2,5</sub> seguida de una determinación con el empleo de la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

De cada filtro se toman 8 porciones de 1,1 cm y 8 porciones de 0,7 cm con la ayuda de un sacabocados y se introducen en vasos de polímero de fluorocarbono reforzado. A cada recipiente se le adicionan entonces 2,5 mL de ácido nítrico y 5 mL de ácido fluorhídrico, se cierran y se introducen en la estufa durante 12 horas a 90°C. Una vez enfriados los vasos a temperatura ambiente se colocan sobre una placa calefactora a 230°C. Antes de evaporar completamente los ácidos, se añaden 2,5 mL de ácido perclórico y 1 mL de ácido nítrico. Una vez completada la evaporación se distingue en el fondo una pequeña esfera plateada como consecuencia de la digestión del filtro de muestra, que es disuelta de nuevo con 1,25 mL de ácido nítrico. Los extractos se llevan a un volumen de 25 mL en un matraz aforado con agua Milli-Q con la ayuda de una micropipeta y se transfieren a envases de plástico que serán conservados en un congelador hasta su determinación, en los Servicios Centrales de Investigación de la UDC, mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) de sector magnético Element2 de Thermo Finnigan.

## **C. Aniones y cationes**

Se toman 6 porciones de 0,7 cm de diámetro de los filtros de muestra con la ayuda de un sacabocados y se transfieren a unos viales donde se añaden 3 mL de agua Milli-Q con la ayuda de una micropipeta. A continuación, son introducidos en un baño de ultrasonidos Ultrasons-H (J.P. SELECTA) durante 15 minutos y se dejan reposar en posición vertical durante 30 minutos para que se produzca la decantación. Finalmente se transfieren los extractos a viales de plástico y se guardan en el congelador hasta su análisis por electroforesis capilar zonal y detección fotométrica indirecta (Blanco-Heras, 2007).

## **D. Isótopos estables**

La determinación de isótopos estables se realiza en los Servicios de Apoyo a la Investigación de la UDC, mediante un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas (IRMS) calibrado por los materiales certificados de referencia (NBS-22, IAEA-CH-6 y USGS 24). Los filtros fueron analizados con un analizador elemental FlashEA 1112 conectado a un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas estables Thermo Finnigan Delta Plus con interfaz Conflo II. La porción de filtro tomada se coloca en una cápsula de estaño y se somete a 1020°C en un horno de oxidación con exceso de oxígeno. Posteriormente el gas fue transferido a un horno de reducción a 650°C y separado por una columna de GC a 40°C. La precisión (desviación estándar) del análisis de  $\delta^{13}\text{C}$  del estándar de laboratorio (acetanilida) ha sido de  $\pm 0,15 \text{ ‰}$  (1-sigma, n=10).

El análisis evalúa la relación entre los isótopos  $^{13}\text{C}$  y  $^{12}\text{C}$ , expresada como valores  $\delta$  (delta) y definida como la diferencia estándar normalizada respecto al estándar de referencia, expresada como  $\delta^{13}\text{C}$  en partes por mil (‰).

Este análisis se realiza sobre una porción de 1,9 cm de diámetro de los filtros muestreados.

## **E. Otras determinaciones**

### **– Carbono orgánico soluble**

Se toman dos porciones de 1,9 cm de diámetro de cada filtro de muestra y son introducidas en unos viales donde se añaden 10 mL de agua Milli-Q con la ayuda de una micropipeta. Los viales se introducen en el baño de ultrasonidos durante 20 minutos y al finalizar se filtra el extracto a través de filtros de jeringa de PVDF, acondicionados previamente con agua, a unos nuevos viales para ser almacenados en el congelador. El análisis de las muestras, se realiza también en los Servicios de Apoyo a la Investigación de la UDC mediante espectrofotometría infrarroja (IR) utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo medio BRUKER VECTOR 22 acoplado a un detector simultáneo (ATG-ATD) ThermalAnalysis SDT2960 de análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD).

## – **Análisis elemental y carbono total**

Se toma una porción de 1,7 cm de diámetro de cada muestra que se introduce en un analizador elemental EA1108 (Carlo Erba Instruments). La muestra es introducida en una cápsula de estaño y analizada mediante combustión instantánea en un tubo de cuarzo con óxido de cromo y óxido de cobalto/plata mantenido a 1000°C. Una vez finalizada 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 N<sub>2</sub>. Tras la retención del agua en un filtro, los gases generados (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) se separan por cromatografía y finalmente se detectan en un detector de conductividad térmica. El análisis de las muestras, se realiza en los Servicios de Apoyo a la Investigación de la UDC.

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **5.1. MUESTREO**

Las normas UNE-EN 12341 y UNE-EN 14907 describen el método para medición de la concentración de las partículas PM<sub>10</sub> y PM<sub>2,5</sub>, respectivamente. Para obtener una muestra del aire, se filtra cierto volumen de aire mediante el empleo de una bomba de aspiración y un sensor para la medida de caudal, de forma que las variaciones producidas en el flujo de aspiración se compensan con una regulación de la intensidad del caudal. El tiempo de muestreo y el caudal se recogen mediante un registrador. El muestreo de las fracciones de materia particulada se realiza mediante dos captadores Digitel de alto volumen, con un flujo de aspiración de 30 m<sup>3</sup>.h, con cabezales de corte selectivos (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2,5</sub>) que conducen el aire mediante toberas hacia una cámara de impactación donde las partículas con diámetros aerodinámicos superiores al deseado quedan retenidas sobre una placa impregnada con silicona mientras que las partículas con un tamaño menor continúan hasta quedar retenidas en el filtro de fibra de cuarzo, con una eficacia del 50%.

Los muestreos realizados durante el estudio han tenido una duración de 12 horas para una monitorización más detallada de la evolución de PM en el entorno de A Coruña, a diferencia de lo indicado en la normativa de muestreos de 24 horas.

El muestreo se ha llevado a cabo en el Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) en Pazo de Lóngora, Oleiros, en una zona residencial cerca de A Coruña (latitud

43,2020°N, longitud 8,2810°W). Los alrededores del punto de muestreo son en su mayoría zonas verdes y urbanizaciones residenciales, situándose al este del núcleo urbano de la ciudad y a aproximadamente 1 Km al sur de la línea de costa. Si bien la zona no presenta gran cantidad de emisiones provenientes del tráfico o de la industria, tiene una gran influencia de la brisa marina.

## 5.2. NIVELES DE MATERIAL PARTICULADO

De acuerdo con la festividad, a la medianoche del día 24 de junio se inician numerosas hogueras. El estudio de los niveles de materia particulada atmosférica durante el evento, durante las horas previas y posteriores, muestra los valores de  $PM_{10}$  y  $PM_{2,5}$  indicados en la figura 5, donde se aprecia un aumento en ambas fracciones desde el inicio de la quema, especialmente en la fracción fina, que cuatriplica sus valores en cuestión de horas para disminuir una vez finalizado el periodo.

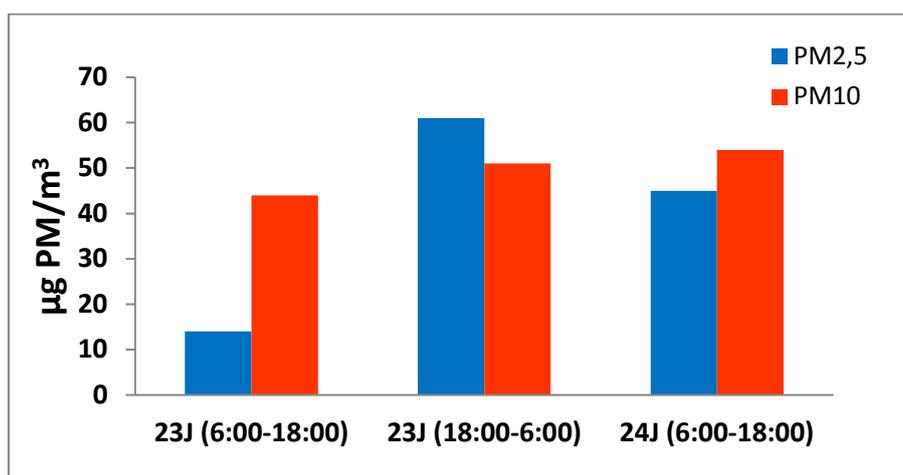
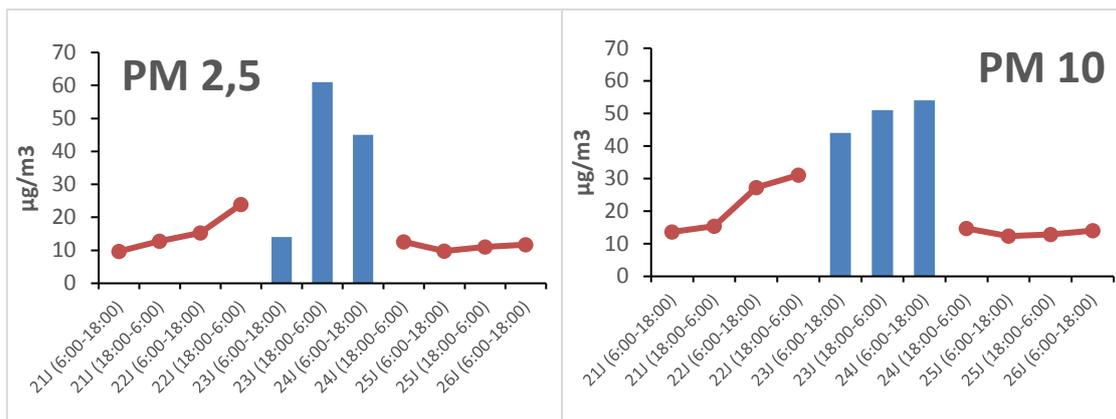


Figura 5. Niveles de  $PM_{2,5}$  y  $PM_{10}$  durante el evento objeto de estudio.

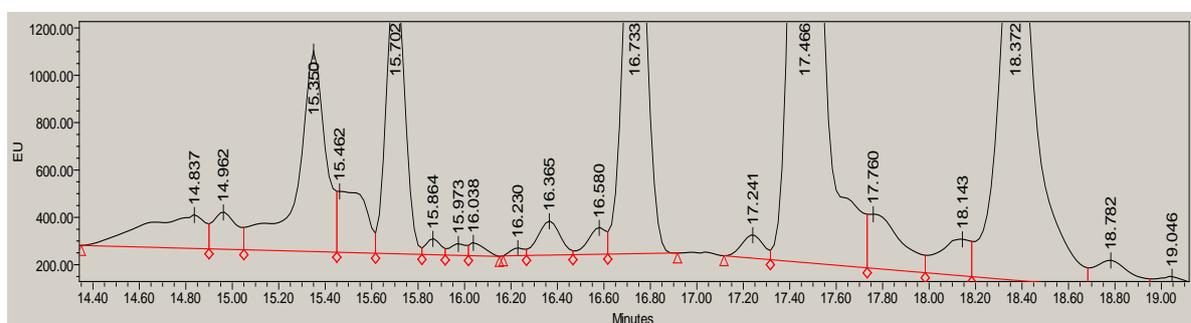
Para distinguir el impacto de evento sobre la materia particulada atmosférica se han comparado los valores obtenidos con los niveles medios de la zona durante la semana gracias a la información aportada por el IUMA (Figuras 6). Los resultados indican un claro aumento de ambas fracciones de PM respecto a los días sin quema, principalmente la fracción  $PM_{2,5}$  constatando el aumento de esta fracción como principal marcador de quema de biomasa (Vassura y cols., 2014).



**Figuras 6. Niveles de PM<sub>2,5</sub> y PM<sub>10</sub> durante los días previos y posteriores al evento de quema de biomasa.**

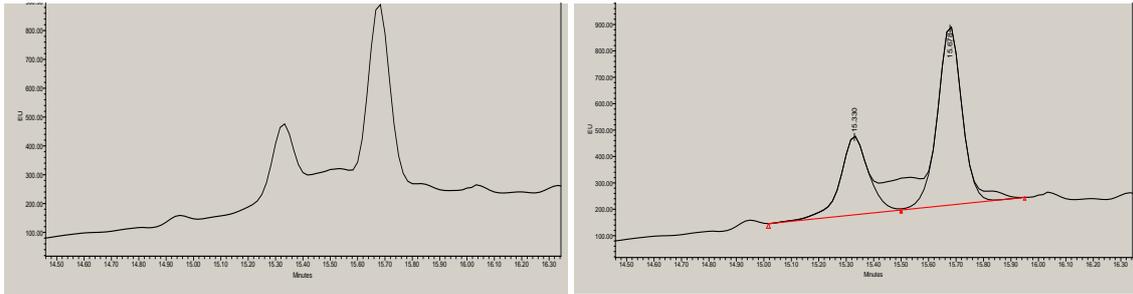
### 5.3. NIVELES DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

Las concentraciones de los HAP presentes en las muestras pueden ser calculadas por comparación con las señales de las disoluciones patrón. Sin embargo, las muestras presentan cromatogramas más complejos que los patrones, distinguiéndose un gran número de compuestos sin identificar con unos tiempos de retención muy similares a los HAP de referencia, complicando la labor de integración (Figura 7).

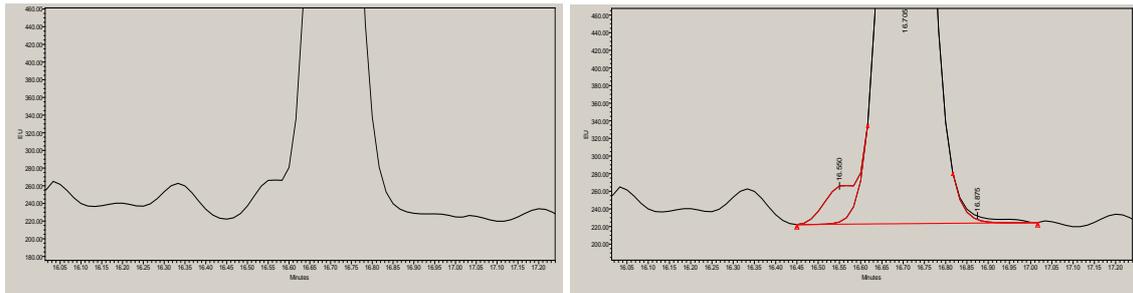


**Figura 7. Ejemplo de un cromatograma de las muestras de HAP.**

Para evitarlo, se ha de buscar un método de tratamiento de datos que permita la distinción y el aislamiento de las señales que integran diferentes compuestos simultáneamente. Tras hacer numerosas pruebas, se emplea un método de procesado que utiliza el algoritmo de integración ApexTrack, que emplea la segunda derivada detectando los alzamientos de pico (*liftoff*) con una variación de 0,0001% y las finalizaciones de pico (*touchdown*) con una variación del 0,500% (Figuras 8 y 9).



**Figura 8. Aplicación del modelo de integración para distinguir dos HAP no resueltos completamente, por la presencia de interferencias.**



**Figura 9. Separación de la señal del BbF de su línea base e interferencias.**

Tras obtener las áreas de señal de los HAP se calcula la concentración de los mismos (Figuras 10 y 11) mediante el tratamiento de datos especificado en el Anexo I, realizando 3 inyecciones por muestra, valorando la intensidad de señal de cada analito en el cromatograma. Se observa que los HAP de bajo peso molecular como Naph, Ace, Fl, Phe, Ant y Ft presentan las concentraciones más bajas en todas las muestras, quizás debido a un reparto entre la fase gas y la particulada. Sin embargo, los HAP de mayor peso molecular (Pyr, BaA, Chry, BbF, BkF, BaP, DBahA, BghiP e IP) son los que aparecen mayoritariamente asociados al PM.

También se observa que las concentraciones son más bajas durante la jornada del día 23, mientras que su presencia se dispara de manera similar en ambas fracciones del material particulado (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2,5</sub>) en la segunda muestra, que se corresponde con el período de mayor quema, siendo el aumento aún más acusado en los HAP con mayor número de anillos en su estructura. Cuando ha finalizado la etapa de quema las concentraciones de HAP decrecen lentamente, con la excepción de BbF y BkF, que permanecen en el ambiente durante más tiempo debido a que presentan un periodo de descomposición más largo (Bosco y cols., 2006).

Estos resultados indican que los HAP pueden ser considerados también como marcadores de quema de biomasa.

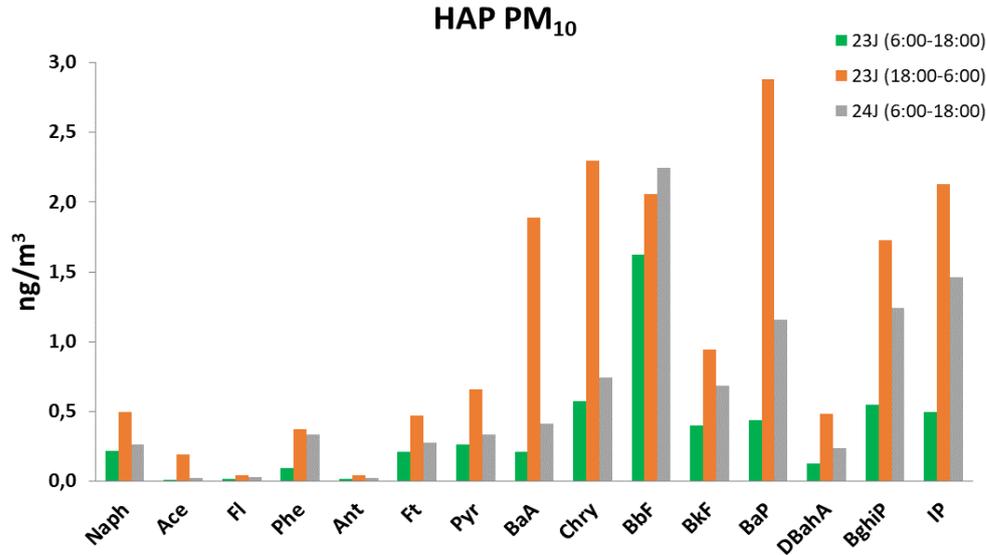


Figura 10. Concentraciones de los HAP en ( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) para la fracción gruesa del PM.

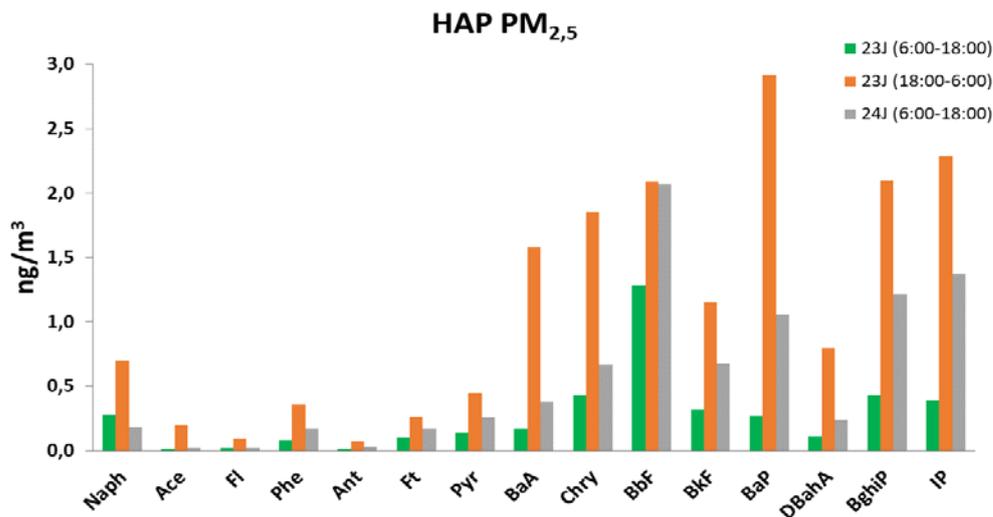


Figura 11. Concentraciones de los HAP en ( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) para la fracción fina del PM.

Los valores de BaA, Chry, BaP, DBahA, BghiP e IP son los que sufren un mayor aumento durante el período de quema, por ejemplo, el benzo(a)pireno (Figura 12) multiplica su concentración por seis para ambas fracciones de materia particulada (ya que mayoritariamente todo el PM<sub>10</sub> está constituido por PM<sub>2,5</sub>) decreciendo posteriormente debido a fenómenos de eliminación y transformación atmosféricos (Galarneau y cols., 2008). Los valores obtenidos son indicativos de la gran cantidad de biomasa empleada durante la combustión.

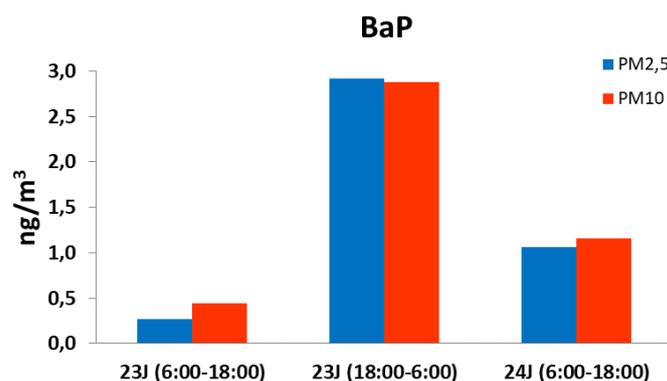


Figura 12. Concentraciones (ng m<sup>-3</sup>) del BaP para el PM<sub>2,5</sub> y el PM<sub>10</sub> durante el estudio.

#### 5.4. NIVELES DE METALES

Las concentraciones obtenidas para los diferentes metales se indican en las siguientes figuras (Figuras 13, 14 y 15). Los metales Pb, V, As, y Cd aumentan su concentración durante el periodo de quema. La *International Agency for Research of Cancer* (IARC) considera como altamente cancerígenos (Grupo I) al As, Cd, y sus compuestos derivados, mientras que el vanadio, el plomo y sus compuestos derivados son englobados el Grupo II como probables cancerígenos. Esto refleja el aumento de riesgo para la salud que se produce durante las hogueras y su concentración va asociada mayoritariamente a la fracción fina.

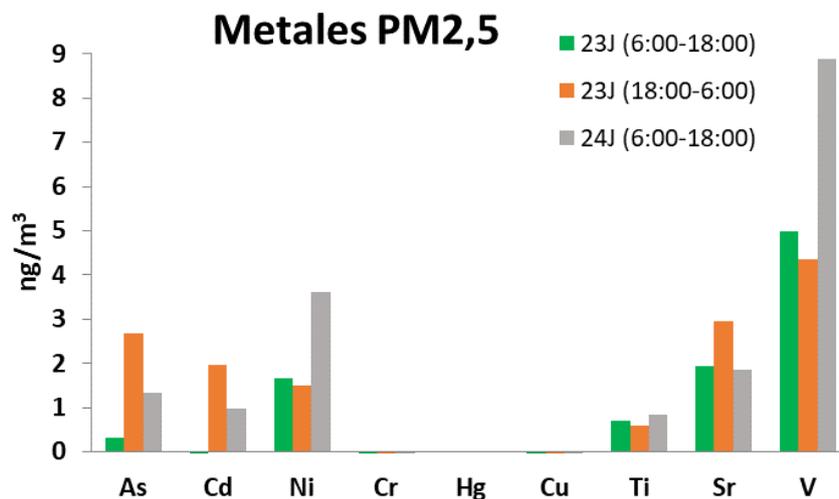


Figura 13. Concentración (ng·m<sup>-3</sup>) de metales para la fracción PM<sub>2,5</sub>.

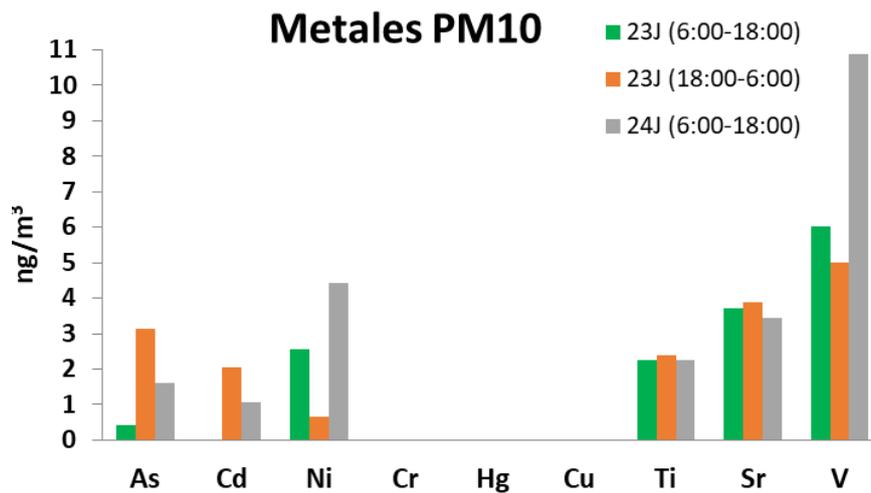


Figura 14. Concentración (ng·m<sup>-3</sup>) de metales para la fracción PM<sub>10</sub>.

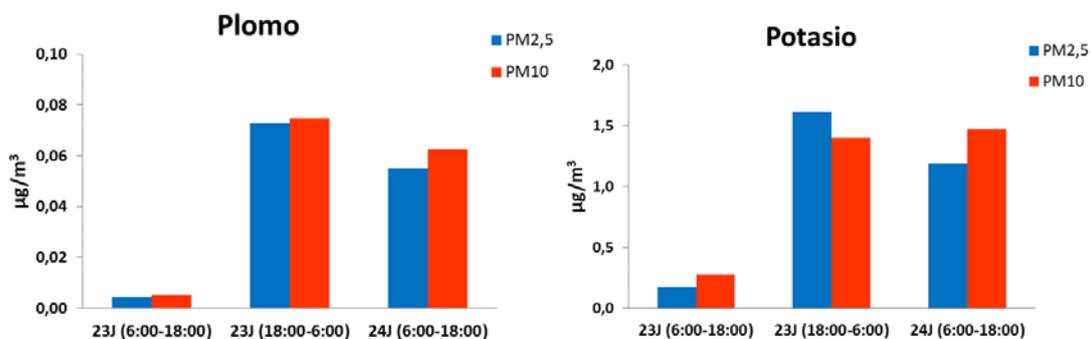


Figura 15. Concentración (µg·m<sup>-3</sup>) de plomo y potasio en PM<sub>2,5</sub> y el PM<sub>10</sub> durante el evento objeto de estudio.

A pesar de no estar incluidos en la legislación española se deben de monitorizar las concentraciones de los elementos Cr y Cu debido a sus toxicidades; sin embargo, ninguno está presente en la biomasa en concentraciones significativas y por ello no se detectan variaciones en su concentración.

### 5.5. NIVELES DE ANIONES Y CATIONES

La presencia de potasio y de ácidos orgánicos como el oxálico, ha sido hallada en numerosos estudios de combustión de madera, estando presente como elemento dominante en todos los grupos de partículas procedentes de quema de biomasa y pudiendo ser considerado como marcador de la misma (Reche y cols. 2015).

Existen dos etapas durante la combustión de biomasa: la quema con llamas a altas temperaturas y la posterior combustión a bajas temperaturas. La composición del material

particulado emitido difiere entre fases, presentando compuestos característicos en cada una (Popovicheva y cols., 2015).

El  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  son compuestos característicos de la fase de llamas a altas temperaturas, por lo que sus niveles incrementan durante el inicio del evento y decrecen rápidamente durante el periodo de combustión a bajas temperaturas (Figuras 16 y 17). El  $\text{K}^+$  se encuentra en concentraciones similares en ambas fases, de modo que a pesar de los fenómenos de dispersión atmosféricos los niveles de potasio se mantienen durante un tiempo prolongado en el ambiente.

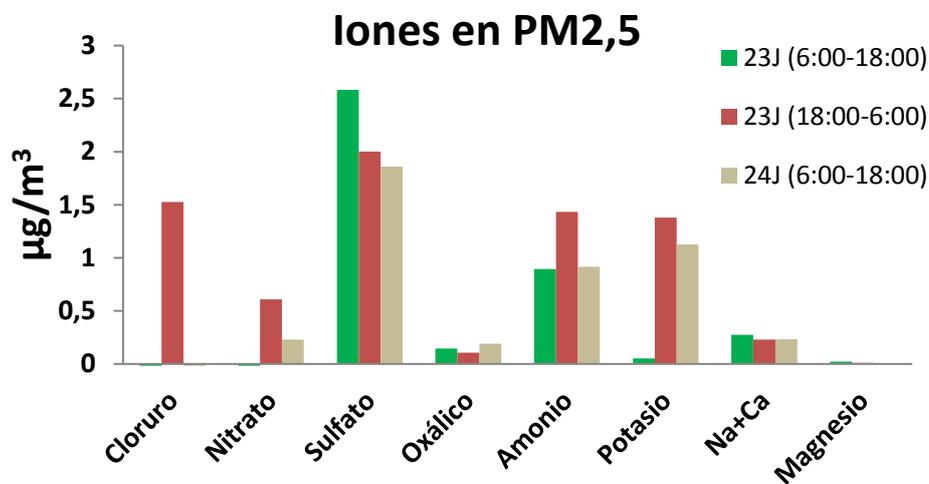


Figura 16. Concentración ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de aniones y cationes para  $\text{PM}_{2,5}$ .

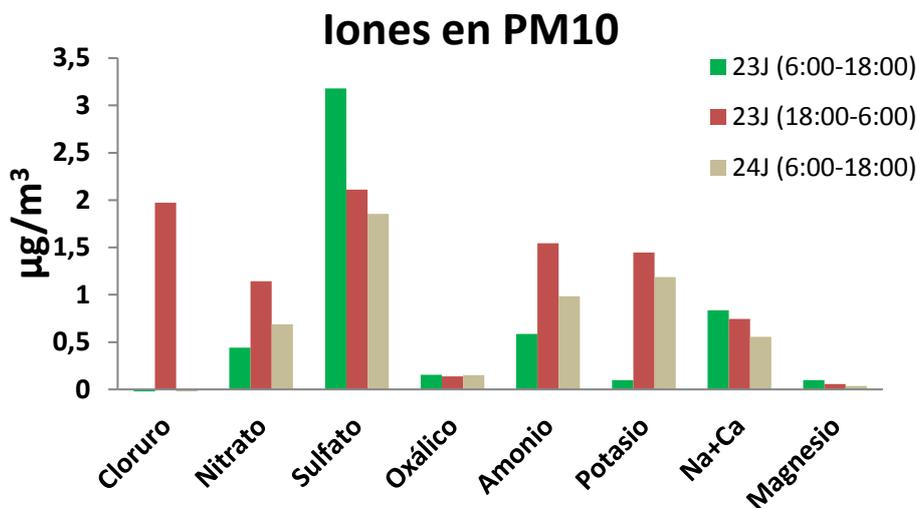


Figura 17. Concentración ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de aniones y cationes para  $\text{PM}_{10}$ .

## 5.6. NIVELES DE ISÓTOPOS ESTABLES

La diferencia estándar normalizada entre los isótopos  $^{13}\text{C}$  y  $^{12}\text{C}$  permite distinguir la procedencia del material particulado, sabiendo que una menor presencia del isótopo  $^{13}\text{C}$  es representada por unos valores de diferencia estándar normalizada más negativos. Numerosos estudios han analizado la relación isotópica de fuentes de emisión de material particulado, llegando a distinguir entre PM procedente de la corteza terrestre y PM marino y aportando información para conocer su fuente de emisión. La primera muestra de  $\text{PM}_{2,5}$  presenta una diferencia estándar normalizada de  $-25,55\text{‰}$ ; correspondiendo a un  $72\%$  de material particulado terrestre y un  $28\%$  marino según las referencias tomadas en estudios anteriores (Turekian y cols., 2003; Narukawa y cols., 2008). Una vez iniciada la quema la concentración de carbono se multiplica mientras que la presencia de  $^{13}\text{C}$  disminuye (Figura 18), con valores de diferencia estándar próximos a quema de biomasa observados en estudios previos (López-Veroni, 2009); probando que el aumento de la concentración de carbono presente en ambas fracciones del particulado proviene de la quema de biomasa.

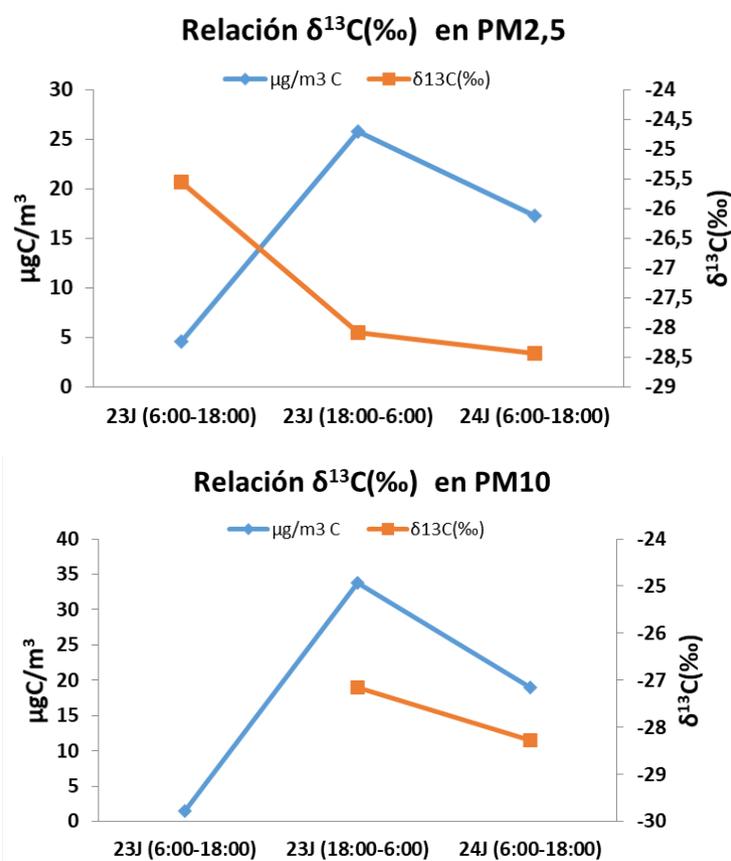


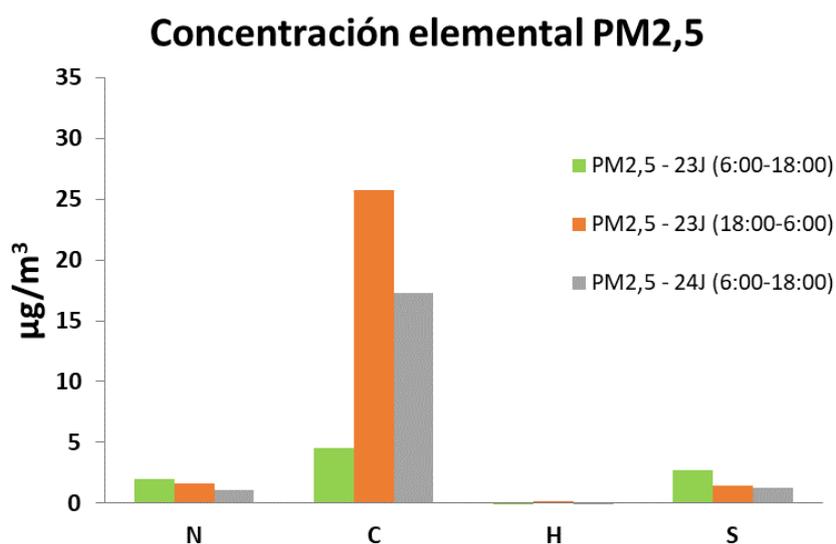
Figura 18. Evolución de las relaciones isotópicas del carbono y de la concentración de carbono en el material particulado para  $\text{PM}_{2,5}$  y  $\text{PM}_{10}$ , respectivamente

## 5.7. FRACCIONES DE CARBONO

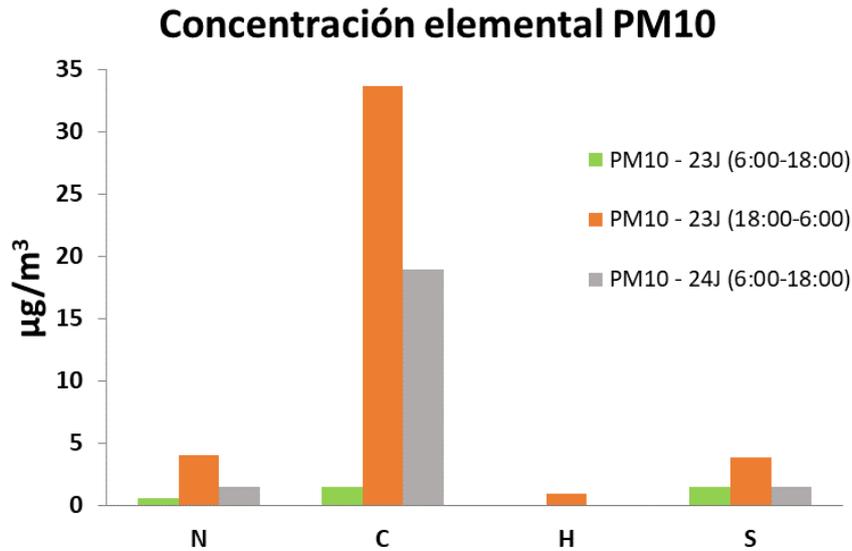
El análisis elemental de las muestras (Figura 19) indica un gran aumento en los niveles de carbono en ambas fracciones de PM durante el periodo de quema. Es carbono emitido a la atmósfera en forma de material particulado de origen primario a causa de combustión incompleta de biomasa (Gao y cols., 2018). Tras la finalización de la combustión, los niveles de carbono elemental bajan paulatinamente debido a los fenómenos de dispersión atmosféricos.

En el caso del nitrógeno y el azufre, las concentraciones aumentan ligeramente durante el periodo de quema ya que la formación de sulfatos y nitratos durante la combustión está atribuido a las reacciones entre el  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , procedentes de los compuestos con azufre y nitrógeno presentes en la biomasa, y el material particulado (Popovicheva y cols., 2015). Esta variación solamente pudo distinguirse en la fracción gruesa del material particulado, ya que en la fracción fina no se aprecian aumentos de concentración durante la celebración del evento.

La concentración de hidrógeno debería aumentar junto al carbono debido a la presencia de material orgánico, pero su peso molecular es muy bajo y, por lo tanto, su concentración no aumenta significativamente.

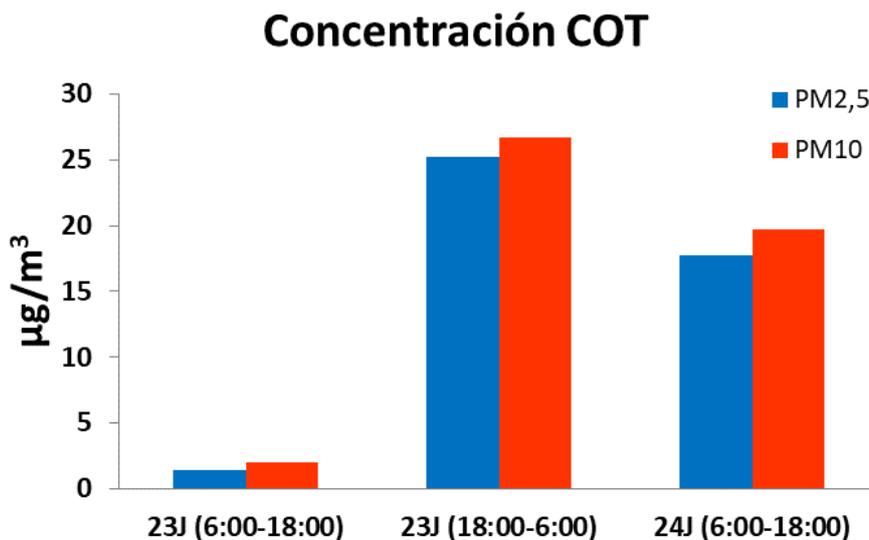


**Figura 19. Concentración ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) de N, C, H y S en las muestras de material particulado para la fracción fina y gruesa. (continúa)**



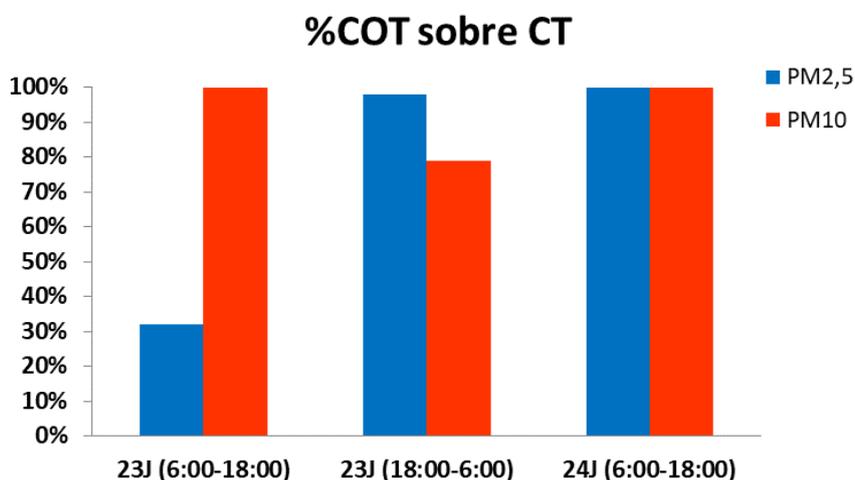
**Figura 19.** Concentración ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) de N, C, H y S en las muestras de material particulado para la fracción fina y gruesa.

El aumento en la concentración de carbono puede ser debido al incremento de compuestos orgánicos o inorgánicos de carbono en la atmósfera. Para conocer la contribución de cada fracción al aumento, se analiza la presencia de carbono orgánico total en las muestras (Figura 20).



**Figura 20.** Concentraciones ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) del carbono orgánico total para las diferentes muestras de la fracción fina y gruesa del material particulado.

Los resultados del análisis de COT se comparan con las concentraciones de CT obtenidos en el análisis elemental, la diferencia resultante entre ambos es la concentración de carbono inorgánico. Los valores para ambas fracciones de carbono en el PM se comparan en la figura 21.



**Figura 21. Relación de carbono total (en porcentaje) que pertenece a la fracción de carbono orgánico para la fracción fina y gruesa.**

Durante el día 23 de junio, antes de que comenzara la quema, la mayor parte del carbono en el PM<sub>2,5</sub> pertenece a la fracción inorgánica o carbono de carbonatos, ya que solamente el 32% del total de carbono pertenece a la fracción orgánica; mientras que para la fracción gruesa la totalidad del CT es COT. Una vez iniciada la quema, prácticamente la totalidad del carbono presente se encuentra en forma de compuestos orgánicos.

Sabiendo que el COT está formado por la suma de los compuestos de carbono orgánicos solubles (COS) e insolubles, se analizan las concentraciones de COS en las muestras y se comparan los resultados obtenidos en el análisis de COT (Figura 22).

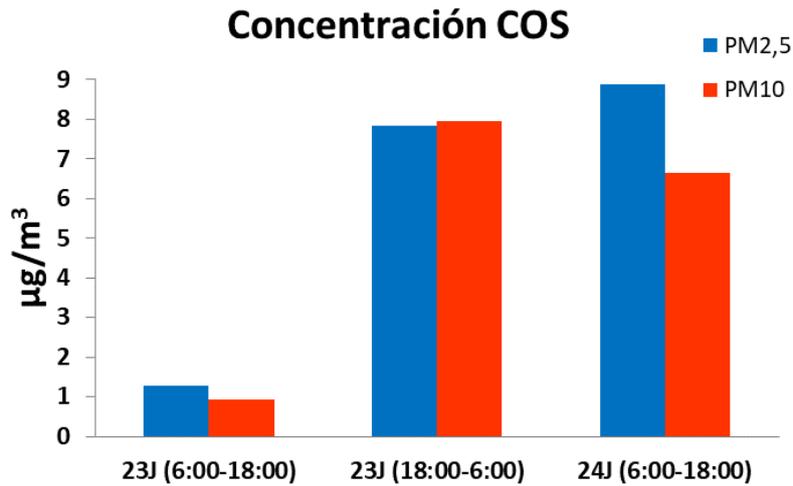


Figura 22. Concentración ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de carbono orgánico soluble en las muestras de partículas de PM<sub>2,5</sub> y PM<sub>10</sub>.

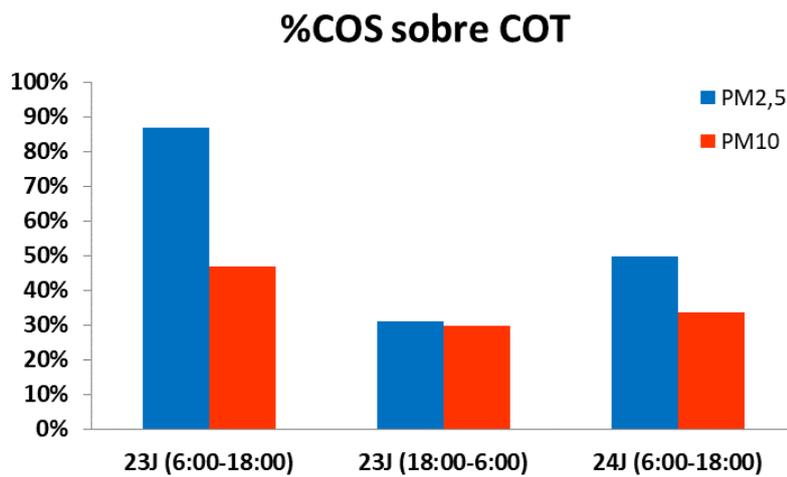


Figura 23. Relación de carbono orgánico total (en porcentaje) que es soluble en agua para PM<sub>2,5</sub> y PM<sub>10</sub>.

Durante el evento se liberan a la atmósfera compuestos de carbono orgánico tanto soluble como insoluble, aunque los compuestos orgánicos insolubles son liberados en mayores concentraciones.

## 6. CONCLUSIONES

Los procedimientos analíticos empleados para la caracterización del material particulado (HAP, metales, aniones y cationes, análisis elemental, relaciones isotópicas de carbono y fracciones de carbono) tienen la suficiente sensibilidad para poder cuantificarlos en las muestras, a pesar de que los muestreos han sido de 12h, frente a las 24 horas que indica la normativa.

Mediante la determinación de dichos compuestos en dos fracciones granulométricas de particulado atmosférico ( $PM_{10}$  y  $PM_{2,5}$ ) se ha podido estudiar el impacto, que numerosos episodios puntuales (simultáneos en escala temporal y espacial), de quema de biomasa ocurridos entre el 23-24 de junio de 2009, tienen sobre el aire del entorno de A Coruña.

Aunque los niveles de  $PM_{10}$  y  $PM_{2,5}$  aumentan considerablemente, las partículas emitidas durante la combustión se engloban en más de un 95% en la fracción fina.

Se ha confirmado un aumento para ambas fracciones de PM de los 15 HAP objeto de estudio, predominando BaA, Crhy, BbFt, BaP, DBahA, IP y BgahiP. Aumentan también considerablemente metales como As, Cd, V, Pb y aniones y cationes como  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  y  $NH_4^+$ . Pudiendo considerarse estos compuestos como trazadores de quema de biomasa.

El estudio de las diferentes fracciones de carbono en el PM ha demostrado que las emisiones procedentes de la quema contienen una elevada cantidad de compuestos de carbono orgánico, perteneciendo en su mayoría a la fracción insoluble.

Se ha empleado el análisis de relaciones isotópicas de carbono para determinar la procedencia del PM; revelando que la mayor parte del material particulado muestreado durante el evento proviene de la combustión de biomasa.

Se ha observado que los fenómenos de dispersión, reacciones químicas para formar contaminantes secundarios y deposición de las partículas reducen sus niveles una vez finalizado el evento, aunque algunos contaminantes como el V o BbF permanecen durante más tiempo en la atmósfera.

## CONCLUSIONES

Os procedementos analíticos empregados para a caracterización do material particulado (HAP, metais, aniones e cationes, análise elemental, relacións isotópicas de carbono e fraccións de carbono) teñen a suficiente sensibilidade para poder cuantificalos nas mostras, a pesar de que as mostraxes foron de 12 h, fronte ás 24 horas que indica a normativa.

Mediante a determinación de devanditos compostos en dúas fraccións granulométricas de particulado atmosférico (PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>) púidose estudar o impacto, que numerosos episodios puntuais (simultáneos en escala temporal e espacial), de queima de biomasa ocorridos entre o 23-24 de xuño de 2009, teñen sobre o aire da contorna da Coruña.

Aínda que os niveis de PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub> aumentan considerablemente, as partículas emitidas durante a combustión englobanse en máis dun 95% na fracción fina.

Confírmouse un aumento para ambas as fraccións de PM dos 15 HAP obxecto de estudo, predominando BaA, Crhy, BbFt, BaP, DBahA, IP e BgahiP. Aumentan tamén considerablemente metais como As, Cd, V, Pb e aniones e cationes como K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Podendo considerarse estes compostos como trazadores de queima de biomasa.

O estudo das diferentes fraccións de carbono no PM demostrou que as emisións procedentes da queima conteñen unha elevada cantidade de compostos de carbono orgánico, pertencendo na súa maioría á fracción insoluble.

Empregouse a análise de relacións isotópicas de carbono para determinar a procedencia do PM; revelando que a maior parte do material particulado muestreado durante o evento provén da combustión de biomasa.

Observouse que os fenómenos de dispersión, reaccións químicas para formar contaminantes secundarios e deposición das partículas reducen os seus niveis unha vez finalizado o evento, aínda que algúns contaminantes como o V ou BbF permanecen durante máis tempo na atmosfera.

## CONCLUSIONS

The analytical procedures used to characterize particulate matter (PAH, metals, anions and cations, elemental analysis, carbon isotopic relations and carbon fractions) have sensitivity enough to quantify the samples, despite the sampling had a 12 hour period, differing with the 24 hour required by the normative.

The determination of such compounds in two fractions of the particulate matter (PM<sub>10</sub> and PM<sub>2,5</sub>) allowed the study of the impact, that numerous isolated events (simultaneous on spatial and temporal scale), of biomass burning occurred between 23 and 24 of June in 2009, have on A Coruña surrounding air.

Despite the levels of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2,5</sub> present a great increase, the emitted particles during combustion belong mostly (95%) to the fine fraction.

An increase for both PM fractions for the 15 studied PAH was confirmed. While BaA, Crhy, BbFt, BaP, DBahA, IP y BgahIP present the highest concentrations. There also a major increase on metals such as As, Cd, V, Pb and anions and cations such as K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Allowing these compounds to be considered as biomass burning markers.

The study of different fractions of carbon on PM demonstrated that emissions from burning contain a high quantity of organic carbon compounds, mostly belonging to insoluble fraction.

The Isotope-carbon relation was used to determine PM's procedence, revealing that most part of the sampled particulate matter during the event comes from biomass combustion.

It was observed that dispersion phenomena, chemical reactions to form secondary contaminants and deposition of particles reduce their levels once the event is over, yet some contaminants such as V or BbF remaining on the atmosphere for a longer period.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMATO, F., ALASTUEY, A., KARANASIOU, A., LUCARELLI, F., NAVA, S., CALZOLAI, G., QUEROL, X. (2016). A harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16 (5), 3289-3309.
- ANDREAE, M. O. (1995). Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels. *Chapter 10*. In: Henderson-Sellers, A., Ed., *World Survey of Climatology*, Vol. 16, *Future Climates of the World*, Elsevier, Amsterdam, 341-392.
- BLANCO-HERAS, G.A.; TURNES-CAROU, M.I.; LÓPEZ MAHÍA, P. MUNIATEGUI LORENZO, S., PRADA RODRÍGUEZ, D. FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ E. Determination of organic anions in atmospheric aerosol samples by capillary electrophoresis after reversed pre-electrophoresis. *Electrophoresis*, 29 (6), 1347-1354.
- BLANCO HERAS, G.A. (2009). Determinación de aniones, cationes y ácidos orgánicos en material particulado atmosférico mediante electroforesis capilar. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. UDC.
- BOSCO, M. V., CALLAO, M. P., & LARRECHI, M. S. (2006). Simultaneous analysis of the photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *Analytica Chimica Acta*, 576 (2), 184-191.
- CAMACHO JIMÉNEZ, A. (2012). Variabilidad de los niveles de PM10 y contaminantes persistentes asociados en ambientes urbanos. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. UDC.
- CAO, J. -, CHOW, J. C., TAO, J., LEE, S. -, WATSON, J. G., HO, K. -, . . . HAN, Y. (2011). Stable carbon isotopes in aerosols from chinese cities: Influence of fossil fuels. *Atmospheric Environment*, 45 (6), 1359-1363.
- CECINATO, A., GUERRIERO, E., BALDUCCI, C., & MUTO, V. (2014). Use of the PAH fingerprints for identifying pollution sources. *Urban Climate*, 10, 630-643.
- DUSEK, U., MEUSINGER, C., OYAMA, B., RAMON, W., DE WILDE, P. A., HOLZINGER, R., & RÖCKMANN, T. (2013). A thermal desorption system for measuring  $\delta^{13}\text{C}$  ratios on organic aerosol. *Journal of Aerosol Science*, 66, 72-82.

- EEA (2014) Air Quality in Europe - 2014 Report. EEA Report No 5/2014 European Environment Agency.
- ESCUDERO, M., LOZANO, A., HIERRO, J., TAPIA, O., DEL VALLE, J., ALASTUEY, A., QUEROL, X. (2016). Assessment of the variability of atmospheric pollution in national parks of mainland Spain. *Atmospheric Environment*, 132, 332-344.
- FU, P., KAWAMURA, K., CHEN, J., QIN, M., REN, L., SUN, Y., YAMASHITA, Y. (2015). Fluorescent water-soluble organic aerosols in the high arctic atmosphere. *Scientific Reports*, 5.
- GALARNEAU, E. (2008). Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment. *Atmospheric Environment*, 42 (35), 8139-8149.
- GAO, C., HE, J., CONG, J., ZHANG, S., & WANG, G. (2018). Impact of forest fires generated black carbon deposition fluxes in great Hinggan mountains (China). *Land Degradation and Development*, 29 (7), 2073-2081.
- GARCÍA GACIO, D. (2013). Caracterización química de la fracción orgánica de la materia particulada atmosférica (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) en entornos urbano, industrial y suburbano. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. UDC.
- GUERREIRO, C. B. B., HORÁLEK, J., DE LEEUW, F., & COUVIDAT, F. (2016). Benzo(a)pyrene in Europe: Ambient air concentrations, population exposure and health effects. *Environmental Pollution*, 214, 657-667.
- IARC (2010). IARC Evaluations of carcinogenic risk to human. Some non heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. Vol. 92.
- IARC (2012). IARC: DIESEL ENGINE EXHAUST CARCINOGENIC. Press Release 213, 12 de junio de 2012.
- JUNG, J., & KAWAMURA, K. (2011). Springtime carbon emission episodes at the Gosan background site revealed by total carbon, stable carbon isotopic composition, and thermal characteristics of carbonaceous particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11 (21), 10911-10928.

- KOPPMANN, R. (2007). Volatile organic compounds in the atmosphere. *Volatile organic compounds in the atmosphere. Blackwell Publishing, 1° Ed, Singapore*, Pág. 354.
- KOSZTOWNIAK, E., CIEŻKA, M., ZWOŹDZIAK, A., & GÓRKA, M. (2016). OC/EC from PM<sub>10</sub> in the vicinity of Turów lignite open-pit mine (SW Poland): Carbon isotopic approach. *Atmospheric Pollution Research*, 7(1), 40-48.
- KUNDU, S., KAWAMURA, K., ANDREAE, T. W., HOFFER, A., & ANDREAE, M. O. (2010). Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil. *Journal of Aerosol Science*, 41 (1), 118-133.
- LIU, Q., BAUMGARTNER, J., ZHANG, Y., & SCHAUER, J. J. (2016). Source apportionment of Beijing air pollution during a severe winter haze event and associated pro-inflammatory responses in lung epithelial cells. *Atmospheric Environment*, 126, 28-35.
- LÓPEZ MAHÍA, P. (2016). Material particulado atmosférico: el desafío de una mezcla compleja de contaminantes. Discurso de ingreso Academia de Farmacia de Galicia. 978-84-9444483-5-5.
- LÓPEZ-VENERONI, D. (2009). The stable carbon isotope composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in Mexico city metropolitan area air. *Atmospheric Environment*, 43 (29), 4491-4502.
- NARUKAWA, M., KAWAMURA, K., LI, S. -, & BOTTENHEIM, J. W. (2008). Stable carbon isotopic ratios and ionic composition of the high-arctic aerosols: An increase in  $\delta^{13}C$  values from winter to spring. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 113 (2).
- MAŠALAITE, A., GARBARAS, A., & REMEIKIS, V. (2012). Stable isotopes in environmental investigations. [Stabilieji izotopai aplinkos tyrimuose] *Lithuanian Journal of Physics*, 52 (3), 261-268.
- PIAZZALUNGA, A., ANZANO, M., COLLINA, E., LASAGNI, M., LOLLOBRIGIDA, F., PANNOCCHIA, A., PITEA, D. (2013). Contribution of wood combustion to PAH and PCDD/F concentrations in two urban sites in northern Italy. *Journal of Aerosol Science*, 56, 30-40.

- POPOVICHEVA, O. B., KOZLOV, V. S., ENGLING, G., DIAPOULI, E., PERSIANTSEVA, N. M., TIMOFEEV, M. A., . ELEFThERiADiS, K. (2015). Small-scale study of Siberian biomass burning: I. smoke microstructure. *Aerosol and Air Quality Research*, 15(1), 117-128.
- PRADA RODRÍGUEZ, D.; GALLEGRO FERNÁNDEZ, N.; PIÑEIRO IGLESIAS, M.; MUNIATEGUI LORENZO, S.; MACHO EIRAS, M.L.; LÓPEZ MAHÍA, P. (2014). Stable carbon isotopic ratios of a rural aerosol at the centre of Galicia (Spain). *ProScience*, vol. 1, Pages 1-423.
- PRIETO BLANCO, M.C., PIÑEIRO IGLESIAS, M., LÓPEZ MAHÍA, P., MUNIATEGUI LORENZO, S., PRADA RODRIGUEZ, D. Simultaneous determination of carbonyl compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter by liquid chromatography-diode array detection fluorescence detection. *Talanta*, 80, 2083-2092.
- QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; MORENO, T.; CUEVAS, E. (2006). Material particulado en España: Niveles, composición y contribución de fuentes. *Ministerio de Medio Ambiente*. Depósito Legal M.40.176-2006. DOI: 10.13140/2.1.3948.5440
- QINGYANG LIU, BAUMGARTNER J., ZHANG Y., SCHAUER J. (2016). Source apportionment of Beijing air pollution during a severe winter haze event and associated pro-inflammatory responses in lung epithelial cells. *Atmospheric Environment* 126, 28-35.
- REAL DECRETO 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.
- RECHE, C., MORENO, T., AMATO, F., VIANA, M., VAN DROOGE, B. L., CHUANG, H. -., QUEROL, X. (2012). A multidisciplinary approach to characterise exposure risk and toxicological effects of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> samples in urban environments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 78, 327-335.
- RECHE, C.M VIANA, M.; KARANASIOU, A.; CUSACK, M.; ALASTUEY, A.; ARTIÑANO, B.; REVUELTA, M.A.; LÓPEZ-MAHÍA,P.; BLANCO-HERAS, G.; RODRÍGUEZ, S.; FERNÁNDEZ- CAMACHO, R.; DE LA ROSA, J.; MANTILLA, E.; SIM TANG, Y.; QUEROL, X. Urban NH<sub>3</sub> levels and sources in six major Spanish cities. *Chemosphere*119, 769–777.
- SCHMIDL, C., MARR, I. L., CASEIRO, A., KOTIANOVÁ, P., BERNER, A., BAUER, H., PUXBAUM, H. (2008). Chemical characterisation of fine particle emissions from

- wood stove combustion of common woods growing in Mid-European alpine regions. *Atmospheric Environment*, 42(1), 126-141.
- SINGH, D. K., & GUPTA, T. (2016). Source apportionment and risk assessment of PM1 bound trace metals collected during foggy and non-foggy episodes at a representative site in the indo-gangetic plain. *Science of the Total Environment*, 550, 80-94.
- SORRIBAS, M., OGREN, J. A., OLMO, F. J., QUIRANTES, A., FRAILE, R., GIL-OJEDA, M., & ALADOS-ARBOLEDAS, L. (2015). Assessment of African desert dust episodes over the southwest Spain at sea level using in situ aerosol optical and microphysical properties. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 67 (1).
- TUREKIAN, V. C., MACKO, S. A., & KEENE, W. C. (2003). Concentrations, isotopic compositions, and sources of size-resolved, particulate organic carbon and oxalate in near-surface marine air at Bermuda during spring. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 108 (5), AAC 3-1 AAC 3-8.
- TURPIN, B. J., & LIM, H. (2001). Species contributions to PM<sub>2.5</sub> mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology*, 35(1), 602-610.
- UNE-EN 12341:1999. Calidad del aire. Determinación de la fracción PM<sub>10</sub> 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.
- UNE-EN 14907:2006. Calidad del aire ambiente. Método gravimétrico de medida para la determinación de la fracción másica PM<sub>2.5</sub> de la materia particulada en suspensión.
- VANDER WAL, R. L., & TOMASEK, A. J. (2004). Soot nanostructure: Dependence upon synthesis conditions. *Combustion and Flame*, 136 (1-2), 129-140.
- VANDER WAL, R. L., TOMASEK, A. J., STREET, K., HULL, D. R., & THOMPSON, W. K. (2004). Carbon nanostructure examined by lattice fringe analysis of high-resolution transmission electron microscopy images. *Applied Spectroscopy*, 58 (2), 230-237.
- VASSURA, I., VENTURINI, E., MARCHETTI, S., PIAZZALUNGA, A., BERNARDI, E., FERMO, P., & PASSARINI, F. (2014). Markers and influence of open biomass burning on atmospheric particulate size and composition during a major bonfire event. *Atmospheric Environment*, 82, 218-225.

- WANG, K., TIAN, H., HUA, S., ZHU, C., GAO, J., XUE, Y., ZHOU, J. (2016). A comprehensive emission inventory of multiple air pollutants from iron and steel industry in china: Temporal trends and spatial variation characteristics. *Science of the Total Environment*, 559, 7-14.
- WIDORY, D. (2006). Combustibles, fuels and their combustion products: A view through carbon isotopes. *Combustion Theory and Modelling*, 10 (5), 831-841.
- WIDORY, D., ROY, S., LE MOULLEC, Y., GOUPIL, G., COCHERIE, A., & GUERROT, C. (2004). The origin of atmospheric particles in Paris: A view through carbon and lead isotopes. *Atmospheric Environment*, 38 (7), 953-961.
- WHO (2013). Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project.
- YAO, L., YANG, L., CHEN, J., WANG, X., XUE, L., LI, W., SUI, X., WEN, L., CHI, J., ZHU, Y (2016). Characteristics of carbonaceous aerosols: Impact of biomass burning and secondary formation in summertime in a rural area of the North China Plain. *The Science of the Total Environment*, 557-558, 520-530.

## **ANEXO I**

---



# VALIDACIÓN HOJA EXCEL PARA EL CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS HAP

- 1) Media: Media estadística de las áreas de las señales de muestra.

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

a)  $\bar{x} = \frac{1}{3}[14 + 16 + 18] = 16$

b)  $\bar{x} = \frac{1}{3}[32 + 41 + 29] = 34$

- 2) Desviación estándar: Valor de la desviación estándar entre las diferentes áreas.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

a)  $SD = \sqrt{\frac{1}{2}(2^2 + 0^2 + (-2)^2)} = 2$

b)  $SD = \sqrt{\frac{1}{2}(2^2 + 7^2 + 5^2)} = 6,244998$

- 3) Coeficiente de variación: Variación relativa, expresada en porcentaje, de la desviación de los datos individuales respecto a la media.

$$CV(\%) = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100$$

a)  $CV(\%) = \frac{2}{16} \times 100 = 13\%$

b)  $CV(\%) = \frac{6,244998}{34} \times 100 = 18\%$

- 4) Formato condicional: Decide si el valor del coeficiente de variación es o no válido. Resalta en color verde el fondo de la celda si el valor es válido (inferior al 5%) y en color rojo si no lo es (superior al 5%).

3% < 5% Cumple      ó      13% ≤ 5% No cumple

- 5) Área nueva: Área obtenida el restar a cada área de patrón el área del blanco.

a)  $4832023 - 302249 = 4529774$

b)  $29765636 - 302249 = 2946339$

- 6) Pendiente de la recta de calibrado (b): Pendiente obtenida de la estimación lineal de los patrones, empleando la concentración de los mismos como ordenadas y sus áreas como abscisas.

$$b = \frac{\sum_i^n \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}$$

a) Para los valores:

[ppm]	Area Nueva
0.0000	0
0.0246	4529773.67
0.0492	9281026.33
0.0983	20955345.3
0.1475	29463386.7
0.2458	51923609.3

$$b = 211444974$$

b) Para los valores:

[ppm]	Area Nueva
1.0000	0.0
2.0000	4.0
3.0000	7.0
4.0000	13.0
5.0000	16.0
6.0000	21.0

$$b = 4,20000$$

7) Ordenada en el origen (OO): Desviación que presenta la intersección de la recta con el eje de abscisas respecto a la intersección de ambos ejes:

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

a) Para los valores:

[ppm]	Area Nueva
0.0000	0
0.0246	4529773.67
0.0492	9281026.33
0.0983	20955345.3
0.1475	29463386.7
0.2458	51923609.3

$$a = -560140,663$$

b) Para los valores:

[ppm]	Area Nueva
1.0000	0.0
2.0000	4.0
3.0000	7.0
4.0000	13.0
5.0000	16.0
6.0000	21.0

$$a = -4,533333$$

8) Desviación de la regresión ( $S_{y/x}$ ): Estimación de los errores aleatorios en la dirección y:

$$S_{\frac{y}{x}} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad \text{donde} \quad \hat{y}_i = a + b \times x_i$$

a) Para los valores:

$\hat{y}_i$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
-560140.663	3.13756E11
4641405.697	1.246171E10
9842952.058	3.1576E11
20224900.28	5.3355E11
30627993	1.35631E12
51413033.95	2.607E11

$$S_{\frac{y}{x}} = \sqrt{\frac{2,79254E12}{4}} = 835544,4$$

b) Para los valores:

$\hat{y}_i$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
-0.33333	0.11111
3.86667	0.017777
8.06667	1.137785
12.26667	0.537773
16.46667	0.217781
20.66667	0.11111

$$S_{\frac{y}{x}} = \sqrt{\frac{2,133336}{4}} = 0,7302967$$

9) Desviación de la pendiente: Desviación de la estimación lineal respecto a los puntos del calibrado.

$$S_b = \frac{S_y}{\sqrt{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

a) Para los valores:

$x_i$	$(x_i - \bar{x})^2$
0.0000	8.8799E-3
0.0246	4.84876E-3
0.0492	2.02797E-3
0.0983	1.6538E-5
0.1475	2.83734E-3
0.2458	0.02297256

$$S_b = \frac{831564,37}{\sqrt{0,041583}} = 4077909$$

b) Para los valores:

$x_i$	$(x_i - \bar{x})^2$
1.0000	6.25
2.0000	2.25
3.0000	0.25
4.0000	0.25
5.0000	2.25
6.0000	6.25

$$S_b = \frac{0,7302967}{\sqrt{17,5}} = 0,17457$$

10) Desviación de la ordenada en el origen: Desviación de la estimación lineal respecto a la ordenada en el origen.

$$S_a = S_y \frac{\sqrt{\sum_i^n x_i^2}}{\sqrt{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

a) Para los valores:

$x_i^2$	$(x_i - \bar{x})^2$
0.0000	8.8799E-3
6.0516E-4	4.84876E-3
2.42064E-3	2.02797E-3
9.66289E-3	1.6538E-5
0.021756	2.83734E-3
0.06042	0.02297256

$$S_a = 831564,365 \sqrt{\frac{0,0948647}{0,041583}} = 1256001$$

b) Para los valores:

$x_i^2$	$(x_i - \bar{x})^2$
1.0000	6.25
4.0000	2.25
9.0000	0.25
16.0000	0.25
25.0000	2.25
36.0000	6.25

$$S_a = 0,7302967 \sqrt{\frac{91}{17,5}} = 1,66533$$

11) Residuales: Resta de la concentración del patrón ( $\mu\text{g/mL}$ ) multiplicada por la pendiente y sumada a las ordenada en el origen a la nueva área calculada.

$$Residual = \text{Área}_{nueva} - ([Patrón] \times b + a)$$

a)  $Res = 4529774 - (0,024575 * 211444974 - 560140,663) = -106345,902$

b)  $Res = 4 - (2 * 4,2 - 4,5333) = 0,1333$

12) Desviación estándar de los residuales: Variación media de los residuales:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

$$\begin{aligned} \text{a) } SD &= \sqrt{\frac{1}{5}(560141^2 + 106346^2 + 551353^2 + 730445^2 + 1154034^2 + 521148^2)} = 743774 \\ \text{b) } SD &= \sqrt{\frac{1}{5}(0,3333^2 + 0,1333^2 + 1,0667^2 + 0,7333^2 + 0,4667^2 + 0,3333^2)} = 0,653197 \end{aligned}$$

13) Res/SD Res: Cociente entre el valor de los residuales y su desviación estándar.

$$\begin{aligned} \text{a) } \frac{730445,07264}{743773,77945} &= 0,9820796226 & \text{b) } \frac{0,733333}{0,653197} &= 1,122683 \end{aligned}$$

14) Formato condicional: Decide si el resultado tiene un valor adecuado o si se descarta como anómalo. Un valor entre -2 y 2 se considera válido y la celda queda resaltada en color verde. En el caso contrario la celda presentará un color rojo.

$$-2 < 0,982 < 2 \quad \text{Cumple} \quad \text{ó} \quad -2 < 1,1227 < 2 \quad \text{Cumple}$$

15) Concentración de la muestra ( $\mu\text{g/mL}$ ): Cociente del resultado de la resta del nuevo área calculada y la ordenada entre la pendiente

$$[Muestra] = \frac{(\bar{x} - Ordenada Origen)}{Pendiente}$$

$$\text{a) } C = \frac{(16 - (-560140,7))}{211444974} = 0,00264918$$

$$\text{b) } C = \frac{(3558659 - (-560140,7))}{211444974} = 0,0194793$$

16) Error estándar la concentración ( $S_{xx}$ ): Estimación de los errores de la concentración.  $S_{xx} = (N - 1) \frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{(N-1)}$

$$\text{a) } S_{xx} = 8,8799E - 3 + 4,8488E - 3 + 2,02800E - 3 + 1,6538E - 5 + 2,83734E - 3 + 0,02207 = 0,04067$$

$$\text{b) } S_{xx} = 6,25 + 2,25 + 0,25 + 0,25 + 2,25 + 6,25 = 17,5$$

17) Promedio de Y (ybar): promedio de las áreas de los puntos de calibrado.

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

$$\text{a) } \bar{x} = \frac{0+4529774+9281026+20955345+29463387+51923609}{6} = 19358857$$

$$\text{b) } \bar{x} = \frac{0+4+7+13+16+21}{6} = 10,16667$$

18) Desviación de la concentración ( $\mu\text{g/mL}$ ): Variación media de la concentración.

$$S_C = \left(\frac{S_y}{m}\right) \times \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \left(\frac{(\bar{x} - ybar)^2}{m^2 \times S_{xx}}\right)}$$

$$\text{a) } S \text{ en } C = \left(\frac{831564,3654}{211444973,8}\right) \times \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{6} + \left(\frac{(16-19358857)^2}{211444973,8^2 \times 0,041570558}\right)} = 0,003294245$$

$$\text{b) } S \text{ en } C = \left(\frac{831564,3654}{211444973,8}\right) \times \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{6} + \left(\frac{(3558659,33-19358857)^2}{211444973,8^2 \times 0,041570558}\right)} = 0,66731739$$

19) Porción de área de filtro que se analiza: Área (cm<sup>2</sup>) calculada a partir del producto del radio de la porción (cm) al cuadrado por el número de porciones tomadas y por  $\pi$ .

$$A = N^{\circ}porciones \times \pi \times (Radio\ porciones^2)$$

a)  $A = 8 \times \pi \times (0,95^2) = 22,6823$       b)  $A = 3 \times \pi \times (1,2^2) = 13,571680$

20) Cantidad de muestra ( $\mu\text{g}$ ) presente en el total de filtro: Producto de la concentración ( $\mu\text{g/mL}$ ) por el factor de dilución, el volumen (mL) en el que está disuelta la muestra y el cociente entre el área total de filtro y el área muestreada.

$$m = C \times Fac. Dil. \times V \times \left( \frac{A_{total}}{A_{tomada}} \right)$$

a)  $m = 0,00264918 \times 2 \times 0,25 \times \left( \frac{153,94}{22,6823} \right) = 0,0089897$

b)  $m = 0,0194793 \times 8 \times 0,25 \times \left( \frac{153,94}{22,6823} \right) = 0,264404$

21) Peso corregido ( $\mu\text{g}$ ): Valor obtenido al sustraer la cantidad de blanco a la muestra.

a)  $\mu g_{muestra} - \mu g_{blanco} = 0,00898973 - 0,00449476 = 0,00449497$

b)  $\mu g_{muestra} - \mu g_{blanco} = 0,26440383 - 0,00449476 = 0,2599091$

22) Concentración del compuesto en el aire (ng/m<sup>3</sup>): Cociente entre el peso corregido ( $\mu\text{g}$ ) y el volumen de aire muestreado (m<sup>3</sup>) y posteriormente multiplicado por 1000.

a)  $C = \frac{\mu g}{m^3} \times 1000 = \frac{0,00449497}{371,638} \times 1000 = 0,012095$

b)  $C = \frac{\mu g}{m^3} \times 1000 = \frac{0,2599091}{371,465} \times 1000 = 0,699687$

23) Desviación de la concentración (ng/m<sup>3</sup>): Multiplicación de la desviación de la concentración calculada previamente ( $\mu\text{g/mL}$ ) por el factor de dilución, por el volumen (mL) y por el cociente entre el área total del filtro y el área tomada (cm<sup>2</sup>). Posteriormente se multiplica por 1000 y se divide por el volumen de aire muestreado (m<sup>3</sup>).

$$S_C = \frac{\left( S_C \left( \frac{\mu g}{mL} \right) \right) \times Fac. Dil. \times \left( \frac{A_{total}}{A_{tomada}} \right) \times V_{agua}}{V_{aire}} \times 1000$$

a)  $S_C = \frac{0,00329424 \times 2 \times \left( \frac{153,94}{22,683} \right) \times 0,25}{371,638} \times 1000 = 0,0300785$

b)  $S_C = \frac{0,00313223 \times 8 \times \left( \frac{153,94}{22,683} \right) \times 0,25}{371,465} \times 1000 = 0,1144502$

Se han comprobado los ejemplos en todas las operaciones y los resultados son correctos.