



Evolución horaria de la composición elemental del material particulado en Elche

Autor: Óscar Solana Guilabert

Tutor 1: José Francisco Nicolás Aguilera

Tutor 2: Juan Gil Moltó

GRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y ARQUITECTURA DE COMPUTADORES

ÁREA DE FÍSICA APLICADA

FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES



RESUMEN

El interés existente en la actualidad por la investigación en el campo del material particulado atmosférico se debe a la identificación de efectos adversos de este contaminante sobre la salud y la naturaleza. El objetivo principal de este trabajo se centra en el análisis de la composición del PM, durante una semana de captación, de muestras tomadas en la ciudad de Elche en una zona con una fuerte presencia de tráfico. Se ha estudiado la distribución de los elementos por tamaño de partícula (fina y gruesa). Los elementos de origen mayoritariamente antrópico se asocian a la fracción fina, mientras que los de origen natural se encuentran principalmente en la fracción gruesa. Cabe destacar la alta concentración de sodio encontrado en la fracción gruesa, posiblemente relacionada con la proximidad a la costa del lugar de muestreo.

A falta de conocer la concentración de algunos elementos e iones importantes no determinados en este estudio, se han obtenido 4 fuentes de emisión para la fracción fina y otras 4 para la gruesa. Dichas fuentes evolucionan temporalmente según su naturaleza, lo que significa que aquellas relacionadas con el tráfico lo hacen en función de las horas de mayor densidad vehicular, mientras que las fuentes no antrópicas (marina y crustal) lo hacen bajo factores como la presencia de brisas o la velocidad y dirección del viento. La lluvia es un factor muy determinante en la concentración de los elementos en el PM, ya que tiene una gran influencia en la reducción de la concentración en ambas fracciones, siendo su eficacia máxima en la gruesa.

Palabras clave: Material particulado (PM); Evolución horaria; Meteorología; Análisis de componentes principales (ACP).

SUMMARY

The current research interest on the atmospheric particulate matter field is mainly due to the identification of adverse effects of this pollutant on human health and the environment. The main objective of this work is focused on the analysis of the PM composition sampled in the city of Elche during one week, in a location that is strongly influenced by traffic. Size distribution (between fine and coarse fractions) of elements had been studied. Elements with anthropogenic origins were mainly found in the fine fraction, meanwhile those with natural origins were mostly associated to the coarse one. It is remarkable the high concentration of sodium found in the coarse fraction, probably related to the proximity to the coast of the sampling point.

In the absence of the concentrations of some elements and ions that were not determined in this work, four sources were identified for both fine and coarse fractions. The evolution of these sources depends on their nature. As expected, those related to traffic were strongly influenced by the hours of greatest traffic density. On the other hand, non-anthropogenic sources (marine and crustal) were more affected by factors such as the presence of breezes or speed and wind direction. Rain had an important reducing effect over the concentration of elements in the PM in both fractions, being most remarkable in the coarse one.

Keywords: Particulate matter (PM); Hourly evolution; Meteorology; Principal Components Analysis (PCA).

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. EL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	5
1.2. CLASIFICACIÓN DE LAS PARTÍCULAS SEGÚN SU TAMAÑO	5
1.3. COMPOSICIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	6
1.4. ORIGEN DE LOS ELEMENTOS INORGÁNICOS EN FUNCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	7
1.4.1. Principales fuentes de partículas pertenecientes mayoritariamente a la fracción fina.....	8
1.4.2. Principales fuentes de partículas pertenecientes mayoritariamente a la fracción gruesa	8
1.4.3. El tráfico: fuente principal de emisión de elementos a la atmósfera en ambientes urbanos.....	9
1.4.4. Principales sumideros	9
1.5. CONCENTRACIONES MEDIAS DE ELEMENTOS CONSTITUYENTES DEL PM EN ESPAÑA.....	9
1.5.1. Elementos sujetos a legislación específica.....	10
2. OBJETIVOS	11
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	12
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL MUESTREO: UBICACIÓN Y PERIODO TEMPORAL	12
3.2. APARATAJE Y TÉCNICAS UTILIZADAS	13
3.2.1. Streaker	13
3.2.2. Análisis multielemental PIXE.....	14
3.2.2.1. Fundamentos.....	14
3.2.2.2. Límite de detección en PIXE	16
3.2.3. Análisis de componentes principales (ACP): descripción conceptual	16
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	18
4.1. CONTEXTO METEOROLÓGICO	18

4.2.RESULTADOS GENÉRICOS	20
4.2.1. Valor límite de detección (MDL), % de muestras válidas y concentración elemental	20
4.2.2. Distribución porcentual de los elementos entre las fracciones fina y gruesa	23
4.3.DETERMINACIÓN DE LAS POSIBLES FUENTES DE EMISIÓN	24
4.4.EVOLUCIÓN HORARIA DE LAS FUENTES EN AMBAS FRACCIONES.....	28
4.4.1. Evolución horaria de las fuentes en la fracción fina (PM _{2,5})	28
4.4.2. Evolución horaria de las fuentes en la fracción gruesa (PM _{10-2,5})	29
5. CONCLUSIONES	31
6. PROYECCIÓN FUTURA	32
7. BIBLIOGRAFÍA.....	33



1. INTRODUCCIÓN

1.1. EL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

La atmósfera terrestre está compuesta por una mezcla de gases, algunos de ellos mayoritarios (O_2 , N_2 y Ar) y otros en concentraciones muy inferiores. Además de estos compuestos gaseosos, en la atmósfera hay micropartículas en suspensión presentes en estado sólido o líquido (*Seinfeld y Pandis, 1998*).

Estas sustancias constituyentes de la atmósfera pueden encontrarse en concentraciones superiores a las correspondientes a un equilibrio natural atmosférico, en cuyo caso se consideran contaminantes atmosféricos. El aumento de estas concentraciones puede deberse tanto a causas naturales como antropogénicas.

Una partícula atmosférica se define como una unidad continua, de sólido o líquido, que contiene muchas moléculas unidas por fuerzas intermoleculares y cuyo tamaño es mayor al de las dimensiones moleculares ($>0,001 \mu m$).

Un término muy utilizado para designar al conjunto de partículas atmosféricas es el de "aerosol". Un aerosol es la suspensión de pequeñas partículas sólidas o líquidas en un gas. En general este término se utiliza para referirse únicamente a la materia particulada (PM).

1.2. CLASIFICACIÓN DE LAS PARTÍCULAS SEGÚN SU TAMAÑO

El tamaño de las partículas es un parámetro decisivo que condiciona el tiempo de residencia de éstas en la atmósfera. En función del tamaño, las partículas se clasifican en dos tipos: partículas en suspensión y sedimentables (*Harrison y Van Grieken, 1998*).

- **Partículas en suspensión:** son aquellas que persisten en la atmósfera durante largos periodos de tiempo, debido a que el tamaño de las partículas es demasiado pequeño para tener una velocidad de caída apreciable. Podemos clasificar las partículas en suspensión en función de su diámetro aerodinámico¹, denominándose partículas finas aquellas con un $d_{ae} < 1 \mu m$ y gruesas aquellas con un $d_{ae} > 1 \mu m$.
- **Partículas sedimentables:** son aquellas cuyo diámetro es superior a $50 \mu m$. Tienen una velocidad de caída apreciable debido a la gravedad, por lo que su tiempo de permanencia en la atmósfera es corto.

La Unión Europea define otra clasificación en función del tamaño de las partículas, en este caso para el muestreo asociado a problemas de salud. En la directiva 1999/30/CE se definen las fracciones de tamaño PM_{10} y $PM_{2,5}$:

¹ Diámetro aerodinámico (d_{ae}): es el diámetro de una esfera, con una densidad de $1 g/cm^3$, 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. (*Wark y Warner, 2000*)

- **PM₁₀**: es el conjunto de partículas retenidas en un filtro tras pasar a través de un cabezal que selecciona las partículas en función de su tamaño, con una eficiencia de corte del 50% para un diámetro aerodinámico de 10 µm.
- **PM_{2,5}**: es el conjunto de partículas retenidas en un filtro tras pasar a través de un cabezal que selecciona las partículas en función de su tamaño, con una eficiencia de corte del 50% para un diámetro aerodinámico de 2,5 µm.

Para comprender estas clasificaciones es necesario entender el término eficiencia de corte. Una eficiencia de corte del 50% implica que si se muestrea con un equipo provisto de un cabezal de PM₁₀ (por ejemplo), el 50% de las partículas de 10 µm que hay en una muestra de aire ambiente son captadas y retenidas en el filtro.

Las fracciones PM₁₀ y PM_{2,5} son de gran importancia en los estudios de la contaminación atmosférica ya que, debido a su tamaño, una vez inhaladas, pueden depositarse en los bronquios o llegar a los alveolos pulmonares, respectivamente. En la figura 1 se representa el tamaño de las partículas atmosféricas si las comparamos con las dimensiones de un cabello humano:

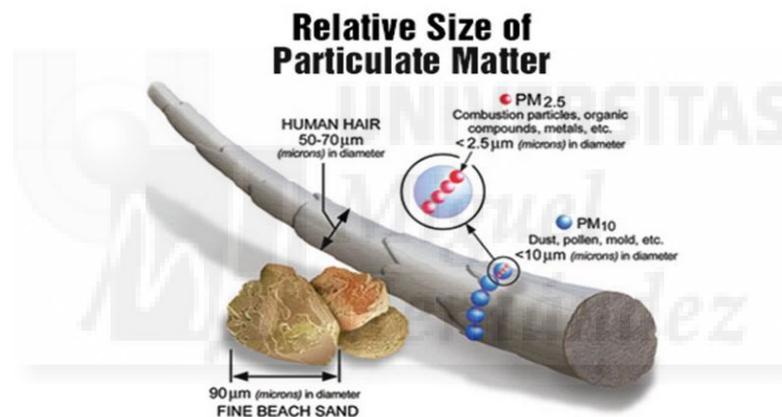


Figura 1. Tamaño de las partículas atmosféricas comparado con el cabello humano. Fuente: EPA: Office of Research and Development.

La fracción PM_{10-2,5} (también denominada “coarse” o fracción gruesa) se define como el conjunto de partículas que tienen un diámetro aerodinámico comprendido entre 2,5 y 10 µm. Por su parte, las PM_{2,5} se denominan partículas de la fracción fina.

1.3. COMPOSICIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

La materia particulada atmosférica está formada principalmente por elementos y compuestos procedentes de la corteza terrestre (materia crustal) y del mar (aerosol marino), de iones secundarios, de carbono elemental y orgánico, y de elementos traza (principalmente metales).

- **Materia crustal:** está formada principalmente por Si, Al, Fe, Na, K, Ca y Mg. Su composición química varía según su procedencia, pero generalmente está constituida

por calcita, cuarzo, dolomita, arcillas, feldspatos, pequeñas cantidades de sulfato cálcico y óxidos de hierro entre otros (*Glaucum y Prospero, 1980*).

- **Aerosol marino:** la composición del aerosol marino viene reflejada por la composición del agua marina. Por tanto, este tipo de partículas está compuesto principalmente por NaCl y otras formas de cloruros y sulfatos, como el $MgSO_4$ (*Seinfeld y Pandis, 1998*). En consecuencia, Na, Cl y Mg son los principales elementos de origen marino.
- **Carbono elemental y orgánico:** Se distingue entre carbono elemental (EC) y materia orgánica (OC). El carbono elemental se emite a la atmósfera por procesos de combustión incompleta y por tanto su origen es antropogénico, mientras que el carbono orgánico puede emitirse directamente a la atmósfera o formarse por condensación de compuestos semivolátiles.
- **Elementos traza:** la emisión de elementos traza a la atmósfera puede ser natural o tener un carácter antrópico. Dentro de las fuentes naturales destacan: el polvo resuspendido del suelo, las emisiones volcánicas, las fuentes biogénicas y los incendios forestales. Dentro de las fuentes antropogénicas destacar, por encima de todo, las emisiones debidas al tráfico rodado, además de las debidas a procesos industriales o energéticos.

1.4. ORIGEN DE LOS ELEMENTOS INORGÁNICOS EN FUNCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

En la figura 2 se representan las principales fuentes de las partículas atmosféricas, así como su origen natural o antropogénico, y su condición de partícula primaria (emitida directamente por la fuente) o secundaria. Las partículas secundarias son aquellas producidas en la propia atmósfera por alguno de los siguientes mecanismos: reacción de partículas primarias con gases o vapores y otras partículas, o coagulación de partículas primarias.

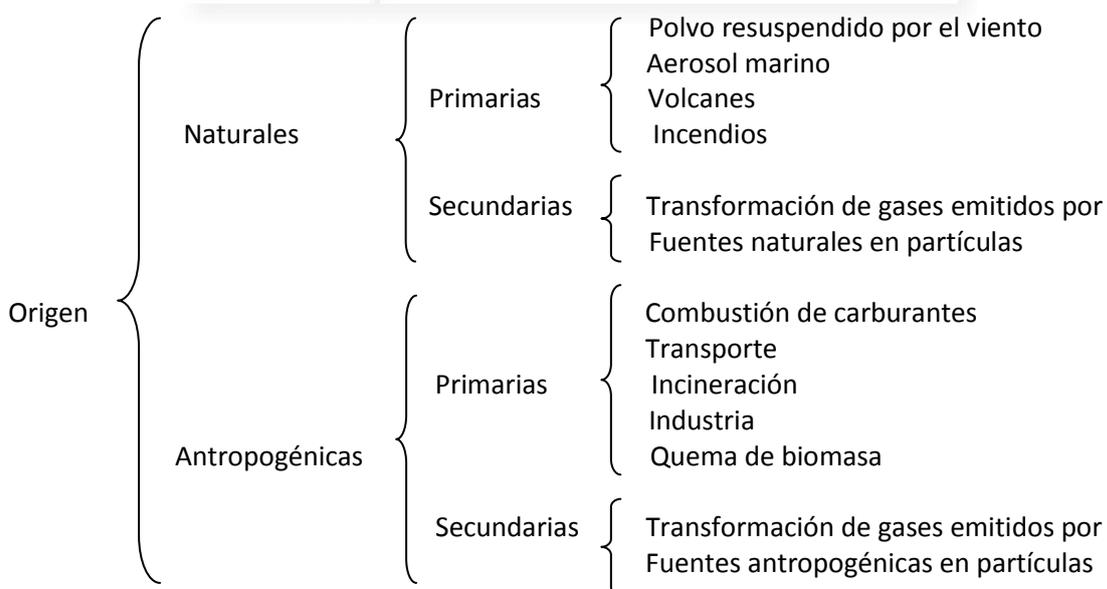


Figura 2. Representación esquemática de las fuentes de las partículas naturales y antropogénicas.

Este estudio se centra en el análisis de la composición inorgánica de las partículas.

1.4.1. Principales fuentes de partículas pertenecientes mayoritariamente a la fracción fina

La fracción fina está asociada mayoritariamente a fuentes de carácter antropogénico. Las principales fuentes de partículas finas son las siguientes:

- **Fuentes relacionadas con el transporte:** partículas emitidas por los tubos de escape en los procesos de combustión en los vehículos. (Los elementos emitidos por esta fuente se detallan en el punto 1.4.3).
- **Combustión de combustibles fósiles:** es la principal fuente de emisión a la atmósfera de Be, Co, Hg, Mo, Ni, Sb, Se, Sn y V (*Nriagu y Pacyna, 1988*) y una importante fuente de As, Cr, Cu, Mn y Zn.
- **Industrias metálicas y otras industrias:** los procesos utilizados en estas industrias generan emisiones a la atmósfera de elementos como As, Cd, Cu, Se o Zn.
- **Quema de biomasa:** la distribución de estas partículas depende de la intensidad del fuego, sin embargo, el 70% de éstas son inferiores a 2,5 μm y por tanto la mayor parte se concentra en la fracción fina.

1.4.2. Principales fuentes de partículas pertenecientes mayoritariamente a la fracción gruesa

Las principales fuentes de partículas primarias gruesas suelen ser de origen natural. Se distinguen mayoritariamente las siguientes fuentes de emisión:

- **Resuspensión de material particulado por acción del viento:** las partículas son arrastradas y elevadas desde la superficie a la atmósfera libre (*Wu et al., 1992*). Este proceso de emisión de materia crustal es una fuente muy importante de partículas a la atmósfera.
- **Fuente marina:** partículas procedentes del aerosol marino. Na, Cl y Mg son las principales partículas procedentes de esta fuente de emisión.
- **Resuspensión del material particulado depositado en el pavimento:** igual que ocurre con la materia crustal, los elementos depositados en carreteras y pavimentos son resuspendidos a la atmósfera por acción del viento y por el paso de vehículos, que generan células de convección sobre el pavimento. Estas partículas pueden tener multitud de orígenes, pero la mayoría están relacionadas con el tráfico (abrasión de frenos, desgaste de neumáticos, etc.).
- **Vegetación:** cabe destacar las esporas y algas emitidas a la atmósfera como partículas primarias y también las partículas secundarias, generadas por reacciones químicas, que involucran compuestos orgánicos volátiles naturales generados por la vegetación (*Pandis et al., 1992*).

1.4.3. El tráfico: fuente principal de emisión de elementos a la atmósfera en ambientes urbanos

El tráfico genera más del 50% del total de las emisiones de materia particulada en las áreas urbanas de los países industrializados (*Wróbel et al., 2000*). Es, por tanto, la fuente más destacada de emisión de contaminantes en ambientes urbanos y, por ello, la más estudiada.

El origen de los elementos procedentes del tráfico puede derivar tanto de los gases emitidos por el tubo de escape de los vehículos, como de acciones de tipo mecánico (abrasión de frenos, desgaste de neumáticos, embrague, etc...), por lo que, aunque principalmente contribuye a la fracción fina, también influye en la gruesa (por ejemplo, mediante la resuspensión del material particulado del pavimento).

A continuación se muestran los principales elementos asociados a la materia particulada proveniente del tráfico y su origen (*Pant y Harrison, 2013*):

- Desgaste de los frenos: Cu, Fe, Sb, Ba.
- Deterioro de componentes estructurales del vehículo: Fe, Cr, Cd, Pb, As y Sb.
- Desgaste de los neumáticos: Zn.
- Resuspensión: Al, Fe, Ca, Sr.
- Combustión: NO_3^- , EC, Mn, Ni, V, S.
- Elementos como el Cr o Pb pueden estar asociados al deterioro de componentes estructurales del vehículo, además de a la combustión.

Es importante resaltar que el tráfico también es una importante fuente de emisión de carbono elemental (EC), aunque en este estudio no se realizará su cuantificación.

1.4.4. Principales sumideros

Existen dos tipos de mecanismos principales mediante los cuales las partículas son eliminadas de la atmósfera:

- **Deposición seca:** consiste en la sedimentación, por la acción de la gravedad, de las partículas sobre la superficie de la tierra o el impacto de éstas contra superficies.
- **Deposición húmeda:** consiste en la incorporación de las partículas a las gotas de las nubes en el proceso de formación de una precipitación. Este mecanismo es el principal sumidero de partículas, sobre todo el de aquellas más finas, cuya sedimentación es más difícil (por ejemplo las emitidas por los coches). Por tanto, es previsible que durante y después de una precipitación, los niveles de contaminación (por partículas) de la atmósfera disminuyan.

1.5. CONCENTRACIONES MEDIAS DE ELEMENTOS CONSTITUYENTES DEL PM EN ESPAÑA

En la tabla 1 se muestra la concentración media anual aproximada en España (en PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ y $\text{PM}_{10-2,5}$), en una estación urbana, de diversos elementos inorgánicos (*Minguillón et al., 2014*).

Es importante resaltar que se trata de datos para estaciones de muestreo urbanas ya que, como se detallará más adelante, este estudio está realizado en una zona con importante densidad de tráfico.

Tabla 1. Tabla representativa de los elementos inorgánicos con su concentración media anual en PM₁₀, PM_{2,5}, y PM_{10-2,5} habitual en España para una estación urbana.

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN PM ₁₀ (ng/m ³)	CONCENTRACIÓN PM _{2,5} (ng/m ³)	CONCENTRACIÓN PM _{10-2,5} (ng/m ³)
Na	300	75	225
Mg	140	25	115
Al	400	50	350
Cl	700	0	700
K	450	200	250
Ca	2800	500	2300
Ti	55	10	45
V	12	11	1
Cr	10	2	8
Mn	20	7	13
Ni	7	5	2
Cu	25	5	20
Zn	75	50	25
Pb	12	8	4
Mo	3	0,5	2,5
Rb	1,3	0,4	0,9
Se	0,7	0,7	0
Si	1200	250	950
Sn	12	3	9

1.5.1. Elementos sujetos a legislación específica

Las directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE establecen una legislación específica donde se indican unos límites de concentración anuales para determinados elementos en aire ambiente, como son: As, Cd, Hg, Ni, Pb, hidrocarburos policíclicos aromáticos, SO₂, NO₂, NO_x, CO y benceno, por su específica toxicidad.

Las concentraciones máximas anuales (en PM₁₀) establecidas para los elementos inorgánicos objeto de este estudio, según las directivas son: 0,5 µg/m³ para el plomo, 5 ng/m³ para el cadmio, 6 ng/m³ para el arsénico y 20 ng/m³ para el níquel.

2. OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo es la caracterización química elemental del material particulado atmosférico, en concreto en una estación urbana con elevada densidad de tráfico, en la ciudad de Elche.

Con el fin de abordar este principal objetivo, se plantearon los siguientes objetivos secundarios:

- Comparar los datos obtenidos con las concentraciones habituales de elementos en España e identificar aquellos que se encuentran sujetos a legislación específica.
- Evaluar la distribución de los elementos en las fracciones fina y gruesa.
- Identificar sus posibles orígenes y sumideros agrupando los elementos según las fuentes que los generen.
- Observar cómo evoluciona de forma horaria la composición elemental del material particulado en Elche en función de las fuentes de origen.
- Valorar la variabilidad de los elementos inorgánicos analizados bajo la influencia de diferentes eventos, como la lluvia o la brisa.



3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL MUESTREO: UBICACIÓN Y PERIODO TEMPORAL

El muestreo del material particulado se llevó a cabo en la ciudad de Elche. Este municipio está situado en la provincia de Alicante y posee un total de 230.224 habitantes, de los cuales 189.316 pertenecen al casco urbano de la ciudad (Dato: INE 2013). El parque móvil de Elche está compuesto por 140.420 vehículos, de los cuales 110.968 corresponden a turismos y 13.287 a motocicletas.

La ciudad presenta una economía que en gran medida está basada en la industria del calzado, actividad que no puede ser considerada una fuente emisora directa de partículas atmosféricas. Por esta razón, las emisiones de carácter antrópico pueden ser atribuidas principalmente al tráfico. Además del tráfico, y debido a la aridez del terreno que rodea la ciudad, así como a la proximidad de la misma con el mar (~ 12 km), es de esperar observar la influencia de dos aportes naturales de material particulado: el material crustal y el aerosol marino.

El punto de muestreo escogido para este estudio está ubicado concretamente en el primer piso de un edificio municipal, a aproximadamente 4 metros del suelo, en la calle Puente Ortices nº 13 (sede de las dependencias de la Concejalía de Medio Ambiente de Elche), situada en el centro de la ciudad (véase figura 3). Dicha calle es relativamente estrecha (alrededor de 7 metros de anchura) y consta de dos carriles de circulación. Los edificios que la delimitan tienen una altura aproximada de 25 m. Esta configuración hace que la calle pueda considerarse como un “cañon urbano”, término conocido en inglés como “street canyon”. Este tipo de localizaciones son de especial interés, ya que en ellos pueden generarse acumulaciones de contaminantes debido a la formación de vórtices y recirculaciones de aire (véase figura 4).



Figura 3. Localización del muestreo.

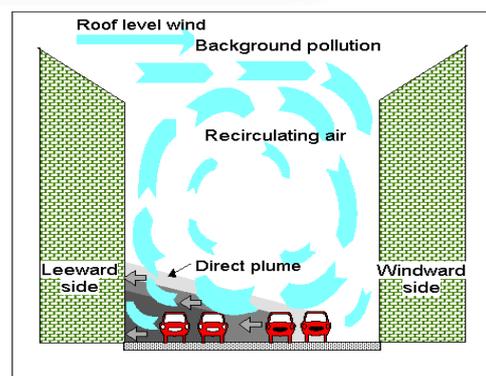


Figura 4. Representación de un “street canyon”.

Por su parte, la calle presenta una densidad de tráfico para días laborables de unos 8.000 vehículos/día (dato obtenido de la oficina de tráfico de Elche). Si a estas características, además se le añade la proximidad al punto de captación de un semáforo, no cabe duda de que puede definirse el mismo como una estación de muestreo urbana muy sensible al tráfico rodado.

El periodo de muestreo considerado en este estudio fue de una semana. Éste se inició el martes 15/11/2011 a las 11:00h y finalizó a las 8:00h del martes 22/11/2011. La captación de muestras fue horaria, obteniéndose un total de 163 muestras válidas de $PM_{2,5}$ y $PM_{10-2,5}$.

3.2. APARATAJE Y TÉCNICAS UTILIZADAS

3.2.1. Streaker

El Streaker es un muestreador de partículas atmosféricas diseñado para la obtención de registros discretos en el tiempo de material particulado. En concreto, pueden obtenerse muestras de $PM_{2,5}$ (fracción fina) y $PM_{10-2,5}$ (fracción gruesa).

Las características del mecanismo de captación que presenta este tipo de muestreador (cantidad de masa obtenida, tipo de superficie de impactación...), son las idóneas para el posterior análisis elemental del material atmosférico recogido, mediante técnicas de haces de iones, como es la técnica PIXE (Emisión de rayos X inducida por partículas), técnica empleada en este trabajo.

El mecanismo básico de su funcionamiento es el siguiente: el flujo de aire (1 L/min) que contiene las partículas entra al dispositivo y llega a un pre-impactador formado por un disco poroso cubierto con grasa, en el cual las partículas con $d_{ae} > 10 \mu m$ son retenidas. La segunda superficie de impactación a la que el flujo de aire llega se denomina capa Kapton, de 0,008 mm de espesor y está recubierta con parafina (figura 5). Es en esta superficie donde las partículas pertenecientes a la fracción gruesa son depositadas.



Figura 5. 2ª y 3ª superficies de impactación del Streaker.

Finalmente, las partículas finas son recogidas en una tercera superficie constituida por un filtro de Nucleopore.

Tanto la segunda como la tercera superficie de impactación giran alrededor de un eje común, por lo que el material particulado depositado en ambas, se va recogiendo en pequeñas superficies. El tiempo de muestreo (tiempo en el que el PM se deposita en un determinado punto de las superficies de impactación) es seleccionable. Para este estudio, el intervalo temporal utilizado fue de 1 hora. En la figura 6, puede apreciarse los impactos registrados de $PM_{2,5}$. Cada impacto con muestra es el $PM_{2,5}$ acumulado durante una hora.

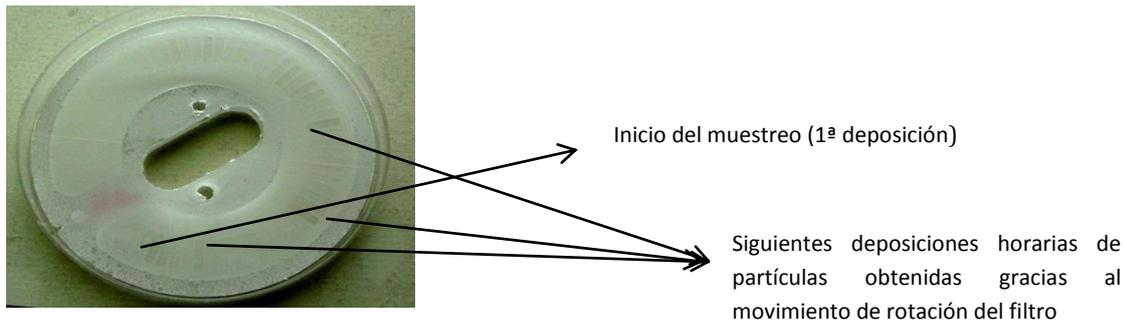


Figura 6. Muestras horarias de $PM_{2,5}$.

3.2.2. Análisis multielemental PIXE

La utilización de técnicas nucleares basadas en el análisis de haces de iones son frecuentes en estudios que tienen como objetivo determinar la composición elemental del material particulado atmosférico.

En este trabajo se ha aplicado la técnica PIXE, que se basa en la interpretación de los espectros de los rayos X emitidos a causa de la interacción entre un ión incidente y los electrones de los átomos de la muestra.

La técnica permite la detección de todos los elementos del sistema periódico a partir del sodio y presenta como principales ventajas el ser no destructiva, además de requerir una cantidad de muestra inferior al miligramo para realizar la cuantificación. El análisis de una muestra puede realizarse en un intervalo de tiempo pequeño, entre 5 y 10 minutos.

El análisis PIXE de este estudio fue realizado en los laboratorios que el Instituto de Física Nuclear Italiano (IFNI) tiene en el departamento de Física de la Universidad de Florencia, bajo la supervisión del Dr. Franco Lucarelli.

3.2.2.1. Fundamentos

Partículas cargadas, usualmente protones procedentes de un acelerador, entran en una cámara que contiene la muestra. Los protones excitan a los electrones de las capas más internas (K, L) de los átomos y, seguidamente, los rayos X son emitidos (figura 7).

La emisión se produce cuando, al aparecer las vacantes en las capas internas (después de la interacción protón-electrón), los electrones de las capas más externas ocupan dichas vacantes y seguidamente se emiten los fotones de rayos X con una energía característica. Así, por ejemplo, cuando el electrón de la capa L rellena la vacante dejada por el electrón que inicialmente estaba en la capa K, se emitirán rayos X con una energía igual a la diferencia de energía existente entre las orbitas L y K (figura 7).

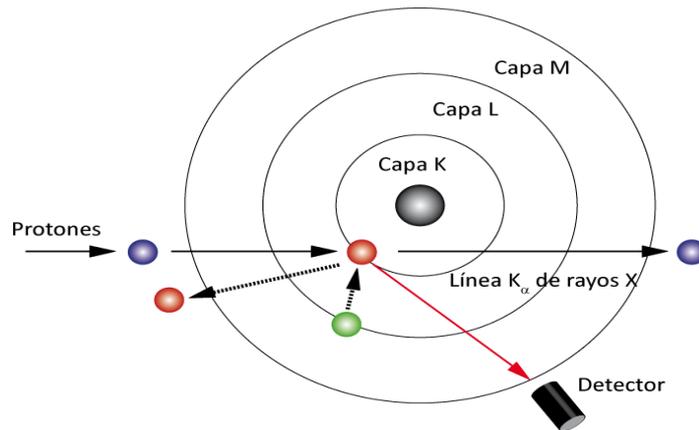


Figura 7. Emisión de rayos X debida a la excitación de los electrones de capas internas.

La diferencia de energía entre órbitas es distinta para cada elemento originando un espectro de rayos X característico. Este espectro consiste en un fondo continuo, originado principalmente por la radiación de frenado de los protones y, sobre todo de los electrones, el llamado “bremsstrahlung”, junto con las líneas características de rayos X de los átomos presentes en la muestra (figura 8).

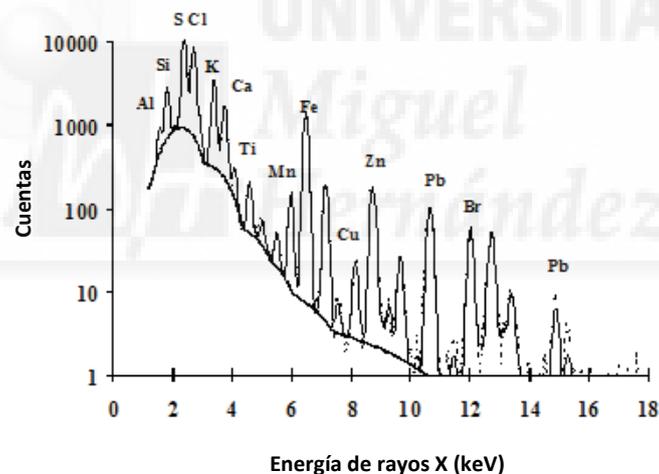


Figura 8. Espectro PIXE de un filtro con carga.

Los rayos X son detectados por medio de un detector de estado sólido Si(Li), el cual discrimina los rayos X en función de su energía. Los pulsos procedentes del mismo son amplificados y finalmente registrados en un analizador. El número de pulsos en cada pico es una medida de la concentración del elemento en la muestra que puede ser convertida en una concentración superficial (ng/cm^2). Ésta, al multiplicarla por el área del filtro con carga (cm^2) y dividirla entre el volumen de aire muestreado (m^3), llega a convertirse en una concentración atmosférica (ng/m^3). Éste será el valor con el que trabajaremos.

3.2.2.2. Límite de detección en PIXE

Por lo general, el significado que adquiere el límite de detección (LD o MDL en inglés) de un determinado elemento en la técnica PIXE es el del cociente masa/área (ng/cm^2) que se requiere para producir un pico de rayos X de dicho elemento que exceda en un factor 3 a la raíz cuadrada del número de cuentas del fondo (background) bajo dicho pico. Este cociente multiplicado por el área del filtro y dividido entre el volumen de captación en m^3 , proporciona el límite de detección para cada elemento en ng/m^3 .

Como para cada muestra se obtiene un espectro y un fondo determinado, cada filtro analizado tendrá un límite de detección propio.

3.2.3. Análisis de componentes principales (ACP): descripción conceptual

Dentro de la búsqueda de las posibles fuentes emisoras del material particulado atmosférico se recurre habitualmente a técnicas estadísticas de análisis multivariante. La principal premisa de las mismas es el poder sintetizar la información obtenida de un número elevado de variables.

La técnica aplicada en este trabajo es la denominada “Análisis de Componentes Principales” (ACP en adelante). El objetivo primordial de este análisis es poder explicar la mayor parte de la variabilidad total observada de un conjunto de variables (en nuestro caso son los elementos analizados de cada muestra) con el menor número de componentes posibles. Se trata pues de reducir la dimensión original de un conjunto de p variables originales, correlacionadas entre sí, en un nuevo conjunto de m variables ortogonales (no correlacionadas/ $m < p$), denominadas componentes principales. Estas componentes, en nuestro caso particular, serán identificadas con las posibles fuentes emisoras de partículas.

Las componentes resultantes se presentan en una matriz que muestra los coeficientes de correlación entre cada una de ellas y las variables originales. Elevados coeficientes de correlación por parte de ciertas variables con una determinada componente indicarán que esas variables pueden ser “representadas o sustituidas “por esa componente, perdiendo muy poca información.

Para medir la cantidad de información incorporada en una componente se utiliza la varianza. Es decir, cuanto mayor sea su varianza, mayor es la información que lleva incorporada dicha componente. De este modo, el primer factor o componente será aquel que explique una mayor parte de la varianza total, el segundo, el que explique la mayor parte de la varianza restante y así sucesivamente.

Además se pueden realizar varios contrastes de hipótesis para determinar si la extracción de estas componentes es significativa. En nuestro caso utilizaremos el test KMO (Kaiser, Mayer y Olkin). El coeficiente toma valores entre 0 y 1 e indica que el análisis es tanto más adecuado cuanto mayor sea su valor. Así, valores de KMO por debajo de 0,5 indican una adecuación muestral inaceptable.

Existen varios criterios que orientan a la hora de elegir cuantas componentes se deben retener, pues en principio obtenemos el mismo número de componentes que de variables originales. Podemos considerar un número de componentes que expliquen el 95% de la varianza total, retener aquellas componentes cuyos autovalores (λ_i) sean superiores a 1, (estos autovalores son resultantes de la previa diagonalización de matrices requerida en el proceso matemático de obtención de las componentes, este es el denominado método de Káiser que es el utilizado en este trabajo), o simplemente escoger un número preestablecido de componentes.

Posiblemente la interpretación de las componentes extraídas es la principal dificultad del ACP. Cuando una componente presenta correlaciones parecidas con varias variables, por lo general es difícil de interpretar o identificar. La solución es realizar una rotación matricial en la que se consigue que cada componente tenga una correlación alta (o carga factorial alta) con unas pocas variables y muy baja con el resto. A esta operación se le denomina rotación ortogonal Varimax.

Para poder desarrollar todo el sistema matricial anterior normalmente se recurre a programas informáticos especializados. En el presente estudio se ha utilizado el SPSS v.22.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CONTEXTO METEOROLÓGICO

La ciudad de Elche posee un clima seco mediterráneo, con temperaturas medias de 26°C en verano y 14°C en invierno. Las precipitaciones anuales oscilan entre los 150 y 250 mm, y se concentran principalmente en los meses de primavera y otoño. El viento normalmente tiene una dirección predominante noroeste en invierno y este o sur durante el verano.

En la tabla 2 se muestran las características meteorológicas (temperatura, precipitaciones, velocidad del viento, humedad relativa y radiación solar) de la ciudad de Elche en forma de media anual en el año que fueron tomadas las muestras de este estudio (2011). Los datos meteorológicos han sido obtenidos de una estación de monitoreo ambiental ubicada en Elche ("Elx-Agroalimentari") perteneciente a la red de control de la calidad del aire de la Generalitat Valenciana (Página web: <http://www.citma.gva.es/web/calidad-ambiental/calidad-del-aire>).

Tabla 2. Caracterización meteorológica de la ciudad de Elche. Valores en promedio anual. Año 2011.

Variables	Valores
Temperatura promedio anual	19,3 °C
Temperatura promedio (primavera/verano)	21,8 °C
Temperatura promedio (otoño/invierno)	16,8 °C
Precipitaciones (total)	252,2 mm
Velocidad del viento	4,1 km/h
Humedad relativa	62,5%
Radiación solar	184 W/m ²

La toma de muestras se llevó a cabo durante la semana comprendida entre el 15 y el 22 de noviembre de 2011. Para entender la evolución diaria en la composición particulada obtenida en el estudio es necesario caracterizar la meteorología de la semana en cuestión. En la tabla 3 puede observarse la temperatura promedio, máxima y mínima de la semana del estudio, así como las precipitaciones, la dirección y velocidad del viento predominante, la humedad relativa y la radiación solar.

Tabla 3. Condiciones meteorológicas de Elche durante la semana de muestreo.

Día	T (°C) media	T (°C) máx.	T (°C) min.	Velocidad del viento (km/h)	Dirección del viento (predominante)	Precipitación (mm)	H.R. media (%)	R.S. media (W/m ²)
15/11/2011	17,7	21,2	14,2	3,8	O	0,6	59	113,1
16/11/2011	16,6	21,1	11,7	3,2	O	0,0	53	122,3
17/11/2011	16,1	20,1	12,6	5,2	NO	0,0	62	92,3
18/11/2011	15,8	17,3	14,6	3,8	NE	1,4	74	27,8
19/11/2011	16,0	18,2	14,2	3,5	NO	0,0	77	49,0
20/11/2011	17,4	19,6	15,2	7,0	NE	0,4	76	72,7
21/11/2011	16,1	17,9	13,1	5,8	NO	20,6	77	32,2
22/11/2011	16,7	19,6	14,3	3,6	NO	0,2	64	60,4

Los valores de temperatura que se muestran en la tabla 3 entran dentro del rango normal de temperaturas en Elche para el mes de noviembre y no hay grandes fluctuaciones durante la semana del estudio. El dato más relevante de la tabla es la precipitación, ya que uno de los sumideros más importantes del material particulado atmosférico es la deposición húmeda (véase punto 1.4.4 de la introducción). Pueden observarse 2 días en los que la cantidad de precipitación fue mayor (días 18 y 21), si bien fue en el día 21 en el que sucedió la precipitación más significativa (20,6 mm). La radiación solar dichos días descendió bruscamente, por tanto se trata de dos días con predominio de nubes.

Ya que el estudio está realizado de forma horaria, es importante conocer a qué horas se concentran los valores de precipitación. En el caso del día 18 la lluvia se concentró entre las 12:00h y las 14:00h, habiendo precipitación también a las 17:00h y las 19:00h. En el caso del día 21, la cantidad de lluvia fue mucho mayor y sucedió entre las 5:00h y las 13:00h, produciéndose una gran precipitación a las 7:00h (17 de los 20 mm totales ese día).

Por otra parte, conocer la dirección y la velocidad del viento es importante para determinar posibles brisas marinas, ya que Elche se encuentra muy próxima al mar y, en consecuencia, los aportes del aerosol marino pueden ser considerables.

Para ello debemos tener en cuenta que la dirección del viento se representa en grados (de 0° a 360°), donde 0° corresponde al norte, 90° al este, 180° al sur, 270° al oeste y 360° nuevamente al norte (véase figura 9). Conociendo la situación geográfica, con el Mediterráneo al sureste del punto de muestreo (véase figura 10) es posible observar si se han producido brisas procedentes del mar (aquellas direcciones del viento comprendidas entre los 90° y los 180° grados aproximadamente).

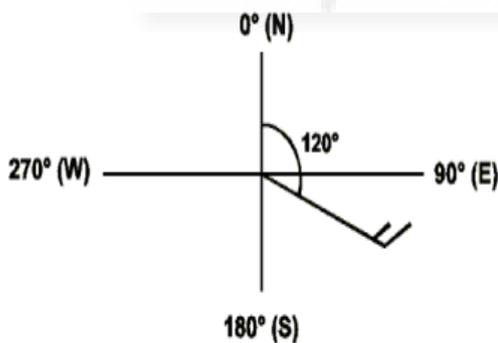


Figura 9. Ejemplo de un viento predominante sureste.



Figura 10. Posición de Elche frente al Mediterráneo.

En la figura 11 se muestra de forma gráfica la evolución de la dirección (en grados) y la velocidad (en m/s) del viento durante la semana de estudio. Cabe destacar la presencia el día 17 (en las primera horas de la mañana) de una leve brisa marina (dirección $\sim 85-90^\circ$), susceptible de afectar a la composición del PM en el punto de muestreo (influencia del aerosol marino), debido fundamentalmente a la velocidad del viento en ese momento (4,5 m/s).

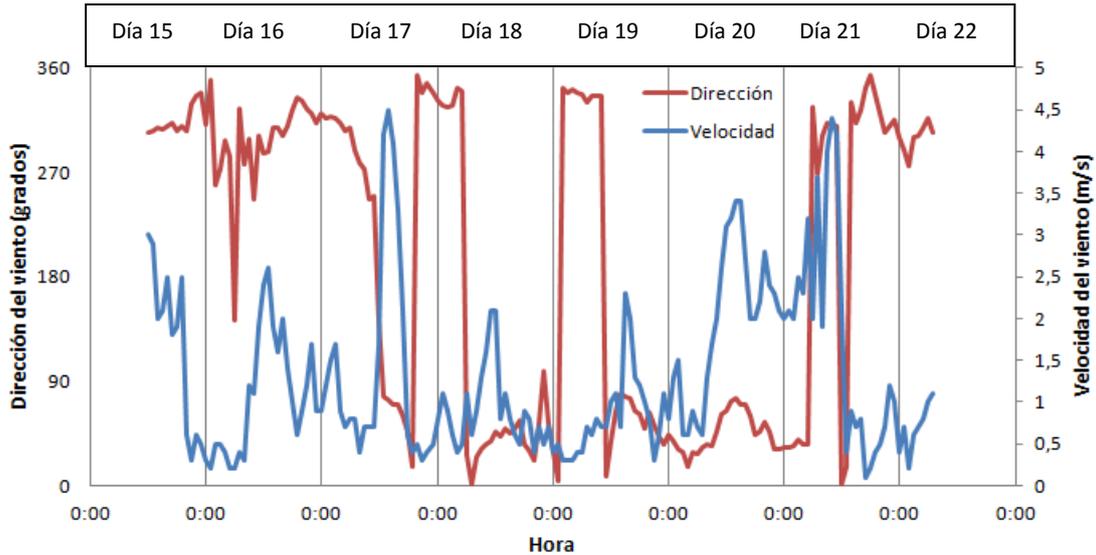


Figura 11. Representación gráfica de la evolución horaria de la dirección y la velocidad del viento durante la semana del estudio.

4.2. RESULTADOS GENÉRICOS

4.2.1. Valor límite de detección (MDL), % de muestras válidas y concentración elemental

En la tabla 4 se muestra el valor límite de detección (MDL), en ng/m^3 de cada elemento para el cual la técnica utilizada es capaz de obtener la concentración elemental correctamente, para las fracciones fina ($\text{PM}_{2,5}$) y gruesa ($\text{PM}_{10-2,5}$), en un total de 163 muestras tomadas. Así pues, no se tendrán en cuenta valores por debajo del MDL en el estudio. Además, en la tabla también se muestra el porcentaje de muestras obtenidas cuya concentración está por encima del MDL.

En ocasiones, el porcentaje con el que aparecen valores por encima del MDL es muy bajo y por tanto no pueden considerarse los resultados como significativos (por ejemplo el selenio, molibdeno, plomo, etc...). Por ello se ha establecido el siguiente criterio: aquellos elementos para los cuales el porcentaje de valores por encima del MDL no supere el 12%, no se tendrán en cuenta en el estudio.

Tabla 4. Valor MDL y porcentaje de muestras con concentración por encima del MDL para las diferentes fracciones.

ELEMENTO	PM _{2,5}		PM _{10-2,5}	
	MDL (ng/m ³)	%*	MDL (ng/m ³)	%*
Na	48,5	96	20,3	96
Mg	24,0	67	10,6	92
Al	17,5	99	7,9	94
P	16,2	1	8,0	99
S	16,1	99	8,4	92
Cl	18,6	90	10,0	93
K	17,8	94	10,2	93
Ca	12,2	99	6,1	99
Ti	5,1	42	2,3	87
V	3,2	22	1,5	2
Cr	2,0	95	0,9	99
Mn	1,6	33	0,8	89
Fe	1,1	99	0,4	99
Ni	0,7	98	0,3	93
Cu	0,7	99	0,3	95
Zn	0,6	99	0,3	96
As	0,9	0	0,4	4
Se	1,1	0	0,4	2
Rb	7,2	0	0,7	7
Sr	2,3	5	1,0	75
Y	2,3	4	1,0	2
Zr	2,9	5	1,4	12
Mo	4,5	3	2,0	3
Pb	2,0	1	0,8	6

* Porcentaje de muestras con concentración superior al MDL.

Observando los datos presentados en la tabla 4, se aprecia que se han obtenido una serie de elementos cuyo porcentaje por encima del MDL no supera el 12% establecido como criterio para una de las dos fracciones (fina o gruesa). Este es el caso del estroncio, el circonio y el fósforo (cuyas frecuencias son significativas en fracción gruesa pero muy bajas en fracción fina). También ocurre con el vanadio, pero al contrario (frecuencia del 22% en fracción fina y sólo 2% en gruesa). Dichos elementos solo se tendrán en cuenta en las respectivas fracciones en las que sus concentraciones son significativas.

En la tabla 5 se muestra la concentración media (en ng/m³) de cada elemento analizado (con sus respectivas desviaciones típicas, también en ng/m³) mediante la técnica PIXE en PM_{2,5} y PM_{10-2,5}, para un total de 163 muestras tomadas a lo largo de una semana. Además, en la tabla 5 también se muestran las concentraciones máximas y mínimas (ng/m³) obtenidas para todos ellos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5. Concentración elemental promedio, máximos y mínimos para las fracciones PM_{2,5} y PM_{10-2,5} en ng/m³.

ELEMENTO	PM _{2,5}			PM _{10-2,5}		
	$\bar{X} \pm \sigma$	X _{MÁX}	X _{MÍN}	$\bar{X} \pm \sigma$	X _{MÁX}	X _{MÍN}
Na	229 ± 118	671	51	887 ± 796	3854	31,6
Mg	42 ± 15	80	23,2	111 ± 79	370	12,5
Al	43 ± 31	142	0,5	61 ± 52	300	0,5
P	-	-	-	20 ± 5	38	8,2
S	288 ± 141	555	16,6	94 ± 61	555	16,6
Cl	37 ± 13	105	19,1	760 ± 890	4624	10
K	92 ± 46	347	19,3	68 ± 44	347	16,4
Ca	165 ± 84	525	25,5	582 ± 315	1544	25,5
Ti	8 ± 3	19	4,7	9 ± 5	24	2,1
V	5 ± 1	9	3	-	-	-
Cr	5 ± 2	12	1,9	4 ± 13	172	1,1
Mn	2 ± 1	4	1,4	2 ± 1	12	0,7
Fe	86 ± 29	170	26,2	203 ± 142	1020	1,9
Ni	2 ± 1	4	0,9	1 ± 4	46	0,3
Cu	8 ± 19	179	1,3	7 ± 5	179	0,3
Zn	7 ± 4	31	1,3	5 ± 3	31	0,4
Sr	-	-	-	2 ± 1	8	0,9
Zr	-	-	-	2 ± 0	3	1,2

\bar{X} : concentración elemental media; σ : Desviación típica o estándar; X_{MÁX}/X_{MÍN}: concentraciones máximas y mínimas.

A partir de los valores de la tabla 5 pueden clasificarse los elementos en función de su presencia mayoritaria o minoritaria en las fracciones PM_{2,5} y PM_{10-2,5}:

Na, Mg, Al, Cl, Ca, Fe y K son los elementos con concentración más elevada en la fracción gruesa. Para PM_{2,5}, los elementos con concentraciones más elevadas son Na, Ca, Fe, S, K, Mg, Al y Cl. Por otro lado, en la tabla 5 puede observarse que los elementos que se encuentran mayoritariamente asociados a la fracción PM_{2,5} son S, K, V, Cr, Ni, Zn y Cu.

Observando los valores registrados en España (véase tabla 1 de la introducción) para los mismos elementos muestreados en este estudio, teniendo en cuenta que la estación de muestreo se encuentra en un ambiente de tráfico debido a la situación de la ubicación del punto de muestreo en una zona urbana con gran afluencia de vehículos, puede considerarse que las concentraciones medias de la mayoría de los elementos estudiados se encuentran dentro de los valores habituales para el ambiente de tráfico. No obstante, cabría esperar valores algo más elevados en PM_{10-2,5} de Al, S, K, Ca, Ti y Fe. También cabría esperar valores algo más elevados de Zn y V en la fracción PM_{2,5}. Llama la atención el alto valor obtenido para el Na en la fracción gruesa, considerablemente mayor que los valores habituales en España (esta elevada concentración posiblemente es debida a la cercanía del mar al punto de muestreo).

En cuanto a los elementos sujetos a legislación específica (como son el Ni, As, Cd y Pb), cabe comentar que ninguno de ellos superó los valores límite (debe tenerse en cuenta que los

valores obtenidos en el estudio se han tomado a lo largo de una semana, mientras que los valores establecidos en la tabla 1 indican concentraciones medias anuales) de las directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE durante la semana de estudio.

4.2.2. Distribución porcentual de los elementos entre las fracciones fina y gruesa

En la figura 12 puede observarse la contribución porcentual de cada elemento a las fracciones fina y gruesa. Con esta representación podemos hacernos una idea de a qué tamaño de partícula se asocia mayoritariamente cada elemento para poder estudiar de este modo sus fuentes de origen.

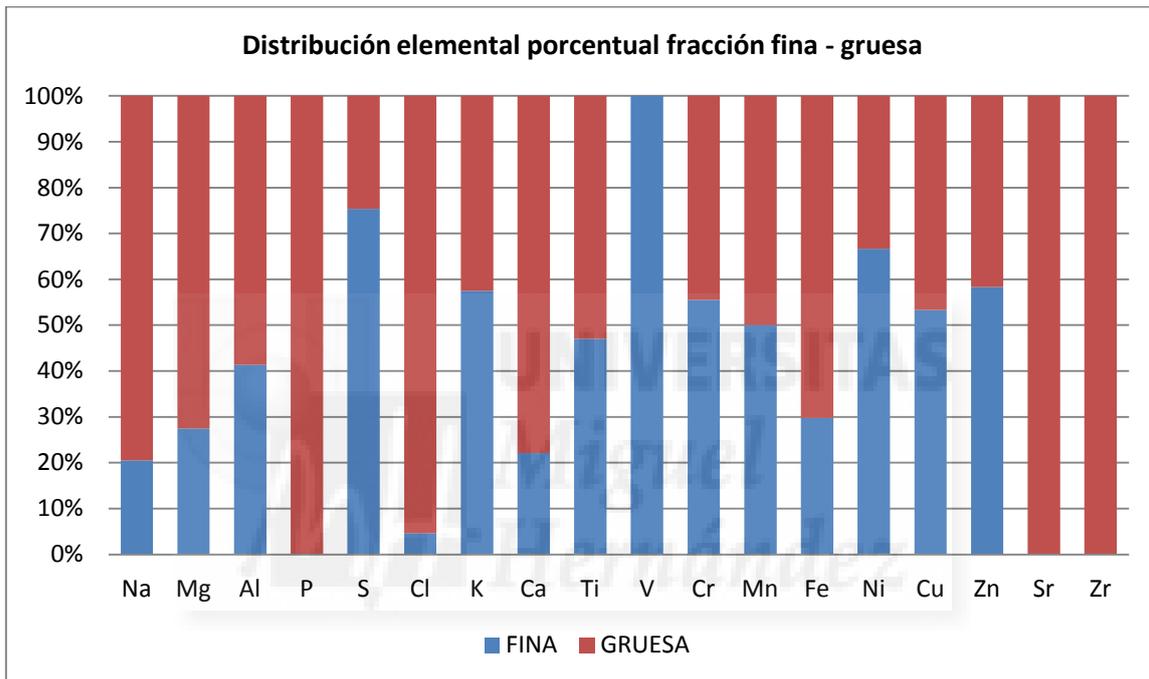


Figura 12. Distribución porcentual de los elementos entre las fracciones fina y gruesa.

A partir de la gráfica podemos clasificar los elementos en función de su contribución porcentual a las fracciones fina y gruesa:

- En primer lugar el grupo de elementos formado por S, K, V, Cr, Ni y Zn se encuentra de forma mayoritaria en la fracción fina (>55%).
- El grupo de elementos formado por Na, Mg, Al, P, Cl, Fe, Sr y Zr se encuentra de forma mayoritaria en la fracción gruesa (>55%)
- Por último, los elementos Mn y Cu se encuentran en una distribución casi equivalente en ambas fracciones.

En comparación con los valores habituales en España, las distribuciones porcentuales de la figura 11 son bastante coincidentes, sin embargo, cabría esperar un valor mayor para el K en fracción gruesa y un valor mayor de Zr en la fracción fina, ya que según los valores medios en España, este se encuentra presumiblemente en $PM_{2,5}$.

4.3. DETERMINACIÓN DE LAS POSIBLES FUENTES DE EMISIÓN

Para identificar las posibles fuentes emisoras del material particulado atmosférico se ha utilizado una técnica estadística de análisis multivariante, conocida como el “Análisis de Componentes Principales” (ACP). Como se ha explicado en el apartado 3.2.3, el fundamento de este análisis estadístico tiene como objetivo sintetizar la información obtenida en el muestreo intentando explicar la mayor parte de la variabilidad total observada en el conjunto de elementos analizados de cada muestra.

Se trata, en primer lugar, de reducir el conjunto de variables originales en un nuevo conjunto de variables más reducido, correlacionándolas entre sí, para obtener las componentes principales, que posteriormente relacionaremos con las posibles fuentes.

Para la realización del análisis estadístico se realizan contrastes de hipótesis y se utilizan criterios para determinar si el análisis es significativo o qué número de componentes se deben retener. En el presente estudio se utiliza el test KMO y el criterio $\lambda > 1$, explicados anteriormente (véase punto 3.2.3).

El análisis se ha realizado para las dos fracciones estudiadas, fina ($PM_{2,5}$) y gruesa ($PM_{10-2,5}$), para poder determinar que fuentes contribuyen mayoritariamente a cada tamaño de partícula. La falta de elementos como el carbono elemental (EC), carbono orgánico (OC) y de iones mayoritarios como el NO_3^- o NH_4^+ , hace difícil la interpretación de fuentes, pues el EC es el marcador más claro del tráfico y NO_3^- , NH_4^+ y SO_4^{2-} , de la fuente denominada secundaria.

En primer lugar, para la fracción fina, el test KMO desvela un coeficiente de adecuación de muestreo de 0,561 (valor superior a 0,5 y por tanto aceptable).

La tabla 6 muestra el porcentaje de la varianza total explicada de cada componente obtenido tras realizar el ACP, y el porcentaje de varianza acumulada. La varianza total explicada es la suma de las varianzas individuales de cada componente extraído.

Tabla 6. Varianza explicada por componentes ($PM_{2,5}$)

	λ (autovalor)	% de varianza	% acumulado
1	3,132	24,092	24,092
2	2,350	18,079	42,171
3	1,879	14,455	56,626
4	1,452	11,172	67,798
5	0,997	7,666	75,463
6	0,771	5,932	81,395
7	0,730	5,613	87,008
8	0,468	3,602	90,609
9	0,383	2,946	93,555
10	0,321	2,465	96,020
11	0,229	1,764	97,785
12	0,178	1,365	99,150
13	0,111	0,850	100,000

En este caso se han extraído 4 componentes ($\lambda > 1$), que acumulan, aproximadamente, un 67,8% de la varianza total.

A continuación, a partir de la matriz de componentes extraídos, se realizó una rotación Varimax (véase punto 3.2.3), para que los componentes sean ortogonales (independientes) entre sí, obteniendo los resultados representados en la tabla 7.

Tabla 7. Matriz de componentes rotados (PM_{2,5})

	Componente			
	1	2	3	4
Na	0,667			
Mg	0,903			
Al	0,727	0,331		
S				0,852
Cl			0,853	
K		0,305		0,723
Ca		0,746		
Cr			0,615	
Fe		0,851		
Ni				0,314
Cu			0,726	
Zn		0,776		
Br	0,647			0,437

Los valores obtenidos en la tabla 7 son los coeficientes de correlación entre cada elemento y las componentes principales (solo se muestran aquellos cuyo valor es superior a 0,3). A partir de estos valores pueden interpretarse e identificarse con qué fuentes se corresponde cada componente.

Estas componentes son:

- En la componente 1, los elevados valores de Na, Mg y Br hacen que supongamos que esta componente se identifica con la fuente aerosol marino.
- En la componente 2 aparecen valores de correlación altos de Ca y Fe, que pueden proceder de la resuspensión de partículas debida a la circulación vehicular. También aparece el Zn, procedente del desgaste de neumáticos. Por tanto se trata de una fuente relacionada con el tráfico (T1).
- En la componente 3 se obtienen valores altos en el Cl, Cr y Cu. Estos elementos proceden de: desgaste de frenos (Cu) y el desgaste de componentes estructurales de los vehículos (Cr), por lo que puede interpretarse que se trata nuevamente de una fuente relacionada con el tráfico (T2).
- En la componente 4 se obtienen valores altos para el S, K, Br y Ni, por lo que se identifica una fuente de emisión procedente del tráfico, pero en este caso de la emisión de los vehículos (T3). La presencia del S en esta componente puede significar que esté inmersa la fuente secundaria.

En resumen, para la fracción fina se han obtenido tres fuentes de tráfico en función del origen: una por desgaste de componentes del vehículo (T2), otra por emisión del tubo de escape (T3) y otra por resuspensión y desgaste de componentes del vehículo (T1), junto con una fuente relacionada con el aerosol marino.

A continuación se realizó el mismo análisis estadístico para la fracción gruesa:

En este caso, el test KMO muestra un valor de adecuación de muestreo de 0,783 (valor muy aceptable).

La tabla 8 muestra el porcentaje de la varianza total explicada de cada componente obtenido tras realizar el ACP, y el porcentaje de varianza acumulada. Como se ha mencionado en el caso anterior, la varianza total explicada es la suma de las varianzas individuales de cada componente extraído.

Tabla 8. Varianza explicada por componentes (PM_{10-2,5})

	λ (autovalor)	% de varianza	% acumulado
1	6,569	38,641	38,641
2	4,169	24,523	63,164
3	2,043	12,020	75,185
4	1,448	8,516	83,701
5	0,880	5,178	88,879
6	0,631	3,710	92,589
7	0,410	2,411	95,000
8	0,271	1,592	96,592
9	0,233	1,370	97,961
10	0,163	0,958	98,919
11	0,066	0,388	99,308
12	0,039	0,231	99,539
13	0,034	0,201	99,740
14	0,023	0,135	99,875
15	0,012	0,068	99,943
16	0,007	0,042	99,985
17	0,003	0,015	100,000

En este caso se han extraído 4 componentes ($\lambda > 1$), que acumulan alrededor de un 83,7% de la varianza total.

A continuación, a partir de la matriz de componentes extraídos, se realizó una rotación Varimax nuevamente, para que los 4 componentes extraídos sean ortogonales (independientes) entre sí, obteniéndose los resultados representados en la tabla 9.

Tabla 9. Matriz de componentes rotados (PM_{10-2,5})

	Componente			
	1	2	3	4
Na	0,976			
Mg	0,949			
Al				0,854
P				0,519
S	0,967			
Cl	0,979			
K	0,795			0,551
Ca	0,430	0,664		0,368
Ti		0,484		0,736
Cr			0,971	
Mn		0,547	0,712	
Fe		0,793	0,562	
Ni			0,970	
Cu		0,829	0,384	
Zn		0,906		
Br	0,770			
Sr	0,658			

Los valores obtenidos en la tabla 9 son los coeficientes de correlación entre cada elemento y los componentes principales (solo se muestran aquellos cuyo valor es superior a 0,3). Igual que anteriormente para la fracción fina, a partir de estos valores puede interpretarse e identificarse a que fuentes se corresponde cada componente:

- En la componente 1 se obtienen valores de correlación muy altos para Na, Mg y Cl, por tanto puede identificarse como fuente el aerosol marino. Cabe destacar que, debido a la presencia del S, parte de la composición de esta fuente puede deberse a una fuente secundaria, es decir, de la reacción de dos o más elementos (esta fuente no ha sido determinada ya que en este estudio no han sido analizados todos los iones relacionados con fuentes secundarias).
- En la componente 2 se obtienen valores de correlación altos para Ca, Mn y Fe, relacionados con la resuspensión producida por el tráfico. Además aparecen valores altos de Cu y Zn, debidos al desgaste de frenos y la abrasión de los neumáticos respectivamente. Por tanto se trata de una fuente asociada al tráfico (T1).
- En la componente 3 se obtienen valores de correlación altos para Ni, Cr y Mn, relacionados con la emisión de los vehículos y por tanto una nueva fuente derivada del tráfico (T2).
- En la componente 4 se obtienen valores de correlación altos para Al y Ti, por lo que puede identificarse como origen la resuspensión de la materia crustal.

En resumen, se han obtenido cuatro componentes para la materia gruesa, de los cuales dos están relacionados con el tráfico: uno por emisiones (T2) y otro por frenos, neumáticos y resuspensión debida al tráfico (T1), uno relacionado con el aerosol marino, y un cuarto relacionado con la resuspensión de la materia crustal.

4.4. EVOLUCIÓN HORARIA DE LAS FUENTES EN AMBAS FRACCIONES

Para entender la evolución horaria del material particulado atmosférico es necesario conocer varios factores que modifican su concentración y composición, como pueden ser las variables meteorológicas, la densidad de tráfico, etc.

Una de las variables que más puede influir en la variabilidad y concentración del PM es la precipitación, ya que es el principal sumidero del material particulado, mediante el proceso de la deposición húmeda (como se indica en el punto 1.4.4 de la introducción). Es por esto que se puede prever un descenso notable de material particulado en la composición atmosférica en días de lluvia.

Otra de las variables relevantes, debido a la situación geográfica (muy próxima al mar) del punto de muestreo, es la posible existencia de brisas marinas. Es importante conocer el comportamiento del viento, su velocidad y dirección, para entender la aportación del aerosol marino en la evolución horaria de la composición del material particulado (véase punto 4.1)

A partir de las variables mencionadas, es posible representar gráficamente la evolución horaria del material particulado atmosférico y entender a qué se deben las fluctuaciones en la composición de dicho material, en función de la fracción a la que pertenezcan.

4.4.1. Evolución horaria de las fuentes en la fracción fina ($PM_{2.5}$)

A continuación, se procede a representar gráficamente la evolución horaria de los elementos más representativos de cada componente obtenida en el ACP (véase punto 4.3) para la fracción fina.

Se ha escogido un elemento representativo de la componente 1 (aerosol marino) y un elemento representativo de las fuentes relacionadas con el tráfico (componentes 2, 3 y 4). Los elementos escogidos son Na (aerosol marino) y Fe (tráfico).

En la figura 13 se muestra la evolución horaria de los elementos representativos escogidos, durante la semana del estudio, teniendo en cuenta la variable precipitación en dicha semana.

Se puede observar cómo el día 21/11/2011 por la mañana (de 5:00h a 13:00h) se produjo una fuerte precipitación, con un punto álgido a las 7:00h, momento en el cual se recogieron 17,3 litros por metro cuadrado. En ese instante se puede observar un descenso brusco de los elementos sujetos a estudio en la atmósfera. En el caso del elemento relacionado con el tráfico (Fe), se produce una reducción de su concentración del 72% respecto a la existente justo en el momento anterior al comienzo de la precipitación, mientras que en el caso del Na (aerosol marino), se produce una reducción del 85%.

Por tanto, es posible deducir que la precipitación influye directamente en la composición elemental del material particulado atmosférico perteneciente a la fracción fina, disminuyendo en un alto porcentaje su concentración elemental.

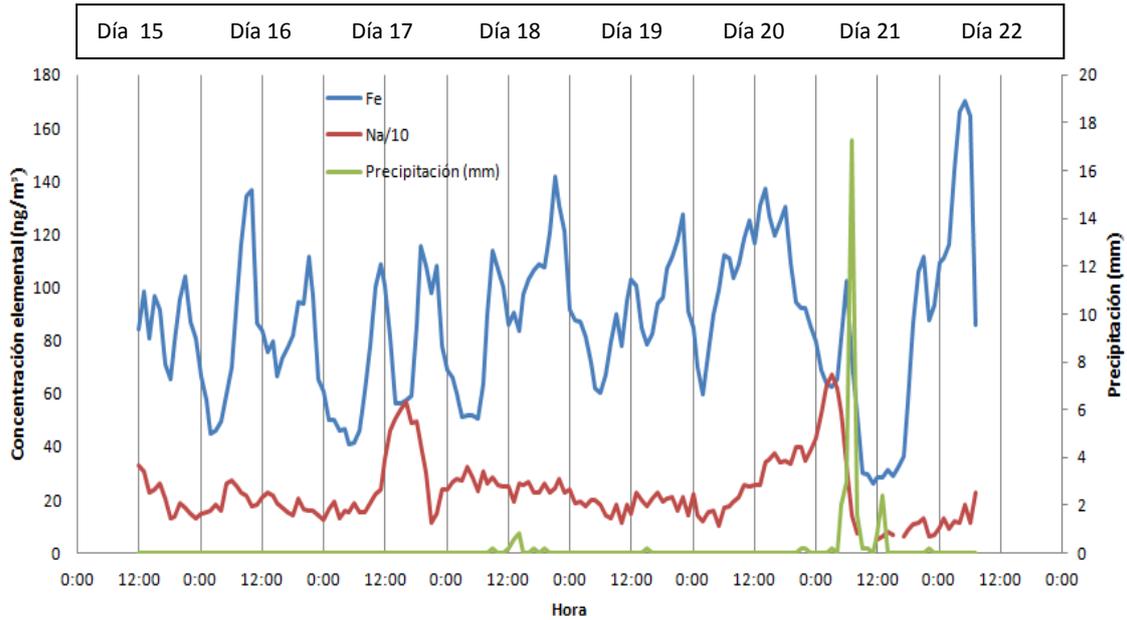


Figura 13. Evolución horaria de la concentración elemental de Fe y Na para la fracción fina, frente a la precipitación.

Además, de la figura 13 cabe destacar la aparición de diversos picos en la concentración de Fe a primera hora de la mañana (sobre las 9:00h) y al final de la tarde (sobre las 20:00h), que coinciden con las horas de máximo tráfico por desplazamiento.

También se puede observar que en los días 21 y 22 la evolución horaria de la concentración del Fe es mucho más irregular, coincidiendo con los días no laborables (fin de semana), en los que la gente se desplaza sin un horario establecido.

En cuanto al Na, en la figura 13 se puede observar un aumento del 58% en su concentración en las horas centrales del día, coincidiendo con la brisa marina producida en la mañana del día 17 (véase figura 11). Esta variación está provocada, por tanto, por la influencia del aerosol marino.

4.4.2. Evolución horaria de las fuentes en la fracción gruesa ($PM_{10-2,5}$)

De igual modo que en el apartado anterior, se procede a representar gráficamente la evolución horaria de los elementos más representativos de cada componente obtenida en el ACP (véase punto 4.3), en este caso para la fracción gruesa.

Se ha escogido un elemento representativo para la componente 1, relacionada con el aerosol marino (Na), uno para la componente 4, relacionada con la resuspensión de la materia crustal (Al), y uno para las componentes 2 y 3, relacionadas con el tráfico (Zn).

En la figura 14 se muestra la evolución horaria de los elementos representativos escogidos, durante la semana del estudio, teniendo en cuenta la variable precipitación en dicha semana.

De igual modo que para la fracción fina, en la figura 14 se puede observar como la precipitación del día 21 provoca un descenso brusco de la concentración de los elementos seleccionados. En este caso, la reducción para los 3 elementos (Zn, Al y Na) es prácticamente del 100% con respecto a las concentraciones existentes en el instante anterior al comienzo de la precipitación. Teniendo en cuenta los porcentajes obtenidos para la fracción fina, se puede deducir que la precipitación influye en mayor magnitud a la deposición húmeda de las partículas pertenecientes a la fracción gruesa (debido a su mayor superficie potencial de contacto con las gotas), independientemente de su origen.

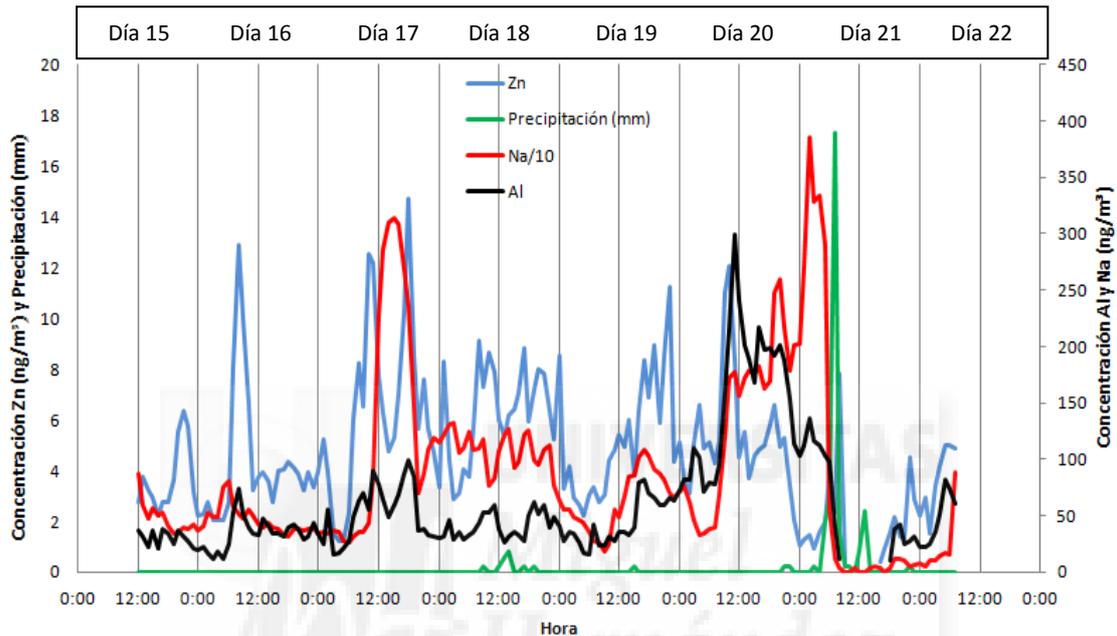


Figura 14. Evolución horaria de la concentración elemental de Al, Zn y Na para la fracción gruesa, frente a la precipitación.

Cabe destacar, de igual modo que en la fracción fina, la presencia de un pico sobresaliente en la concentración de Na, asociado con la brisa marina. Además, es remarcable el aumento de hasta un 76% en la concentración de Al (cuyo origen está relacionado con la resuspensión del material crustal), que coincide con un momento de rachas de viento de gran velocidad (principalmente el día 20).

En el caso de la fracción gruesa es más complicado ver la influencia del tráfico en la concentración de los elementos ya que las partículas cuya fuente es el tráfico son mayoritariamente pertenecientes a la fracción fina. No obstante, se pueden observar algunos picos de concentración de Zn a primeras horas de la mañana, asociados a la mayor densidad de tráfico aunque de forma mucho más irregular que como se ha observado en el apartado anterior con el Fe. También se puede visualizar algún pico para el Al a pesar de ser materia crustal, debido probablemente a la resuspensión de este elemento por acción del propio tráfico.

5. CONCLUSIONES

De la realización de este estudio sobre la evolución horaria de la composición elemental del material particulado en Elche se han obtenido las siguientes conclusiones:

1) La composición del PM, analizado durante una semana de otoño en una estación orientada al tráfico en la ciudad de Elche, presenta valores bastante similares a los valores medios anuales encontrados en la bibliografía.

2) Entre los elementos que destacan por su elevada concentración cabe destacar al Na. Los altos niveles detectados de este elemento posiblemente sean debido a la cercanía de la ubicación del muestreo con la costa.

3) La distribución porcentual de los elementos en las dos fracciones másicas analizadas muestra, aunque de forma aproximada, la siguiente división: los elementos procedentes de fuentes mayoritariamente antrópicas como Ni, Zn, o V se asocian principalmente a la fracción fina. Los elementos procedentes de fuentes típicamente naturales: Na, Mg, o Sr se encuentran mayoritariamente en la fracción gruesa.

4) A falta de algunos elementos/iones importantes a la hora de dilucidar las distintas fuentes emisoras del PM, como el EC, el NO_3^- o el NH_4^+ , se han obtenido 4 fuentes para la fracción fina (1 marina y 3 relacionadas con el tráfico) y otras 4 para la gruesa (marina, crustal y 2 relacionadas con el tráfico).

5) La evolución horaria de las fuentes obtenidas viene dictaminada según su naturaleza. Así, en las fuentes relacionadas con el tráfico se observa una evolución temporal acorde con lo esperado, es decir, aumentos de concentración que coinciden con las horas de mayor densidad vehicular (primera hora de la mañana y última de la tarde). Por su parte, las fuentes no antrópicas (marina y crustal) se rigen temporalmente bajo factores no antropogénicos, como la presencia de brisas o elevadas velocidades del viento.

6) Finalmente, destacar la gran influencia que sobre las concentraciones de los elementos tiene la lluvia. Los porcentajes de reducción observados son muy elevados en ambas fracciones, siendo la eficacia de esta variable meteorológica como sumidero de partículas máxima para la fracción gruesa.

6. PROYECCIÓN FUTURA

Para una posible continuación del estudio, en un futuro convendría realizar una captación sistemática y prolongada, durante al menos un año, ya que es mucho más significativo conocer los valores de composición y concentración anual, para la posterior comparación con los valores habituales en España, así como para disponer de mayor información.

También sería importante incluir en el estudio elementos como el carbono elemental (EC), el carbono orgánico (OC) y otros iones mayoritarios, como NO_3^- , NH_4^+ y SO_4^{2-} , para precisar en mayor medida las fuentes de origen del material particulado atmosférico.



7. BIBLIOGRAFÍA

Glaccum, R.A., Prospero, J.M. (1980). "Saharan aerosols over the tropical North Atlantic mineralogy". *Marine Geology*, 37, 295 – 321.

Harrison, R.M., Van Grieken, R.E. (1998). "Atmospheric particles. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems". Vol. 5. J. Wiley & Sons, Nueva York.

Minguillón, M.C., Cirach, M., Hoek, G., Brunekreef, B., Tsai, M., de Hoogh, K., Jedynska, A., Kooter, I.M., Nieuwenhuijsen, M., Querol, X. (2014). "Spatial variability of trace elements and sources for improved exposure assessment in Barcelona". *Atmospheric Environment*, 89, 268 – 281.

Nriagu, J.O., Pacyna J. M. (1998). "Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals". *Nature*, 333, 134 – 139.

Pandis, S.N., Harley, R.A., Cass, G.R., Seinfeld, J.H. (1992). "Secondary organic aerosol formation and transport". *Atmospheric Environment*, 26, 2269 – 2282.

Pant, P., Harrison, R.M. (2013). "Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter Concentrations from field measurements: A review". *Atmospheric Environment*, 77, 78-97.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (1998). "Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change". 1ª Edición, J. Wiley & Sons, Nueva York.

Wark, K., Warner, C.F. (2000). "Air pollution. Its origin and control". Baldera, Mexico: Harper & Row.

Wróbel, A., Rokita, E., Maenhaut, W. (2000). "Transport of traffic-related aerosols in urban areas". *Science of the Total Environment*, 257, 199 – 211.

Wu, Y.L., Davidson, C.I., Russell, A.G. (1992). "Controlled wind tunnel experiments for particle bounce-off and resuspension". *Aerosol Science and Technology*, 17, 245 – 262.