



## **FACULTAD DE FARMACIA**

Grado en Farmacia

# **VARIABILIDAD DÍA-NOCHE DE LA CONCENTRACIÓN Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA FRACCIÓN PM<sub>10</sub> EN EL CENTRO URBANO DE ELCHE**

Memoria de Trabajo Fin de Grado

Sant Joan d'Alacant

Junio 2018

**Autor: Elvira Albaladejo Serrano**

Modalidad: Experimental

Tutor/es: Nuria Galindo Corral y Montserrat Varea Morcillo



A mis tutoras Nuria Galindo y Montserrat Varea por la confianza, tiempo y esfuerzo que han dedicado para ayudarme a realizar este trabajo que sin ellas no hubiese sido posible.

También quiero agradecer a mi familia y amigos por sus consejos y el enorme apoyo que han supuesto durante estos cinco años de carrera, ya que sin ellos este viaje habría sido muchísimo más complicado.

## **Variabilidad día-noche de la concentración y composición química de la fracción PM<sub>10</sub> en el centro urbano de Elche**

Autor: Elvira Albaladejo Serrano

Tutores: Nuria Galindo Corral y Montserrat Varea Morcillo

Área de conocimiento: Física Aplicada

Departamento: Física y Arquitectura de Computadores

### **Resumen**

En este estudio se ha analizado la variación entre el día y la noche de las concentraciones de carbono elemental y orgánico, junto con los principales metales y elementos de interés de la fracción PM<sub>10</sub> en Elche. Para ello, las muestras de PM<sub>10</sub> tomadas en un emplazamiento del centro de la ciudad durante el periodo de enero a abril del 2014 se han sometido a análisis termo/óptico y análisis por fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (ED-XRF). A partir de los resultados obtenidos se ha evaluado la influencia de factores como el tráfico, la radiación solar o las condiciones meteorológicas sobre la variación día-noche del material particulado.

**Palabras clave:** PM<sub>10</sub>, compuestos carbonosos, metales, tráfico, aerosoles secundarios.

## **INDICE**

1. INTRODUCCIÓN .....	5
1.1. Material particulado atmosférico .....	5
1.1.1. Generalidades y relevancia .....	5
1.1.2. Distribución de tamaños .....	6
1.1.3. Composición química .....	6
1.2. Efectos y legislación vigente .....	9
1.3. Estudio previo .....	10
2. OBJETIVOS.....	11
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	12
3.1. Localización del estudio .....	12
3.1.1. Características generales del área de estudio.....	12
3.1.2. Ubicación del punto de muestreo .....	12
3.1.3. Localización temporal del estudio.....	13
3.2. Material y equipos .....	14
3.3. Metodología .....	16
3.3.1. Análisis gravimétrico.....	16
3.3.2. Análisis cromatográfico.....	16
3.3.3. Análisis termo/óptico.....	18
3.3.4. Análisis por ED-XRF .....	20
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	21
4.1. Niveles medios diarios .....	21
4.2. Variaciones día-noche.....	24
4.2.1. Compuestos iónicos .....	24
4.2.2. Compuestos carbonosos .....	26
4.2.3. Elementos.....	29
5. CONCLUSIONES .....	33
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	34

## **1. INTRODUCCIÓN**

### **1.1. Material particulado atmosférico**

#### **1.1.1. Generalidades y relevancia**

El material particulado atmosférico (PM) se define como el conjunto de partículas sólidas y/o líquidas (a excepción del agua pura) presentes en la atmósfera (Mészáros, 1999). Este término engloba tanto las partículas en suspensión como las sedimentables, que se caracterizan por su corto periodo de residencia en la atmósfera (varias horas), pues se depositan con mayor rapidez por efecto de la gravedad.

La importancia del estudio del material particulado reside en su impacto negativo sobre la salud humana que se puede producir tanto por exposiciones prolongadas (anuales), como por exposiciones de corta duración (24h). Se estima que 4,2 millones de muertes prematuras están asociadas a la contaminación ambiental, y aunque los problemas de salud provocados pueden ser variados, los más comunes son aquellos relacionados con el aparato respiratorio y cardiovascular (WHO, 2005; WHO, 2018).

El origen de las partículas en suspensión puede ser primario, en el caso de que se emitan directamente a la atmósfera, o secundario, si se forman a partir de otros contaminantes por procesos fisicoquímicos. Dichos procesos pueden ser de condensación (vapores de baja volatilidad formados por reacciones químicas de gases precursores), adsorción (interacción gas-partícula) o coagulación (interacción partícula-partícula) (Warneck, 1988).

Las partículas atmosféricas primarias pueden ser emitidas tanto por fuentes naturales como antropogénicas. La Directiva 2008/50/CE enumera como fuentes naturales las erupciones volcánicas, actividades sísmicas, actividades geotérmicas, incendios de zonas silvestres, fuertes vientos, aerosoles marinos, resuspensión atmosférica y transporte de partículas naturales procedentes de regiones áridas. Por otro lado, las principales fuentes de emisiones antropogénicas son el sector transporte, la producción de energía eléctrica, la incineración de residuos, el consumo de combustibles o los procesos industriales (EEA, 2017).

### 1.1.2. Distribución de tamaños

Las partículas en suspensión pueden tener diferentes tamaños, desde nanómetros hasta decenas de micras. En ciencias atmosféricas las partículas se clasifican como finas o gruesas cuando su diámetro aerodinámico<sup>1</sup> es inferior o superior a 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Sin embargo, en epidemiología el límite se establece en 2,5  $\mu\text{m}$ , por lo que la Directiva Europea 1999/30/CE incluyó dos fracciones de tamaño para el muestreo asociado a problemas de salud: las fracciones  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2,5}$ .

La fracción  $\text{PM}_{10}$  se define como el conjunto de partículas recogidas en un filtro después de atravesar un cabezal que selecciona las partículas en función de su tamaño y que tiene una eficiencia de corte del 50% para partículas con un diámetro aerodinámico de 10  $\mu\text{m}$  (Directiva 2008/50/CE). Del mismo modo se definen otras fracciones de tamaño, como  $\text{PM}_{2,5}$  y  $\text{PM}_1$ , de gran interés en estudios ambientales.

### 1.1.3. Composición química

Las partículas atmosféricas en suspensión son una compleja mezcla de componentes que depende de factores como las emisiones directas (ya sean de origen natural o antropogénico), los procesos fisicoquímicos que ocurren en la atmósfera, las condiciones dispersivas, y el transporte de largo alcance de contaminantes (Galindo et al., 2016).

La composición del aerosol atmosférico se puede definir a grandes rasgos como una mezcla de compuestos orgánicos, polvo mineral, metales, sales marinas y otros contaminantes inorgánicos (Sharma et al., 2014). Estos componentes se traducen químicamente en compuestos iónicos, componentes carbonosos y metales. A continuación, se describen brevemente las principales fuentes y/o mecanismos de formación de cada grupo de componentes.

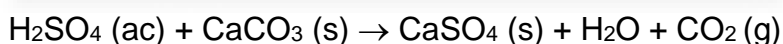
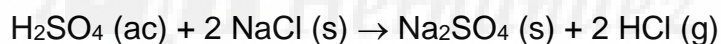
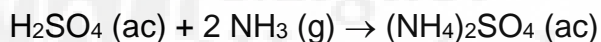
---

<sup>1</sup> Diámetro aerodinámico: diámetro de una esfera, con una densidad de  $1\text{g/cm}^3$ , que tiene la misma velocidad de caída debido a la fuerza gravitacional en aire en calma que la partícula considerada, bajo las mismas condiciones de temperatura, presión y humedad relativa (Norma UNE-EN 12341, 1999).

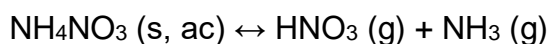
### ▪ **Compuestos iónicos**

Las especies iónicas hidrosolubles que predominan en la atmósfera se pueden dividir en primarias o secundarias. Las especies primarias pueden proceder de fuentes de origen natural y/o antropogénico tales como la producción de aerosol marino ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), la resuspensión inducida por viento o tráfico ( $\text{Ca}^{2+}$ ), los procesos de combustión ( $\text{Cl}^-$ ) o los trabajos de construcción ( $\text{Ca}^{2+}$ ). En cuanto a las especies secundarias como sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), se producen principalmente a través de reacciones entre precursores gaseosos (Galindo et al., 2016).

El  $\text{SO}_4^{2-}$ , aunque también puede estar presente en el aerosol marino, proviene principalmente de la oxidación fotoquímica del dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), cuya principal fuente a escala global es la producción de energía eléctrica en centrales térmicas. El ácido sulfúrico resultante puede ser neutralizado por amoníaco gaseoso, partículas de cloruro de sodio (procedente del mar) o carbonato de calcio (de origen terrestre), dando lugar a los correspondientes sulfatos, tal y como se muestra en las siguientes reacciones.



Por otro lado, la oxidación en la atmósfera de los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), emitidos mayoritariamente por el tráfico, da lugar a ácido nítrico. La subsiguiente formación de nitratos ocurre de forma análoga a la descrita para los sulfatos (Nicolás et al., 2008; Sharma et al., 2014). Sin embargo, el nitrato de amonio es una especie térmicamente inestable, que se descompone a elevadas temperaturas dando lugar nuevamente a ácido nítrico y amoníaco gaseosos, por lo que sus concentraciones se reducen notablemente durante la época estival.



Por último, el oxalato, que es el ion orgánico hidrosoluble más abundante en las partículas atmosféricas, se forma principalmente en procesos de oxidación de

contaminantes orgánicos, aunque también puede ser emitido directamente desde fuentes naturales y antropogénicas (Chebbi y Carlier, 1996).

#### ▪ **Componentes carbonosos**

Se pueden distinguir dos tipos de carbono atmosférico: el carbono elemental (EC) y el orgánico (OC). El primero se produce generalmente por la combustión incompleta de biomasa y combustibles fósiles. En cuanto a la fracción orgánica del aerosol atmosférico, está formada por cientos de compuestos diferentes que incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, aldehídos y cetonas, y ácidos carboxílicos entre otros. Estas especies pueden ser tanto de origen primario (POC), como secundario (SOC). Las emisiones de carbono orgánico primario pueden producirse desde fuentes antropogénicas y biogénicas, tales como la quema de carbón y madera, la combustión de gasolina y diésel, los procesos industriales y la vegetación (Bond et al. 2007; Szidat et al. 2009). Por otra parte, el carbono orgánico secundario se produce mediante la oxidación fotoquímica de especies orgánicas volátiles y semivolátiles (Kroll y Seinfeld 2008; Robinson et al. 2007).

#### ▪ **Metales**

Las concentraciones de los aerosoles metálicos son muy utilizadas para identificar las fuentes de origen de las emisiones de contaminantes, ya sean naturales o de origen antropogénico.

En el caso de las fuentes naturales, predomina la resuspensión de polvo del suelo por acción del viento, cuya composición dependerá de las características del suelo del que provenga (Upadhyay et al., 2015), y el aerosol marino. Los metales mayoritariamente asociados a la corteza terrestre y al aerosol marino son Ca, Al, Fe, K, Ti, Na y Mg, aunque elementos como Ni y V, considerados normalmente de origen antropogénico, también pueden ser de origen crustal (Reshmi Das et al., 2015; Galindo et al., 2018).

Por otro lado, metales como Zn, Cu, Cr, o los ya comentados Ni y V, entre otros, se asocian a emisiones antropogénicas como las producidas directamente por los vehículos, la combustión de carbón y fuel-oil, y procesos industriales como



trabajos metalúrgicos y fundiciones (EEA, 2016; Pacyna y Pacyna, 2001; Pant y Harrison, 2013).

En zonas poco industrializadas el tráfico juega un papel importante como fuente antropogénica de metales, aumentando sus concentraciones ambientales por diferentes vías como las emisiones directas del tubo de escape por la combustión de gasolina y diésel sin plomo (emisión de Zn), desgaste de neumáticos y frenos (principalmente Zn y Cu), o resuspensión de polvo de la calzada (elementos crustales previamente mencionados) (Pant y Harrison, 2013).

## 1.2. Efectos y legislación vigente

Los contaminantes ambientales repercuten negativamente en diversos aspectos, no solo de salud humana, sino también ambientales y económicos.

La polución se asocia en un 80% a muertes prematuras por patologías cardíacas y accidentes cerebrovasculares, seguidas de enfermedades pulmonares y cáncer de pulmón, además de generar otro tipo de complicaciones. Por esto, la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer clasificó la contaminación atmosférica como agente carcinógeno (IARC, 2013), estableciendo la legislación europea, en la Directiva 2008/50/CE, los valores límite de PM<sub>10</sub> para la protección de la salud humana (Tabla 1). Dicha normativa, además, recomienda determinar la composición del material particulado, incluyendo los iones inorgánicos hidrosolubles NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup> y K<sup>+</sup>, así como el carbono orgánico y elemental.

Tabla 1. Valores límite de PM<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>) para la protección de la salud humana

Periodo de promedio	Valor límite
1 día	50 µg/m <sup>3</sup> que no podrá superarse >35 veces/año civil
1 año civil	40 µg/m <sup>3</sup>

Ambientalmente los contaminantes presentan múltiples efectos. Por un lado, dañan los ecosistemas afectando directamente a la fauna, flora, suelos y aguas, como es el caso de los procesos de eutrofización. Por otro, favorece el cambio climático modificando los patrones meteorológicos, lo que a su vez provoca

modificaciones en los procesos de formación de contaminantes. Todo esto, junto con el daño que genera la polución en el entorno construido y el patrimonio cultural, se traduce en altos costes económicos (EEA, 2017).

### **1.3. Estudio previo**

El presente estudio es la continuación de un estudio anterior titulado “Variación día-noche de las concentraciones de iones hidrosolubles asociados a PM<sub>10</sub> en la ciudad de Elche” (Pérez, 2014). En él se analizó la variación día-noche de la fracción PM<sub>10</sub> y de los principales compuestos iónicos presentes en la atmósfera de la ciudad de Elche durante dos estaciones del año. Los muestreos se concentraron en dos periodos de cuatro meses cada uno, comprendidos entre abril y julio de 2013 (denominada campaña de verano) y enero y abril de 2014 (denominada campaña de invierno).

Durante el periodo invernal se observaron variaciones en las concentraciones de PM<sub>10</sub> y Ca<sup>2+</sup>, que fueron inferiores durante la noche, lo que se atribuyó a la menor densidad de tráfico en esas horas. Por lo que se refiere al resto de los iones hidrosolubles, solo se apreciaron diferencias día-noche en verano, concretamente en los iones nitrato y amonio, causadas por las diferencias en las condiciones meteorológicas durante el periodo diurno y nocturno.

En el presente estudio se ha analizado la variación día-noche de otros componentes importantes de la fracción PM<sub>10</sub>, como el carbono orgánico y elemental y los metales, durante el periodo invernal que comprende los meses de enero a abril del año 2014 del citado estudio.

## 2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo consiste en analizar las diferencias entre las concentraciones diurnas y nocturnas de la fracción  $PM_{10}$  en un emplazamiento de tráfico situado en el centro urbano de Elche. Para ello, se estudia la variación de sus componentes químicos mayoritarios (iones hidrosolubles, compuestos carbonosos y metales), permitiendo evaluar:

- La influencia de las emisiones del tráfico rodado sobre los niveles de partículas y su composición química.
- El efecto de la radiación solar en la formación de aerosoles secundarios.
- La influencia de las diferentes condiciones meteorológicas durante el día y la noche sobre la concentración de  $PM_{10}$  y de sus principales componentes.



### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. Localización del estudio

##### 3.1.1. Características generales del área de estudio

Elche es una ciudad con 190.000 habitantes situada en el Sur de la Comunidad Valenciana. Es la tercera ciudad más poblada de la Comunidad, y se caracteriza por un clima típicamente mediterráneo, con inviernos suaves y veranos moderadamente calurosos. Las temperaturas medias oscilan entre 26°C en verano, y 13°C en invierno. Las lluvias son escasas, con una media anual de entre 200 y 300 mm, y se concentran sobre todo en primavera y en otoño.

##### 3.1.2. Ubicación del punto de muestreo

El punto de muestreo se situó en la calle Puente Ortices, en el centro urbano de Elche. Sus coordenadas son 38° 16' 1.2" Latitud Norte y 0° 41' 43.19" Longitud Oeste (Figura 1). Los dispositivos para la toma de muestras PM<sub>10</sub> se colocaron en el primer piso del edificio municipal donde se ubica la Concejalía de Medio Ambiente del Ayuntamiento de la ciudad (Figura 2).

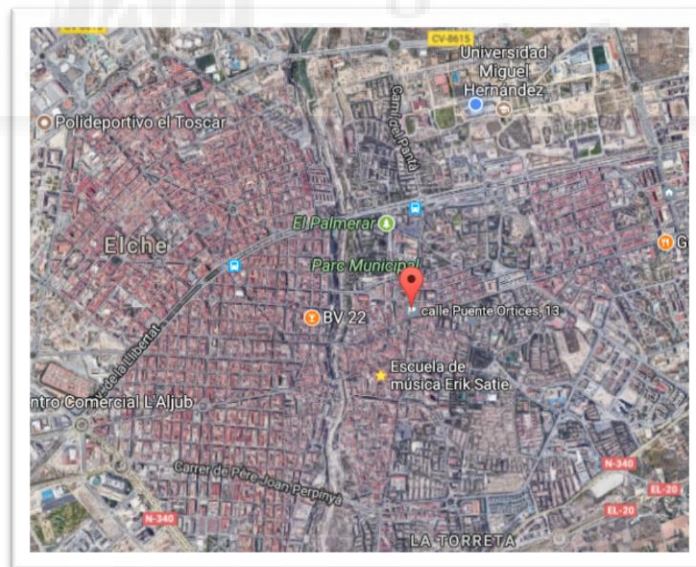


Figura 1. Punto de muestreo en la ciudad de Elche



*Figura 2. Captadores para el muestreo de PM<sub>10</sub>*

Se trata de una calle de 7 metros de anchura, rodeada de edificios de aproximadamente 25 metros de altura a ambos lados. La calzada está dividida en dos carriles en el mismo sentido con una densidad de tráfico de unos 8.000 vehículos al día los días laborables. El punto de muestreo se encuentra muy próximo a la intersección con la calle Corredora, por la que circulan más de 6.500 vehículos diarios.

### **3.1.3. Localización temporal del estudio**

La toma de muestras se realizó de enero a abril del año 2014, obteniéndose 77 muestras válidas de PM<sub>10</sub>.

Los captadores fueron programados para tomar dos muestras diarias de PM<sub>10</sub>: una entre las 08:00 h y las 22:00 h, y otra entre las 22:00 h y las 08:00 h del día siguiente (hora local), con una frecuencia de tres días por semana. La elección de estos horarios de muestreo se realizó en función del tráfico de la zona y de las diferencias meteorológicas entre esos dos intervalos a los que se hará referencia a lo largo del presente trabajo como “día” y “noche”, respectivamente. En la Tabla 2 se muestra el número medio de vehículos que circularon en las inmediaciones del punto de muestreo durante el periodo de estudio. Durante el día se observó una menor densidad de tráfico los fines de semana respecto a

los días laborables, mientras que durante la noche la tendencia fue inversa debido a las diferentes actividades de la población urbana. A su vez, en la Tabla 3 se muestran las diferencias en las variables meteorológicas durante el día y la noche, siendo éstas estadísticamente significativas para todos los parámetros considerados (prueba t de student para  $\alpha=0,05$ ).

Tabla 2. Afluencia de vehículos en la calle del punto de muestreo

	<b>Vehículos totales</b>	<b>Vehículos de 08:00h a 22:00h</b>	<b>Vehículos de 22:00h a 08:00h</b>
<b>Laborables</b>	7965	7035	930
<b>Sábado</b>	6878	5211	1667
<b>Domingo</b>	5156	3601	1555

Tabla 3. Valores medios de las variables meteorológicas durante el periodo de muestreo

	<b>Día (08:00h-22:00h)</b>	<b>Noche (22:00h-08:00h)</b>
<b>Velocidad del viento (m/s)</b>	1,8	0,8
<b>Temperatura (°C)</b>	16,8	13,5
<b>Humedad relativa (%H.R.)</b>	48	63
<b>Radiación solar (W/m<sup>2</sup>)</b>	213	0

### 3.2. Material y equipos

Los materiales y equipos empleados para el muestreo y análisis de partículas PM<sub>10</sub> se describen a continuación:

- Captadores: se utilizaron dos captadores de bajo volumen de la marca Derenda modelo LVS3.1 equipados con cabezales PM<sub>10</sub>. Estos instrumentos cumplen con los requisitos descritos en el ANEXO B de la Norma UNE-EN 12341 (1999). Los dispositivos, que funcionaron con un caudal de 2,3 m<sup>3</sup>/h, se programaron el día anterior a cada muestreo para recoger las muestras correspondientes al día (08:00h-22:00h) y la noche (22:00h-08:00h).
- Filtros de fibra de cuarzo de la marca Whatman de 47 mm de diámetro.

- Balanza electrónica de precisión de la marca Ohaus, serie Analytical Plus, modelo AP250D, con una sensibilidad de 10 µg. Dispone de un sistema de protección anti-viento para evitar posibles errores en la pesada. Está situada sobre un soporte independiente para evitar vibraciones.
- Baño de ultrasonidos de la marca Sonorex, modelo 57877H, con control de frecuencia automático de 35 Hz.
- Estufa graduable marca Indelab.
- Cromatógrafos: Se emplearon dos cromatógrafos iónicos para el análisis de aniones y cationes. Los aniones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) se analizaron con un cromatógrafo Dionex DX-120 provisto de una columna de intercambio aniónico modelo AS11-HC (4x250 mm) y una columna supresora ASRS-300 (4 mm). Como eluyente se utilizó una disolución de hidróxido de potasio 15 mM con un flujo de 1 mL/min. El cromatógrafo empleado para la determinación de cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) fue un Dionex ICS-1100 con una columna analítica CS12A (4x250 mm) y una columna supresora CSRS-300 (4 mm). El eluyente utilizado fue ácido metanosulfónico 20 mM con un flujo de 0,8 mL/min.
- Para la preparación de las disoluciones patrón de los distintos iones analizados en el cromatógrafo se utilizaron disoluciones certificadas de las marcas comerciales Merk y Fluka con una concentración de 1000 µg/mL cada una.
- Analizador termo/óptico de aerosoles de carbono, desarrollado por Sunset Laboratory. Se utilizó el protocolo NIOSH 870 del National Institute of Occupational Safety and Health para cuantificar las concentraciones de carbono elemental (EC) y orgánico (OC). Este equipo se calibró diariamente con una solución acuosa de sacarosa, con una concentración de 2,198 µgC/µl.
- La composición elemental de las muestras de  $\text{PM}_{10}$  se determinó por medio de fluorescencia de rayos X de dispersión de energía (ED-XRF) usando un espectrómetro ARL Quant'x (Thermo Fisher Scientific, UK).

Los rayos X de excitación se obtuvieron con un tubo de rayos X con un ánodo de Rh ( $I_{max} = 1,98 \text{ A}$ ,  $V_{max} = 50 \text{ kV}$ ). Los fotones de rayos X fluorescentes son detectados y convertidos a una señal eléctrica por medio de un detector Si(Li).

### **3.3. Metodología**

El método que se utilizó consta de 4 etapas: análisis gravimétrico para determinar la concentración másica de la fracción  $PM_{10}$ , análisis cromatográfico para determinar la composición iónica, análisis termo/óptico para cuantificar la cantidad de carbono elemental y orgánico, y análisis por fluorescencia de rayos X de dispersión de energía para obtener las concentraciones de los diferentes elementos presentes en las muestras.

#### **3.3.1. Análisis gravimétrico**

Para la medición de  $PM_{10}$  se utilizó el método descrito en la norma UNE-EN 12341:1999, el cual establece que la concentración de la fracción  $PM_{10}$  se calcula mediante determinación gravimétrica. Para ello se pesaron los filtros antes y después del muestreo, y se obtuvo la masa de partículas por diferencia. Antes de cada pesada los filtros se acondicionaron durante al menos 24 horas en una sala a una temperatura de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  y una humedad relativa del  $50 \pm 5\%$ . La masa de partículas así obtenida se dividió por el volumen de aire muestreado, obteniendo finalmente la concentración en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Para el transporte y almacenaje de los filtros se utilizaron placas Petri y bolsas cerradas herméticamente. Una vez realizada la determinación gravimétrica las muestras se almacenaron a  $4^\circ\text{C}$  hasta la realización de los diferentes análisis químicos.

#### **3.3.2. Análisis cromatográfico**

La cromatografía iónica es un tipo de cromatografía líquida que permite separar las especies iónicas presentes en una disolución acuosa. La técnica se basa en el equilibrio que se produce entre los iones de una fase móvil líquida, o eluyente, y una fase estacionaria sólida, que en este caso es una resina de intercambio iónico situada en el interior de una columna. Para el análisis de cationes se utilizó una fase estacionaria cargada negativamente (resina de intercambio catiónico)



y una fase móvil de pH ácido. En el caso de aniones, la fase estacionaria utilizada contiene grupos funcionales con carga positiva (resina de intercambio aniónico) y se empleó un eluyente de pH básico (Sogorb y Vilanova, 2004). La velocidad a la que se mueven los distintos iones a través de la fase estacionaria depende de varios parámetros como la carga, el tamaño del ion y el pH de la fase móvil, produciéndose finalmente una separación física de los distintos analitos. La detección de éstos se realizó mediante la medida de la conductividad eléctrica utilizando una célula situada a la salida de la columna, como se puede observar en la Figura 3.

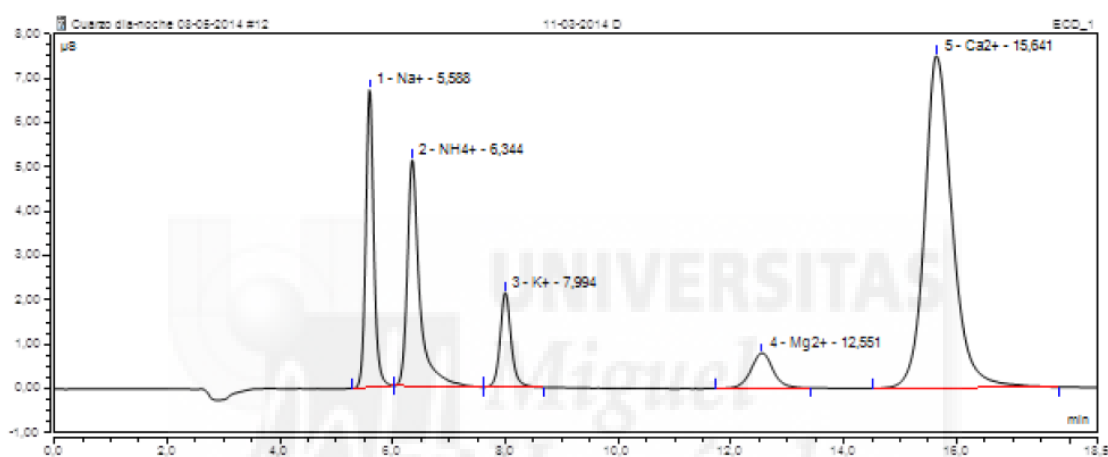


Figura 3. Cromatograma de cationes de una de las muestras analizadas.

Para determinar la concentración de los iones en las muestras se estableció una relación entre la concentración de cada ion en una disolución conocida (patrón) y el área de la señal eléctrica que ésta genera, teniendo en cuenta a su vez el tiempo de retención característico de cada especie iónica. Para ello, se prepararon distintas soluciones patrón, tanto de aniones como de cationes, y con ellas se obtuvieron las curvas de calibración de todos los iones estudiados.

La extracción de la fracción hidrosoluble y su análisis por cromatografía iónica se realizaron de la siguiente manera. Dos porciones circulares del filtro, de 16 mm de diámetro cada una, fueron introducidas en un tubo de ensayo con 15 ml de agua Mili-Q y se agitaron en el baño de ultrasonidos durante 30 minutos, tras lo que se calentaron a 60°C durante 4 horas en la estufa.

Finalmente, las muestras se filtraron antes de ser analizadas, con el objetivo de eliminar los restos de partículas y fibras del filtro. Para ello se utilizaron filtros Tracer® de nylon de 25 mm de diámetro y 0,45 µm de diámetro de poro.

A lo largo de la campaña se fueron almacenando de forma sistemática filtros blancos que se analizaron posteriormente de forma análoga a las muestras.

Para calcular las concentraciones atmosféricas se utilizó la siguiente ecuación:

$$C_{\text{atm}} = \frac{m_{\text{ion}} - m_{\text{blanco}}}{V_{\text{aire}}}$$

Siendo:

- $C_{\text{atm}}$ : la concentración atmosférica del ion en µg/m<sup>3</sup>.
- $m_{\text{ion}}$ : masa del ion en las muestras de partículas, en µg.
- $m_{\text{blanco}}$ : masa del ion presente en el filtro, obtenida como promedio de los filtros blancos analizados, en µg.
- $V_{\text{aire}}$ : volumen de aire muestreado, en m<sup>3</sup>.

El valor de la masa de cada ion se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$m_{\text{ion}} = [\text{ion}] \cdot V_{\text{ext}} \cdot \frac{A_t}{A_a}$$

Siendo:

- $[\text{ion}]$ : concentración del ion en la disolución obtenida del análisis, en µg/ml.
- $V_{\text{ext}}$ : volumen de extracción utilizado, en ml.
- $A_t$ : Área total del filtro.
- $A_a$ : Área de la porción de filtro analizada.

### 3.3.3. Análisis termo/óptico

Para la determinación de la concentración de carbono elemental (EC) y orgánico (OC) se recortó, de cada filtro, una porción de 1,5 cm<sup>2</sup>. El análisis termo/óptico utilizado se divide en dos fases con aumento de temperatura controlada, la primera en atmósfera de helio puro (He), mientras que la segunda incorpora un 2% de oxígeno (He-O<sub>2</sub>) (Tabla 4).

En la fase de He, las especies orgánicas se desorben térmicamente y son posteriormente oxidadas a CO<sub>2</sub> en atmósfera de He-O<sub>2</sub>. En la segunda etapa, el carbono elemental es calentado y transformado en CO<sub>2</sub> en atmósfera oxidante. El dióxido de carbono formado en cada una de estas etapas se reduce posteriormente a CH<sub>4</sub>, el cual se mide por medio de un detector de ionización de llama (FID). Sin embargo, durante la primera fase, parte del OC se piroliza formando un compuesto similar al EC, capaz de absorber luz. De esta forma, tanto el OC pirolizado como el EC son oxidados de forma simultánea en la segunda etapa del proceso. Para diferenciar ambos, el equipo usa un láser óptico ( $\lambda = 680 \text{ nm}$ ) que mide los cambios de transmitancia en la muestra. Así, cuando en la segunda etapa del proceso la transmitancia vuelve al nivel inicial que presentaba la muestra al comienzo del análisis, la respuesta del FID hasta ese momento se asigna al OC.

Tabla 4. Temperatura y tiempo de residencia de cada una de las etapas del protocolo NIOSH 870.

	He					He-O <sub>2</sub>			
	OC1	OC2	OC3	OC4	Enfriado	EC1	EC2	EC3	EC4
Temperatura (°C)	310	475	615	870	550	625	700	775	890
Tiempo de residencia (s)	70	60	60	105	60	60	60	60	110

Para calcular la concentración de los elementos carbonosos en aire se utilizó la siguiente fórmula:

$$C_{\text{atm}} = \frac{C_{\text{Sunset}} \cdot A_{\text{mancha}}}{V_{\text{aire}}}$$

Siendo:

- $C_{\text{atm}}$ : la concentración atmosférica de OC o EC en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- $C_{\text{Sunset}}$ : la concentración de OC y EC, respectivamente, obtenida mediante análisis termo-óptico, en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .
- $A_{\text{mancha}}$ : área de la mancha de partículas, en  $\text{cm}^2$ .
- $V_{\text{aire}}$ : volumen de aire muestreado, en  $\text{m}^3$ .

### 3.3.4. Análisis por ED-XRF

El análisis por fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (ED-XRF) es una técnica analítica no destructiva muy común para la identificación y cuantificación de los elementos presentes en una muestra. Tras ser irradiados con fotones de alta energía (rayos X o rayos gamma), cada uno de los elementos presentes en la muestra emite un conjunto característico de rayos X. El número de fotones fluorescentes característicos de un elemento, emitidos por unidad de tiempo (intensidad máxima o tasa de conteo), está relacionado con la cantidad de ese analito en la muestra. El instrumento se calibra usando diferentes estándares (Micromatter). Se verificó la precisión del método cuantitativo analizando el standard de material particulado de referencia SRM NIST2783 (PM<sub>2,5</sub> sobre membrana de policarbonato). Los límites de detección oscilaron entre 0,1 µg/cm<sup>2</sup> y 60 µg/cm<sup>2</sup> dependiendo del elemento.

Las concentraciones atmosféricas de los elementos analizados se calculan a partir de la concentración superficial utilizando la siguiente expresión:

$$C_{\text{atm}} = \frac{C_{\text{XRF}} \cdot A_{\text{mancha}}}{V_{\text{aire}}}$$

Siendo:

- $C_{\text{atm}}$ : la concentración atmosférica del elemento en ng/m<sup>3</sup>.
- $C_{\text{XRF}}$ : la concentración superficial obtenida del análisis por XRF, en ng/cm<sup>2</sup>.
- $A_{\text{mancha}}$ : Área de la mancha de partículas, en cm<sup>2</sup>.
- $V_{\text{aire}}$ : volumen de aire muestreado, en m<sup>3</sup>.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Niveles medios diarios

En la Tabla 5 se presentan las concentraciones medias para los componentes de la fracción PM<sub>10</sub> durante el periodo de muestreo obtenidos a partir de los promedios diarios. A su vez, los promedios diarios se calcularon como la media ponderada de la concentración diurna y nocturna.

Según los datos recogidos, la concentración de PM<sub>10</sub> diaria varió desde 4,7 µg/m<sup>3</sup> hasta 57,0 µg/m<sup>3</sup>. El valor máximo fue causado por una intrusión de masas de aire cargadas de polvo mineral procedente del desierto del Sahara, mientras que el valor mínimo se alcanzó un día con fuertes vientos (4 m/s) que favorecieron la dispersión de los contaminantes. Respecto a las especies iónicas, las más abundantes fueron el nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y el sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), dos especies iónicas secundarias cuyo origen es principalmente antropogénico, seguidas de Ca<sup>2+</sup> y Cl<sup>-</sup>, iones primarios cuyo origen puede ser tanto natural como antropogénico.

El carbono total osciló entre 4,9 µg/m<sup>3</sup> y 15,8 µg/m<sup>3</sup>, con una media de 9,1 µg/m<sup>3</sup>. El carbono orgánico representó el 86,3% del carbono total medio, mientras que el carbono elemental mostró una contribución de tan solo el 13,7%. En comparación con otros estudios, podemos observar que los niveles de carbono elemental fueron inferiores a los registrados en otras ciudades como Birmingham o Amsterdam, y similares a los obtenidas en Helsinki (Tabla 6). Sin embargo, la concentración media de carbono orgánico observada en Elche fue muy superior al resto. Una posible explicación es que el periodo de muestreo comprende principalmente los meses invernales, la época del año en que se alcanzan concentraciones más altas de OC en la zona de estudio. Esto se debe, por un lado, a las bajas temperaturas que favorecen la condensación de compuestos semivolátiles. Por otra parte, la disminución de la velocidad del viento y la menor altura de la capa de mezcla durante el invierno dificultan la dispersión de los contaminantes atmosféricos y contribuyen a incrementar sus concentraciones. Además, y a diferencia de lo que ocurre en los países del norte de Europa, la intensa radiación solar en el sureste español, incluso durante los meses más

fríos, favorece la producción de aerosoles orgánicos secundarios (Yubero et al. 2014; 2015).

Tabla 5. Concentración media diaria de partículas  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de los principales iones hidrosolubles ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), elementos carbonosos ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y otros elementos analizados ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) en la campaña de invierno.

	Media $\pm \sigma$	Máximo	Mínimo
<b><math>PM_{10}</math> (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	24,9 $\pm$ 11,5	57,0	4,7
<b>Iones (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>			
$\text{Cl}^-$	1,2 $\pm$ 1,1	6,1	0,0
$\text{NO}_3^-$	2,7 $\pm$ 2,5	12,2	0,3
$\text{SO}_4^{2-}$	1,8 $\pm$ 1,5	6,6	0,3
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,2 $\pm$ 0,2	0,7	0,0
$\text{Na}^+$	0,7 $\pm$ 0,6	3,2	0,1
$\text{NH}_4^+$	0,7 $\pm$ 0,7	3,2	0,1
$\text{K}^+$	0,2 $\pm$ 0,2	1,0	0,0
$\text{Mg}^{2+}$	0,1 $\pm$ 0,1	0,5	0,0
$\text{Ca}^{2+}$	1,7 $\pm$ 0,5	3,0	0,9
<b>Componentes carbonosos (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>			
OC	7,9 $\pm$ 2,7	14,1	3,7
EC	1,2 $\pm$ 0,5	2,7	0,4
TC	9,1 $\pm$ 2,8	15,8	4,9
<b>Elementos y metales (<math>\text{ng}/\text{m}^3</math>)</b>			
S	408 $\pm$ 287	1351	121
K	180 $\pm$ 89	358	30
Ca	1305 $\pm$ 408	2292	708
Ti	16 $\pm$ 8	35	4
Cr	10 $\pm$ 3	17	4
Mn	15 $\pm$ 5	31	7
Fe	431 $\pm$ 122	693	245
Ni	10 $\pm$ 3	16	6
Cu	24 $\pm$ 5	35	16
Zn	27 $\pm$ 8	45	10
Sr	10 $\pm$ 3	17	6
Ba	40 $\pm$ 12	75	8

Tabla 6: Elementos carbonosos observados en otros estudios

Localización	OC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	EC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Estudio	Duración del estudio
Amsterdam	4,7	1,9	Visser et al., 2001	1 año
Birmingham	3,8	1,7	Harrison y Yin, 2008	1 año
Helsinki	4,2	1,3	Viidanoja et al., 2002	1 año
Elche	7,9	1,2	Este estudio	4 meses

En cuanto a los elementos, predominaron Ca, Fe, y S con concentraciones superiores a  $400 \text{ ng}/\text{m}^3$ , mientras que los menos abundantes fueron Cr, Sr y Ni, con concentraciones medias de  $10 \text{ ng}/\text{m}^3$ . Esta composición fue similar cualitativamente a la que muestran otros estudios como Marcazzan et al. (2003) en Milán, pero las concentraciones fueron inferiores ya que Elche es una ciudad mucho más pequeña.

Para identificar las posibles fuentes de origen de los metales se han calculado los factores de enriquecimiento (EFs). Los EFs representan la contribución relativa del suelo a las concentraciones atmosféricas de metales, y se calculan mediante la relación entre la concentración del elemento considerado (X) y la concentración de Ti (utilizado como trazador de la materia crustal, Bozlaker et al., 2013) en las muestras de  $\text{PM}_{10}$ , frente al mismo cociente en la corteza terrestre (CT):

$$EF = \frac{(X/Ti)_{\text{PM}_{10}}}{(X/Ti)_{\text{CT}}}$$

Con frecuencia, los EFs se calculan utilizando el aluminio como elemento de referencia, ya que se trata de un componente característico de la corteza terrestre (Al-Momani et al., 2017; Reshmi Das et al., 2015). Sin embargo, los filtros de fibra de cuarzo utilizados en el presente estudio no permiten determinar adecuadamente las concentraciones de Al con las técnicas analíticas disponibles. Habitualmente se asume que aquellos elementos con EFs menores de 10 proceden mayoritariamente de la corteza terrestre, los que presentan EFs entre 10 y 20 tienen un origen mixto y, finalmente, aquellos con EFs superiores

a 20 son emitidos principalmente por fuentes antropogénicas (Megido et al., 2017). En la figura 4 se muestran los EFs de los metales estudiados.

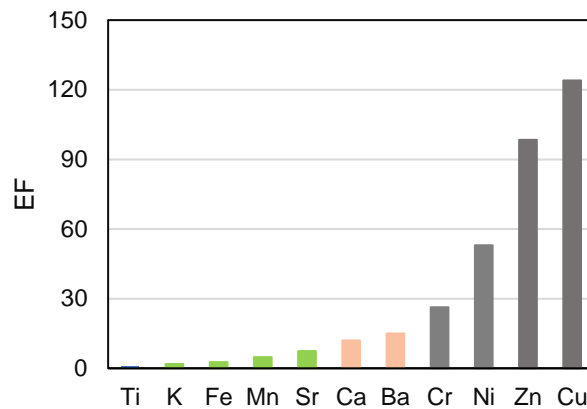


Figura 4. Factores de enriquecimiento (EF) de metales en  $PM_{10}$ .

En función del EF de los elementos, estos se pueden dividir en tres grandes grupos: los elementos con un EF entre 1 y 10 (Ti, K, Fe, Mn y Sr), que se consideran de origen mayoritariamente terrestre; los elementos con un EF entre 10 y 20 (Ca y Ba), ligeramente enriquecidos antropogénicamente respecto a la corteza terrestre; y finalmente, los elementos con EFs superiores a 20 (Cr, Ni, Zn y Cu), cuyo origen se atribuye principalmente a las emisiones del tráfico, a fuentes de combustión a altas temperaturas (procesos de incineración o combustión de petróleo y/o carbón) y a procesos industriales (Reshmi Das et al., 2015).

## 4.2. Variaciones día-noche

### 4.2.1. Compuestos iónicos

En la Tabla 7 se muestran las concentraciones de  $PM_{10}$  y especies iónicas hidrosolubles obtenidas durante el periodo de muestreo. La variación de estos componentes se analizó con detalle en un estudio anterior (Pérez, 2014), por lo que en el presente trabajo se realiza solo una breve descripción.



Tabla 7. Concentraciones promedio ( $\pm$  desviación estándar) de  $PM_{10}$  y de las especies iónicas hidrosolubles.

		Día	Noche
<b><math>PM_{10}</math> (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>		26,2 $\pm$ 12,6	21,4 $\pm$ 13,2
<b>Aniones (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	1,2 $\pm$ 1,2	1,3 $\pm$ 1,1
	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	2,5 $\pm$ 2,2	2,7 $\pm$ 3,0
	<b>SO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	1,8 $\pm$ 1,4	1,7 $\pm$ 1,7
	<b>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,2 $\pm$ 0,2	0,2 $\pm$ 0,2
<b>Cationes (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	0,7 $\pm$ 0,7	0,8 $\pm$ 0,7
	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	0,6 $\pm$ 0,6	0,8 $\pm$ 1,0
	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	0,2 $\pm$ 0,1	0,1 $\pm$ 0,1
	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	2,0 $\pm$ 0,7	1,2 $\pm$ 0,6

Durante el periodo de estudio solo se observó una variación estadísticamente significativa en los niveles de  $Ca^{2+}$ . Este elemento es considerado trazador de los procesos de resuspensión (Galindo et al., 2017; Tiwari et al., 2016), por lo que sus concentraciones más altas durante el día se atribuyen a la mayor densidad de tráfico en la ciudad. La similar variación de la concentración de  $PM_{10}$ , aunque no fue estadísticamente significativa, podría deberse al mismo hecho.

La ausencia de variación entre las concentraciones diurnas y nocturnas del resto de componentes podría explicarse por la variación opuesta de factores que influyen en los procesos de producción y eliminación de dichas especies, especialmente de las especies iónicas secundarias ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ). Durante el día, una mayor temperatura e intensidad de la radiación solar favorecen las reacciones fotoquímicas de formación de compuestos secundarios. Sin embargo, por la noche, al bajar la temperatura se reducen los procesos de descomposición de compuestos térmicamente inestables, que junto con la disminución de la altura de la capa de mezcla favorecen la acumulación de contaminantes.

#### 4.2.2. Compuestos carbonosos

En la Figura 5 se pueden observar las concentraciones medias de carbono elemental (EC), orgánico (OC) y total (TC) para el día y la noche. El carbono elemental mostró concentraciones superiores durante el día significativamente diferentes a las nocturnas ( $p < 0,05$ ), lo cual es esperable teniendo en cuenta que el tráfico es la principal fuente de EC en zonas urbanas y el número de vehículos que circulan en la ciudad por la mañana es muy superior al del periodo nocturno. Las concentraciones de OC, por el contrario, no mostraron diferencias estadísticamente significativas durante el día y la noche. Las fuentes de aerosoles orgánicos primarios son diversas, e incluyen emisiones antropogénicas (p. ej. tráfico) y biogénicas (principalmente la vegetación). Además, una proporción importante del carbono orgánico total puede generarse por reacciones químicas en la atmósfera de precursores gaseosos. Por ello, el OC se puede dividir, tal y como se ha comentado en la *Introducción*, en carbono orgánico primario (POC) y secundario (SOC).

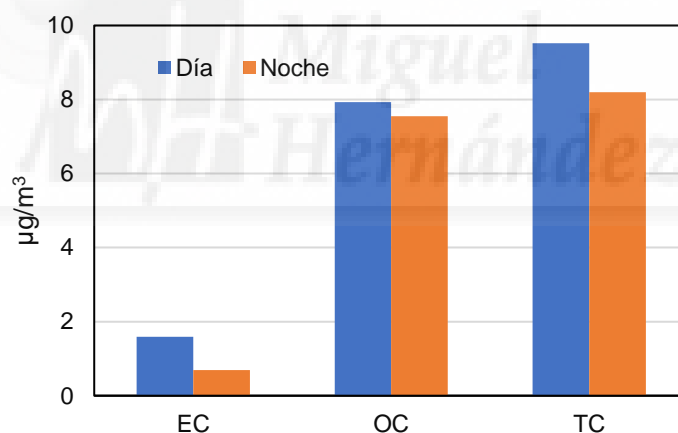


Figura 5. Concentraciones para el día y la noche de carbono orgánico, elemental y total.

Con el objetivo de analizar más detalladamente los factores que afectan a la variabilidad día-noche de los niveles de OC, se ha estimado la proporción de carbono orgánico primario y secundario utilizando el EC como trazador de las emisiones de POC (Turpin et al., 1995). Este método asume que la concentración de carbono orgánico primario varía linealmente con la de EC:

$$\text{POC} = b \cdot \text{EC} + a$$

Según dicha ecuación,  $b \cdot EC$  representa el POC emitido directamente a la atmósfera con el EC en los procesos de combustión, mientras que  $a$  es el POC emitido por otras fuentes.

Para determinar los valores de  $a$  y  $b$  se representan las concentraciones de OC frente a las de EC, y se dibuja una línea que pase por los puntos inferiores de la gráfica (Figura 6). Se asume que dichas muestras, con los valores más bajos del ratio OC/EC, contienen casi exclusivamente compuestos orgánicos primarios. Finalmente, tras determinar los valores de  $a$  y  $b$ , las concentraciones medidas de OC y EC pueden ser usadas para estimar los niveles de SOC.

$$SOC = OC - POC = OC - (b \cdot EC + a)$$

Como puede observarse en la Figura 6, la relación entre la variación de las concentraciones de OC y EC fue diferente entre el día y la noche. En el periodo diurno, el POC estimado dependió del EC, mientras que por la noche los niveles de POC presentaron un valor constante de aproximadamente  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , independientemente de las concentraciones de EC. Esto podría deberse a que por las noches se reducen drásticamente las emisiones directas de aerosoles orgánicos, pero sí se mantiene la producción de OC secundario. Por tanto, el POC nocturno estaría formado principalmente por la parte del POC generado por la mañana que no es eliminado de la atmósfera.

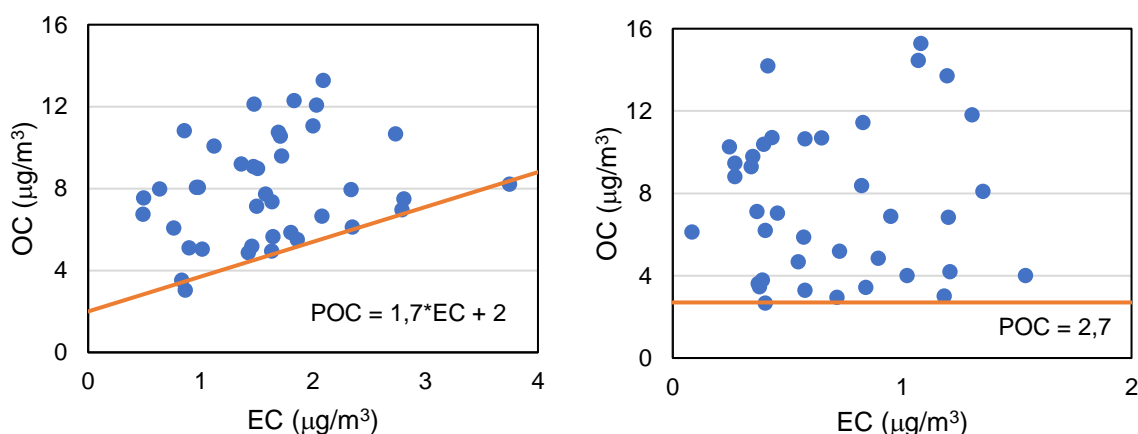


Figura 6. Relación entre las concentraciones de OC y EC del conjunto de muestras de  $PM_{10}$  de día y noche. La línea representa las concentraciones de carbono orgánico primario

Las concentraciones de POC y SOC diurnas y nocturnas calculadas a partir de las ecuaciones mostradas en las Figuras 6a y 6b, respectivamente, se muestran en la Figura 7. Los niveles de POC fueron significativamente mayores durante el día, probablemente debido al aumento de las emisiones de aerosoles orgánicos producidas por el tráfico. Contrariamente, y a pesar de la ausencia de significación estadística ( $p > 0,05$ ), las concentraciones más altas de aerosoles orgánicos secundarios se registraron por la noche. El SOC tiene su principal origen en reacciones fotoquímicas que se producen durante el día (Grivas et al., 2012); sin embargo, parte del SOC formado por la mañana puede permanecer en la atmósfera durante la noche. El aumento de su concentración durante el periodo nocturno se podría explicar en parte teniendo en cuenta la reducción de la altura de la capa de mezcla que tiene lugar por la noche. Otro factor que contribuiría a elevar los niveles nocturnos de SOC es la oxidación de compuestos orgánicos volátiles con el radical nitrato ( $\text{NO}_3$ ). Esta especie, que durante el día se fotodisocia rápidamente, es el oxidante atmosférico más importante durante la noche, contribuyendo de forma significativa a la formación de aerosoles secundarios tales como nitrato y aerosoles orgánicos (Pathak et al., 2011; Silva et al., 2008; Ye et al., 2017). De este modo, el SOC nocturno sería una combinación de una parte del SOC generado por el día en reacciones fotoquímicas y la formación de SOC nocturno a partir del radical  $\text{NO}_3$ .

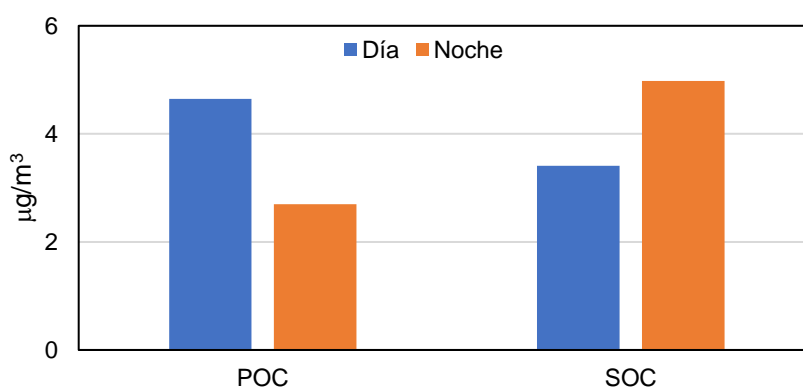


Figura 7. Diferencias entre el POC y el SOC durante el día y la noche.

### 4.2.3. Elementos

Las variaciones entre la composición elemental diurna y nocturna se pueden observar en la Tabla 8. Todos los elementos analizados presentaron concentraciones diurnas superiores a las nocturnas. En función del porcentaje de variación de los elementos, se pueden identificar dos grandes grupos: en primer lugar, los elementos cuyo porcentaje de incremento en la concentración del día respecto a la noche varió menos de un 20% (Cr y Ni), y en segundo lugar aquellos que presentaron una variación superior al 35% (K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr y Ba).

Tabla 8. Variaciones de los elementos analizados para día-noche

Elemento	Día (ng/m <sup>3</sup> )	Noche (ng/m <sup>3</sup> )	%variación día/noche
S	431	386	12 <sup>b</sup>
K	228	112	104 <sup>a</sup>
Ca	1633	912	79 <sup>a</sup>
Ti	18	12	52 <sup>*</sup>
Cr	11	10	9 <sup>b</sup>
Mn	17	12	39 <sup>a</sup>
Fe	505	312	62 <sup>a</sup>
Ni	11	9	19 <sup>a</sup>
Cu	27	20	35 <sup>a</sup>
Zn	30	22	35 <sup>a</sup>
Sr	11	8	36 <sup>a</sup>
Ba	50	32	54 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Diferencia estadísticamente significativa ( $p < 0,05$ )

<sup>b</sup>Diferencia estadísticamente no significativa ( $p > 0,05$ )

\*No ha sido posible realizar el análisis estadístico

Si se divide la variación de los metales en función de su significación estadística, se observa que únicamente el Cr no presentó una variación estadísticamente significativa. El Cr es un elemento fuertemente asociado a procesos industriales de combustión, incineración de residuos municipales, o a la industria metalúrgica entre otras (Reshmi Das et al., 2015). Puesto que estas fuentes no son propias de la zona, las concentraciones de Cr registradas en Elche fueron muy bajas.

En cuanto al resto de elementos, podemos hacer tres grandes subdivisiones en función de los EFs anteriormente comentados: elementos de origen cristal (Ti,

K, Mn y Sr), elementos ligeramente enriquecidos por actividades antropogénicas (Ca y Ba) y elementos de origen principalmente antropogénico (Ni, Zn y Cu). Todos estos metales mostraron una variación estadísticamente significativa entre el día y la noche, a excepción del Ti. Gran parte de las muestras analizadas, sobre todo nocturnas (45%), presentaron concentraciones de Ti inferiores al límite de detección de la técnica analítica empleada. Con el objetivo de no sobreestimar los niveles nocturnos de Ti, para todas aquellas muestras con valores inferiores al límite de detección, la concentración de este metal se sustituyó por la mitad del límite de detección. Por este motivo las concentraciones de Ti no se sometieron al test de comparación de medias diurnas y nocturnas.

Los metales K, Mn, Sr, Ca y Ba, cuyo origen es principalmente crustal, deben su variación fundamentalmente a la resuspensión del polvo de la calzada por acción del tráfico que, como ya se ha comentado, es mayor durante el día. Por otro lado, Zn y Cu también están asociados con las emisiones producidas por el tráfico. El Cu deriva principalmente del desgaste de los frenos de los coches, mientras que el Zn se asocia al desgaste de los neumáticos y al aceite lubricante (Reshmi Das et al., 2015, Thorpe et al., 2018; Marcazzan et al., 2003).

Por otro lado, en la Figura 8 se representan las concentraciones obtenidas para el día y la noche de Ca, Cu y Zn, junto con el EC que es considerado un trazador fiable de las emisiones causadas por la combustión del carburante de los vehículos. Se puede observar que la tendencia fue similar para todos estos componentes, que mostraron concentraciones sistemáticamente mayores por el día durante prácticamente todo el periodo de estudio. A pesar de que los procesos por los que dichas especies se emiten a la atmósfera son diferentes, todas ellas tienen el tráfico como fuente principal en ambientes urbanos, lo que justifica la reducción de sus concentraciones por la noche (Megido et al., 2016).

La variación día-noche de los niveles de calcio elemental medido por XRF fue similar a la descrita en el apartado 4.2.1 para el ion calcio analizado por cromatografía iónica. La Figura 9 muestra la correlación entre las concentraciones de ambas especies. La pendiente de la recta, próxima a 1,

indica que en la zona de estudio prácticamente todo el calcio se encuentra en forma de calcio soluble.

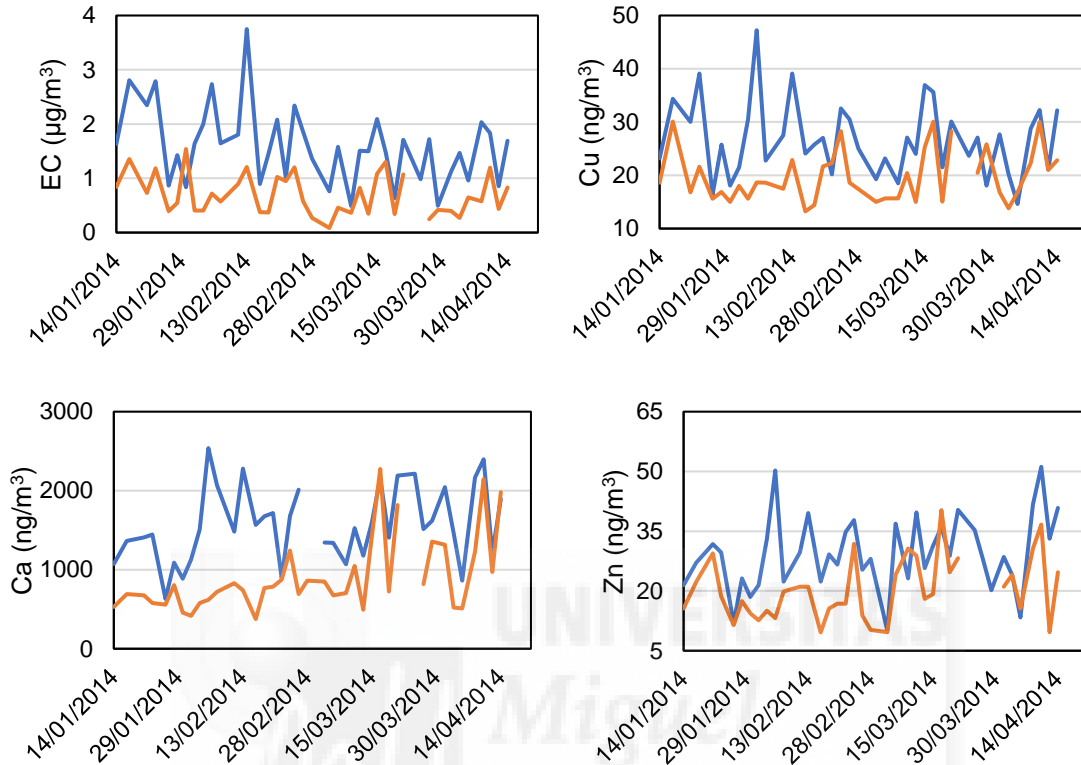


Figura 8. Variaciones día-noche de especies asociadas al tráfico. Las líneas azules representan las concentraciones diurnas, mientras que las naranjas hacen referencia a las nocturnas.

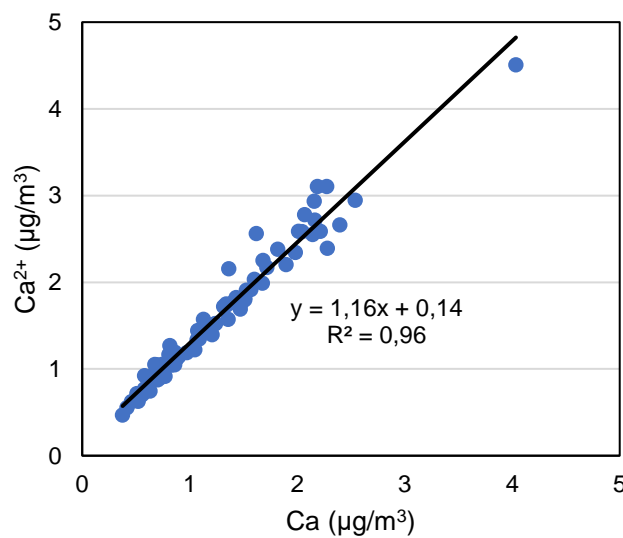


Figura 9. Correlación entre las concentraciones de calcio soluble ( $Ca^{2+}$ ) y elemental (Ca).

Finalmente, también se midieron las concentraciones medias de azufre, que fueron de 431 ng/m<sup>3</sup> por el día y 386 ng/m<sup>3</sup> durante la noche. Del mismo modo que el anión sulfato, los niveles de S no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre el día y la noche. El SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> es un anión secundario que se forma por oxidación de óxidos de azufre, mayoritariamente SO<sub>2</sub>, cuyas principales fuentes de emisión son la industria y la producción de energía eléctrica, a través de la combustión de combustibles tipo fuel-oil y carbón (Marcazzan, 1996; EEA; 2017). Como ya se ha destacado antes, Elche es una ciudad con escasa influencia industrial, por lo que se considera que el sulfato secundario es de origen regional.

En la Figura 10 se muestra la correlación entre las concentraciones de azufre y sulfato conjuntamente para las muestras diurnas y nocturnas. El alto coeficiente de determinación obtenido indica que, en la zona de estudio, prácticamente todo el azufre presente en las partículas PM<sub>10</sub> se encuentra en forma de sulfato, por lo que la variación día-noche es análoga a la descrita para este anión en el apartado 4.2.1. El hecho de que la pendiente de la recta sea algo superior al valor esperado de 3 podría deberse a la composición de los filtros utilizados para el muestreo (fibra de cuarzo), que dificulta la detección de los elementos próximos al silicio.

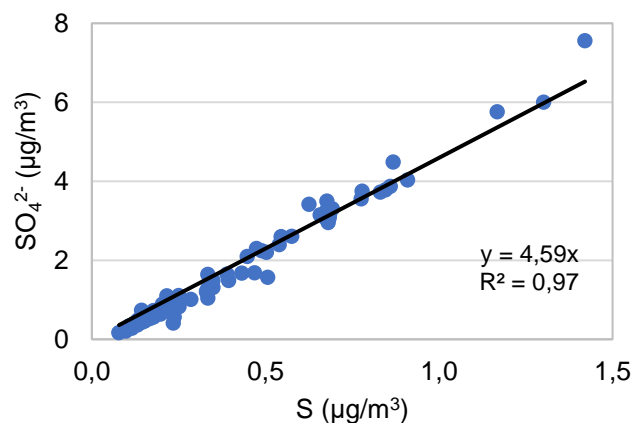


Figura 10. Correlación entre las concentraciones de sulfato y azufre.



## 5. CONCLUSIONES

- La composición química de la fracción PM<sub>10</sub> en la ciudad de Elche presenta diferencias significativas entre el día y la noche para el carbono elemental (EC), carbono orgánico primario (POC), K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr y Ba.
- La mayor densidad de tráfico durante el periodo diurno es la principal causa del aumento de la concentración atmosférica de partículas de carbono elemental y carbono orgánico primario por emisión directa desde el tubo de escape.
- De igual manera, el incremento del tráfico durante el día favorece los procesos de resuspensión de polvo de la calzada, elevando con ello los niveles de K, Mn, Sr, Ca y Ba, además de emitir Cu y Zn por desgaste de frenos y neumáticos.
- El aumento de las concentraciones de carbono orgánico secundario durante la noche podría deberse no solo a la reducción de la altura de la capa de mezcla, sino también a la producción de aerosoles secundarios durante el periodo nocturno por reacción de compuestos orgánicos volátiles con el radical nitrato (NO<sub>3</sub>).
- De los iones hidrosolubles analizados, el único que presenta concentraciones estadísticamente diferentes durante el día y la noche es el ion Ca<sup>2+</sup>. La explicación es la misma que la proporcionada para el calcio elemental ya que ambas especies son equivalentes.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Al-Momani I, Shatnawi W. Chemical Characterization and source determination of trace elements in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> from an urban area, Northern Jordan. *Int J Environ Monit Anal*. 2017;5(4):103-8.
2. Bond CT, Bhardwaj E, Dong R, Jogani R, Jung S, Roden C, Streets DG, Trautmann, NM. Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 1850–2000. *Global Biogeochem Cy*. 2007;21:GB2018.
3. Bozlaker A, Prospero JM, Fraser MP, Chellam S. Quantifying the contribution of long-range Saharan dust transport on particulate matter concentrations in Houston, Texas, using detailed elemental analysis. *Environ Sci Technol*. 2013;47(18):10179-87.
4. Chebbi A, Carlier P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. *Atmospheric Environment*. 1996;30(24):4233-49.
5. Das R, Khezri B, Srivastava B, Datta S, Sikdar P, Webster R et al. Trace element composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> from Kolkata – a heavily polluted Indian metropolis. *Atmos Pollut Res*. 2015;6(5):742-50.
6. Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. 2008.
7. Directiva 1999/30/CE del Consejo de 22 de abril de 1999 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. 1999.
8. EEA. EEA Report No 16/2016: European Union emission inventory report 1990–2014 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP) [Internet]. 2016. Available from: <https://www.eea.europa.eu/publications/lrtap-emission-inventory-report-2016>

9. EEA. EEA Report No 13/2017: Air quality in Europe — 2017 report [Internet]. 2017. Available from: <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2017>
10. Galindo N, Yubero E. Day-night variability of water-soluble ions in PM10 samples collected at a traffic site in southeastern Spain. *Environ Sci Pollut Res*. 2016;24(1):805-12.
11. Galindo N, Yubero E, Nicolás J, Varea M, Crespo J. Characterization of metals in PM 1 and PM 10 and health risk evaluation at an urban site in the western Mediterranean. *Chemosphere*. 2018;201:243-50.
12. Grivas G, Cheristanidis S, Chaloulakou A. Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon. *Sci Total Environ*. 2012;414:535-45.
13. Harrison RM, Yin J. Sources and processes affecting carbonaceous aerosol in central England. *Atmos Environ* 2008;42:1413–23.
14. IARC. Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths [Internet]. 2013. Available from: [http://www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/pdf/pr221\\_E.pdf](http://www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/pdf/pr221_E.pdf)
15. Kroll JH, Seinfeld JH. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos Environ*. 2008;42:3593–624.
16. Marcazzan GM. The effectiveness of PIXE approach to the study of urban and regional atmospheric pollution in Northern Italy. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 1996;109:429–38.
17. Marcazzan G, Ceriani M, Valli G, Vecchi R. Source apportionment of PM10 and PM2.5 in Milan (Italy) using receptor modelling. *Sci Total Environ*. 2003;317(1-3):137-47.

18. Megido L, Negral L, Castrillón L, Suárez-Peña B, Fernández-Nava Y, Marañón E. Enrichment factors to assess the anthropogenic influence on PM<sub>10</sub> in Gijón (Spain). *Environ Sci Pollut Res*. 2016;24(1):711-24.
19. Mészáros E. *Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry*. Budapest: Akadémiai Kiadó; 1999.
20. Nicolás J, Galindo N, Yubero E, Pastor C, Esclapez R, Crespo J. Aerosol Inorganic Ions in a Semiarid Region on the Southeastern Spanish Mediterranean Coast. *Water Air Soil Pollut*. 2008;201(1-4):149-59.
21. Norma UNE-EN 12341:1999 - Calidad del aire. Determinación de la fracción PM 10 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. 1999.
22. Pacyna JM, Pacyna EG. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ Rev*. 2001;9:269–98.
23. Pant P, Harrison RM. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: a review. *Atmos Environ*. 2013;77:8–97.
24. Pathak R, Wang T, Wu W. Nighttime enhancement of PM<sub>2.5</sub> nitrate in ammonia-poor atmospheric conditions in Beijing and Shanghai: Plausible contributions of heterogeneous hydrolysis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and HNO<sub>3</sub> partitioning. *Atmos Environ*. 2011;45(5):1183-91.
25. Pérez C. Trabajo Fin de Grado: Variación día-noche de las concentraciones de iones hidrosolubles asociados a PM<sub>10</sub> en la ciudad de Elche. Elche; 2014.
26. Robinson AL, Donahue NM, Shrivastava MK, Weitkamp EA, Sage AM, Grieshop AP, Lane TE, Pierce JR, Pandi SP. Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging. *Science*. 2007;315:1259–62.

27. Sharma S, Mandal T, Saxena M, Rashmi, Sharma A, Datta A et al. Variation of OC, EC, WSIC and trace metals of PM<sub>10</sub> in Delhi, India. *J Atmos Sol Terr Phy*. 2014;113:10-22.
28. Silva P, Erupe M, Price D, Elias J, Malloy Q, Li Q et al. Trimethylamine as Precursor to Secondary Organic Aerosol Formation via Nitrate Radical Reaction in the Atmosphere. *Environ Sci Technol*. 2008;42(13):4689-96.
29. Szidat S, Ruff M, Perron N, Wacker L, Synal HA, Hallquist M, Shannigrahi AS, Yttri KE, Dye C, Simpson D. Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbón (EC) in Göteborg, Sweden. *Atmos Chem Phys*. 2009;9:1521–35.
30. Sogorb M, Vilanova E. Técnicas analíticas de contaminantes químicos: aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias. Madrid: Díaz de Santos; 2004.
31. Thorpe A, Harrison R. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Sci Total Environ*. 2008;400(1-3):270-82.
32. Tiwari S, Dumka U, Gautam A, Kaskaoutis D, Srivastava A, Bisht D et al. Assessment of PM 2.5 and PM 10 over Guwahati in Brahmaputra River Valley: Temporal evolution, source apportionment and meteorological dependence. *Atmos Pollut Res*. 2017;8(1):13-28.
33. Turpin BJ, Huntzicker JJ. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmos Environ* 1995;29:3527–44.
34. Upadhyay N, Clements A, Fraser M, Sundblom M, Solomon P, Herckes P. Size-Differentiated Chemical Composition of Re-Suspended Soil Dust from the Desert Southwest United States. *Aerosol Air Qual Res*. 2015;15:387-98

35. Viidanoja J, Sillanpaa M, Laakia J, Kerminen VM, Hillamo R, Aarnio P, et al. Organic and black carbon in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland. *Atmos Environ* 2002; 36:3183–93.
36. Visser H, Buringh E, Van-Breughel P. Composition and origin of airborne particulate matter in the Netherlands - RIVM report 650010029. 2001.
37. Warneck P. Chemistry of the natural atmosphere. San Diego (Calif): Academic Press; 1998.
38. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide - Global update 2005 - Summary of risk assessment. Geneva: WHO Press; 2005.
39. WHO. Ambient air pollution: Health impacts [Internet]. World Health Organization. 2018 [cited 22 May 2018]. Available from: <http://www.who.int/airpollution/ambient/health-impacts/en/>
40. Ye Z, Li Q, Ma S, Zhou Q, Gu Y, Su Y et al. Summertime Day-Night Differences of PM<sub>2.5</sub> Components (Inorganic Ions, OC, EC, WSOC, WSON, HULIS, and PAHs) in Changzhou, China. *Atmosphere*. 2017;8(10):189.
41. Yubero E, Galindo N, Nicolás J, Lucarelli F, Calzolari G. Carbonaceous aerosols at an industrial site in Southeastern Spain. *Air Qual Atmos Health*. 2014;7(3):263-71.
42. Yubero E, Galindo N, Nicolás J, Crespo J, Calzolari G, Lucarelli F. Temporal variations of PM<sub>1</sub> major components in an urban street canyon. *Environ Sci Pollut Res*. 2015;22(17):13328-35.