

Caracterización del contenido de metales de la fracción PM₁₀ y evaluación del riesgo sobre la salud en un emplazamiento urbano de Elche



Trabajo de Fin de Grado

Autor: Álvaro Clemente María

Tutores: Nuria Galindo Corral y Eduardo Yubero Funes

Grado en Ciencias Ambientales
Departamento de Física y Arquitectura de Computadores
Área de Física Aplicada
Facultad de Ciencias Experimentales

Caracterización del contenido de metales de la fracción PM₁₀ y evaluación del riesgo sobre la salud en un emplazamiento urbano de Elche.



En primer lugar, quiero agradecer a mis padres y mi hermano Guillermo todo su apoyo. Sin ellos nada de esto sería posible.

En segundo lugar, agradezco a mis tutores, Nuria Galindo y Eduardo Yubero, la oportunidad que me han brindado para investigar en este campo y toda la ayuda proporcionada.

Caracterización del contenido de metales de la fracción PM₁₀ y evaluación del riesgo sobre la salud en un emplazamiento urbano de Elche.

Caracterización del contenido de metales de la fracción PM₁₀ y evaluación del riesgo sobre la salud en un emplazamiento urbano de Elche.

Autor: Álvaro Clemente María

Tutores: Nuria Galindo Corral y Eduardo Yubero Funes

Área de conocimiento: Física aplicada

Departamento: Física y Arquitectura de Computadores

Resumen:

En este estudio se han tomado muestras de PM₁₀ mediante un captador situado en el centro urbano de Elche y se ha determinado el contenido de metales de las mismas. En primer lugar, se ha llevado a cabo un análisis gravimétrico por el cual se ha determinado la concentración atmosférica de PM₁₀. El siguiente paso ha sido el análisis de las muestras mediante un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Energía para obtener la concentración de los distintos metales presentes. Se ha trabajado en este estudio con K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn y Sr, ya que las concentraciones del resto de metales se encontraban por debajo del límite de detección para la mayoría de los días muestreados. A partir de los resultados obtenidos se ha evaluado la influencia de las intrusiones saharianas y el tráfico sobre la concentración de PM₁₀ y los metales mencionados; se ha estudiado la variabilidad estacional de las mismas; y se ha seguido una metodología propuesta por la Agencia de Protección Medioambiental estadounidense para evaluar el riesgo que suponen para la salud las concentraciones medidas de metales en PM₁₀.

Palabras clave: PM₁₀, metales, intrusiones, tráfico, riesgo.

Abstract:

In this study, PM₁₀ samples collected in the urban nuclei of Elche have been analyzed to determine the metal content. First, a gravimetric analysis to calculate PM₁₀ concentration has been carried out. After the gravimetric analysis, samples have been analyzed with an Energy Dispersive X Ray Fluorescence spectrometer to obtain metal concentrations. In the present study, the levels of K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn and Sr have been evaluated. Other metals had concentrations under the detection limits for most of the days in the study period. From the results obtained, the influence of Saharan dust intrusions and traffic on PM₁₀ and metal concentrations has been assessed. The seasonal variability of PM₁₀ and metal concentrations has also been studied. Finally, the methodology proposed by the United States Environmental Protection Agency has been used to assess health risks associated with metals in PM₁₀.

Keywords: PM₁₀, metals, intrusions, traffic, risk.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Material particulado atmosférico	1
1.2. Composición química del material particulado atmosférico	2
1.2.1. Materia cristal	2
1.2.2. Aerosol marino	2
1.2.3. Iones secundarios.....	2
1.2.4. Compuestos carbonosos	3
1.2.5. Metales.....	3
1.3. Efectos	6
1.3.1. Efectos del material particulado atmosférico.....	6
1.3.2. Efectos de los metales	6
2. OBJETIVOS	8
3. MATERIALES Y MÉTODOS	9
3.1. Localización del estudio	9
3.1.1. Características generales del área de estudio.....	9
3.1.2. Ubicación del punto de muestreo	9
3.1.3. Duración del estudio.....	10
3.2. Material y equipos	10
3.3. Metodología	11
3.3.1. Análisis gravimétrico	11
3.3.2. Análisis elemental por ED-XRF	12
3.3.3. Identificación de intrusiones saharianas y episodios de acumulación	13
3.3.4. Factores de enriquecimiento.....	14
3.3.5. Evaluación del riesgo sobre la salud	15
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
4.1. Contenido de metales de la fracción PM₁₀	17
4.2. Intrusiones saharianas	20
4.3. Factores de enriquecimiento	22
4.4. La influencia del tráfico sobre el contenido de metales en PM₁₀	23
4.5. Variación estacional en la concentración de metales	26
4.6. Ratios elementales para la identificación de fuentes	28
4.7. Evaluación del riesgo sobre la salud	30
5. CONCLUSIONES	30
6. PROYECCIÓN FUTURA	32
7. BIBLIOGRAFÍA	33

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Material particulado atmosférico

El material particulado atmosférico (PM, *particulate matter*) se define como el conjunto de partículas sólidas y/o líquidas presentes en suspensión en la atmósfera. (Mészáros, 1999). 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 ($>0,001 \mu\text{m}$).

Para definir el tamaño de las partículas atmosféricas se utiliza el concepto de diámetro aerodinámico. Este término hace referencia al diámetro de una esfera de 1 g/cm^3 de densidad, que tiene la misma velocidad de caída por acción de la gravedad en aire en calma que la partícula considerada, bajo las mismas condiciones de temperatura, presión y humedad relativa.

Atendiendo a su diámetro, las partículas en suspensión pueden dividirse en partículas finas y gruesas. El límite entre ambas fracciones de tamaño no es el mismo para todas las disciplinas científicas. En el caso de las ciencias atmosféricas, se considera partículas finas a aquellas con un diámetro aerodinámico inferior a $1 \mu\text{m}$ y partículas gruesas, a las que superan dicho diámetro aerodinámico. En el ámbito de la epidemiología el límite entre ambas fracciones se sitúa en $2,5 \mu\text{m}$.

Por otro lado, cabe destacar la importancia de las fracciones PM₁₀ y PM_{2,5}, recogidas en la Directiva 1999/30/CE, para el muestreo asociado a problemas de salud.

La fracción PM₁₀ es el conjunto de partículas recogidas en un filtro después de pasar por un cabezal que las separará en función de su tamaño y que tiene una eficacia de corte del 50% para aquellas partículas con un diámetro aerodinámico de $10 \mu\text{m}$. Esta fracción recibe el nombre de “torácica” ya que engloba a todas aquellas partículas que, por su tamaño, pueden llegar a depositarse en los bronquios una vez inhaladas.

Una definición similar puede hacerse para la fracción PM_{2,5}, pero en este caso referida a partículas con un diámetro aerodinámico de $2,5 \mu\text{m}$. Esta fracción recibe el nombre de “respirable” y engloba a aquellas partículas que pueden depositarse en los alveolos pulmonares una vez inhaladas.

Por otro lado, dependiendo de su proceso de formación, podemos distinguir entre partículas primarias y secundarias.

Las partículas primarias son aquellas que se emiten directamente a la atmósfera en forma de partículas. Las partículas primarias de origen natural son más abundantes en la atmósfera que las de origen antropogénico y en su mayoría pertenecen a la fracción gruesa (diámetro aerodinámico $> 1 \mu\text{m}$).

Por el contrario, las partículas secundarias se generan en la atmósfera por distintos procesos físico-químicos: coagulación de partículas primarias, reacción de partículas primarias con gases o vapores, condensación de contaminantes gaseosos primarios o por conversión de gases a partículas mediante reacciones químicas. Las partículas secundarias de origen antropogénico son más abundantes que las de origen natural debido a que sus precursores gaseosos son predominantemente emitidos desde fuentes relacionadas con la actividad humana, en particular en zonas urbanas y suburbanas. Además, suelen estar incluidas, en su mayoría, en el rango de las partículas finas (diámetro aerodinámico $< 1 \mu\text{m}$).

1.2. Composición química del material particulado atmosférico

Las partículas atmosféricas están formadas principalmente por elementos y compuestos procedentes de la corteza terrestre y del mar, además de iones secundarios, compuestos carbonosos y elementos traza (principalmente metales).

1.2.1. Materia crustal

Su composición química varía según la localización, pero generalmente está constituida por cuarzo (SiO₂), calcita (CaCO₃), dolomita (CaMg(CO₃)₂), yeso (CaSO₄·2H₂O) y óxidos de hierro (Fe₂O₃). Las partículas minerales procedentes de la erosión de la corteza terrestre representan la fracción másica mayoritaria del aerosol atmosférico. Estas partículas son emitidas por la acción de los vientos sobre la superficie terrestre. Dentro de este grupo de partículas, cabe destacar la importancia de aquellas procedentes de desiertos como el Sahara. Estas regiones desérticas son fuentes muy importantes de material particulado a la atmósfera a escala global (Prospero et al., 2002).

1.2.2. Aerosol marino

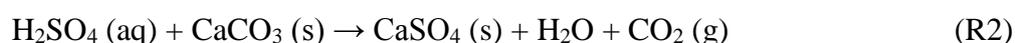
Constituye la segunda fuente más importante en cuanto a volumen total de emisiones a escala global. Este aerosol se genera por la explosión de burbujas en la superficie de mares y océanos o por la agitación de la superficie de las masas de agua por acción del viento. En cuanto a su composición química, está constituido principalmente por NaCl y otras formas de cloruros y sulfatos, como el MgSO₄ (Seinfeld y Pandis, 1998).

1.2.3. Iones secundarios

a) Sulfato: una parte del sulfato atmosférico procede del aerosol marino o el suelo, pero la mayoría es el resultado de la oxidación en la atmósfera del dióxido de azufre (SO₂). Este contaminante gaseoso es emitido mayoritariamente por fuentes antropogénicas como centrales térmicas e industrias en las que se queman combustibles fósiles con elevado contenido de azufre, principalmente carbón.

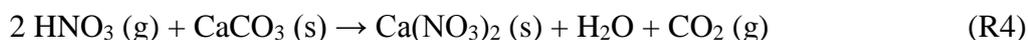
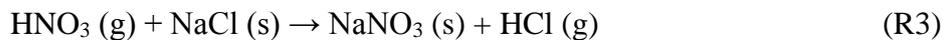
Una vez liberado a la atmósfera, el dióxido de azufre puede disolverse en agua para generar ácido sulfuroso (H₂SO₃) y después es oxidado por diversos oxidantes para dar lugar a ácido sulfúrico (H₂SO₄).

Por último, el ácido sulfúrico puede intervenir en distintas reacciones para dar lugar a partículas finas de sulfato de amonio (R1) (Nicolás et al., 2009) o partículas gruesas de sulfato de calcio (R2), entre otras (Viana, 2003).



b) Nitrato: este ion se forma principalmente a partir de los óxidos de nitrógeno (NO_x), cuya principal fuente es el tráfico rodado. Dentro de los óxidos de nitrógeno, el más emitido de

forma directa a la atmósfera es el NO, el cual se oxida rápidamente a NO₂, una vez en ella. A continuación, el NO₂ es oxidado en fase gaseosa dando lugar a ácido nítrico (HNO₃). Por último, el ácido nítrico puede dar lugar a partículas gruesas de nitrato de sodio (R3) o nitrato de calcio (R4) (Viana, 2003).



La formación de partículas finas de nitrato de amonio depende, entre otros factores, de las condiciones ambientales, fundamentalmente de la temperatura ya que es un compuesto térmicamente inestable.

c) Amonio: el precursor de este ion es el amoniaco gaseoso (NH₃), el cual reacciona en la atmósfera con especies ácidas, principalmente los ácidos sulfúrico y nítrico, para formar sulfato y nitrato de amonio, tal y como se ha descrito anteriormente.

1.2.4. Compuestos carbonosos

Podemos distinguir dos tipos de compuestos carbonosos, los formados por carbono orgánico (OC) y los constituidos por carbono elemental (EC).

Los principales compuestos de carbono orgánico son hidrocarburos alifáticos y aromáticos, aldehídos y alcoholes. El carbono orgánico puede ser primario (POC) o secundario (SOC). El POC puede proceder tanto de fuentes antropogénicas (procesos de combustión en vehículos a motor, centrales energéticas, etc.), como por fuentes naturales, en particular la vegetación (Szidat et al., 2009). El SOC es producido por la oxidación en la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles naturales o antropogénicos.

Por el contrario, el carbono elemental se emite a la atmósfera en procesos de combustión incompleta de carburantes fósiles y, por tanto, su origen es exclusivamente antropogénico.

1.2.5. Metales

La emisión de metales a la atmósfera puede realizarse desde fuentes naturales o antropogénicas. Dentro de las fuentes naturales, destacan la erosión de la corteza terrestre y el aerosol marino. Entre las fuentes antropogénicas las más importantes son el tráfico rodado y los procesos industriales o de producción de energía.

Aunque los metales presentes en la fracción PM₁₀ representan una pequeña fracción de su masa total, son importantes por dos motivos: se consideran buenos trazadores de ciertas fuentes de emisión (Nicolás et al., 2011), y algunos de ellos presentan una elevada toxicidad y persistencia ambiental.

En la Tabla 1 se muestra la concentración media anual, en PM₁₀, PM_{2,5} y PM_{10-2,5}, de diversos elementos inorgánicos medidos en una estación urbana de España (Minguillón et al., 2014). Dado que el presente estudio se ha realizado en un emplazamiento urbano, estos valores de concentración pueden ser orientativos.

Tabla 1. Concentración media anual (ng·m⁻³) en PM₁₀, PM_{2,5} y PM_{10-2,5} de diversos metales para una estación urbana de España.

Elemento	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM _{10-2,5}
Na	300	75	225
Mg	140	25	115
Al	400	50	350
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

Puede observarse como de todos los metales analizados, aquellos procedentes principalmente de la corteza terrestre y el aerosol marino (Ca, K, Al, Na y Mg) son los que suponen un mayor porcentaje de la concentración total de PM₁₀. El resto son conocidos como metales traza.

A continuación, se describen las principales fuentes de los metales mayoritarios y traza del aerosol atmosférico.

a) Corteza terrestre

Metales como Ca, Al, Fe, K, Sr, Ti y Mn son buenos representantes del aerosol procedente de la corteza terrestre.

El calcio puede emplearse como trazador de la resuspensión de polvo del suelo en regiones como el sureste español, donde los suelos están enriquecidos en CaCO₃ (Galindo et. al 2017).

El Fe y el Ti pueden emplearse como trazadores de intrusiones saharianas, ya que ambos experimentan notables aumentos de concentración durante estos episodios (Galindo et al., 2017).

En el caso del K, cabe distinguir entre la fracción insoluble, que tiene un origen predominantemente mineral, y la fracción soluble (K⁺), que procede mayoritariamente de la quema de biomasa (Caseiro et al., 2009) o del aerosol marino (Almeida et al., 2006).

b) Aerosol marino

El Na y el Mg proceden principalmente del mar en ciudades costeras (Nicolás et al., 2009). Por otro lado, en regiones de inviernos fríos y con frecuentes nevadas, una fuente importante de Na a la atmósfera es la sal que se adiciona a las carreteras para favorecer el deshielo de las mismas (Kumar et al., 2012).

c) Tráfico rodado

El tráfico rodado genera más del 50% del total de las emisiones de materia particulada en las áreas urbanas de los países industrializados (Wróbel et al., 2000). Las emisiones asociadas al

tráfico incluyen las procedentes de los tubos de escape, las debidas al desgaste de componentes de los vehículos (frenos, neumáticos, etc.) y las producidas por la resuspensión del polvo de la calzada por el paso de los vehículos. La emisión de metales se asocia principalmente a los procesos de resuspensión de polvo de la calzada y al desgaste de componentes de los vehículos.

- Resuspensión de polvo de la calzada

Las partículas depositadas en las carreteras son resuspendidas a la atmósfera por acción del viento y por el paso de vehículos, que generan células de convección sobre el pavimento. Este proceso se ve favorecido en la época estival debido a las elevadas temperaturas y escasas precipitaciones. Estas partículas pueden tener multitud de orígenes, pero la mayoría están relacionadas con el tráfico (abrasión de frenos, desgaste de neumáticos, etc.). En la zona de estudio, los niveles de fondo de Ca en el PM atmosférico suelen ser altos debido a la resuspensión de polvo por el paso de vehículos (Galindo et al., 2017).

- Desgaste de frenos

Los principales metales asociados al desgaste de frenos de vehículos son Cu, Sb, Zn, Fe, Mo, Ba y Cr (Thorpe y Harrison, 2008; Grigoratos y Martini, 2015). La principal fuente de antimonio en los frenos es el Sb₂S₃ utilizado como lubricante en el revestimiento de los mismos. El bario emitido durante el proceso de frenado procede principalmente del BaSO₄ empleado como material de relleno en distintos tipos de freno (Thorpe y Harrison, 2008). Algunos autores establecen que un ratio de concentraciones de Cu:Sb en torno a 5:1 puede utilizarse como trazador de la emisión de partículas por el desgaste de frenos (Arditsoglou y Samara, 2005).

- Desgaste de neumáticos

El zinc es el principal metal asociado al desgaste de los neumáticos de los vehículos. Además, se considera como un trazador fiable de la combustión de diésel y gasolina sin plomo en vehículos a motor (Monaci et al., 2000). La ausencia de otro metal característico en las partículas liberadas por la abrasión de los neumáticos, impide la utilización de un ratio para la identificación inequívoca de esta fuente de partículas, como el utilizado para el desgaste de frenos (Thorpe y Harrison, 2008).

d) 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.

V y Ni se asocian habitualmente con la combustión de petróleo y sus derivados, pero también con la quema de carbón y ciertas actividades industriales (Becagli et al., 2012, Bosco et al., 2005). El vanadio se considera también un trazador de emisiones del tráfico marítimo por lo que, en regiones costeras, suelen registrarse las mayores concentraciones de este metal en verano, cuando el tránsito de cruceros y otras embarcaciones es mayor (Bove et al., 2016). En cuanto al Ni, la combustión de petróleo y carbón supone entre el 85% y el 94% de las emisiones antropogénicas. También puede ser liberado en la incineración de residuos y la producción de hierro y acero.

Respecto al Cr, las fuentes fijas de quema de combustibles fósiles emiten cantidades importantes de este metal a la atmósfera (Grigoratos y Martini, 2015). También es emitido por distintas industrias como la metalúrgica o la del cemento.

Otro metal tradicionalmente asociado a la combustión de derivados del petróleo es el Pb. Esto se debe al empleo del tetraetil plomo como agente antidetonante en la gasolina durante la primera mitad del siglo XX. Sin embargo, tras el descubrimiento de los efectos adversos para la salud que suponía este componente, comenzó a retirarse del mercado en la década de los ochenta. Como resultado, y desde la introducción de la gasolina sin plomo, las concentraciones de este elemento en el aire ambiente han experimentado una reducción significativa (Cho et al., 2011; Salvador et al., 2012).

1.3. Efectos

1.3.1. Efectos del material particulado atmosférico

La exposición a contaminantes atmosféricos, en especial a las partículas en suspensión, se ha convertido en una de las principales causas del incremento de la mortalidad a nivel mundial. Los principales efectos sobre la salud relacionados con la exposición a PM₁₀ en el aire ambiente son: reacciones del sistema inmune, irritación pulmonar, daños celulares, tos, asma, hospitalización debido a enfermedades respiratorias y cardiovasculares, bronquitis crónica, cáncer e incluso la muerte (Jeong, 2013).

La toxicidad de las partículas depende en gran medida de su tamaño y composición (Perrone et al., 2010; Pateraki et al., 2012). Entre los componentes del PM con mayor impacto sobre la salud se encuentran el carbono elemental, los hidrocarburos aromáticos policíclicos, los sulfatos, los nitratos y ciertos metales (WHO, 2013).

Por otro lado, el material particulado atmosférico también afecta al balance radiativo de la Tierra y tiene un efecto negativo sobre la visibilidad. Esto se debe a que las partículas atmosféricas son capaces de absorber y/o dispersar la radiación de longitud de onda corta, procedente del Sol, modificando el albedo terrestre (Titos et al., 2014).

Por último, el aerosol atmosférico también están implicado en el deterioro de edificaciones y bienes culturales (Nava et al., 2010).

1.3.2. Efectos de los metales

Los metales constituyentes del material particulado atmosférico y, en concreto, los que forman parte de la fracción PM_{2,5}, son los más relacionados con efectos negativos sobre la salud (Chen y Lippman, 2009).

Los más estudiados han sido metales de transición como Fe, V, Ni, Cr, Cu y Zn. Al ser inhalados, estos elementos son capaces de reaccionar con agentes reductores, presentes en el interior del organismo, para dar lugar a especies reactivas del oxígeno (ROS, *reactive oxygen species*) como el radical hidroxilo (R5) el anión superóxido (R6) o el radical hidroperóxido (R7):



Caracterización del contenido de metales de la fracción PM₁₀ y evaluación del riesgo sobre la salud en un emplazamiento urbano de Elche.



Las ROS son capaces de reaccionar con diversas biomoléculas endógenas como ADN, lípidos y proteínas, alterando su función y estructura, lo que produce diversos tipos de daño celular.

Aunque ningún estudio toxicológico ha encontrado un metal, de los presentes en el aerosol atmosférico, que por sí solo sea responsable de los problemas de salud asociados con las partículas atmosféricas (Lippmann et al., 2006; Lippmann y Chen, 2009), se ha observado relación entre la exposición a níquel y efectos cardiovasculares a corto plazo (Lippmann et al., 2006).

Por otro lado, se cree que Ni y V juegan un papel importante en el exceso de mortalidad diaria asociado a la fracción fina del PM en ciudades costeras (Chen y Lippmann, 2009).

Además, hay estudios que relacionan la aparición de estrés oxidativo y daños sobre el ADN con el V pero no el Ni (Sorensen et al., 2005).

La exposición a Mn por vía inhalatoria está asociada a efectos neurológicos como cambios de comportamiento, disfunción motora, y cambios neuroquímicos y neuropatológicos en los ganglios basales y el globo pálido (Roels et al., 2012).

Como consecuencia de las evidencias que relacionan la exposición a metales de transición y la aparición de efectos adversos sobre la salud, puede afirmarse que la reducción de las concentraciones de estos componentes del PM atmosférico en el aire ambiente conllevará una mejora de la salud para la población expuesta (WHO, 2013).

Por último, es necesario monitorizar las concentraciones atmosféricas de metales pesados como As, Cd, Cr (VI) y Ni ya que han sido reconocidos por la IARC como carcinógenos de tipo 1, es decir, que existen suficientes evidencias sobre su carcinogenicidad en humanos. Algunos efectos asociados a estos metales son (Bello y López de Cerain, 2001; Moreno Grau, 2003):

- **Cadmio:** carcinoma de pulmón y próstata.
- **Cromo:** carcinomas pulmonares y gastrointestinales.
- **Níquel:** carcinomas de pulmón, estómago y riñón.
- **Arsénico:** leucemias, hepatomas y carcinomas pulmonares y dérmicos.

La Tabla 2 recoge los valores objetivo fijados para algunos de estos metales en la fracción PM₁₀ (Directiva 2004/107/CE):

Tabla 2. Valores objetivo del arsénico, cadmio y níquel.

Contaminante	Valor objetivo (ng·m ⁻³) ⁽¹⁾
Arsénico	6
Cadmio	5
Níquel	20

(¹) Referente al contenido total en la fracción PM₁₀ como promedio durante un año natural.

2. OBJETIVOS

El objetivo de este estudio es determinar experimentalmente las concentraciones de PM₁₀ y de los principales metales contenidos en esta fracción en un emplazamiento urbano del centro de Elche durante un año. Con los resultados obtenidos se ha evaluado:

- La influencia de las intrusiones saharianas sobre la variación temporal de los niveles de PM₁₀ y los principales metales de esta fracción.
- La influencia de la variación del volumen de tráfico sobre las concentraciones de PM₁₀ y los metales de estudio.
- La variabilidad estacional de las concentraciones de PM₁₀ y los principales metales presentes en dicha fracción.
- La influencia de diversas fuentes de emisión mediante el cálculo de ratios entre metales.
- El riesgo sobre la salud asociado a las concentraciones medidas de V, Cr (VI), Mn y Ni.



3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Localización del estudio

3.1.1. Características generales del área de estudio

El estudio ha sido realizado en Elche, una ciudad del sureste de España, situada a unos 12 km del mar Mediterráneo. La población total en el municipio alcanza los 228.675 habitantes (INE 2017), lo que la convierte en la segunda ciudad más poblada de la provincia de Alicante, la tercera de la Comunidad Valenciana, y la vigésima a nivel nacional.

El área de estudio presenta un clima mediterráneo seco, con inviernos suaves y veranos largos y calurosos. Las temperaturas medias mensuales oscilan entre 12 °C, en enero y febrero y 26°C en julio y agosto. Las precipitaciones anuales son escasas (menos de 250 mm) y se concentran habitualmente en primavera y otoño. Por su parte, la irradiación solar es alta durante la mayor parte del año, con valores medios diarios de entre 200 y 300 W/m² de abril a septiembre. El número total de horas de sol anuales es superior a 2800. Respecto a la dirección del viento, en verano procede principalmente del mar Mediterráneo (E-S), mientras que, en invierno, tiene un origen predominantemente atlántico (NW) (Yubero et al., 2015).

La principal actividad económica de Elche es la industria del calzado, pero esta no se considera como una fuente importante de partículas a la atmósfera. La principal fuente de PM a la atmósfera en el centro urbano de Elche es el tráfico (Yubero et al., 2015).

3.1.2. Ubicación del punto de muestreo

El punto de muestreo se encuentra en el número 13 de la calle Puentes Ortices, que aparece en la Figura 1 bajo el nombre de “Magatzem”. El captador de PM₁₀ utilizado se encuentra a 3 m sobre el suelo, en la primera planta de un edificio en el que se encuentra la Concejalía de Medio Ambiente del Ayuntamiento de Elche (Figura 2). Este edificio está situado en una calle de 7 m de ancho con una carretera de dos carriles, ambos del mismo sentido, flanqueada por edificios de unos 25 m de altura (Figura 3). El volumen diario de vehículos, en el tramo de carretera donde se realizó el muestreo, durante los días laborables es de aproximadamente 8000, mientras que los domingos es de 5500. Los datos de tráfico fueron obtenidos de la Oficina de Tráfico de Elche.

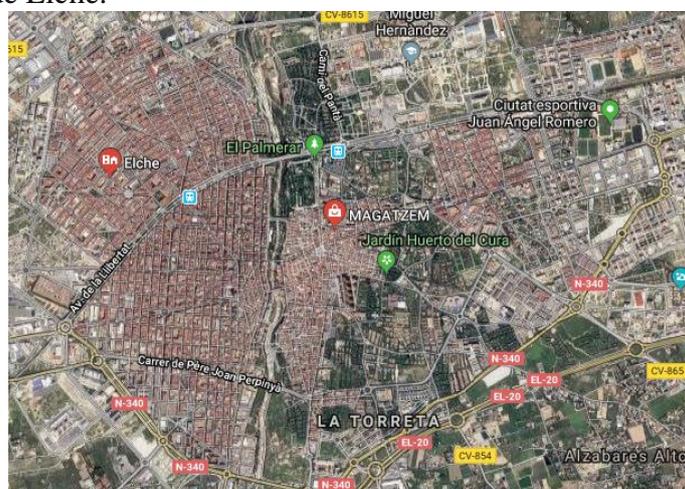


Figura 1. Ubicación del punto de muestreo en la ciudad de Elche.



Figura 2. Ubicación del captador.



Figura 3. Calle en la que se encuentra el punto de muestreo.

3.1.3. Duración del estudio

El estudio se ha llevado a cabo desde enero hasta diciembre del año 2017, periodo durante el que se han tomado 146 muestras de la fracción PM₁₀. Los muestreos se realizaron tres veces por semana, programándose el captador a las 00:00 hora local para cada día de muestreo y durando cada uno de ellos 24 horas. De los tres días durante los que se muestreó cada semana, dos de ellos fueron días laborables (martes y jueves) y el tercero se alternó entre sábado y domingo. La elección de este período de muestreo permite estudiar la diferencia en los niveles de PM₁₀ y de metales entre días laborables y domingos. Además, permite analizar la variación estacional de las concentraciones de PM₁₀ y su contenido de metales, y la relación de estos parámetros con los fenómenos típicos de esta región.

3.2. Material y equipos

El material empleado durante este estudio para la recogida de muestras y su posterior análisis es el siguiente:

a) *Captador*: se ha utilizado un captador de bajo volumen (LVS, *Low Volume Sampler*) de la marca Derenda, modelo LVS3.1, con un cabezal de PM₁₀. Este instrumento de muestreo cumple los requisitos descritos en el ANEXO B de la Norma UNE-EN 12341:2015. El dispositivo, que funciona con un caudal de aire de $2,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, fue programado el día previo a cada muestreo, excepto los muestreos en domingo, programados el viernes, para obtener las muestras correspondientes a los tres días estudiados.

b) *Filtros*: se utilizaron filtros de microfibra de cuarzo de la marca Munktell, con un diámetro de 47 mm.

c) *Balanza*: se ha utilizado una balanza electrónica de precisión marca Ohaus, serie Analytical Plus, modelo AP250D, con una sensibilidad de $10 \mu\text{g}$. Está provista de un sistema de protección antiviento para evitar posibles errores en la pesada. Se encuentra situada sobre un soporte independiente para evitar vibraciones.

Caracterización del contenido de metales de la fracción PM₁₀ y evaluación del riesgo sobre la salud en un emplazamiento urbano de Elche.

d) *Espectrómetro*: se ha utilizado un espectrómetro de la marca Thermo Fisher Scientific, UK, modelo ARL Quant'x (Figura 4) para determinar la composición elemental de la muestra por Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Energía (ED-XRF).



Figura 4. Espectrómetro ARL Quant'x (Thermo Fisher Scientific, UK).

e) *Patrones*: se han utilizado patrones puros de película fina de la marca Micromatter para la calibración del espectrómetro. Se verificó periódicamente la precisión del método cuantitativo, analizando el patrón de material particulado de referencia SRM NIST2783 (PM_{2,5} sobre membrana de policarbonato). Los espectros de XRF se ajustaron utilizando el paquete de software WinTrace (Thermo Electron Corp.).

3.3. Metodología

El procedimiento seguido tras la recogida de las muestras se divide en dos etapas: en primer lugar, el análisis gravimétrico para determinar la concentración atmosférica de PM₁₀ de cada día de muestreo y, en segundo lugar, el análisis por ED-XRF para determinar la concentración de los metales presentes en las muestras. Se incluyen también, en este apartado, los procedimientos seguidos para la identificación de días con intrusión y acumulación, el cálculo de los factores de enriquecimiento y la evaluación del riesgo sobre la salud asociado a las concentraciones medidas de ciertos metales.

3.3.1. Análisis gravimétrico

En el ANEXO VI de la Directiva 2008/50/CE de 21 de mayo de 2008, revisada el 29 de agosto de 2015, se especifica que el método de referencia para la toma de muestras y la medición de partículas PM₁₀ es el descrito en la norma UNE-EN 12341:2015. En ella se establece que la concentración de la fracción PM₁₀ se calcula mediante la determinación gravimétrica de la masa de partículas captadas en el filtro.

Los filtros se pesaron antes y después del muestreo para obtener la masa de las partículas captadas mediante la diferencia entre ambos valores. Antes de cada pesada, las muestras se acondicionaron durante 48 horas en una sala con unas condiciones de temperatura (19-21°C) y una humedad relativa (45-50 %) estables. La concentración de partículas ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se determinó dividiendo la masa, obtenida gravimétricamente, entre el volumen de aire muestreado. Para el transporte y almacenamiento de los filtros se utilizaron bolsas cerradas herméticamente. Después de la determinación gravimétrica, los filtros se almacenaron a 4 °C hasta la realización del análisis posterior.

3.3.2. Análisis elemental por ED-XRF

Tras ser irradiados con fotones de elevada energía (rayos X o rayos gamma), cada uno de los elementos presentes en las muestras emite un conjunto característico de rayos X, identificativo para cada uno de ellos.

Esto se debe a que cuando un fotón de suficiente energía incide sobre un átomo, un electrón puede ser expulsado. La energía del fotón incidente debe ser mayor que la energía con la que el electrón permanece unido al núcleo del átomo. Cuando un electrón de un orbital interno es expulsado de un átomo, un electrón de un orbital de energía superior se transfiere al orbital de nivel de energía más bajo. Durante esta transición, se emite energía en forma de radiación (Figura 5).

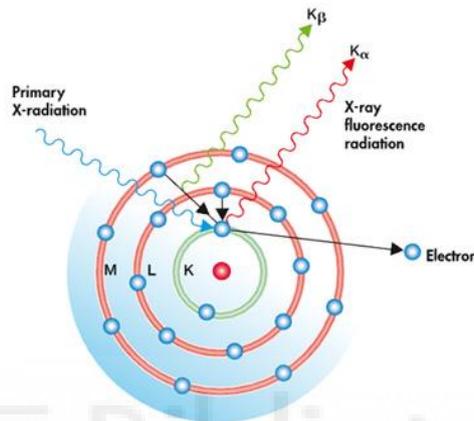


Figura 5. Representación esquemática del proceso de Fluorescencia de rayos X.

La energía del fotón emitido a causa de dicha transición electrónica es característica para el elemento que lo emite. Por lo tanto, al medir la energía de los rayos X fluorescentes emitidos por una muestra, es posible determinar los elementos que la componen (análisis cualitativo). Por otro lado, el número de fotones fluorescentes característicos de un elemento, emitidos por unidad de tiempo, está relacionado con la cantidad de ese analito en la muestra.

Tras el análisis de una muestra por ED-XRF se obtiene un espectro formado por una serie de picos, en el que el eje de abscisas representa la energía de los fotones detectados (keV) y el eje de ordenadas se corresponde con la tasa de conteo o intensidad máxima (cuentas/segundo) (Figura 6).

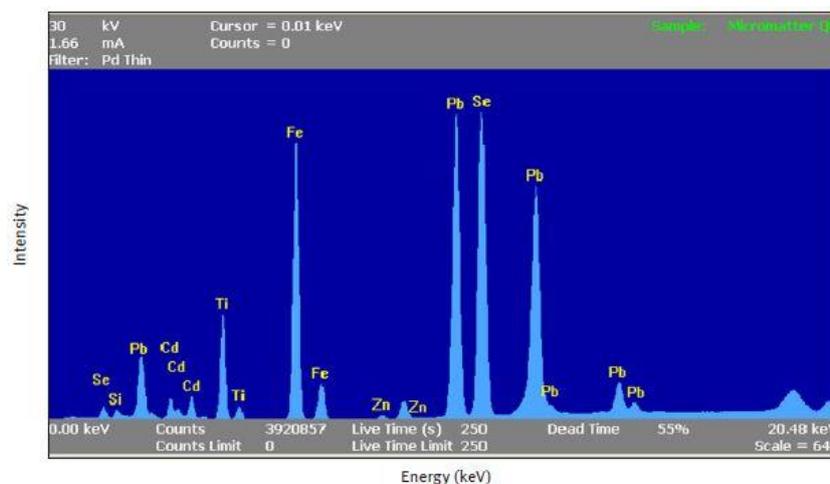


Figura 6. Espectro de una muestra analizada por ED-XRF.

Caracterización del contenido de metales de la fracción PM₁₀ y evaluación del riesgo sobre la salud en un emplazamiento urbano de Elche.

A continuación, el equipo determina el área de cada pico y corrige para los posibles picos coincidentes en energía. Una vez que ha calculado el área de los picos, el equipo determina la concentración de cada elemento en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, pero para ello debe conocer la relación de proporcionalidad entre área y concentración. Este factor de proporcionalidad se determina mediante una calibración previa del espectrómetro. Por último, se obtiene la concentración de cada elemento en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ con la siguiente fórmula:

$$C_i = \frac{([i]_m - [i]_b) \cdot A_m \cdot 1000}{V_{\text{aire}}}$$

Donde:

C_i : concentración atmosférica del elemento considerado, en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

$[i]_m$: concentración del elemento considerado en la muestra, en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

$[i]_b$: concentración media del elemento en los filtros blancos analizados, en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A_m : área de la mancha de partículas captadas sobre el filtro en cm^2 . Este área es de $13,89 \text{ cm}^2$.

V_{aire} : el volumen de aire muestreado, en m^3 .

Por último, cabe mencionar que en este estudio se ha trabajado con las concentraciones de K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn y Sr. El resto de metales se encuentran por debajo de los límites de detección (Tabla 3) para la mayoría de los días del periodo de muestreo.

Finalmente, de los metales evaluados en este estudio, todos superaron los límites de detección para el 100% de las muestras tomadas, excepto Ti, V, Cr, Mn, Ni y Sr que superaron los límites de detección en el 83%, 75%, 97%, 99%, 99% y 98% del total de muestras de PM₁₀ recogidas, respectivamente. Todos aquellos valores de estos elementos que no superaron el límite de detección fueron sustituidos por la mitad del límite de detección a la hora de realizar los cálculos necesarios, para no sobreestimar las concentraciones de los mismos.

Tabla 3. Límites de detección de ED-XRF ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) para las muestras de PM₁₀ recogidas durante el periodo de estudio.

	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se	Sr	Sb	Te	Ba	Tl	Pb	Bi
LD	2	2	5	3	1	1	1	1	1	1	1	8	2	1	45	53	6	5	12	4

3.3.3. Identificación de intrusiones saharianas y episodios de acumulación

El transporte de polvo desde el norte de África constituye una fuente muy importante de partículas atmosféricas en los países del Mediterráneo. Este fenómeno de transporte a larga distancia de partículas recibe el nombre de intrusiones o episodios saharianos. En España, las intrusiones son el principal factor ambiental responsable de que se supere el valor límite diario de PM₁₀ impuesto por la Unión Europea ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Directiva 2008/50/CE), protagonizando entorno al 90% de las superaciones por causas naturales (Querol et al., 2012).

Estos episodios se originan mediante procesos convectivos, en zonas desérticas del Norte de África, en los que se inyecta a la atmósfera una gran cantidad de material particulado. El fenómeno se ve favorecido por las elevadas temperaturas y escasas precipitaciones de estas regiones, especialmente en verano. Además, las frecuentes inversiones térmicas nocturnas, hacen que dichas partículas permanezcan en suspensión y sean transportadas largas distancias en altura, llegando hasta Europa y el océano Atlántico principalmente.

Estos eventos influyen en la composición del material particulado atmosférico (Nava et al., 2012) y están relacionados con efectos perjudiciales sobre la salud humana (Díaz et al, 2012).

El primer paso para la identificación de los días en los que hubo intrusión fue calcular los valores medios de concentración de PM₁₀, Ti y Fe para el año 2017 y sus desviaciones estándar. A continuación, se prestó atención a aquellos días en los que el valor de PM₁₀, superaba la suma del valor medio anual más la desviación estándar. Aquellos días en los que además de tener niveles anormalmente altos de PM₁₀, los niveles de Ti o Fe eran superiores a la suma de su valor medio anual más la desviación estándar, se marcaron como días con intrusión muy probable. Para confirmar que esos días el sureste español había recibido masas de aire procedentes del norte de África, se procedió al cálculo de retrotrayectorias (Draxler y Rolph, 2013) utilizando el modelo HYSPLIT de la Administración Nacional Atmosférica y Oceánica de Estados Unidos (NOAA). Se calcularon retrotrayectorias a 120 horas y para tres alturas distintas (500, 1500 y 2500 m sobre el nivel del mar). Además, se utilizaron los boletines de Calima (Ministerio de Agricultura, Pesca, Alimentación y Medio Ambiente de España), los modelos de predicción de polvo mineral BSC/DREAM y NAAPS y datos de las dos estaciones que la Red Valenciana de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica de la Generalitat Valenciana tiene en el término municipal de Elche, Agroalimentari y Parc de Bombers, para confirmar que en dichos días se produjeron episodios africanos.

El aumento de los niveles de material particulado también puede ser causado por condiciones de elevada estabilidad atmosférica. Estas situaciones se corresponden con días claros, caracterizados por humedades relativas y presiones altas, velocidades de viento bajas y espesores muy reducidos de la capa de mezcla, lo que dificulta la dispersión y favorece la acumulación de diversos contaminantes atmosféricos. Estas condiciones se dan con mayor frecuencia durante otoño e invierno y producen incrementos significativos de la concentración de partículas y de algunos de sus componentes tales como carbono elemental (EC) y NH₄NO₃, además de contaminantes gaseosos asociados al tráfico como óxidos de nitrógeno (NO_x). Por tanto, aquellos días en los que el valor de PM₁₀ superaba la suma del valor medio anual más la desviación estándar, pero no habían sido identificados como días con intrusión, fueron los principales candidatos para haberse visto afectados por condiciones de elevada estabilidad atmosférica. Para la identificación de los episodios de acumulación de contaminantes, se comprobaron los datos de concentración de PM₁₀ y NO_x, en las dos estaciones antes mencionadas, y la velocidad del viento en la estación de Agroalimentari. También se utilizaron las concentraciones de EC y NO₃⁻ en muestras de PM₁ tomadas en el mismo punto de muestreo durante el año 2017.

3.3.4. Factores de enriquecimiento

El cálculo de los factores de enriquecimiento (EFs, *enrichment factors*) permite evaluar la influencia de la corteza terrestre sobre la composición del material particulado atmosférico (Clements et al., 2014). Los EFs indican si un elemento procede mayoritariamente de fuentes naturales o antropogénicas. Se calculan de la siguiente forma:

$$EF_i = \frac{(C_i, PM/CR, PM)}{(C_i, crust/CR, crust)}$$

Donde C es la concentración del elemento considerado (i) o de referencia (R) en el PM atmosférico (PM) o en la corteza terrestre (*crust*). En este estudio se ha empleado como elemento de referencia el Ti (Rudnick y Gao, 2003). Por lo tanto, $(C_{i, PM}/C_{R, PM})$ es el ratio entre las concentraciones del elemento considerado y el de referencia en la muestra de partículas atmosféricas y $(C_{i, crust}/C_{R, crust})$ es el ratio entre las concentraciones de ambos elementos en la corteza terrestre. Valores de EFs próximos a la unidad sugieren que la materia crustal es la principal fuente del elemento considerado, mientras que valores de EFs superiores a 10, generalmente indican que una parte importante de la concentración de dicho elemento procede de fuentes distintas al suelo (Clements et al., 2014).

3.3.5. Evaluación del riesgo sobre la salud

Como se ha comentado en la introducción, la exposición a metales por vía inhalatoria está relacionada con la aparición de efectos perjudiciales sobre la salud (Chen y Lippman, 2009). Por este motivo, se ha seguido el procedimiento propuesto por la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (US EPA) para evaluar el riesgo sobre la salud asociado a las concentraciones medidas de V, Cr (VI), Mn y Ni en el PM atmosférico. La única vía de exposición considerada ha sido la inhalatoria. La concentración de Cr (VI) se ha calculado como 1/6 de la concentración total de Cr (Brown et al., 2014).

a) Efectos no carcinogénicos

Para evaluar el riesgo de sufrir efectos adversos distintos del cáncer a causa de la exposición a estos metales, se ha calculado para cada uno de ellos y para cada día de muestreo el cociente de riesgo (HQ, *hazard quotient*) y después se ha obtenido el valor medio para cada metal durante el periodo de estudio. El HQ se calcula dividiendo la concentración de cada metal a la que está expuesta la población (EC, *exposure concentration*), entre su concentración de referencia (RfC, *reference concentration*).

$$HQ = \frac{EC \text{ (ng} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}}{RfC \text{ (mg} \cdot \text{m}^{-3}\text{)} \cdot 1.000.000}$$

La RfC es el valor de concentración por debajo del cual no se producen efectos adversos sobre la salud de la población. Las RfCs proporcionadas por la EPA pueden observarse en la Tabla 4.

Para calcular la concentración de exposición (EC) de cada metal se requiere la concentración del metal en el aire o CA ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$); el tiempo de exposición (ET, *exposure time*), que es de 24 h·día⁻¹; la frecuencia de exposición (EF, *exposure frequency*), que es de 350 días·año⁻¹ para residentes locales; la duración de la exposición (ED, *exposure duration*), cuyo valor es de 6 años para niños y 24 años para adultos; y el tiempo promedio (AT, *averaging time*), que se calcula multiplicando la ED por 24 h·día⁻¹ y por 365 días·año⁻¹.

$$EC \text{ (ng} \cdot \text{m}^{-3}\text{)} = \frac{CA \text{ (ng} \cdot \text{m}^{-3}\text{)} \cdot ET \text{ (h} \cdot \text{día}^{-1}\text{)} \cdot EF \text{ (días} \cdot \text{año}^{-1}\text{)} \cdot ED \text{ (años)}}{AT \text{ (h)}}$$

Una vez obtenido el HQ para los metales de estudio, si este es mayor que uno, quiere decir que es probable que se produzcan efectos adversos no carcinogénicos sobre la salud de las personas expuestas a dicho elemento. Cuando este cociente es inferior a uno, se considera que no hay riesgo de que se produzcan este tipo de efectos perjudiciales sobre las personas expuestas. Cabe mencionar que aunque al aumentar el valor del HQ para un determinado metal también aumenta el riesgo de las personas expuestas al mismo, no existe una relación lineal entre el riesgo de la población y el valor del cociente.

b) Efectos carcinogénicos

Para evaluar el riesgo de la población de desarrollar cáncer a causa de la exposición al Cr (VI) y el Ni presentes en el PM atmosférico en la zona de estudio, se ha calculado el riesgo de cáncer (CR, *cancer risk*) para ambos metales para cada día de muestreo y después de haber obtenido el valor medio para cada metal durante el periodo de estudio. El CR representa la probabilidad de que una persona desarrolle cáncer a lo largo de su vida como consecuencia de la exposición específica a una sustancia potencialmente carcinogénica (US EPA, 2009). Como ejemplo, un CR de 10⁻⁶ indica que una persona tiene una probabilidad de uno entre un millón de desarrollar cáncer como consecuencia de la exposición evaluada. La EPA considera aceptables los valores de CR entre 10⁻⁶ y 10⁻⁴, aunque no exista una concentración de exposición por debajo de la cual el riesgo de cáncer sea inexistente. El CR se calcula con la siguiente fórmula:

$$CR = IUR \cdot EC_{\text{cáncer}}$$

Donde IUR son las unidades de riesgo por inhalación (IUR, *inhalation unit risks*) y EC_{cáncer} se calcula de la misma forma que la EC para efectos no carcinogénicos pero con un AT= 70 años · 24 h · día⁻¹ · 365 días · año⁻¹. Las IUR proporcionadas por la EPA se incluyen en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores de RfC e IUR proporcionados por la EPA (2016).

	RfC (mg·m ⁻³)	IUR (µg·m ⁻³) ⁻¹
V	10 ⁻⁴	—
Cr (VI)	10 ⁻⁴	8,4·10 ⁻²
Mn	5·10 ⁻⁵	—
Ni	9·10 ⁻⁵	2,6·10 ⁻⁴

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Contenido de metales de la fracción PM₁₀

La concentración media de PM₁₀ correspondiente al año 2017 y su desviación estándar es de $29,3 \pm 15,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La concentración de PM₁₀ registrada en Elche durante el periodo de estudio es inferior a la de otras ciudades más grandes como Madrid ($31,8 \pm 4,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; Salvador et al., 2012), Zaragoza ($42,9 \pm 17,0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; López et al., 2005) o Atenas ($33,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; Diapouli et al., 2017). Un resumen de las concentraciones de PM₁₀ y de algunos metales medidas durante el periodo de estudio se muestra en la Tabla 5. Para los cálculos se ha excluido el día 13 de agosto de 2017, en el cual tuvo lugar en Elche la “Nit de L’Albá”, una celebración caracterizada por el lanzamiento de fuegos artificiales. Como consecuencia del espectáculo pirotécnico, se liberaron grandes cantidades de ciertos metales a la atmósfera y estas concentraciones anormalmente altas pueden reducir la representatividad de las medias calculadas. Durante ese día se registraron concentraciones anormalmente altas de metales como potasio ($1571 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$), empleado como comburente en forma de nitrato potásico, y cobre ($116 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$), empleado para dar color a los destellos. En la Tabla 6 se muestran valores de concentración de ciertos metales medidos en otras ciudades europeas.

Tabla 5. Concentraciones medias, desviación estándar y concentraciones máximas y mínimas de PM₁₀ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y distintos metales ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) contenidos en dicha fracción para el año 2017.

	Media	DE ^a	Máximo	Mínimo
PM₁₀	29,3	15,1	112,7	4,9
K	232	195	1537	41
Ca	1608	1472	13092	147
Ti	22	34	265	<LD ^b
V	7	7	41	<LD ^b
Cr	7	4	24	<LD ^b
Mn	13	11	88	<LD ^b
Fe	412	311	2564	67
Ni	8	5	29	<LD ^b
Cu	15	8	56	3
Zn	21	12	78	6
Sr	7	6	45	<LD ^b

^a Desviación estándar; ^b Inferior al límite de detección.

Tabla 6. Concentraciones de metales en muestras de PM₁₀ de diferentes ciudades europeas (ng·m⁻³).

	Madrid ^a	Zaragoza ^b	Santander ^c	Gijón ^d	Turín ^e	Milán ^f	Florenia ^g	Tesalónica ^h	Atenas ⁱ
K	390	1010			486	660	102	430	470
Ca	1920	1060			749	1880	753	1670	1490
Ti	56		2		24			29	25
V	4	7	1		3			5	13
Cr	9	8	2	3-4	8	13	9	9	7
Mn	22	25	49	~10	17	45	10	27	16
Fe	1930	666		467	1316	1830	811	100	390
Ni	4	1	1	<2	6	10	3	6	7
Cu	112	23	4	5-10	22	72	37	9	18
Zn	93	212		46	64	180	19	45	56
Sr	8	8			2			8	11

^a Salvador et al. (2004); ^b López et al. (2005); ^c Ruiz et al. (2011); ^d Megido et al. (2017); ^e Padoan et al. (2016); ^f Vecchi et al. (2007), medidas diurnas; ^g D'Alessandro et al. (2003); ^h Samara y Voutsas (2005), concentraciones medidas en partículas en suspensión totales recogidas mediante un impactador inercial; ⁱ Diapouli et al. (2017) (estación de fondo urbana).

La suma de las concentraciones medias de los metales estudiados (Tabla 5) supone un 8% de la concentración media de PM₁₀ registrada durante este estudio.

De todos los elementos estudiados, el Ca es el más abundante (5,5% de la concentración másica media de PM₁₀), seguido del Fe y el K, que suponen un 1,4% y un 0,8%, respectivamente. Los metales menos abundantes son V, Cr y Sr los cuales constituyen cada uno un 0,02% de la concentración másica media anual de PM₁₀.

La concentración media de Ca en Elche es mayor que en ciudades como Zaragoza, Turín, Florenia o Atenas. Los suelos ricos en carbonato de calcio del área de estudio, un clima caracterizado por bajas precipitaciones y elevadas temperaturas, que favorece la resuspensión de partículas del suelo, y las frecuentes intrusiones de masas de aire cargadas de polvo del Sahara, son las principales causas de la elevada concentración de calcio en PM₁₀ en comparación con otras ciudades. En la Tabla 7 se observa que este elemento presenta los mayores coeficientes de correlación con el Sr, procedente principalmente de la corteza terrestre, y con el Cr, procedente tanto de fuentes naturales como antropogénicas. Por lo tanto, es probable que la resuspensión de polvo del suelo y la calzada sea una fuente común a la atmósfera para estos tres metales.

Otros elementos representativos de la corteza terrestre como K, Fe y Mn se encuentran en menor concentración en el lugar de estudio que en ciudades como Madrid, Zaragoza, Turín o Milán. Estos elementos presentan buena correlación entre sí, como se observa en la Tabla 7, lo que evidencia que proceden mayoritariamente de una fuente común. Para el caso del potasio, la menor concentración registrada en Elche puede deberse a que en las ciudades mencionadas tenga lugar una mayor emisión del mismo a la atmósfera a partir de la quema de biomasa (Caseiro et al., 2009).

La concentración media anual de V es igual en Elche que en Zaragoza, pero superior a la de otras ciudades más pobladas como Madrid, Turín o Tesalónica.

Por su parte, la concentración media de Ni registrada durante el periodo de estudio supera a las de todas las ciudades de la Tabla 6, excepto a la de Milán.

El metal con el que el vanadio presenta un mayor coeficiente de correlación es el níquel, lo que refleja que ambos son emitidos por fuentes comunes, generalmente la combustión de petróleo y sus derivados (Becagli et al., 2012, Bosco et al., 2005). Sin embargo, ambos

metales presentan también buenas correlaciones con elementos de origen terrestre como Fe, Mn, Ti o K, lo que parece confirmar que parte del vanadio y el níquel presente en el PM atmosférico de la zona de estudio procede del suelo. En este sentido, los aportes de polvo mineral procedente del Sahara pueden contribuir significativamente al incremento de las concentraciones atmosféricas de estos metales (Galindo et al., 2017).

En cuanto al Cr, la concentración media anual en Elche supera a la de ciudades más pequeñas como Santander o Gijón y es la misma que en Atenas (7 ng·m⁻³). En el resto de las ciudades de la Tabla 6, la concentración de cromo es mayor que en el área de estudio. Este metal se correlaciona por orden decreciente con Ca, Ni y Cu. La buena correlación del Cr con el Ca y el Ni puede indicar que una parte importante de este metal procede de la materia crustal. La buena correlación del cromo con el cobre parece indicar que parte de la concentración atmosférica de este metal puede proceder del desgaste de frenos (Grigoratos y Martini, 2015).

Las concentraciones medias de Cu y Zn en Elche son inferiores a las de otras ciudades con mayores volúmenes de tráfico como Madrid, Zaragoza, Turín, Milán o Atenas. La buena correlación entre ambos metales confirma que proceden mayoritariamente de una fuente común. En el caso del cobre, el segundo coeficiente de correlación más alto lo presenta con el Cr, lo que parece reforzar el hecho de que ambos metales son emitidos a la atmósfera desde una fuente común.

Tabla 7. Matriz de coeficientes de correlación para las concentraciones de metales en PM₁₀.

	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
K										
Ca	0,48									
Ti	0,74	0,39								
V	0,67	0,33	0,72							
Cr	0,53	0,71	0,40	0,40						
Mn	0,80	0,49	0,81	0,68	0,51					
Fe	0,89	0,53	0,89	0,74	0,60	0,91				
Ni	0,75	0,55	0,62	0,75	0,66	0,72	0,79			
Cu	0,44	0,47	0,16	0,16	0,62	0,34	0,41	0,55		
Zn	0,50	0,38	0,14	0,19	0,54	0,28	0,37	0,50	0,69	
Sr	0,63	0,78	0,56	0,55	0,61	0,64	0,71	0,68	0,37	0,32

4.2. Intrusiones saharianas

Del total de días muestreados (146), 10 se vieron afectados por episodios saharianos y en 10 se dieron condiciones de elevada estabilidad atmosférica que produjeron la acumulación de contaminantes. El número total de veces que se superó el valor límite diario de PM₁₀, fijado en 50 µg/m³, fue de 11, de los cuales 6 se debieron a masas de aire procedentes del norte de África; 4 a episodios de acumulación y 1 probablemente a una combinación de factores (tráfico más elevado del habitual, estabilidad atmosférica, etc.), tal y como se observa en la Figura 7.

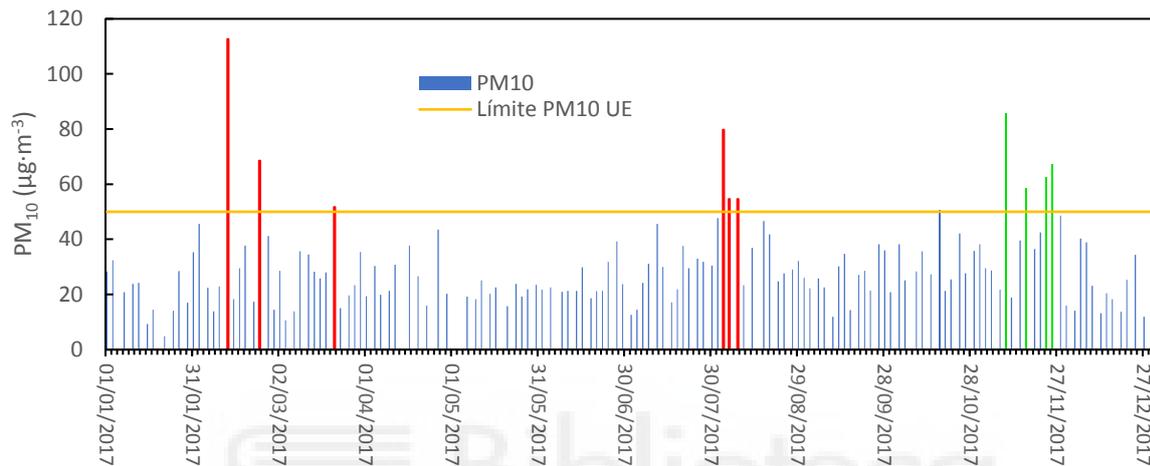


Figura 7. Concentración de PM₁₀ (µg·m⁻³) para cada día muestreado. La línea horizontal amarilla marca el valor límite diario establecido por la Directiva 2008/50/CE. En rojo se marcan aquellos días en los que el valor límite se sobrepasó debido a la influencia de una intrusión sahariana. En verde se marcan los días en los que el límite se superó debido a condiciones de acumulación.

Como puede observarse en la Tabla 8, la concentración media de PM₁₀ en días bajo la influencia de intrusiones (59,5 µg·m⁻³) es superior al valor límite establecido por la Directiva 2008/50/CE (50 µg·m⁻³), y es más del doble de la media para los días sin evento (24,9 µg·m⁻³).

Por otro lado, el metal que presenta el mayor incremento relativo de concentración durante los eventos saharianos es el Ti, seguido de V, Mn, Fe, K y Sr. Era de esperar que los elementos representativos de la corteza terrestre como Ti, Mn, Fe, K y Sr aumentasen durante esta clase de eventos. Para el caso del vanadio, aunque su principal fuente, en muchas zonas urbanas, es la combustión de petróleo, el polvo sahariano puede contener cantidades significativas de este metal (Galindo et al., 2017). Además, parte del vanadio emitido a la atmósfera desde fuentes antropogénicas en la Cuenca Mediterránea y el norte de África puede ser transportado hasta el sureste español por las masas de aire procedentes del Sahara (Galindo et al., 2018).

Otros metales como Ni, Ca y Cr, también experimentan un incremento significativo de concentración durante los episodios saharianos. El incremento relativo de Ca durante las intrusiones es mucho menor que el experimentado por metales como Ti y V. Esto queda reflejado por la disminución del valor medio del ratio Ca/Ti desde 165 para días sin evento hasta 35 para días con intrusión. Este ratio ha sido propuesto para la identificación de intrusiones saharianas en la zona de estudio (Galindo et al., 2017). En el caso del Ni, el

aumento de concentración puede deberse a los mismos motivos mencionados en el párrafo anterior para el vanadio (Galindo et al., 2017; Galindo et al., 2018).

Por su parte, el ratio Ca/Fe, también considerado un indicador fiable de intrusiones saharianas en la zona de estudio (Galindo et al. 2017) presenta un valor medio de 2,7 para días con intrusión y de 3,8 para días sin evento. Esta disminución, aunque no es tan marcada como la observada para el ratio Ca/Ti, es estadísticamente significativa.

Por otro lado, cabe mencionar que el ratio V/Ni, utilizado habitualmente para la identificación de fuentes de combustión (Benetello et al., 2018), aumenta significativamente durante los días con intrusión (1,41) respecto a los días sin evento (0,78). Esto se observó también en una expedición realizada por el océano Atlántico (Jiménez-Vélez et al., 2009), donde el valor medio del ratio pasaba de 0,5 en días sin intrusión a valores de 1,4-7 para días con intrusión. Por lo tanto, valores de este ratio en torno a $1,41 \pm 0,31$ (Tabla 14) podrían utilizarse para identificar días afectados por eventos saharianos.

Por último, el Cu y el Zn son los metales que presentan un menor incremento relativo durante los días con intrusión sahariana (0% y 16%, respectivamente). Esto refleja el hecho de que estos elementos proceden principalmente de fuentes distintas al suelo, en concreto el tráfico rodado. De hecho, son los únicos metales de los estudiados para los que la diferencia de concentración media entre días con intrusión y días sin evento no es estadísticamente significativa para un nivel de confianza del 95% (Tabla 8).

Tabla 8. Concentraciones medias y desviación estándar de PM₁₀ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y distintos metales ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) para días sin evento y días con intrusión sahariana. Se incluyen también el aumento relativo de concentración entre ambos tipos de día.

	Sin evento	Con intrusión	Aumento (%)
PM₁₀	24,9 ± 8,5	59,5 ± 22,3	138*
K	179 ± 78	592 ± 381	231*
Ca	1299 ± 838	2800 ± 1527	116*
Ti	14 ± 14	107 ± 85	664*
V	6 ± 4	24 ± 11	300*
Cr	6 ± 3	11 ± 2	83*
Mn	10 ± 6	36 ± 24	260*
Fe	329 ± 111	1157 ± 711	252*
Ni	7 ± 3	16 ± 5	129*
Cu	14 ± 6	14 ± 6	0
Zn	19 ± 10	22 ± 8	16
Sr	6 ± 5	18 ± 9	200*

*Las diferencias entre la concentración media para días con intrusión y sin evento es significativa al aplicar el test t de Student para medias con varianzas desiguales y un nivel de confianza del 95%.

Caracterización del contenido de metales de la fracción PM₁₀ y evaluación del riesgo sobre la salud en un emplazamiento urbano de Elche.

En la Figura 8a se observan picos marcados de Ti, Fe y Ca coincidentes con ciertos días en los que hubo intrusión (12/02/18, 23/02/18 y 03/08/18). Por otro lado, al representar los valores diarios de los ratios Ca/Ti y V/Ni frente al tiempo (Figura 8b), se observa que los días que se vieron afectados por intrusión coinciden con valores bajos del ratio Ca/Ti (entre 76 y 9) y con valores altos del ratio V/Ni (entre 1 y 1,88). La utilización conjunta de ambos ratios puede servir para identificar días afectados por eventos saharianos.

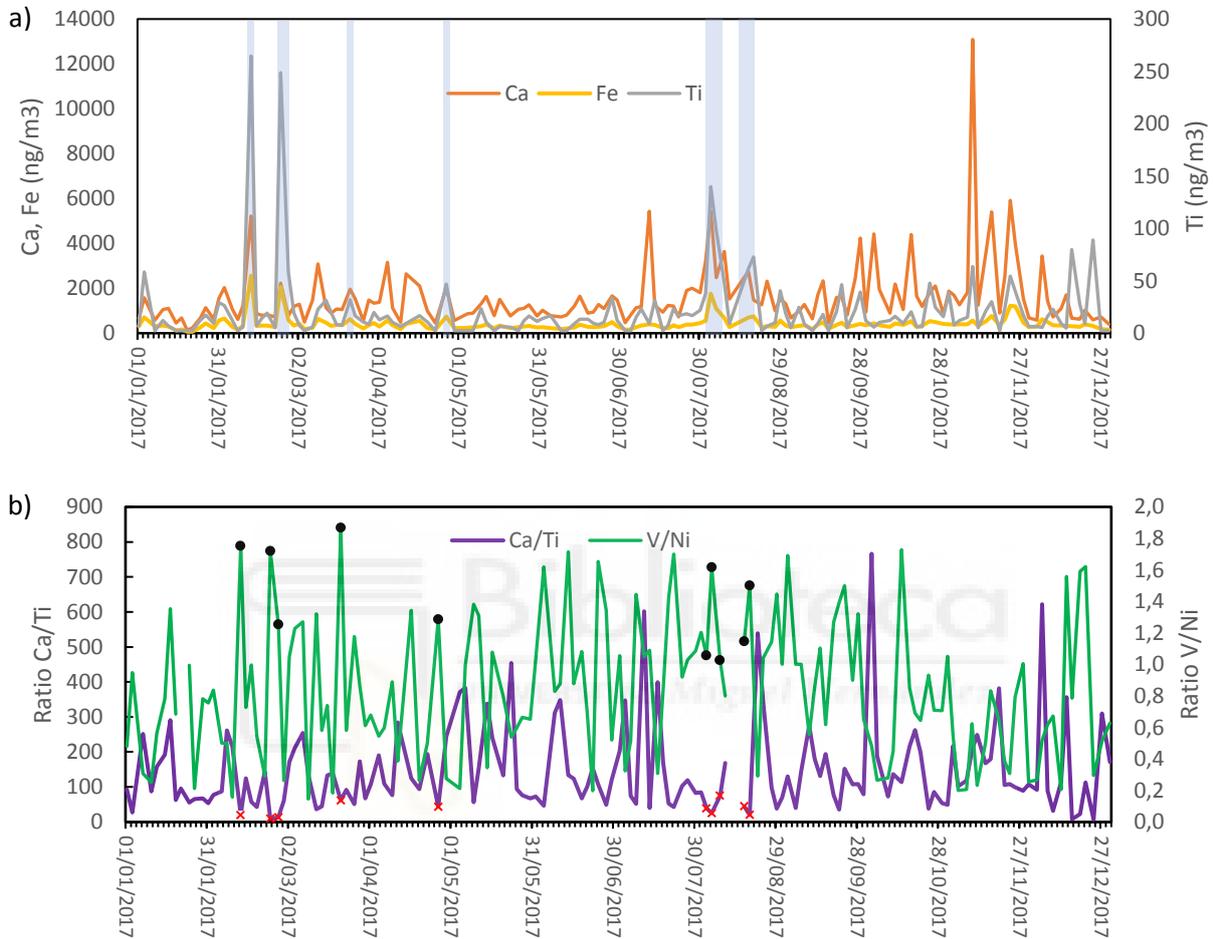


Figura 8. Evolución temporal de las concentraciones de Ca, Fe y Ti (panel a) y de los ratios Ca/Ti y V/Ni (panel b) durante el periodo de estudio. En el panel a aparecen sombreados en azul aquellos días en los que hubo intrusión sahariana. En el panel b se marcan los episodios africanos con cruces, para el ratio Ca/Ti, y puntos, para el ratio V/Ni.

4.3. Factores de enriquecimiento

Con el objetivo de evaluar la influencia de las emisiones de la corteza terrestre en las concentraciones de los metales de estudio, se han calculado los factores de enriquecimiento para días con intrusión y días sin evento. Los valores medios de los mismos para cada elemento se muestran en la Figura 9.

Caracterización del contenido de metales de la fracción PM₁₀ y evaluación del riesgo sobre la salud en un emplazamiento urbano de Elche.

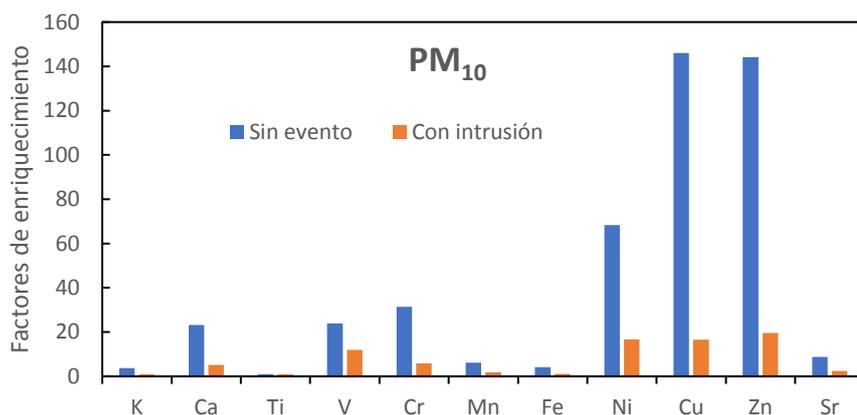


Figura 9. Factores de enriquecimiento de metales en PM₁₀ para días con y sin intrusión sahariana.

Para elementos como Ni, Cu y Zn, se observa que los factores de enriquecimiento son bastante superiores a 10, principalmente para los días sin evento, lo que indica que estos metales son emitidos principalmente desde fuentes antropogénicas durante ambos tipos de día.

Otros metales como Ca y V presentan factores de enriquecimiento mayores de 20, para días sin evento. El factor de enriquecimiento del Cr es superior a 30 para este tipo de días. Para días con intrusión, los factores de enriquecimiento de Ca y Cr pasan a estar por debajo de 10, mientras que el del V se encuentra ligeramente por encima. Esto indica que las concentraciones atmosféricas de estos tres elementos proceden principalmente de fuentes antropogénicas durante los días sin evento, pero se ven fuertemente influenciadas por las intrusiones saharianas.

Por su parte, los factores de enriquecimiento de K, Mn, Fe y Sr presentan valores inferiores a 10, incluso para días sin evento, lo que indica su fuente mayoritaria es la corteza terrestre.

4.4. La influencia del tráfico sobre el contenido de metales en PM₁₀

El objetivo de este apartado es comprobar si existen diferencias significativas entre la composición del material particulado atmosférico durante los días laborables frente a la de los domingos y festivos, dado que el volumen diario de tráfico disminuye en un 30% durante estos últimos, tal y como se comentó en el apartado 3.1.2.

Se han calculado las concentraciones medias de PM₁₀ y distintos metales para los días laborables, por un lado, y para los domingos y festivos, por otro (Tabla 9) y se les ha aplicado el test t de Student para medias con varianzas desiguales. Cabe mencionar que se han excluido aquellos días en los que hubo intrusión y episodios de acumulación, para poder estudiar de la forma más aislada posible la influencia del tráfico sobre la composición del aerosol atmosférico.

Caracterización del contenido de metales de la fracción PM₁₀ y evaluación del riesgo sobre la salud en un emplazamiento urbano de Elche.

Tabla 9. Concentraciones medias y desviación estándar de PM₁₀ (μg·m⁻³) y distintos metales (ng·m⁻³) para los días laborables y no laborables del año 2017.

	Días no laborables	Días laborables	Aumento (%)
PM₁₀	22,8 ± 8,5	24,7 ± 6,7	8
K	170 ± 100	176 ± 68	4
Ca	753 ± 210	1447 ± 743	92*
Ti	13 ± 20	14 ± 11	8
V	4 ± 3	5 ± 3	25
Cr	4 ± 2	6 ± 3	50*
Mn	8 ± 3	11 ± 7	38*
Fe	268 ± 86	346 ± 110	29*
Ni	5 ± 2	7 ± 2	40*
Cu	10 ± 3	15 ± 7	50*
Zn	15 ± 6	21 ± 11	40*
Sr	4 ± 2	6 ± 3	50*

*La diferencia entre las concentraciones medias entre días laborables y domingos y festivos fue significativa al aplicar el test t de Student para medias con varianzas desiguales y un nivel de confianza del 95%.

Aunque la concentración de PM₁₀ es mayor para los días laborables (24,7 μg·m⁻³) que para los no laborables (22,8 μg·m⁻³), esta diferencia no es estadísticamente significativa (p>0,05).

Por otro lado, todos los metales estudiados excepto K, Ti y V, experimentan un aumento significativo de concentración durante los días laborables. Aunque el potasio y el titanio proceden en parte de la resuspensión de polvo de la calzada a causa del tráfico (Thorpe y Harrison, 2008), no se ha observado un incremento de concentración significativo de estos metales durante los días laborables. Para el caso del vanadio, era de esperar la menor dependencia respecto a la variación del volumen tráfico dado que sus fuentes más habituales son la quema de petróleo y carbón (Becagli et al., 2012).

Otros elementos procedentes de la materia crustal (Ca, Mn, Fe y Sr), han experimentado aumentos significativos de concentración durante los días laborables debido probablemente a la mayor resuspensión de polvo de la calzada a causa del paso de vehículos que tiene lugar durante estos días (Thorpe y Harrison, 2008; Galindo et al., 2017).

Por su parte, los incrementos significativos en las concentraciones de Cu y Zn asociados al aumento de tráfico eran de esperar ya que, como se ha mencionado anteriormente, son emitidos principalmente por el desgaste de frenos y neumáticos.

En cuanto al cromo, su incremento de concentración durante los días laborables puede estar asociado tanto al aumento de la resuspensión de polvo por el paso de los vehículos, como al mayor desgaste de frenos que se da durante este tipo de días.

Por último, el aumento de concentración significativo observado para el Ni, podría deberse a la mayor resuspensión de polvo de la calzada durante los días laborables dada la buena correlación de este elemento con Fe y Mn que se observa en la (Tabla 7).

a) Carbono elemental y metales

Tal y como se comentó en la introducción, ciertos metales son buenos trazadores de fuentes de emisión asociadas al tráfico como el desgaste de frenos (Cu) y de neumáticos (Zn). Por

otro lado, el carbono elemental (EC, *elemental carbon*) se considera un buen trazador de las emisiones de tubos de escape asociadas a la combustión de diésel (Sharma et al. 2014).

Se han representado los datos diarios de concentración de cada metal frente a los de EC, para el año 2017, y se han realizado regresiones lineales para observar si existe una buena correlación entre ambos. En caso de darse una buena correlación entre ambos, esto puede indicar que proceden de una fuente común (tráfico rodado).

En primer lugar, estas correlaciones se han llevado a cabo con todos los datos del periodo de estudio, sin distinguir entre estación cálida y fría. En este caso, Cu y Zn son los metales que presentan un coeficiente de determinación más alto con el EC ($R^2=0,69$ y $R^2=0,63$, respectivamente) tal y como se observa en la Figura 10. Esto parece confirmar que Cu y Zn son buenos trazadores del tráfico en la zona de estudio.

El resto de metales pueden ordenarse de mayor a menor coeficiente de determinación de la siguiente manera: Fe ($R^2=0,50$), Mn ($R^2=0,40$), Cr ($R^2=0,36$), K ($R^2=0,36$), Ca ($R^2=0,30$), Sr ($R^2=0,27$), Ni ($R^2=0,25$), Ti ($R^2=0,10$) y V ($R^2=0,05$). Se observa que ciertos metales asociados a la resuspensión de polvo de la calzada como Fe, Mn y K presentan cierta correlación con el EC. Aunque tanto estos metales como Cu y Zn están asociados al tráfico, el hecho de que su correlación con el EC no sea tan marcada como la de los segundos puede deberse a que son emitidos por procesos distintos: mientras los primeros proceden de la resuspensión de polvo de la calzada, el Cu y el Zn son emitidos por la abrasión de frenos y neumáticos. Además, mientras que en la zona de estudio el Cu y el Zn proceden casi exclusivamente del tráfico rodado, metales como Fe, Mn, Cr, K y Ca dependen también de otras fuentes como la resuspensión de polvo por el viento o las intrusiones saharianas.

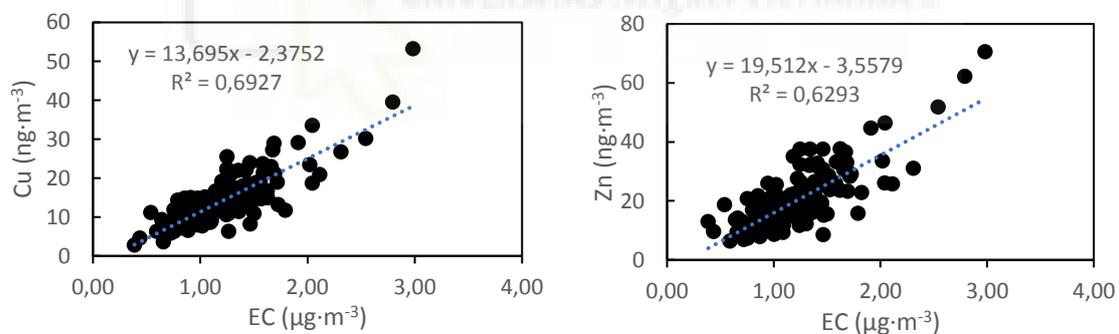


Figura 10. Correlaciones entre Cu y EC (izquierda) y Zn y EC (derecha).

En segundo lugar, se ha dividido el año 2017 en dos estaciones, una cálida (de mayo a agosto) y otra fría (enero, febrero, noviembre y diciembre). Para cada estación se han establecido correlaciones entre todos los metales de estudio y el EC para observar si el coeficiente de determinación varía en función de la época del año. La correlación de todos los metales estudiados con el EC mejora durante la estación fría, especialmente las de V, Ca, Fe y Ti (Tabla 10). Estos metales, excepto el V, tienen en común que proceden tanto del suelo como del tráfico rodado. Por tanto, la mejora en su correlación con el EC durante la estación fría se debe probablemente a que, durante este periodo del año, suele haber una menor interferencia por parte de fuentes como intrusiones saharianas, resuspensión de polvo de la calzada por el viento o el aerosol marino, por lo que la influencia del tráfico sobre la composición del PM atmosférico se observa mejor.

Caracterización del contenido de metales de la fracción PM₁₀ y evaluación del riesgo sobre la salud en un emplazamiento urbano de Elche.

Tabla 10. Coeficientes de determinación entre EC y los distintos metales de estudio para las estaciones cálida y fría de 2017.

	Coeficiente de determinación (R ²)		
	EC (estación cálida)	EC (estación fría)	Incremento (%)
K	0,26	0,52	100
Ca	0,17	0,59	247
Ti	0,14	0,4	186
V	0,12	0,48	300
Cr	0,36	0,56	56
Mn	0,43	0,76	77
Fe	0,24	0,76	217
Ni	0,2	0,38	90
Cu	0,39	0,86	121
Zn	0,42	0,77	83
Sr	0,24	0,45	88

4.5. Variación estacional de la concentración de metales

Para poder evaluar la variabilidad estacional de la concentración de metales en la fracción PM₁₀, se dividió el año 2017 en cuatro estaciones: primavera (de marzo a mayo), verano (de junio a agosto), otoño (de septiembre a noviembre) e invierno (enero, febrero y diciembre). La variabilidad estacional de la concentración atmosférica de metales depende principalmente de la distribución de las intrusiones saharianas y episodios de acumulación a lo largo del periodo de estudio. Por ello, se han calculado los porcentajes de días con intrusión y de días con acumulación para cada estación del año, los cuales se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Porcentaje de días con intrusión y con condiciones de acumulación para cada estación del año 2017.

	Días muestreados	Días con intrusión	Días con acumulación	Días con intrusión (%)	Días con acumulación (%)
Primavera	34	2	0	6	0
Verano	37	5	0	14	0
Otoño	38	0	7	0	18
Invierno	37	3	3	8	8

Se puede observar que el verano fue la estación en la que hubo más días bajo la influencia de episodios saharianos, mientras que en otoño se registraron un mayor número de días de acumulación producidos por condiciones de elevada estabilidad atmosférica. En la Figura 11 se muestran las concentraciones medias para cada estación de los metales estudiados.

Por un lado, puede distinguirse un grupo de metales que presentan una concentración media mayor en otoño que en el resto de las estaciones. Dentro de este grupo se encuentran Ca, K, Fe, Cr, Ni, Cu y Zn.

El Ca, el K y el Fe proceden principalmente de la resuspensión de polvo de la calzada y de las intrusiones saharianas. La resuspensión de polvo del suelo tanto por el viento como por el paso de vehículos suele ser mayor en verano, mientras que la frecuencia de episodios africanos también suele ser mayor durante esta época del año. Por estos motivos, cabría esperar la máxima concentración de estos elementos durante la época estival. Sin embargo, la

explicación de que las concentraciones medias más altas se hayan registrado en otoño se debe al elevado porcentaje de días con acumulación durante esta estación. De hecho, en la figura 8a puede observarse que los dos mayores picos de Ca registrados durante el año 2017 coinciden con dos días en los que hubo condiciones de elevada estabilidad atmosférica: 09/11/17 (13092 ng·m⁻³) y 23/11/17 (5922 ng·m⁻³). El día 25/11/17, en el que también se dieron condiciones de acumulación de contaminantes, se registraron concentraciones de K de 1317 ng·m⁻³ y de Fe de 1188 ng·m⁻³, lo que supone un incremento relativo respecto a las concentraciones medias anuales de un 468% para el potasio y del 188% para el hierro.

En cuanto a Cr, Cu y Zn, las concentraciones más altas se alcanzan habitualmente durante los meses de otoño e invierno (Padoan et al., 2016) debido a las menores condiciones dispersivas de la atmósfera. Los máximos otoñales registrados durante el periodo de estudio se deben, como en el caso del Ca, K y Fe, al elevado número de días de acumulación que se produjeron durante el mes de noviembre.

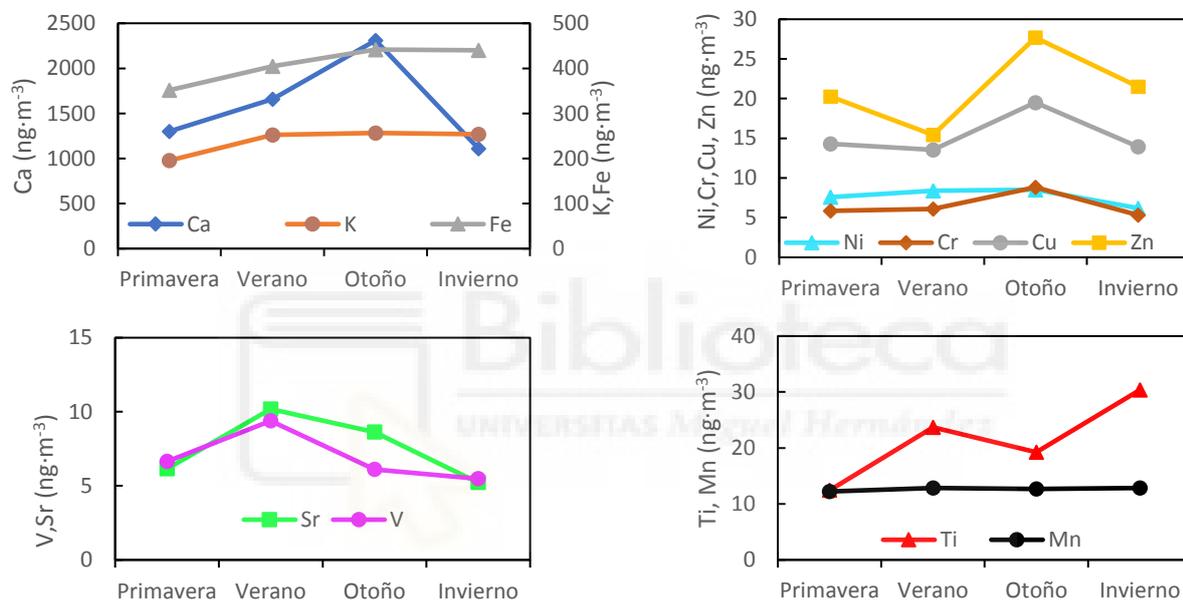


Figura 11. Concentraciones medias de los metales estudiados para cada estación del año 2017.

V y Sr presentan las máximas concentraciones en verano. Los niveles de ambos metales experimentan fuertes incrementos durante los episodios saharianos (ver apartado 4.2), cuya frecuencia fue superior durante esos meses. En el caso del vanadio, el incremento de su concentración media durante esta época podría deberse también a que, durante el verano, el tráfico marítimo aumenta y las emisiones de los barcos contienen cantidades significativas de este metal. Sin embargo, el valor medio del ratio V/Ni para esta estación (1,04; Tabla 14) no se encuentra dentro del rango característico para este tipo de emisiones (1,7-4; Benetello et al., 2018), lo que apunta a que el mayor porcentaje de días con intrusión es la causa principal del aumento de las concentraciones estivales de vanadio.

En cuanto al Ti, su máxima concentración media se da en invierno, aunque la diferencia con la media de otoño no es estadísticamente significativa. Para este elemento, al igual que para Ca, K, Fe y Sr, cabría esperar la máxima concentración media en aquella estación con un mayor porcentaje de días con intrusión, que en este caso es el verano. Sin embargo, tal y como puede observarse en la figura 8a, los mayores picos de Ti del año se dieron durante dos días de invierno afectados por eventos saharianos (12/02/17 y 23/02/17). Estos días se alcanzaron concentraciones de 265 y 249 ng·m⁻³, respectivamente. Estas concentraciones

Caracterización del contenido de metales de la fracción PM₁₀ y evaluación del riesgo sobre la salud en un emplazamiento urbano de Elche.

suponen un incremento relativo superior al 1000% respecto a la media anual (22 ng·m⁻³). Las concentraciones anormalmente altas de Ti registradas durante estos dos intensos episodios africanos son las responsables de que la concentración media estacional más alta de este metal se de en invierno.

Por último, la concentración de Mn no presenta una variación estacional significativa, probablemente debido a la distribución de la frecuencia e intensidad de los eventos registrados durante el periodo de estudio.

4.6. Ratios elementales para la identificación de fuentes

Los ratios elementales se utilizan habitualmente como herramientas de identificación de fuentes de contaminación (Arditsoglou y Samara, 2005).

En la Tabla 12 se presentan los valores característicos de los ratios Cu/Zn y V/Ni para distintas fuentes de emisión (Benetello et al., 2018).

Tabla 12. Valores característicos de algunos ratios elementales para distintas fuentes de emisión de partículas a la atmósfera.

Fuentes	Cu/Zn	V/Ni
Vehículos gasolina	0,26–0,36	0,02–0,11
Vehículos diésel	0,2	0,15–0,68
Vehículos pesados (diésel)	0,14–1,84	0,85
Polvo de la calzada	0,03	0,6
Combustión de petróleo	–	0,4
Emisiones de barcos	–	1,7–4
Incineración de chatarra	–	5,9
Producción de cemento	–	–
Polvo de construcción	0,03	0,57–0,78

a) Cu/Zn

El ratio Cu/Zn se ha empleado para evaluar la influencia del tráfico como fuente de contaminación. En la Tabla 13 se muestran valores medios de este ratio para el periodo de estudio.

Tabla 13. Media, desviación estándar, valor mínimo y valor máximo del ratio Cu/Zn para el periodo de estudio.

	Cu/Zn			
	Media	DE ^a	Mínimo	Máximo
2017	0,74	0,25	0,22	2,47
Primavera	0,79	0,21	0,22	1,25
Verano	0,75	0,21	0,34	1,20
Otoño	0,76	0,34	0,29	2,47
Invierno	0,68	0,21	0,22	1,07
Laborables	0,77	0,30	0,22	2,47
No laborables	0,71	0,15	0,47	0,97
Intrusión	0,63	0,13	0,44	0,85
Acumulación	0,68	0,17	0,29	0,91
Sin evento	0,76	0,26	0,22	2,43

Todos los valores medios de la Tabla 13 están dentro del rango de valores asociado a vehículos pesados (diésel) incluido en la Tabla 12 y son mayores que los rangos para vehículos de gasolina (0,26-0,36) y diésel (0,2) que se muestran en dicha tabla.

La estación del año que presenta un valor medio más alto del ratio es primavera (0,79) mientras que la que presenta el menor valor medio es invierno (0,68), siendo la diferencia entre ambos valores estadísticamente significativa ($p < 0,05$).

Por otro lado, la diferencia entre el valor medio del ratio para días laborables y no laborables no es significativa, lo que puede indicar que, aunque los domingos y festivos se reduce la emisión de estos metales, la principal fuente de ambos sigue siendo el tráfico rodado.

Por último, la diferencia entre el valor medio del ratio para días con intrusión y sin evento es significativa y puede deberse a que el Zn experimenta un ligero incremento de concentración durante los eventos saharianos, mientras que el Cu no.

Como conclusión, aunque todos los valores medios del ratio Cu/Zn se hayan dentro del rango para vehículos pesados, es poco probable que haya un flujo importante de los mismos en la calle donde se ubica el punto de muestreo. El hecho de que estos valores medios no coincidan con los propuestos para vehículos gasolina ni con los de vehículos diésel puede deberse a que, en la zona de estudio, el Cu y el Zn proceden en mayor medida del desgaste de componentes de vehículos que de las emisiones de los tubos de escape (Pant et al., 2017).

b) V/Ni

El ratio V/Ni puede utilizarse para identificar diversas fuentes de combustión (Benetello et al., 2018). En la Tabla 14 se muestran valores medios de este ratio para el periodo de estudio.

Tabla 14. Media, desviación estándar, valor mínimo y valor máximo del ratio V/Ni para el periodo de estudio.

	V/Ni			
	Media	DE ^a	Mínimo	Máximo
2017	0,99	0,38	0,31	1,87
Primavera	0,93	0,36	0,39	1,87
Verano	1,13	0,32	0,51	1,71
Otoño	0,89	0,37	0,31	1,73
Invierno	1,00	0,44	0,48	1,75
Laborables	0,92	0,34	0,39	1,71
No laborables	1,01	0,34	0,48	1,62
Intrusión	1,41	0,31	1,00	1,88
Acumulación	0,64	0,22	0,31	1,00
Sin evento	0,99	0,38	0,38	2,00

Ninguno de los valores medios del ratio V/Ni de la Tabla 14 coincide con los rangos o valores que se muestran Tabla 12, excepto el valor medio para días con acumulación (0,64), que está dentro del rango para vehículos diésel (0,15-0,68).

Respecto a los valores medios estacionales, el máximo se da en verano (1,13) y el mínimo en otoño (0,89). Las diferencias entre la media de verano y el resto de estaciones es estadísticamente significativa.

En cuanto a la diferencia entre los valores medios del ratio V/Ni para días laborables (0,92) y no laborables (1,01), esta no es estadísticamente significativa para un nivel de confianza del 95%.

Caracterización del contenido de metales de la fracción PM₁₀ y evaluación del riesgo sobre la salud en un emplazamiento urbano de Elche.

Por último, al comparar las medias de los días con intrusión, acumulación y sin evento, se observa que el valor medio del ratio V/Ni para días con intrusión (1,41) es significativamente mayor que para los otros dos.

Como conclusión, el hecho de que la mayoría de los valores medios calculados del ratio V/Ni no puedan clasificarse en ninguna de las fuentes de la Tabla 12 puede deberse a que, en la zona de estudio, estos metales proceden de una gran variedad de fuentes.

4.7. Evaluación del riesgo sobre la salud

a) Efectos no carcinogénicos

Los valores de concentración de exposición (EC) y cociente de riesgo (HQ) para los cuatro metales evaluados se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Concentraciones de exposición (EC) y cocientes de riesgo (HQ) para algunos metales contenidos en la fracción PM₁₀.

	Adultos y niños	
	EC (ng·m ⁻³)	HQ
V	6,6	6,6·10 ⁻²
Cr (VI)	1	1·10 ⁻²
Mn	12	2,4·10 ⁻¹
Ni	7,3	8,2·10 ⁻²

Puede observarse que los valores de EC y HQ son iguales para niños y adultos y, que estos últimos, se encuentran por debajo de la unidad para todos los metales evaluados. Por tanto, según la metodología empleada, puede afirmarse que la población está expuesta, por vía inhalatoria, a unas concentraciones de estos elementos que no suponen un riesgo apreciable para su salud, en lo referente a efectos no carcinogénicos. Incluso la suma de todos los HQ (4,0·10⁻¹) es inferior a uno. En cualquier caso, es necesario realizar un seguimiento de las concentraciones atmosféricas de estos metales para evitar que aumenten hasta suponer un riesgo apreciable para la población. En concreto hay que prestar especial atención al Mn ya que, de los metales evaluados, es el que presenta un HQ más elevado y está asociado a diversos efectos neurotóxicos (Roels et al., 2012).

b) Efectos carcinogénicos

Las concentraciones de exposición para efectos carcinogénicos (EC_{cáncer}) y el riesgo de cáncer (CR) para los dos metales evaluados se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Concentraciones de exposición para efectos carcinogénicos (EC_{cáncer}) y riesgos de cáncer (CR) para dos de los metales de estudio.

	EC _{cáncer} (ng·m ⁻³)		CR	
	Adultos	Niños	Adultos	Niños
Cr (VI)	0,4	0,1	3·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵
Ni	2,5	0,6	7·10 ⁻⁷	2·10 ⁻⁷

A la luz de los datos de la Tabla 16, se deduce que no existe un riesgo apreciable, ni para adultos ni para niños, de desarrollar cáncer como consecuencia de la exposición a las concentraciones medidas de Cr (VI) y Ni en la fracción PM₁₀, ya que todos los CR son inferiores a 10⁻⁴ y, por tanto, están dentro del rango de riesgo aceptable propuesto por la EPA.

5. CONCLUSIONES

- El nivel medio de PM₁₀ medido durante el periodo de estudio en Elche es inferior al de otras ciudades europeas debido probablemente al menor volumen de tráfico y a la menor industrialización del área de estudio.
- El conjunto de elementos analizados constituye el 8% de la concentración media de PM₁₀ correspondiente al año 2017, siendo el Ca, el Fe y el K los más abundantes.
- Las concentraciones de Ca registradas fueron más altas que las medidas en otras ciudades del Mediterráneo debido probablemente a los suelos enriquecidos en calcio de la zona de estudio y a las frecuentes intrusiones saharianas.
- Las concentraciones de V y Ni medidas en Elche son mayores a las registradas en otras ciudades más pobladas debido probablemente al aporte desde el suelo y por parte de masas de aire procedentes del Sahara.
- Las concentraciones de Cu y Zn medidas en Elche son inferiores a las de otras ciudades con mayor volumen de tráfico.
- Las intrusiones saharianas contribuyen a aumentar de forma significativa los niveles de PM₁₀ y de metales como Ti, V, Mn, Fe, K, Sr, Ni, Ca y Cr.
- El ratio Ca/Ti experimenta un descenso significativo durante los eventos saharianos, mientras que el ratio V/Ni experimenta un aumento significativo durante este tipo de episodios. La utilización de ambos ratios conjuntamente puede permitir identificar días afectados por intrusión.
- Metales como Cu, Zn y Ni proceden principalmente de fuentes antropogénicas; Cr, V y Ca están influenciados tanto por fuentes naturales como antropogénicas; y metales como K, Fe, Mn y Sr proceden mayoritariamente de la corteza terrestre.
- Todos los metales evaluados, excepto V, Ti y K, mostraron aumentos estadísticamente significativos durante los días laborables. Los mayores aumentos se dieron para Ca, Cr, Cu y Sr.
- El Cu y el Zn son los metales que presentan una correlación más alta con el EC, lo que confirma que su principal fuente, en el área de estudio, es el tráfico rodado.
- La variación estacional de los niveles de PM₁₀ y de metales depende en gran medida de la distribución de las intrusiones y los episodios de acumulación a lo largo del periodo de estudio.
- Tanto el riesgo de efectos carcinogénicos y como el de efectos no carcinogénicos ligado a las concentraciones de metales medidas en la fracción PM₁₀ en Elche es aceptable según la metodología propuesta por la EPA.

6. PROYECCIÓN FUTURA

Con el objetivo de complementar los resultados obtenidos en este estudio, podrían realizarse las siguientes labores:

- Análisis de muestras de PM₁ tomadas en el mismo punto de muestreo, durante el año 2017, para definir con mayor precisión la influencia antrópica sobre los metales estudiados.
- Determinar, en las muestras recogidas, los componentes mayoritarios (EC, OC e iones hidrosolubles) para caracterizar de forma completa la composición química global del PM atmosférico de la zona de estudio.
- Utilizar los datos de composición química completa para la identificación de fuentes y determinación de la contribución de cada una de ellas al aerosol atmosférico mediante herramientas estadísticas.
- Llevar a cabo dos campañas de muestreo de PM₁₀ simultáneas, una en un emplazamiento rural o una estación de fondo urbano y otra en un emplazamiento urbano, con el objetivo de comparar los resultados obtenidos, evaluar la influencia de las diversas fuentes antropogénicas de la zona de estudio sobre el PM atmosférico e identificar trazadores.



7. BIBLIOGRAFÍA

- Adachi K., Tainosho Y. (2004). *Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust*. Environment International, 30, 1009-17.
- Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A. (2006). *Approaching PM_{2.5} and PM_{2.5-10} source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution*. Science of the Total Environment, 368, 663-674.
- Arditoglou A., Samara C. (2005). *Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: a source identification and apportionment study*. Chemosphere, 59, 669-78.
- Becagli, S., Sferlazzo, D.M., Pace, G., di Sarra, A., Bommarito, C., Calzolari, G., Ghedini, C., Lucarelli, F., Meloni, D., Monteleone, F., Severi, M., Traversi, R., Udisti, R. (2012). *Evidence for heavy fuel oil combustion aerosols from chemical analyses at the island of Lampedusa: a possible large role of ships emissions in the Mediterranean*. Atmospheric Chemistry and Physics, 12, 3479-3492.
- Bello J, López de Cerain. (2001). *Fundamentos de Ciencia Toxicológica*. Díaz de Santos. pp: 155-179. ISBN: 84-7978-472-5.
- Benetello, F., Squizzato, S., Masiol, M., Khan, M., Visin, F., Formenton, G., Pavoni, B. (2018). *A procedure to evaluate the factors determining the elemental composition of PM_{2.5}. Case study: the Veneto region (northeastern Italy)*. Environmental Science and Pollution Research, 25, 3823-3839.
- Bosco, M.L., Varrica, D., Dongarrà, G. (2005). *Case study: inorganic pollutants associated with particulate matter from an area near a petrochemical plant*. Environmental Research, 99, 18-30.
- Bove, M.C., Brotto, P., Calzolari, G., Cassola, F., Cavalli, F., Fermo, P., Hjorth, J., Massabò, D., Nava, S., Piazzalunga, A., Schembari, C., Prati, P. (2016). *PM₁₀ source apportionment applying PMF and chemical tracer analysis to ship-borne measurements in the Western Mediterranean*. Atmospheric Environment, 125, 140-151.
- Brown, R.J.C., Van Aswegen, S., Webb, W.R., Goddard, S.L. (2014). *UK concentrations of chromium and chromium (VI), measured as water-soluble chromium, in PM₁₀*. Atmospheric Environment, 99, 385-391.
- Caseiro, A., Bauer, H., Schmidl, C., Pio, C.A., Puxbaum, H. (2009). *Wood burning impact on PM₁₀ in three Austrian regions*. Atmospheric Environment, 43, 2186-2195.
- Chen, L.C., Lippmann, M. (2009). *Effects of metals within ambient air particulate matter (PM) on human health*. Inhalation Toxicology 21, 1-31.
- Chiari, M., Yubero, E., Calzolari, G., Lucarelli, F., Crespo, J. Galindo, N., Nicolás J.F., Giannoni, M., Nava, S. (2018). *Comparison of PIXE and XRF analysis of airborne particulate matter samples collected on Teflon and quartz fibre filters*. 494 Nuclear Instruments and Methods B., 417, 128-132.
- Cho, S.H., Richmond-Bryant, J., Thornburg, J., Portzer, J., Vanderpool, R., Cavender, K., Rice, J. (2011). *A literature review of concentrations and size distributions of ambient airborne Pb-containing particulate matter*. Atmospheric Environment, 45, 5005-5015.

Caracterización del contenido de metales de la fracción PM₁₀ y evaluación del riesgo sobre la salud en un emplazamiento urbano de Elche.

- Clements, N., Eav, J., Xie, M., Hannigan, M.P., Miller, S.L., Navidi, W., Peel, J.L., Schauer, J.J., Shafer, M.M., Milford, J.B. (2014). *Concentrations and source insights for trace elements in fine and coarse particulate matter*. Atmospheric Environment, 89, 373-381.
- D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Mandò, P.A., Marcazzan, G, Nava, S., Pratia, P., Valli, G., Vecchi, R, Zucchiattia, A. (2003). *Hourly elemental composition and sources identification of fine and coarse PM10 particulate matter in four Italian towns*. Journal of Aerosol Science, 34, 243-259.
- Diapouli, E., Manousakas, M., Vratolis, S., Vasilatou, V., Maggos, Th., Saraga, D., Grigoratos, Th., Argyropoulos, G., Voutsas, D., Samara, C., Eleftheriadis, K. (2017). *Evolution of air pollution source contributions over one decade, derived by PM10 and PM2.5 source apportionment in two metropolitan urban areas in Greece*. Atmospheric Environment, 164, 416-430.
- Díaz, J., Tobías, A., Linares, C. (2012). Saharan dust and association between particulate matter and case-specific mortality: a case-crossover analysis in Madrid (Spain). Environ. Health 11, 1–11.
- Draxler, R.R., Rolph, G.D. (2013). HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model Access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- 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*. Science of the Total Environment, 584-585, 723-730.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J.F., Varea, M., Crespo, J. (2018). *Characterization of metals in PM1 and PM10 and health risk evaluation at an urban site in the western Mediterranean*, Chemosphere, 201, 243-250.
- Grigoratos, T., Martini, G. (2015). *Brake wear particle emissions: a review*. Environmental Science and Pollution Research, 22, 2491–2504.
- Instituto Nacional de Estadística (INE). (2017). Cifras oficiales de población resultantes de la revisión del Padrón municipal a 1 de enero. <http://www.ine.es>.
- Jeong, S. (2013). *The impact of air pollution on human health in Suwon City*. Asian J Atmospheric Environment, 7, 227–233.
- Jiménez-Vélez, B., Detrés, Y., Armstrong, R.A., Gioda, A. (2009). *Characterization of African Dust (PM_{2.5}) across the Atlantic Ocean during AEROSE 2004*. Atmospheric Environment, 43, 2659–2664.
- Kumar, P., Hopke, P.K., Raja, S., Casuccio, G., Lersch, T.L., West, R. (2012). *Characterization and heterogeneity of coarse particles across an urban area*. Atmospheric Environment, 46, 449-459.
- Lippmann, M., Ito, K., Hwang, J. S., Maciejczyk, P., and Chen, L. C. (2006). *Cardiovascular effects of nickel in ambient air*. Environmental Health Perspectives, 114, 1662–1669.
- López, J. M., Callén, M.S., Murillo, R., García, T., Navarro, M.V., de la Cruz, M.T., Mastral, A.M. (2005). *Levels of selected metals in ambient air PM10 in an urban site of Zaragoza (Spain)*. Environmental Research, 99, 58-67.

- Megido, L., Suárez-Peña, B., Negral, L., Castrillón, L., Fernández-Nava, Y. (2017). *Suburban air quality: human health hazard assessment of potentially toxic elements in PM₁₀*. Chemosphere, 177, 284-291.
- Mészáros, E. (1999). *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Editorial: Akadémiai Kiado.
- 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.
- Mitra AP, Morawska L, Sharma C, Zhang J. (2002). *Chapter two: methodologies for characterisation of combustion sources and for quantification of their emissions*. Chemosphere, 49 (9), 903–922.
- Monaci, F., Moni, F., Lanciotti, E., Grechi, D., Bargagli R. (2000). *Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission, in place of lead*. Environmental Pollution, 107, 321-327.
- Moreno Grau, MD. *Compuestos cancerígenos*. Moreno Grau, MD. (2003). *Toxicología ambiental. Evaluación de riesgo para la salud humana*. Mc Graw Hill. Madrid. pp: 96-117. ISBN: 84-481-3781-7.
- Nicolás, J.F., Chiari, M., Galindo, N., Crespo, J., Galindo, N., Lucarelli, F., Nava, S., Yubero, E. (2011). *Assessment of potential source regions of PM_{2.5} components at a southwestern Mediterranean site*. Tellus B, 63, 96–106.
- Nicolás, J.F., Galindo, N., Yubero, E., Pastor, C. (2009). *Aerosol Inorganic Ions in a Semiarid Region on the Southeastern Spanish Mediterranean Coast*. Water, Air, & Soil Pollution, 201, 149-159.
- Nava, S., Becagli, S., Calzolari, G., Chiari, M., Lucarelli, F., Prati, P., Traversi, R., Udisti, R., Valli, G., Vecchi, R. (2012). *Saharan dust impact in central Italy: An overview on three years elemental data records*. Atmospheric Environment, 60, 444–452.
- Nava, S., Becherini F., Bernardi A., Bonazza A., Chiari M., García-Orellana I., Lucarelli F., Ludwig N., Migliori A., Sabbioni C., Udisti R., Valli G. and Vecchi R. (2010). *An integrated approach to assess air pollution threats to cultural heritage in a semi-confined environment: The case study of Michelozzo's Courtyard in Florence (Italy)*. Science of the Total Environment, 408, 1403-1413.
- Nriagu, J.O., Pacyna J. M. (1998). *Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals*. Nature, 333, 134 – 139.
- Padoan, E., Malandrino, M., Giacomino, A., Grosa, M.M., Lollobrigida, F., Martini, S., Abolino, O. (2016). *Spatial distribution and potential sources of trace elements in PM₁₀ monitored in urban and rural sites of Piedmont Region*. Chemosphere, 145, 495-505.
- Pant P, Shi Z, Pope FD, Harrison RM (2017) *Characterization of traffic-related particulate matter emissions in a road tunnel in Birmingham, UK: Trace metals and organic molecular markers*. Aerosol Air Qual Res 17:117–130.

Caracterización del contenido de metales de la fracción PM₁₀ y evaluación del riesgo sobre la salud en un emplazamiento urbano de Elche.

- Pateraki, St., Assimakopoulos, V.D., Bougiatioti, A., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Vasilakos, Ch. (2012). *Carbonaceous and ionic compositional patterns of fine particles over an urban Mediterranean area*. Science of the Total Environment, 424, 251-263.
- Perrone, M.G., Gualtieri, M., Ferrero, L., Lo Porto, C., Udisti, R., Bolzacchini, E., Camatini, M. (2010). *Seasonal variations in chemical composition and in vitro biological effects of fine PM from Milan*. Chemosphere, 78, 1368-1377.
- Prospero, J.M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S.E., Gill, T.E. (2002). *Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product*. Reviews of Geophysics, 40, 1.
- Querol, X., Viana, M., Moreno, T., Alastuey, A., Pey, J., Amato, F., Pandolfi, M., Minguillón, M.C., Reche, C., Pérez, N., González, A., Pallarés, M., Moral, A., Monfort, E., Escrig, A., Cristóbal, A., Hernández, I., Miró, J.V., Jiménez, S., Reina Velázquez, F., Jabato R., Ballester, F., Boldo, E., Bellido J. (2012). *Bases científico-técnicas para un Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire*. ISBN: 978-84-00-09475-1. Editorial CSIC.
- Roels, H.A., Bowler, R.M., Kim, Y., Claus Henn, B., Mergler, D., Hoet, P., Gocheva, V.V., Bellinger, D.C., Wright, R.O., Harris, M.G., Chang, Y., Bouchard, M.F., Riojas-Rodriguez, H., Menezes-Filho, J.A., Téllez-Rojo, M.M. (2012). *Manganese exposure and cognitive deficits: a growing concern for manganese neurotoxicity*. Neurotoxicology, 34, 872–880.
- Rudnick, R.L., Gao, S. (2003). *Composition of the continental crust*. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), Treatise on Geochemistry Vol. 3. Pergamon/Elsevier, Boston, MA, pp. 1–64.
- Ruiz, S., Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, J.A. (2011). *Contribution of point sources to trace metal levels in urban areas surrounded by industrial activities in the Cantabria Region (Northern Region)*. Procedia Environmental Sciences, 4, 76-86.
- Salvador, P., Artíñano, B., Alonso, D., Querol, X., Alastuey, A. (2004). *Identification and characterisation of sources of PM₁₀ in Madrid (Spain) by statistical methods*. Atmospheric Environment, 38, 435-447.
- Salvador, P., Artíñano, B., Viana, M., Alastuey, A., Querol, X. (2012). *Evaluation of the changes in the Madrid metropolitan area influencing air quality: Analysis of 1999–2008 temporal trend of particulate matter*. Atmospheric Environment, 57, 175–185.
- Samara, C., Voutsas, D. (2005). *Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment*. Chemosphere, 59, 1197-1206.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 1ª Edición, J. Wiley & Sons, Nueva York.
- Sharma, S.K., Mandal, T.K., Saxena, M., Sharma, R.A., Datta, A., Saud, T. (2014). *Variation of OC, EC, WSIC and trace metals of PM₁₀ in Delhi, India*. Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics, 113, 10–22.
- Sorensen, M., Schins, R. P. F., Hertel, O., and Loft, S. (2005). *Transition metals in personal samples of PM_{2.5} and oxidative stress in human volunteers*. Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention, 14(5), 1340–1343.

Caracterización del contenido de metales de la fracción PM₁₀ y evaluación del riesgo sobre la salud en un emplazamiento urbano de Elche.

- Szidat, S., Ruff, M., Perron, N., Wacker, L., Synal, H.A., Hallquist, M., Shannigrahi, A.S., Yttri, K.E., Dye, C., Simpson, D. (2009). *Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Göteborg, Sweden*. Atmospheric Chemistry and Physics 9, 1521–1535.
- Thorpe, A., Harrison, R.M. (2008). *Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review*. Science of the Total Environment, 400, 270–282.
- Titos, G., Lyamani, H., Pandolfi, M., Alastuey, A., Alados-Arboledas, L. (2014). *Identification of fine (PM₁) and coarse (PM₁₀₋₁) sources of particulate matter in an urban environment*. Atmospheric Environment, 89, 593-602.
- US EPA (2009). *Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment)*. EPA-540-R-070-002. OSWER 9285.7-82. Office of Superfund Remediation and Technology Innovation Environmental Protection Agency Washington, D.C.
https://www.epa.gov/sites/production/files/2015/09/documents/partf_200901_final.pdf
- Vecchi, R., Marcazzan, G., Valli G. (2007). *A study on nighttime–daytime PM₁₀ concentration and elemental composition in relation to atmospheric dispersion in the urban area of Milan (Italy)*. Atmospheric Environment, 41, 2136-2144.
- Viana, M.M. (2003). *Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias (Tesis doctoral)*. Barcelona.
- WHO, 2013. *Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP project: final technical report*. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- Wróbel, A., Rokita, E., Maenhaut, W. (2000). *Transport of traffic-related aerosols in urban areas*. Science of the Total Environment, 257, 199 – 211.
- Yubero, E., Galindo, N., Nicolás, J.F., Crespo, J., Calzolari, G., Lucarelli, F. (2015). *Temporal variations of PM₁ major components in an urban street canyon*. Environmental Science and Pollution Research, 22, 13328-13335.