

# Variabilidad de la concentración de carbono orgánico y elemental en $PM_1$ y $PM_{10}$ en un emplazamiento de tráfico del centro urbano de Elche



**UNIVERSITAS**  
*Miguel Hernández*



CIENCIAS AMBIENTALES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

---

**UNIVERSITAS**  
*Miguel Hernández*

Trabajo de Fin de Grado

Autor: Javier Contreras Moncho

Tutores: Nuria Galindo Corral y Eduardo Yubero Funes

Grado Ciencias Ambientales

2018-2019

Departamento de Física Aplicada

Facultad de Ciencias Experimentales

**Resumen:**

En este estudio se han recogido muestras diarias de  $PM_1$  y  $PM_{10}$  en un emplazamiento de tráfico en el centro urbano de Elche a lo largo del año 2018. Se han recogido 3 muestras semanales y se ha determinado tanto su concentración másica, como los niveles de carbono orgánico y elemental. A partir de los resultados de estos análisis, se ha estudiado la variabilidad temporal de las concentraciones de los compuestos carbonosos a lo largo del año, además de evaluar la influencia del tráfico en las concentraciones de compuestos carbonosos y los factores que afectan a la formación de compuestos orgánicos secundarios.

Palabras clave:  $PM_1$ ,  $PM_{10}$ , carbono orgánico, carbono elemental, tráfico.

**Abstract:**

In this study,  $PM_1$  and  $PM_{10}$  daily samples have been collected at a roadside environment in the urban centre of Elche during the year 2018. Three samples a week have been taken and analysed to determine PM mass concentrations and the levels of organic and elemental carbon. From the results of these analyses, the temporal variability of carbonaceous compounds concentrations throughout the year has been studied. The influence of road traffic on the levels of carbonaceous species and the factors that contribute to the formation of secondary organic compounds have been evaluated as well as.

Key words:  $PM_1$ ,  $PM_{10}$ , organic carbon, elemental carbon, traffic.

# Índice

1. Introducción.....	1
1.1 Material particulado atmosférico.....	1
1.1.1 Origen y composición química del material particulado atmosférico.....	2
1.1.2 Efectos del material particulado atmosférico.....	3
1.2 Compuestos carbonosos.....	4
1.2.1 Origen de los compuestos carbonosos.....	4
1.2.2 Efectos de los compuestos carbonosos.....	6
1.3 Legislación.....	7
2. Objetivos.....	9
3. Materiales y métodos.....	10
3.1 Localización del estudio.....	10
3.1.1 Características generales del punto de muestreo.....	10
3.1.2 Ubicación del punto de muestreo.....	11
3.1.3 Localización temporal del estudio.....	12
3.2 Material y equipos.....	12
3.3 Metodología.....	13
3.3.1 Análisis gravimétrico.....	13
3.3.2 Análisis termo-óptico.....	14
4. Resultados.....	17
4.1 Resultados globales.....	17
4.2 Variabilidad mensual.....	21
4.3 Variabilidad de las concentraciones de carbono orgánico secundario.....	23
5. Conclusiones y proyección de futuro.....	26
5.1 Conclusiones.....	26
5.2 Proyección de futuro.....	26
6. Bibliografía.....	27

## 1. Introducción

### 1.1 Material particulado atmosférico

El material particulado atmosférico (PM) está constituido por una mezcla de partículas, tanto sólidas como líquidas, que se encuentran suspendidas en el aire (OMS, 2013). El material particulado comprende partículas de tamaños muy diferentes. En función de la granulometría, el material particulado atmosférico se clasifica en grueso (diámetro aerodinámico<sup>1</sup> mayor de 2,5 µm) y fino (diámetro aerodinámico menor de 2,5 µm) (Alastuey et al., 2000). Generalmente, las partículas con tamaños mayores, llamadas partículas sedimentables (diámetro aerodinámico mayor de 50 µm), permanecen poco tiempo en la atmósfera, pues sedimentan fácilmente debido a efectos gravitacionales, mientras que las partículas más finas pueden permanecer durante largos periodos, recorriendo grandes distancias en la atmósfera hasta su deposición en la superficie terrestre.

Con el fin de facilitar su estudio, en la Unión Europea se han establecido protocolos normalizados, adaptados a la normativa española (Norma UNE-EN 12341), para el muestreo y análisis del material particulado, basándose en la capacidad de penetración en el sistema respiratorio. Así, se han definido dos fracciones de tamaño asociadas a problemas de salud denominadas fracción PM<sub>10</sub> y fracción PM<sub>2,5</sub>, que se corresponden con el conjunto de partículas en suspensión que pueden depositarse en los bronquios o llegar hasta los alveolos pulmonares, respectivamente (Figura1; Kim et al., 2014). Para el muestreo de ambas fracciones se hace circular aire ambiente con un caudal constante a través de un filtro, previo paso por un cabezal de corte que seleccionará la fracción de interés (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>...). De esta forma, se define PM<sub>10</sub> como el conjunto de partículas retenidas en un filtro tras atravesar un cabezal selecciona las partículas según su tamaño, con una eficiencia del 50% para para partículas con un diámetro aerodinámico de 10 µm. De forma análoga pueden definirse otras fracciones como PM<sub>2,5</sub> o PM<sub>1</sub>. Aunque actualmente no existe regulación para la fracción PM<sub>1</sub>, su estudio es de gran interés, ya que está mucho menos influenciada por fuentes naturales que la fracción PM<sub>2,5</sub>. Por tanto, se trata de un parámetro más adecuado para comparar emplazamientos de tráfico en regiones diferentes.

---

<sup>1</sup> Diámetro aerodinámico: diámetro de una esfera, con una densidad de 1 g/cm<sup>3</sup>, con la misma velocidad terminal de caída debido a las fuerzas gravitacionales, con el aire en calma, que la partícula considerada, bajo las condiciones dominantes de temperatura, presión y humedad relativa (ISO, 1995).

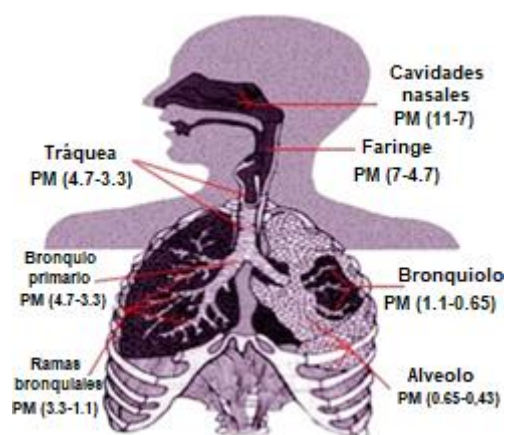


Figura 1. Deposición potencial en función del tamaño del material particulado. Fuente: Kim et al., 2014.

En cuanto a su peligrosidad, las fracciones de material particulado fino (PM<sub>1</sub> y PM<sub>2,5</sub>) tienen varias características que las hacen más susceptibles de afectar a la salud humana (Squizzato et al., 2016):

- Pueden penetrar más fácilmente en el sistema respiratorio, llegando a los alveolos pulmonares e incluso a la sangre.
- Pueden penetrar de manera más eficaz en ambientes interiores (hogares, lugares de trabajo, etc.).
- Son capaces de mantenerse en suspensión durante más tiempo que las partículas gruesas, por lo que la probabilidad de ser respiradas es mayor.
- Pueden ser transportadas a mayores distancias.
- Están formadas por compuestos más tóxicos que las partículas gruesas, entre los que se encuentran ácidos, metales pesados y compuestos orgánicos.
- Tienen una mayor superficie por unidad de masa (superficie específica) que las partículas gruesas, por lo que pueden adsorber una mayor cantidad de gases tóxicos, produciendo efectos sinérgicos.

### 1.1.1 Origen y composición química del material particulado atmosférico

Según los métodos de formación del material particulado atmosférico, podemos distinguir entre el material particulado primario, que es emitido directamente por fuentes naturales o antropogénicas, y secundario, formado en la atmósfera a partir de precursores gaseosos mediante reacciones químicas (Alastuey et al., 2000). Como resultado de estos procesos, el PM está constituido por una gran variedad de compuestos y elementos químicos, así como organismos vivos. Esta variedad está muy ligada a las fuentes de emisión, por lo que la

composición variará dependiendo del tipo de emplazamiento (urbano, regional, industrial o de tráfico).

Las partículas gruesas, generalmente de origen primario, se forman por la fractura de materiales más gruesos y por procesos de abrasión, rotura o desgaste (Alastuey et al., 2000). Estas partículas pueden tener un origen tanto natural como antropogénico, siendo las principales fuentes la resuspensión de materiales minerales procedentes de la corteza terrestre mediante la acción mecánica del viento u otras acciones antropogénicas, el transporte de partículas desde orígenes remotos, como es el caso del transporte de polvo mineral sahariano hacia otras regiones, la manipulación y resuspensión de residuos industriales, las emisiones de fábricas de cemento, la minería, los aerosoles marinos (principalmente en zonas costeras) y partículas orgánicas de origen biótico (restos animales y vegetales, polen y esporas), además de algunas partículas secundarias (Galindo et al., 2010; Alastuey et al., 2000; Cassee et al., 2013). Por este motivo, las partículas gruesas están principalmente compuestas por materiales de origen cristal como carbonatos de calcio y magnesio, aluminio (Al), silicio (Si), titanio (Ti), hierro (Fe) o manganeso (Mn), iones marinos como sodio (Na<sup>+</sup>), cloruro (Cl<sup>-</sup>) y magnesio (Mg<sup>2+</sup>), materia orgánica e iones inorgánicos secundarios, entre los que destacan sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (Koulouri et al., 2008).

Por otro lado, el material particulado fino tiene un origen principalmente antropogénico, emitiéndose mayoritariamente en de procesos de combustión. Estos procesos liberan a la atmósfera tanto partículas primarias, como gases que posteriormente dan lugar a partículas secundarias mediante reacciones químicas atmosféricas y procesos de nucleación o condensación (Galindo et al., 2010; Alastuey et al., 2000). Como consecuencia, las partículas finas se componen principalmente de carbono orgánico y elemental, compuestos inorgánicos secundarios (nitrato y sulfato de amonio, formados en la atmósfera a partir de óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre y amoniaco; OMS, 2013), y algunos metales de transición, como vanadio o níquel (Nicolás et al., 2011; Masri et al., 2015; Galindo et al., 2010).

### 1.1.2 Efectos del material particulado atmosférico

La contaminación por material particulado tiene una gran diversidad de efectos, destacando su influencia en el cambio climático, sus efectos perjudiciales sobre la salud humana y los efectos sobre los ecosistemas (Fuzzi et al., 2015; Querol et al., 2006).

El material particulado tiene en general un efecto directo de enfriamiento debido al efecto de dispersión de la radiación o “scattering” a medida que aumenta la concentración de partículas.

Este efecto de enfriamiento producido por las partículas es equivalente a un forzamiento radiativo de  $-2,5 \text{ W/m}^2$ , contrarrestando el calentamiento producido por los gases de efecto invernadero. Junto a este efecto directo, algunas partículas actúan como núcleos de condensación en las nubes, haciendo que las gotas que se forman sean más pequeñas, aumentando la reflexión y dificultando la precipitación. Este segundo efecto puede ser incluso más importante que el efecto directo, pues incrementa el albedo (Gerasopoulos et al., 2006).

En cuanto a sus efectos sobre la salud, existen una gran cantidad de estudios evidenciando efectos perjudiciales, entre los que se encuentran el aumento de ingresos hospitalarios, intensificación de enfermedades respiratorias y cardiovasculares crónicas, disminución de la capacidad pulmonar y un aumento de la mortalidad prematura (Kim et al., 2014). Además, algunos componentes presentes en el material particulado pueden ser carcinogénicos (Sánchez de la Campa et al., 2009; OMS, 2013).

Los efectos que las partículas tienen sobre los ecosistemas se basan en la deposición de las mismas, pues pueden llegar a acidificar y eutrofizar los suelos y las aguas superficiales, e incluso afectar de manera indirecta a las aguas subterráneas mediante la infiltración (Querol et al., 2006).



## 1.2 Compuestos carbonosos

Los compuestos carbonosos son los componentes mayoritarios del material particulado atmosférico, contribuyendo entre un 20 y un 50% en zonas continentales de latitudes medias, hasta un 90% en bosques tropicales (Bian et al., 2018 y artículos allí citados). Se suelen dividir normalmente en carbono orgánico (OC) y elemental (EC) (Wang et al., 2015), aunque este último término se suele usar indistintamente con el de carbono negro o *black carbon* (BC), a pesar de que existen diferencias (Husain et al., 2007). En química atmosférica, el término carbono elemental hace referencia a aquellos compuestos carbonosos que no se volatilizan por debajo de una cierta temperatura, normalmente sobre  $550^\circ\text{C}$  (Seinfeld y Pandis, 2016). A partir de estas diferencias terminológicas, para la medición del black carbon se utilizan métodos ópticos, mientras que para el carbono elemental los métodos utilizados son termo-ópticos (OMS, 2012).

### 1.2.1 Origen de los compuestos carbonosos

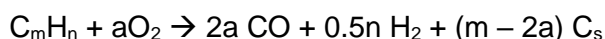
El carbono orgánico tiene un origen tanto primario como secundario. El carbono orgánico primario (POC) es emitido por una gran variedad de fuentes, entre las que destacan los

procesos de combustión incompleta de carburantes fósiles por el tráfico rodado y las industrias, la quema de biomasa y la vegetación (Bian et al., 2018). Por otro lado, el carbono orgánico secundario (SOC) se forma principalmente en la atmósfera mediante reacciones de fotooxidación en fase gaseosa de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, emitidos por las mismas fuentes que el POC. Esto da lugar a productos de baja volatilidad que condensan y se transfieren a la fase particulada (Kroll y Seinfeld, 2008).

En cambio, el carbono elemental únicamente tiene un origen primario, ya que es emitido directamente a la atmósfera por procesos de combustión en motores (especialmente los motores diésel), la quema de madera o carbón para calefacción en hogares, centrales térmicas, quemados de podas en agricultura e incendios forestales (OMS, 2012). Sin embargo, también se ha observado la formación de partículas secundarias a partir de la absorción de gases orgánicos por parte del carbono elemental (Mauderly y Chow, 2008).

Las emisiones antropogénicas de compuestos carbonosos contribuyen en mayor medida a la fracción fina del material particulado, mientras que las emisiones naturales tienden a emitir partículas de mayor tamaño.

Como se ha mencionado anteriormente, los compuestos carbonosos son un subproducto de la combustión incompleta de carburantes fósiles. Las partículas formadas de esta manera se denominan hollín o *soot*, e incluyen tanto carbono orgánico como elemental. La formación del hollín está muy determinada por la relación carbono-oxígeno de la mezcla hidrocarburo-aire durante la combustión. Asumiendo una combustión con falta de oxígeno donde el producto principal es el CO en lugar del CO<sub>2</sub>, la estequiometría es la siguiente (Seinfeld y Pandis, 2016):



Siendo:

- $C_mH_n$ : el combustible utilizado en la combustión.
- $C_s$ : el hollín o *soot*.

La fracción orgánica de los compuestos carbonosos está constituida por una gran variedad de compuestos con diferentes propiedades en relación a su higroscopicidad, actividad como núcleos de condensación en las nubes, interacción directa con la radiación solar mediante absorción y reflexión de la misma, además de toxicidad (Glasius et al., 2018). Entre estos compuestos se encuentran hidrocarburos alifáticos saturados e insaturados, alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, compuestos aromáticos, aminas, azúcares, polialcoholes y compuestos organosulfurados (Siciliano et al., 2018).



La formación de compuestos orgánicos secundarios (SOC) se realiza a partir de la oxidación fotoquímica de precursores gaseosos o la condensación sobre el material particulado de compuestos orgánicos semivolátiles (SVOC) con una baja presión de vapor (Mauderly y Chow, 2008). El SOC se caracterizan por un mayor grado de oxidación, estando compuestos por moléculas con grupos funcionales oxigenados, como los grupos hidroxilo (OH·) y carbonilo (CO·) (Siciliano et al., 2018).

El carbono elemental presente en el material particulado presenta una estructura similar a la del grafito (carbono puro), pero más compleja, siendo una matriz tridimensional de carbono con pequeñas cantidades de otros elementos, consistiendo en capas con la estructura hexagonal del grafito (Seinfeld y Pandis, 2016).

### 1.2.2 Efectos de los compuestos carbonosos

La presencia de compuestos carbonosos en el material particulado atmosférico tiene efectos directos e indirectos en el calentamiento global. El OC está considerado principalmente como reflector de radiación, aunque algunos compuestos orgánicos, conocidos como *Humic Like Substances* o HULIS, pueden absorber la luz ultravioleta. Sin embargo, el EC, debido a sus propiedades similares al grafito, actúa absorbiendo la radiación solar. El EC, a pesar de representar un pequeño porcentaje del material particulado, tiene una gran influencia en el forzamiento radiativo global del PM (Tiwari et al., 2016). Además del efecto directo, el carbono elemental, cuando se deposita sobre el hielo, acelera la fundición del mismo debido al incremento de la temperatura al absorber la radiación solar, reduciendo el albedo de manera directa e indirecta (Evangelidou et al., 2018). Cuando las partículas que contienen EC permanecen en la atmósfera, pueden pasar de ser hidrófobas a hidrofílicas debido a la oxidación, condensación y/o coagulación de materiales solubles en agua. Como consecuencia, pueden actuar como núcleos de condensación de nubes (CCN) y contribuir a su formación, con sus posibles efectos de calentamiento o enfriamiento (Lambe et al., 2015).

En cuanto a los efectos sobre la salud de los compuestos carbonosos, los análisis químicos han revelado la presencia de cientos de compuestos orgánicos en el material particulado, siendo mayor este problema en zonas urbanas, donde la incidencia de cáncer pulmonar es entre 1,5 y 2 veces mayor que en zonas rurales (Hemminki y Pershagen, 1994; Cohen y Pope, 1995). Como se ha mencionado anteriormente, uno de los grupos más estudiados de compuestos orgánicos es el formado por los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH). Esto es debido a sus efectos sobre la salud humana, habiéndose demostrado sus efectos mutagénicos, carcinogénicos, teratogénicos, inmunosupresores, además de efectos tóxicos.

Los PAH son liposolubles y, por consiguiente, son absorbidos fácilmente por el tracto gastrointestinal de los mamíferos. Una vez en el interior del organismo, son distribuidos por una gran variedad de tejidos, tendiendo a acumularse en el tejido adiposo (Abdel-Shafy y Mansour, 2016).

Según un artículo publicado por la OMS en 2012, la disponibilidad de datos temporales proporciona suficientes evidencias de una asociación entre la variabilidad de la concentración de EC y los cambios en la salud a corto plazo (mortalidad en general y por problemas cardiovasculares, y el aumento de ingresos en hospitales también por problemas cardiovasculares). Sin embargo, estudios toxicológicos indican que el EC puede no actuar directamente como un componente tóxico del material particulado, sino como portador de una amplia variedad de compuestos químicos derivados de la combustión, tóxicos para elementos sensibles del cuerpo humano, como los pulmones, células del sistema inmunitario y, posiblemente, el sistema circulatorio.

### 1.3 Legislación

Con el fin de reducir la exposición de la población a contaminantes atmosféricos, la legislación es una buena herramienta mediante la implantación de valores límite, haciendo uso de los estudios científicos sobre los efectos sobre la salud humana y los ecosistemas.

En la Unión Europea, la Directiva 1999/30/CE del 22 de abril de 1999 establecieron los valores límite de diversos contaminantes atmosféricos, entre los que se encontraban las partículas en suspensión, aunque únicamente se hacía referencia a la fracción PM<sub>10</sub>. En una Directiva posterior (Directiva 2008/50/CE), se incluyeron también los valores límite para PM<sub>2,5</sub> (Tabla 1). Los valores fijados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) son generalmente más restrictivos que los establecidos en la legislación comunitaria (Tabla 1). En la directiva anterior se indica que la medición de la fracción PM<sub>2,5</sub> debe incluir, además de la concentración másica total, las concentraciones de los compuestos apropiados para caracterizar su composición química (Tabla 2), entre ellos el carbono orgánico y elemental.

La Directiva 2008/50/CE ha sido traspuesta al ordenamiento jurídico nacional mediante el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

**Tabla 1.** Valores límite de PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub>, en µg/m<sup>3</sup>, fijados en la Directiva 2008/50/CE de la Unión Europea, y directrices de la OMS para la protección de la salud humana

	Periodo	Directiva 2008/50/CE	Directrices de la OMS
<b>PM<sub>10</sub></b>	1 año	40 µg/m <sup>3</sup> , no pudiéndose superarse más de 35 veces al año	20 µg/m <sup>3</sup>
	24 horas	50 µg/m <sup>3</sup>	50 µg/m <sup>3</sup>
<b>PM<sub>2.5</sub></b>	1 año	25 µg/m <sup>3</sup>	10 µg/m <sup>3</sup>
	24 horas	-	25 µg/m <sup>3</sup>

**Tabla 2.** Lista de especies químicas que deben determinarse en PM<sub>2.5</sub> según la Directiva 2008/50/CE

SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	OC	EC

Aunque en la actualidad la fracción PM<sub>1</sub> no ha sido considerada en la legislación europea ni en las guías de calidad del aire de la OMS, todas las agencias internacionales coinciden en que se trata de la fracción más peligrosa para la salud humana.

## 2. Objetivos

El principal objetivo de este estudio consiste en evaluar las concentraciones de carbono orgánico y elemental de las fracciones PM<sub>1</sub> y PM<sub>10</sub> en un emplazamiento del centro urbano de Elche. A partir de esta evaluación, se estudiará:

- La influencia del tráfico rodado en las concentraciones de carbono orgánico y elemental en ambas fracciones.
- La variabilidad estacional de los niveles de carbono orgánico y elemental.
- Los factores que afectan a la formación de compuestos orgánicos secundarios.



### 3. Materiales y métodos

#### 3.1 Localización del estudio

##### 3.1.1 Características generales del punto de muestreo

Elche es una ciudad de la provincia de Alicante, en la Comunidad Valenciana, cuyas coordenadas geográficas son 38° 15' 56" N y 0° 41' 56" W. En 2018 contaba con una población de 230.625 habitantes (Diputación de Alicante, 2019), siendo la segunda ciudad más poblada de la provincia de Alicante y la tercera de la Comunidad Valenciana.

La ciudad presenta un clima mediterráneo costero, debido a la cercanía al mar Mediterráneo, por lo que las temperaturas son suaves durante el invierno, con días en los que las temperaturas son primaverales, y veranos calurosos. Debido a su proximidad a la costa, la variación de las temperaturas es pequeña, siendo la diferencia entre la temperatura media del mes más frío y el más caluroso únicamente de 15°C. Como consecuencia de la latitud y de la climatología, el número de horas de sol a lo largo del año es superior a 2900, concentrándose en gran parte entre los meses de abril y septiembre. Las precipitaciones son escasas, pues no superan los 300 mm a lo largo del año, y se acumulan durante los meses de otoño, principalmente, de forma torrencial. En la Tabla 3 se recogen los valores medios mensuales y anuales de ciertos parámetros de importancia para este estudio, comentados anteriormente de manera general. La estación meteorológica se encuentra en el aeropuerto Alicante-Elche, muy próxima a la ciudad.

**Tabla 3.** Valores climatológicos mensuales y anuales del aeropuerto Alicante-Elche (1981-2010). Fuente: Aemet, 2019

	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Precipitación (mm)</b>	<b>Humedad relativa (%)</b>	<b>Horas de insolación</b>
<b>Enero</b>	11,6	21	61	184
<b>Febrero</b>	12,3	20	61	179
<b>Marzo</b>	14,0	20	60	221
<b>Abril</b>	15,9	27	57	251
<b>Mayo</b>	18,9	28	59	291
<b>Junio</b>	22,8	10	58	316
<b>Julio</b>	25,5	4	59	344
<b>Agosto</b>	26,1	5	61	313
<b>Septiembre</b>	23,8	40	63	243
<b>Octubre</b>	19,8	46	64	218
<b>Noviembre</b>	15,4	34	64	174
<b>Diciembre</b>	12,5	22	63	165
<b>Media anual</b>	<b>18,2</b>	<b>277</b>	<b>61</b>	<b>2953</b>

### 3.1.2 Ubicación del punto de muestreo

El punto de muestreo se encuentra en el centro de la ciudad de Elche, concretamente en la calle Puente Ortices (Figura 2). Los captadores de  $PM_1$  y  $PM_{10}$  se encuentran situados en un balcón de la primera planta del edificio donde se encuentra la Concejalía de Medio Ambiente del Ayuntamiento de Elche (Figura 3). La calle en la que se encuentran (Figura 4), de unos 7 metros de anchura y rodeada por edificios de aproximadamente 25 metros de altura, se caracteriza por tener dos carriles para vehículos en la misma dirección, con una densidad de tráfico de unos 8.000 vehículos los días laborables, clasificándose así como una calle con tráfico moderado según la Decisión 97/101/CE del Consejo de la Unión Europea.

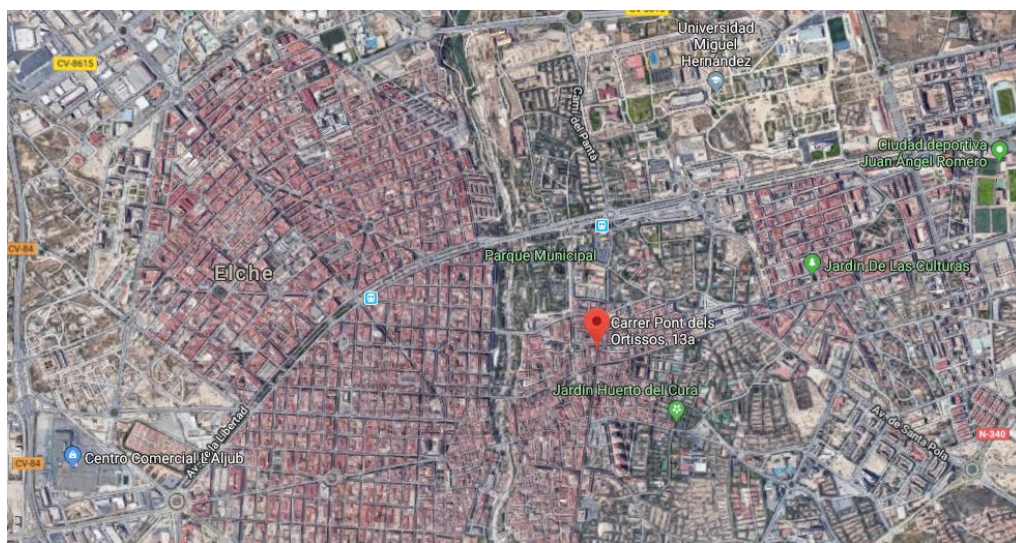


Figura 2. Ubicación del punto de muestreo en la ciudad de Elche.



Figura 3. Edificio de la Concejalía de Medio Ambiente donde se encuentran los captadores de  $PM_1$  y  $PM_{10}$ .



Figura 4. Calle en la que se encuentran los captadores de  $PM_1$  y  $PM_{10}$ .

### 3.1.3 Localización temporal del estudio

El periodo de muestreo para la realización de este estudio tuvo lugar a lo largo del año 2018, desde enero hasta diciembre, obteniéndose un total de 151 muestras de PM<sub>1</sub> y 153 de PM<sub>10</sub>. Los muestreos se realizaron con una frecuencia de 3 veces por semana, programándose los captadores a las 00:00 (hora local).

Para cada uno de los meses del año se han obtenido un mínimo de 12 muestras, por lo que se dispone de una cantidad suficiente de datos para estudiar la variabilidad mensual en la localización del estudio.

### 3.2 Material y equipos

A continuación, se describen los materiales y los equipos utilizados durante el muestreo y el análisis de las muestras de PM<sub>1</sub> y PM<sub>10</sub> de este estudio:

- Para realizar los muestreos se utilizaron dos captadores de bajo volumen (LVS) de la marca Derenda, modelo LVS3.1, equipado cada uno con un cabezal distinto en función de la fracción a muestrear. Los captadores cumplen con los requisitos de la Norma UNE-EN 12341:2015 relativa a la determinación de partículas PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub> en el aire. Ambos captadores se programaron para funcionar durante 24 horas con un caudal constante de 2,3 m<sup>3</sup>/h, resultando en un volumen total de aire muestreado de 55,2 m<sup>3</sup>, aproximadamente.
- Las muestras se tomaron sobre filtros de fibra de cuarzo de la marca Whatman, de 47 mm de diámetro, cumpliendo por tanto las indicaciones de la Norma UNE-EN 12341:2015.
- Para el análisis gravimétrico de las muestras de partículas se utilizó una balanza de precisión de la marca Ohaus, serie Analytical Plus, modelo AP250D, con una sensibilidad de 10 µg. La balanza está equipada con cristales protectores para evitar corrientes de aire que puedan llevar a errores en la pesada. Además, la balanza se encuentra sobre una base de mármol, independiente de la mesa de trabajo, para evitar vibraciones que alteren los valores obtenidos.
- El analizador termo/óptico de aerosoles carbonosos, diseñado por Sunset Laboratory (Figura 5), se utilizó para la cuantificación de las concentraciones de carbono orgánico, carbono elemental y carbono total siguiendo el protocolo NIOSH 870 del National

Institute of Occupational Safety and Health. El equipo se verifica diariamente con una disolución acuosa de sacarosa de concentración 2,198 µgC/m<sup>3</sup>. Adicionalmente, se realiza una calibración mensual con distintas cantidades de sacarosa que cubren el rango de concentración de carbono de las muestras.



Figura 5. Equipo utilizado para realizar el análisis termo-óptico, diseñado por Sunset Laboratory.

### 3.3 Metodología

La metodología empleada para el análisis de las muestras en este estudio consta de dos partes: el análisis gravimétrico para cuantificar la concentración másica de las muestras de PM<sub>1</sub> y PM<sub>10</sub> y el posterior análisis termo/óptico para determinar las concentraciones de carbono orgánico y elemental de las muestras.

#### 3.3.1 Análisis gravimétrico

El cálculo de la concentración másica se llevó a cabo según las indicaciones de la Norma UNE-EN 12341:2015, el cual determina que la concentración de PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub> se obtiene mediante gravimetría. En el caso del presente estudio, se emplea la Norma también con la fracción PM<sub>1</sub>, objeto de estudio. Para llevar a cabo la determinación gravimétrica, los filtros fueron pesados previa y posteriormente al muestreo, obteniéndose la concentración por diferencia de masa, utilizando el volumen de aire que atravesó el cabezal durante el muestreo según la siguiente ecuación:

$$C_{PM} = \frac{m_f - m_i}{V_a}$$



Donde:

- C<sub>PM</sub>: la concentración total de la fracción de PM muestreada, en µg/m<sup>3</sup>.
- m<sub>f</sub>: la masa media obtenida en la pesada posterior al muestreo, en µg.
- m<sub>i</sub>: la masa media obtenida en la pesada previa al muestreo, en µg.
- V<sub>a</sub>: el volumen de aire que pasa por el cabezal, en m<sup>3</sup>.

Antes de realizar las pesadas, los filtros se acondicionaron durante al menos 24 horas en la sala donde se realizan las pesadas (Figura 6), en unas condiciones controladas de temperatura (20±1°C) y humedad relativa (50±5%), como también está determinado en la Norma UNE-EN 12341:2015. Cada filtro se pesó, como mínimo, dos veces, tanto antes como después del muestreo, utilizándose los valores medios para la determinación gravimétrica.



**Figura 6.** Sala de acondicionamiento de los filtros. La balanza de la derecha es la que se utilizó en este estudio.

Para el transporte y el almacenaje de las muestras se utilizaron placas Petri, que se guardaron en bolsas de plástico cerradas herméticamente. Una vez finalizado el análisis gravimétrico, estas bolsas se guardaron en un equipo frigorífico a 4°C hasta la realización del análisis termo/óptico.

### 3.3.2 Análisis termo-óptico

Para la cuantificación de las concentraciones de carbono orgánico y elemental, se cortó una porción rectangular de 1,5 cm<sup>2</sup> de cada una de las muestras analizadas. Para llevar a cabo el análisis, se utilizó el protocolo NIOSH 870, el cual determina que el análisis se lleva a cabo

en dos fases en las que la temperatura aumenta de manera controlada (Tabla 3). Cada una de estas fases se desarrolla en ambientes distintos: el primero, en una atmósfera inerte de helio puro (He), y, la segunda, en una atmósfera de helio con un 2% de oxígeno (He-O).

La cuantificación de los distintos compuestos carbonosos (OC y EC) por este método es posible gracias a las diferencias en las propiedades ópticas de ambos componentes. El OC se volatiliza durante la primera fase (He) y es posteriormente transformado en CO<sub>2</sub> en atmósfera oxidante. Durante la segunda fase (He-O), el EC se oxida a CO<sub>2</sub>. En ambos casos el dióxido de carbono formado se reduce a metano, el cual se mide mediante un detector de ionización de llama (Flame Ionization Detector o FID). Sin embargo, en la primera fase, algunos compuestos orgánicos pirolizan, dando lugar a compuestos térmicamente estables, que se denominan comúnmente carbono pirolítico (PC), con propiedades ópticas similares a las del EC. Para diferenciar el PC del EC, el equipo emplea un láser óptico que mide los cambios de transmitancia a una longitud de onda de 680 nm. Durante la primera fase, la transmitancia va disminuyendo mientras se produce la pirolización o “charring” de los compuestos orgánicos, y vuelve a aumentar en la fase He-O debido a la transformación del PC y el EC en CO<sub>2</sub> (Figura 7). A partir de la cantidad de metano medida por el detector desde el momento en el que la transmitancia empieza a aumentar hasta que alcanza de nuevo el valor inicial, el equipo calcula la cantidad de OC pirolizado. Una vez alcanzado este punto, conocido como *Split point*, se asume que los compuestos carbonosos restantes son cuantitativamente muy similares a las cantidades de EC presentes inicialmente en el filtro.

**Tabla 4.** Temperatura, tiempo de residencia e incremento de temperatura de cada una de las etapas de las dos fases del protocolo NIOSH 870. Fuente: Khan et al., 2012

	He					He-O			
	OC1	OC2	OC3	OC4	Enfriamiento	EC1	EC2	EC3	EC4
<b>Temperatura (°C)</b>	310	475	615	870	550	625	700	775	890
<b>Tiempo de residencia (s)</b>	70	60	60	105	60	60	60	60	110
<b>Incremento de temperatura (°C/s)</b>	4	8	10	8	9	10	12	13	8

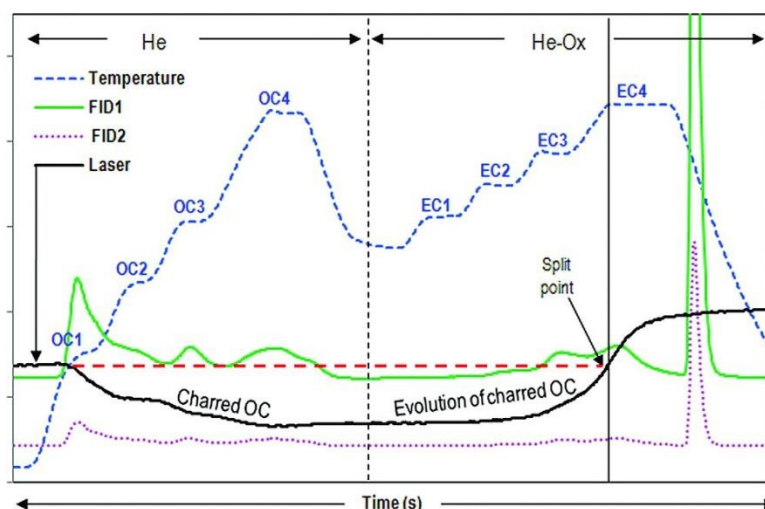


Figura 7. Termograma típico de muestra analizada siguiendo el protocolo NIOSH. Fuente: Khan et al., 2012.

Una vez determinadas las concentraciones de carbono orgánico y elemental en las porciones de filtro analizadas, se pueden determinar las concentraciones de ambos componentes en la atmósfera a partir de las siguientes ecuaciones:

$$C_{OC} = \frac{[OC] \cdot S}{V_a}$$

$$C_{EC} = \frac{[EC] \cdot S}{V_a}$$

Donde:

- C<sub>OC</sub>: la concentración de carbono orgánico en la atmósfera, en µg/m<sup>3</sup>.
- C<sub>EC</sub>: la concentración de carbono elemental en la atmósfera, en µg/m<sup>3</sup>.
- [OC]: la concentración superficial de carbono orgánico analizada en el filtro, en µg/m<sup>2</sup>.
- [EC]: la concentración superficial de carbono elemental analizada en el filtro, en µg/m<sup>2</sup>.
- S: área de la mancha de partículas sobre el filtro, en cm<sup>2</sup>.
- V<sub>a</sub>: el volumen de aire muestreado, en m<sup>3</sup>.

## 4. Resultados

### 4.1 Resultados globales

En la Tabla 5 se presentan los valores medios de las concentraciones de PM<sub>1</sub> y PM<sub>10</sub>, así como de carbono orgánico y elemental, medidos en 2018 en el centro de Elche.

**Tabla 5.** Datos estadísticos de las concentraciones de materia particulada y compuestos carbonosos, en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , para el año 2018

	PM <sub>1</sub>			PM <sub>10</sub>		
	PM	OC	EC	PM	OC	EC
<b>Media</b>	11,4	4,58	0,88	28,1	6,18	0,99
<b><math>\sigma</math></b>	4,3	1,14	0,33	11,8	1,56	0,34
<b>Máximo</b>	36,3	8,89	1,90	77,1	11,41	2,07
<b>Mínimo</b>	5,2	2,72	0,32	7,6	3,26	0,31

En PM<sub>1</sub>, las concentraciones medias anuales de OC y EC fueron  $4,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente. Por otro lado, en la fracción PM<sub>10</sub>, la concentración media de OC fue de  $6,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mientras que para EC el valor registrado fue de  $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Estos valores fueron superiores a los medidos en otros puntos de la provincia de Alicante como el Monte Aitana, donde se registraron concentraciones medias de OC de aproximadamente  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y niveles de EC inferiores a  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Galindo et al., 2017). Las concentraciones significativamente menores encontradas en el emplazamiento de Aitana, especialmente en el caso de EC cuya fuente principal es el tráfico rodado, se deben a la ausencia de fuentes de combustión antropogénicas.

Para el cálculo de los valores medios mostrados en la Tabla 5, se han eliminado los valores atípicamente altos, como el registrado el 9 de agosto de 2018. Dicho día, se produjo un notable incremento de las concentraciones de los parámetros estudiados debido a la utilización de arcabuces y pirotecnia en las proximidades de la zona de muestreo, con motivo de la festividad de Moros y Cristianos de la localidad. Los valores medios diarios fueron  $153,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para PM<sub>1</sub> y  $506,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para PM<sub>10</sub>. Ese mismo día también se obtuvieron valores elevados de los compuestos carbonosos, especialmente de carbono orgánico ( $6,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $17,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en PM<sub>1</sub> y PM<sub>10</sub>, respectivamente). Otro ejemplo del aumento de la concentración de estos contaminantes atmosféricos debido al uso de material pirotécnico es el día 28 de diciembre de 2018, obteniéndose concentraciones de OC de  $8,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en la fracción PM<sub>1</sub> y de  $11,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en la fracción PM<sub>10</sub>. Las concentraciones diarias de material particulado también fueron

significativamente superiores a los valores medios de todo el periodo de estudio (25,9 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>1</sub> y 47,0 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>1</sub> y PM<sub>10</sub>, respectivamente).

Si comparamos los resultados obtenidos en Elche con los registrados en otros emplazamientos urbanos, se puede comprobar que existe una relación entre la densidad de tráfico y las concentraciones de compuestos carbonosos medidos. En las Tablas 6 y 7 se recogen los resultados de diversos estudios en los que se midieron las concentraciones de carbono orgánico y elemental.

La concentración media de OC en PM<sub>1</sub> obtenida en el presente estudio fue similar a la registrada en Gdynia, ciudad portuaria con una población similar a Elche, y en Barcelona. Sin embargo, las concentraciones de EC en ambas ciudades duplican a la de este estudio, debido a la menor densidad de tráfico en Elche, y a la ausencia de actividad industrial y portuaria. En el caso de Venecia, a pesar de ser una ciudad de tamaño similar a Elche, las concentraciones de ambos contaminantes fueron superiores. Esto puede atribuirse a los frecuentes episodios de acumulación de contaminantes que se producen durante el invierno en el valle del Po a causa de las condiciones meteorológicas de estabilidad predominantes. En el estudio realizado en Hong Kong se obtuvieron niveles muy altos de compuestos carbonosos, sobre todo de carbono elemental.

**Tabla 6.** Comparación de las concentraciones de OC y EC en PM<sub>1</sub> en distintas localizaciones

<b>Localización</b>	<b>OC (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>EC (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Referencia bibliográfica</b>
<b>Elche (España)</b>	4,6	0,9	Este estudio
<b>Venecia (Italia)</b>	7	2,1	Squizzato et al., 2016
<b>Gdynia (Polonia)</b>	5,8	1,9	Witkowska et al., 2016
<b>Hong Kong (China)</b>	7	9,5	Lee et al., 2006
<b>Barcelona (España)</b>	4,7	1,9	Pérez et al., 2008

La comparación de los niveles de OC y EC medidos en PM<sub>10</sub> en Elche y Barcelona proporciona resultados muy similares a los obtenidos para la fracción PM<sub>1</sub>. En el caso de L'Hospitalet de Llobregat, a pesar de tener una población similar a Elche, las concentraciones de OC y EC fueron superiores a las registradas en este estudio. Esto podría deberse a que se encuentra bajo la influencia del Área Metropolitana de Barcelona, en la que las emisiones de contaminantes son elevadas. En particular, las concentraciones de carbono elemental

registradas en Elche pueden considerarse bajas si se comparan con las obtenidas en otras grandes ciudades europeas (Grivas et al., 2012), lo que puede deberse a la diferente densidad del tráfico de los puntos de muestreo escogido en cada uno de los estudios.

Comparando los resultados de Elche con los obtenidos en zonas rurales, como Birkenes (Noruega) o el Centro de Experimentación de El Arenosillo (próximo al municipio onubense de Moguer) se observan unas diferencias notables en las concentraciones de OC y EC, lo que pone de manifiesto la importancia de las emisiones antropogénicas de compuestos carbonosos.

**Tabla 7.** Comparación de las concentraciones de OC y EC en PM<sub>10</sub> en distintas localizaciones

<b>Localización</b>	<b>OC (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>EC (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Referencia bibliográfica</b>
<b>Elche (España)</b>	6,2	1,0	Este estudio
<b>Barcelona (España)</b>	5,6	2,2	Pérez et al., 2008
<b>L'Hospitalet (España)</b>	7,7	3,3	Pérez et al., 2008
<b>Birkenes (Noruega)</b>	0,84	0,12	Yttri et al., 2011
<b>El Arenosillo (España)</b>	2,8	0,6	Sánchez de la Campa et al., 2009

La contribución de carbono orgánico a las concentraciones atmosféricas de ambas fracciones másicas fue de un 42,1% en PM<sub>1</sub> y un 24,7% en PM<sub>10</sub>. En el caso del carbono elemental, su contribución fue de un 8,3% en PM<sub>1</sub> y un 4,0% en PM<sub>10</sub>. Estos valores son relativamente altos, principalmente los de carbono elemental, debido a la ubicación del punto de muestreo, muy influido por las emisiones directas del tráfico rodado. En otros estudios se pueden observar diferencias en la contribución del carbono orgánico y elemental a la masa total de material particulado. Por ejemplo, en el Monte Aitana, el porcentaje de OC en la fracción PM<sub>10</sub> fue inferior al registrado en Elche (14,5%). Esto se debe a que en dicho emplazamiento la contribución de otras fuentes, principalmente el transporte de polvo mineral sahariano, la resuspensión de polvo del suelo y la formación de compuestos inorgánicos secundarios (mayoritariamente sulfatos y nitratos), es mayor debido a la ausencia de emisiones antropogénicas (Galindo et al., 2017). Por este motivo, la contribución de EC a los niveles de partículas en Aitana es poco significativa (1,8% en PM<sub>1</sub> y 0,5% en PM<sub>10</sub>) comparada con la obtenida en Elche. Cuando, por el contrario, los valores registrados en Elche se comparan con los medidos en una zona de gran afluencia de tráfico en Hong Kong, se observa un espectacular aumento de la contribución de carbono elemental a los niveles de PM<sub>1</sub> (26,4%; Lee et al., 2006).

La relación entre las concentraciones de carbono orgánico y elemental es un buen indicador de las fuentes principales de contaminantes en el punto de muestreo. Una baja relación OC/EC indica una elevada proporción relativa de carbono elemental, cuyo origen es el tráfico rodado; por lo que se puede concluir que hay una gran influencia de las emisiones del tráfico en el emplazamiento de medida. En nuestra zona de estudio, la relación OC/EC fue de 5,7 para PM<sub>1</sub> y de 6,7 para PM<sub>10</sub>, lo que implica, tal y como cabía esperar, una mayor contribución del tráfico en la fracción submicrométrica. En emplazamientos con densidades de tráfico muy superiores a las registradas en Elche, como es el caso de Hong Kong, la relación entre los niveles de OC y EC alcanza valores inferiores a la unidad (0,8 en PM<sub>1</sub>; Lee et al., 2006).

Con el fin de comprobar la influencia del tráfico en las concentraciones de PM y de compuestos carbonosos, se ha aplicado la prueba t-Student para comprobar si existen diferencias significativas entre las muestras obtenidas en días laborables y los domingos (con una menor densidad de tráfico). En la Tabla 8 se presentan las concentraciones anuales del material particulado y los compuestos carbonosos en días laborables (tomados de lunes a viernes) y domingos.

En ambas fracciones existen diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ) en las concentraciones de carbono elemental entre los días laborables y los domingos, siendo menores las concentraciones los domingos debido a la disminución del tráfico. También existen diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones de PM<sub>10</sub> durante los días laborables y los domingos. Sin embargo, el efecto fin de semana no se observó en la fracción PM<sub>1</sub>. Estos resultados indican que la reducción del tráfico los domingos solo tiene efecto sobre la fracción gruesa del material particulado, lo que puede deberse a que la contribución de compuestos secundarios a la concentración de PM<sub>1</sub> es mayor. En un estudio realizado en Italia, Bigi and Ghermandi (2014) obtuvieron resultados equivalentes. Las medidas de PM<sub>10</sub> realizadas en numerosas estaciones urbanas mostraron un claro ciclo semanal, con valores mínimos los fines de semana. Por el contrario, el efecto fin de semana solo se observó para la fracción PM<sub>2.5</sub> en unos pocos emplazamientos ya que la contribución de especies secundarias a esta fracción es superior, tal y como sucede en PM<sub>1</sub>. Los niveles de POC muestran diferencias estadísticamente significativas únicamente en la fracción PM<sub>1</sub>, lo que puede deberse a que las emisiones producidas por la combustión de los vehículos generan principalmente partículas, haciendo más notorias las diferencias entre los días laborables y los domingos en esta fracción.

**Tabla 8.** Comparación entre días laborables y festivos de las concentraciones anuales de materia particulada y compuestos carbonosos, en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , para el año 2018

	PM <sub>1</sub>			PM <sub>10</sub>		
	PM	OC	EC*	PM*	OC	EC*
<b>Laborables</b>	11,5	4,42	0,96	29,6	6,16	1,05
<b>Domingos</b>	10,4	4,80	0,69	21,7	5,76	0,76

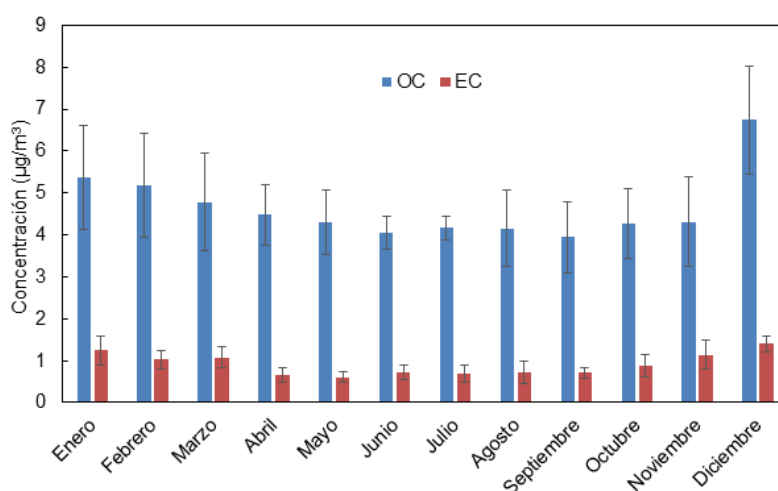
\*Diferencias estadísticamente significativas para un nivel de significación de 0,05.

## 4.2 Variabilidad mensual

En las Figuras 8 y 9 se muestran las concentraciones medias de carbono orgánico y elemental de cada uno de los meses del año 2018 para PM<sub>1</sub> y PM<sub>10</sub>.

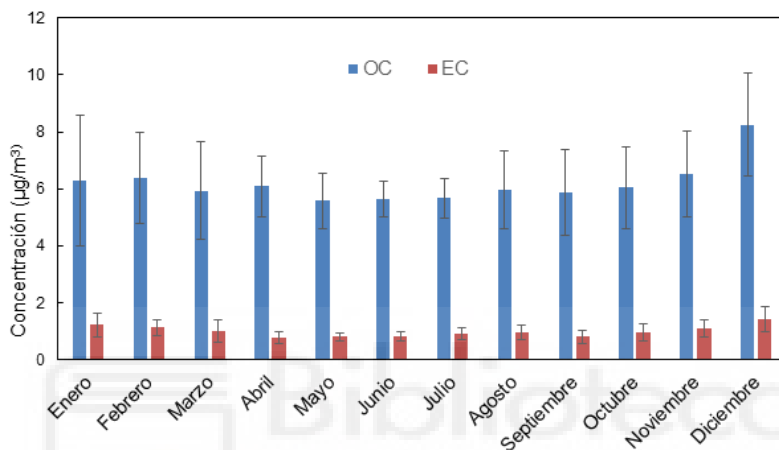
En ambos casos, se puede observar que las concentraciones mínimas se registraron durante el periodo estival. Estas diferencias de concentración no pueden ser explicadas en base a diferencias en el número de vehículos que transitan por la zona del punto de muestreo, ya que la densidad de tráfico es relativamente constante a lo largo del año. Solo durante el mes de agosto el número de vehículos diario disminuye alrededor de un 30% debido a la reducción de la población urbana coincidiendo con las vacaciones estivales.

Tanto para PM<sub>1</sub> como para PM<sub>10</sub>, las concentraciones más altas de OC y EC se registraron en el mes de diciembre, con valores medios de OC de  $6,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $8,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , en PM<sub>1</sub> y PM<sub>10</sub>, respectivamente, y concentraciones de EC de  $1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en ambas fracciones. Durante este mes se registraron varios periodos de estabilidad atmosférica, caracterizados por días claros y soleados, con velocidades de viento y alturas de la capa de mezcla bajas, lo que dificulta la dispersión de los contaminantes y provoca su acumulación cerca de las fuentes de emisión.

**Figura 8.** Concentraciones medias mensuales de carbono orgánico y carbono elemental de la fracción PM<sub>1</sub>, en 2018.



En la fracción PM<sub>10</sub>, la variación estacional de las concentraciones de OC no fue tan marcada como en PM<sub>1</sub>. De hecho, como se puede observar en la Figura 9, durante el mes de abril se alcanzaron concentraciones de carbono orgánico comparables a las obtenidas en enero y febrero. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que durante ese mes se produjeron diversos episodios de transporte de polvo sahariano en la zona de estudio, que afecta principalmente a los niveles de PM<sub>10</sub> debido a que las partículas minerales son predominantemente gruesas. El aumento de la concentración de carbono orgánico en esta fracción durante el mes abril se debió muy probablemente al incremento de los niveles de carbonato, medido conjuntamente con el OC por el método termo-óptico.



**Figura 9.** Concentraciones medias mensuales de carbono orgánico y carbono elemental de la fracción PM<sub>10</sub> en 2018.

En general, las concentraciones de carbono elemental fueron superiores en los meses de otoño e invierno. Durante estos meses son frecuentes los periodos de elevada estabilidad atmosférica descritos anteriormente, lo que tiene como consecuencia el aumento de los niveles de contaminantes en atmósferas urbanas. Además, las emisiones de partículas carbonosas por parte de los vehículos se incrementan en invierno debido a la disminución de la temperatura ambiente (Schauer et al., 2008).

En el caso del carbono orgánico, el aumento de las concentraciones en la época invernal puede atribuirse, igual que en el caso del carbono elemental, a la mayor frecuencia de periodos de elevada estabilidad atmosférica y a las emisiones de arranque en frío. Además, las temperaturas bajas también favorecen la condensación de compuestos orgánicos semivolátiles.

### 4.3 Variabilidad de las concentraciones de carbono orgánico secundario

Como se ha descrito previamente en la introducción, los compuestos orgánicos pueden separarse en primarios o secundarios, en función de si han sido emitidos directamente desde las fuentes o se han formado en la atmósfera a partir de reacciones químicas y posterior condensación de precursores gaseosos (Grivas et al., 2012). El análisis químico de los aerosoles orgánicos secundarios es muy difícil debido a la gran cantidad de compuestos que los conforman; por ello, se utilizan diversos métodos de cuantificación indirecta. Uno de los métodos más utilizados para la cuantificación del carbono orgánico secundario se basa en la utilización del carbono elemental, que puede ser medido de manera simple, para realizar una estimación. Esta estimación se basa en que la concentración de carbono orgánico primario (POC) está relacionada de manera lineal con la concentración de carbono elemental (Cao et al., 2007), tal y como se muestra a continuación:

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

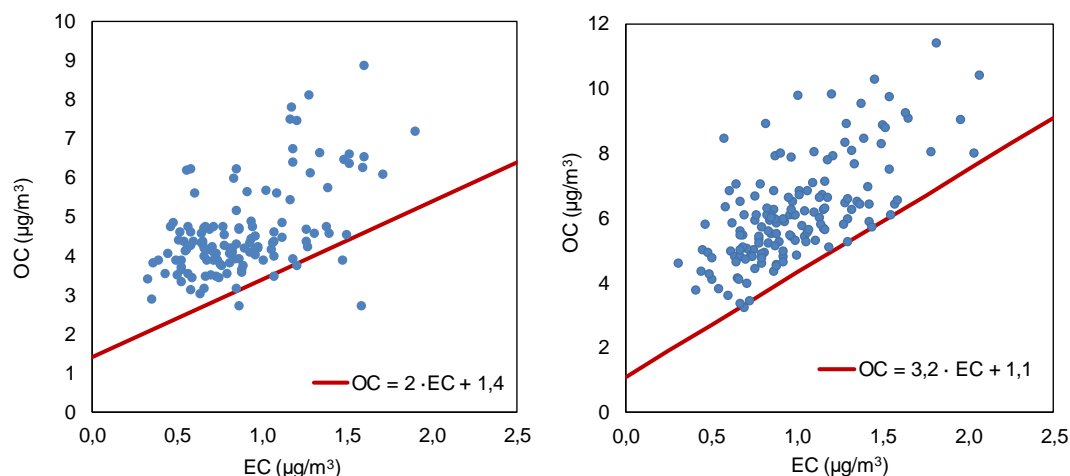
En esta ecuación, se considera que  $b \cdot \text{EC}$  es el carbono orgánico primario emitido por fuentes de combustión, como el tráfico, y que  $a$  es el carbono orgánico primario emitido por otras fuentes.

Una vez conocidas las concentraciones de POC, podemos calcular las concentraciones de SOC a partir de la diferencia con el carbono orgánico total (OC):

$$\text{OC} = \text{POC} + \text{SOC}$$

$$\text{SOC} = \text{OC} - \text{POC}$$

Para la obtención de las concentraciones de POC, se representan las concentraciones de carbono orgánico frente a las de carbono elemental y se traza una recta que pase por los puntos inferiores de la gráfica. Se asume que estos puntos, que presentan los valores más bajos del ratio OC/EC, representan días en los que los niveles de compuestos orgánicos secundarios son mínimos. La ecuación de la recta se puede utilizar para estimar los niveles de POC, tanto en PM<sub>1</sub> como en PM<sub>10</sub> (Figura 10).



**Figura 10.** Relación entre los niveles de OC y EC en (izquierda) PM<sub>1</sub> y (derecha) PM<sub>10</sub>. Se muestra asimismo la ecuación utilizada en cada caso para la estimación de los niveles de SOC.

En la Tabla 10 se presentan los resultados de las concentraciones anuales de POC y SOC calculados a partir de las ecuaciones obtenidas anteriormente. La contribución de SOC al total de OC fue la misma en ambas fracciones, un 30%. Este porcentaje es similar al obtenido en otros estudios realizados en puntos de muestreo de similares características, como en el caso de Atenas (Grivas et al., 2012), en el que el punto de muestreo se encuentra a unos 30 metros de la fuente de emisión principal, siendo la contribución de SOC de un 25% al total de carbono orgánico.

**Tabla 10.** Resultados estadísticos de las estimaciones de POC y SOC en PM<sub>1</sub> y PM<sub>10</sub>, en µg/m<sup>3</sup>, para el año 2018

	PM <sub>1</sub>		PM <sub>10</sub>	
	POC	SOC	POC	SOC
<b>Media</b>	3,15	1,47	4,09	1,88
<b>σ</b>	0,65	0,93	0,96	1,16
<b>Máximo</b>	5,20	4,30	7,71	5,94
<b>Mínimo</b>	2,05	0,00	2,09	0,00

Como se ha comentado anteriormente, los niveles de OC en PM<sub>10</sub> están influenciados por las elevadas concentraciones de carbono en forma de carbonato (presente mayoritariamente en partículas gruesas), medido conjuntamente con el carbono orgánico. Por este motivo, el estudio de los factores que afectan a la formación de compuestos orgánicos secundarios se ha realizado solo para la fracción PM<sub>1</sub>. En la Figura 11 se muestra la variabilidad estacional de las concentraciones de carbono orgánico secundario en PM<sub>1</sub>. Como puede observarse, las concentraciones de SOC fueron superiores durante el periodo invernal (el valor medio fue de 1,80 µg/m<sup>3</sup>). Esta variación contrasta con la observada en países del norte de Europa donde

los niveles máximos se alcanzan durante el verano debido a la mayor actividad fotoquímica (Charron et al., 2013; Yin et al., 2005). Sin embargo, en el sur de España, la intensidad de la radiación solar en invierno es suficientemente alta para producir las reacciones de fotooxidación responsables de la formación del SOC, por lo que otros factores deben tener una importancia mayor que la actividad fotoquímica en la variabilidad estacional de los niveles de aerosoles orgánicos secundarios. Por un lado, las menores temperaturas ambientales durante el periodo invernal favorecen la condensación de especies semivolátiles, incrementando su concentración en la fase particulada. Por otro, las menores condiciones dispersivas contribuyen a la acumulación de contaminantes a nivel del suelo. De hecho, los máximos niveles de SOC se alcanzaron durante los periodos de elevada estabilidad atmosférica típicos del invierno. Las condiciones meteorológicas que caracterizan estos episodios favorecen la formación y acumulación de compuestos secundarios debido a que:

- Las bajas velocidades de viento y alturas de la capa de mezcla producen la acumulación de los contaminantes primarios (precursores) cerca de las fuentes de emisión.
- Los cielos claros favorecen las reacciones fotoquímicas que causan la oxidación de los precursores y su transformación en compuestos secundarios.
- Las bajas temperaturas favorecen la condensación de compuestos semivolátiles.

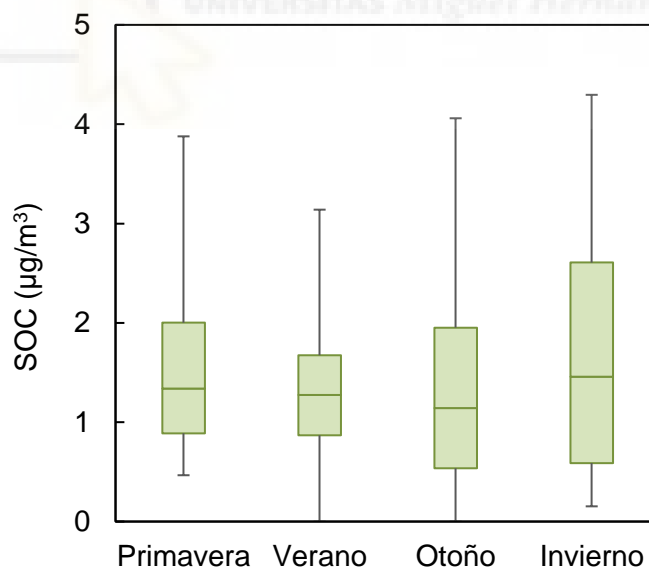


Figura 11. Variación estacional del carbono orgánico secundario en PM<sub>1</sub>.

## 5. Conclusiones y proyección de futuro

### 5.1 Conclusiones

- La presencia de tráfico rodado en el entorno del punto de muestreo influye en las concentraciones de los compuestos estudiados, principalmente sobre el carbono elemental, del cual es la principal fuente de emisión.
- Las concentraciones anuales de carbono orgánico y elemental en Elche son inferiores a las de otras ciudades europeas en entornos de tráfico, probablemente debido a la menor densidad de vehículos y a la ausencia de actividad industrial.
- La concentración de los compuestos carbonosos presenta una clara variabilidad estacional, alcanzando niveles máximos durante el invierno, lo que puede atribuirse a la mayor frecuencia de periodos de elevada estabilidad atmosférica que dificultan la dispersión de los contaminantes, a la disminución de la temperatura ambiente que favorece la condensación de compuestos semivolátiles, y al aumento de las emisiones del tráfico.
- Las concentraciones de compuestos orgánicos secundarios también son más alta durante el periodo invernal debido a que las condiciones meteorológicas características de los periodos de elevada estabilidad atmosférica favorecen la acumulación de los precursores y su transformación en compuestos secundarios.

### 5.2 Proyección de futuro

Con la finalidad de complementar los resultados de este estudio y aumentar el conocimiento que se tiene acerca de la contaminación atmosférica por material particulado en la ciudad de Elche, otras líneas de investigación posibles incluyen:

- Ampliación del estudio al resto de componentes presentes en PM<sub>1</sub> y PM<sub>10</sub> a fin de conocer la composición completa del material particulado en este punto.
- Realización de estudios en emplazamientos de fondo urbano para poder estimar la contribución de las emisiones del tráfico rodado a los niveles de material particulado en la ciudad de Elche.
- Utilización de modelos estadísticos para estimar la contribución de las principales fuentes de emisión de material particulado y su evolución temporal.
- Generación de una base de datos de larga duración para estudiar tendencias a largo plazo y buscar soluciones a futuras problemáticas.

## 6. Bibliografía

- Abdel-Shafy, H.I., Mansour, M.S.M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egypt. J. Pet.* 25, 107-123.
- AEMET. Valores climatológicos normales. Alicante-Elche Aeropuerto. <http://www.aemet.es/>
- Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA). La contaminación atmosférica. <https://espanol.epa.gov/>
- Alastuey, A., Mantilla, E., Querol, X., Rodríguez, S. (2000). Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado en España: necesidades derivadas de la propuesta de la directiva del consejo relativa a partículas PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> e implicaciones en la industria cerámica. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* 39, 135-148.
- Bian, Q., Alharbi, B., Shareef, M.M., Husain, T., Pasha, M.J., Atwood, S.A., Kreidenweis, S.M. (2018). Sources of PM<sub>2.5</sub> carbonaceous aerosol in Riyadh, Saudi Arabia. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 3969–3985.
- Bigi, A., Ghermandi, G. (2014). Long-term trend and variability of atmospheric PM<sub>10</sub> concentration in the Po Valley. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 4895-4907.
- Cao, J.J., Lee, S.C., Chow, J.C., Watson, J.G., Ho, K.F., Zhang, R.J., Jin, Z.D., Shen, Z.X., Chen, G.C., Kang, Y.M., Zou, S.C., Zhang, L.Z., Qi, S.H., Dai, M.H., Cheng, Y., Hu, K. (2007). Spatial and seasonal distributions of carbonaceous aerosols over China. *J. Geophys. Res.* 112, D22S11.
- Cassee, F.R., Héroux, M.-E., Gerlofs-Nijland, M.E., Kelly, F.J. (2013). Particulate matter beyond mass: recent health evidence on the role of fractions, chemical constituents and sources of emission. *Inhal. Toxicol.* 25, 802–812.
- Charron, A., Degrendele, C., Laongsri, B., Harrison, R.M. (2013). Receptor modelling of secondary and carbonaceous particulate matter at a southern UK site. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 1879-1894.
- Cohen, A.J., Pope III, C.A. (1995). Lung cancer and air pollution. *Environ. Health Perspect.* 103, 219-224.
- Diputación de Alicante (2019). Revisión del padrón municipal de habitantes (Evolución). <http://documentacion.diputacionalicante.es/censo.asp>
- Evangeliou, N., Shevchenko, V.P., Yttri, K.E., Eckhardt, S., Sollum, E., Pokrovsky, O. S., Kobelev, V.O., Korobov, V.B., Lobanov, A.A., Starodymova, D.P., Vorobiev, S.N., Thompson, R.L., Stohl, A. (2018). Origin of elemental carbon in snow from western Siberia and northwestern European Russia during winter-spring 2014, 2015 and 2016. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 963-977.

- Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier van der Gon, H., Facchini, M.C., Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., Nemitz, E., Pandis, S., Riipinen, I., Rudich, Y., Schaap, M., Slowik, J.G., Spracklen, D.V., Vignati, E., Wild, M., Williams, M., Gilardoni, S. (2015). Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 8217-8299.
- Galindo, N., Varea, M., Gil-Moltó, J., Yubero, E., Nicolás, J. (2010). The Influence of Meteorology on Particulate Matter Concentrations at an Urban Mediterranean Location. *Water Air Soil Pollut.* 215, 365-372.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J.F., Crespo, J., Varea, M., Gil-Moltó, J. (2017). Regional and long-range transport of aerosols at Mt. Aitana, Southeastern Spain. *Sci. Total Environ.* 584-585, 723-730.
- Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Babasakalis, P., Vrekoussis, M., Putaud, J.-P., Mihalopoulos, N. (2006). Origin and variability of particulate matter (PM<sub>10</sub>) mass concentration over the Eastern Mediterranean. *Atmos. Environ.* 40, 4679-4690.
- Glasius, M., Hansen, A.M.K., Claeys, M., Henzing, J.S., Jedynska, A.D., Kasper-Giebl, A., Kistler, M., Kristensen, K., Martinsson, J., Maenhaut, W., Nøjgaard, J.K., Spindler, G., Stenström, K.E., Swietlicki, E., Szidat, S., Simpson, D., Yttri, K.E. (2018). Composition and sources of carbonaceous aerosols in Northern Europe during winter. *Atmos. Environ.* 173, 127-141.
- Grivas, G., Cheristanidis, S., Chaloulakou, A. (2012). Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon. *Sci. Total Environ.* 414, 535-545.
- Hemminki, K., Pershagen, G. (1994). Cancer risk of air pollution: epidemiological evidence. *Environ. Health Perspect.* 102, 187-192.
- Husain, L., Dutkiewicz, V.A., Khan, A.J., Ghauri, B.M. (2007). Characterization of carbonaceous aerosols in urban air. *Atmos. Environ.* 41, 6872-6883.
- ISO 7708:1995 Air quality – Particle size fraction definitions for health-related sampling.
- Karanasiou, A., Minguillón, M.C., Viana, M., Alastuey, A., Putaud, J.-P., Maenhaut, W., Panteliadis, P., Močnik, G., Favez, O., Kuhlbusch, T.A.J. (2015). Thermal-optical analysis for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in ambient air a literature review. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* 8, 9649-9712.
- Khan, B., Hays, M.D., Geron, C., Jetter, J. (2012). Differences in the OC/EC Ratios that Characterize Ambient and Source Aerosols due to Thermal-Optical Analysis. *Aerosol Sci. Technol.* 46 (2), 127-137.
- Kim, K.-H., Kabir, E., Kabir, S. (2015). A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environ. Int.* 74, 136-143.

- Koulouri, E., Saarikoski, S., Theodosi, C., Markaki, Z., Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Mäkelä, T., Hillamo, R., Mihalopoulos, N. (2008). Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean. *Atmos. Environ.* 42, 6542-6550.
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 42, 3593-3624.
- Lambe, A.T., Ahern, A.T., Wright, J.P., Croasdale, D.R., Davidovits, P., Onasch, T.B. (2015). Oxidative aging and cloud condensation nuclei activation of laboratory combustion soot. *J. Aerosol Sci.* 79, 31-39.
- Lee, J.Y., Lane, D.A., Heo, J.B., Yi, S-M., Kim, Y.P. (2012). Quantification and seasonal pattern of atmospheric reaction products of gas phase PAHs in PM<sub>2.5</sub>. *Atmos. Environ.* 55, 17-25.
- Lee, S.C., Cheng, Y., Ho, K.F., Cao, J.J., Louie, P.K.-K., Chow, J.C., Watson, J.G. (2006). PM<sub>1.0</sub> and PM<sub>2.5</sub> Characteristics in the Roadside Environment of Hong Kong. *Aerosol Sci. Technol.* 40, 157–165.
- Masri, S., Kang, C-M., Koutrakis P. (2015). Composition and sources of fine and coarse particles collected during 2002–2010 in Boston, MA. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 65, 287-297.
- Mauderly, J.L., Chow, J.C. (2008). Health effects of organic aerosols. *Inhal. Toxicol.* 20, 257-288.
- Norma UNE-EN 12341:2015. Aire ambiente. Método de medición gravimétrico normalizado para la determinación de la concentración másica PM<sub>10</sub> o PM<sub>2,5</sub> de la materia particulada en suspensión.
- Nicolás, J., Chiari, M., Crespo, J., Galindo, N., Lucarelli, F., Nava S., Yubero E. (2011). Assessment of potential source regions of PM<sub>2.5</sub> components at a southwestern Mediterranean site. *Tellus B* 63, 96-106.
- Organización Mundial de la Salud (2012). Health effects of black carbon. WHO Regional Office for Europe.
- Organización Mundial de la Salud (2013). Health effects of particulate matter. WHO Regional Office for Europe.
- Pérez, N., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., López, J.M., Viana, M. (2008). Partitioning of major and trace components in PM<sub>10</sub>–PM<sub>2.5</sub>–PM<sub>1</sub> at an urban site in Southern Europe. *Atmos. Environ.* 42, 1677–1691.
- Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R.M., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., Oliveira, C., Sanchez de la Campa, A., Artíñano, B, Matos, M. (2011). OC/EC ratio observations in



- Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmos. Environ.* 45, 6121–6132.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Cristóbal, A., Jiménez, S., Pallarés, M., de la Rosa, J., Artíñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., García Dos Santos, S., Herce Garraleta, M.D., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Sanz, M.J., Palomo-Marín, R., Pinilla-Gil, E., Cuevas, E. (2006). Material particulado en España: Niveles, composición y contribución de fuentes. Ministerio de Medio Ambiente.
  - Sánchez de la Campa, A.M., Pio, C., de la Rosa, J.D., Querol, X., Alastuey, A., González-Castanedo, Y. (2009). Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Doñana National Park (SW Spain). *Environ. Res.* 109, 671–681.
  - Schauer, J.J., Christensen, C.G., Kittelson, D.B., Johnson, J.P., Watts, W.F. (2008). Impact of ambient temperatures and driving conditions on the chemical composition of particulate matter emissions from non-smoking gasoline-powered motor vehicles. *Aerosol Sci. Technol.* 42, 210–223.
  - Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2016). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Ed. Wiley. 1152 p. ISBN: 978-1-118-94740-1.
  - Siciliano, T., Siciliano, M., Malitesta, C., Proto, A., Cucciniello, R., Giove, A., Iacobellis, S., Genga, A. (2018). Carbonaceous PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> and secondary organic aerosol in a coastal rural site near Brindisi (Southern Italy). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 23929–23945.
  - Squizzato, S., Masiol, M., Agostini, C., Visin, F., Formenton, G., Harrison, R. M., Rampazzo, G. (2016). Factors, origin and sources affecting PM<sub>1</sub> concentrations and composition at an urban background site. *Atmos. Res.* 180, 262–273.
  - Tiwari, S., Dumka, U.C., Kaskaoutis, D.G., Ram, K., Panicker, A.S., Srivastava, M.K., Tiwari, S., Attri, S.D, Soni, V.K., Pandey, A.K. (2016). Aerosol chemical characterization and role of carbonaceous aerosol on radiative effect over Varanasi in central Indo-Gangetic Plain. *Atmos. Environ.* 125, 437-449.
  - Unión Europea. Decisión 97/101 del Consejo Europeo, de 27 de enero de 1997, por la que se establece un intercambio recíproco de información y datos de las redes y estaciones aisladas de medición de la contaminación atmosférica en los Estados miembros. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas* L35/14, 6 de febrero de 1997, p. 9.
  - Unión Europea. Directiva 1999/30 del Consejo Europeo, 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. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas* L163/41, 29 de junio de 1999, p. 1-20.

- Unión Europea. Directiva 2008/50 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. Diario Oficial de la Unión Europea L152/1, 11 de junio de 2008, p. 1-44.
- Wang, L., Zhou, X., Ma, Y., Cao, Z., Wu, R., Wang, W. (2015). Carbonaceous aerosols over China—review of observations, emissions, and climate forcing. *Sci. Pollut. Res.* 23, 1671.
- Witkowska, A., Lewandowska, A., Falkowska, L.M. (2016). Parallel measurements of organic and elemental carbon dry (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>) and wet (rain, snow, mixed) deposition into the Baltic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 104, 303–312.
- Yin, J., Allen, A.G., Harrison, R.M., Jennings, S.G., Wright, E., Fitzpatrick, M., Healy, T., Barry, E., Ceburnis, D., McCusker, D. (2008). Major component composition of urban PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Ireland. *Atmos. Res.* 78, 149-165.
- Yttri, K.E., Simpson, D., Nøjgaard, J.K., Kristensen, K., Genberg, J., Stenström, K., Swietlicki, E., Hillamo, R, Aurela, M., Bauer, H., Offenberg, J.H., Jaoui, M., Dye, C., Eckhardt, S., Burkhardt, J.F., Stohl, A., Glasius, M. (2011). Source apportionment of the summer time carbonaceous aerosol at Nordic rural background sites. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 13339–13357.

