
Variabilidad de la composición química mayoritaria de la fracción PM₁₀ en Elche



Trabajo de Fin de Grado

Autora: Lorena Moreno Mendiola

Ciencias Ambientales

Tutores: Nuria Galindo Corral y Eduardo Yubero Funes

2016

Área de conocimiento: Física Aplicada

Departamento: Física y Arquitectura de Computadores



Agradezco a mis tutores, Nuria Galindo y Eduardo Yubero, la oportunidad ofrecida para investigar en este campo y toda la ayuda prestada, ya que sin ellos no habría sido posible desarrollar este trabajo.

A mis padres por su entusiasmo cuando cumplía mis objetivos, por su apoyo cuando los resultados no eran los esperados y por haber hecho posible esta etapa universitaria.

También quiero agradecer a mis compañeros y amigos la ayuda y consejos proporcionados siempre que lo he necesitado.

Variabilidad de la composición química mayoritaria de la fracción PM₁₀ en Elche

Autora: Lorena Moreno Mendiola

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 determinado las concentraciones de los iones hidrosolubles y del aerosol carbonoso asociados al PM₁₀ en Elche. Para ello se han tomado muestras de PM₁₀ durante días completos en un emplazamiento urbano del centro de la ciudad. Tras realizar el análisis gravimétrico para medir la concentración másica de las partículas, se ha llevado a cabo el análisis termo/óptico a partir del cual se obtienen los niveles de OC y EC. Por último, las muestras se han extraído con agua y se han analizado por cromatografía iónica para determinar la concentración de las especies iónicas solubles en agua. A partir de los resultados obtenidos se ha evaluado la variabilidad estacional, así como la influencia de diferentes factores sobre los niveles del PM₁₀ y sus componentes principales.

Palabras clave: PM₁₀, carbono orgánico, carbono elemental, iones inorgánicos, intrusiones de polvo sahariano, tráfico.

Abstract:

In this study, the concentrations of water-soluble ions and carbonaceous species associated with the PM₁₀ fraction in Elche have been evaluated. For this, daily PM₁₀ samples were collected at an urban site in the city center. After the gravimetric analysis to determine the particle mass concentration, a thermo/optic analysis to obtain OC and EC levels was carried out. Finally, samples were extracted with ultrapure water and analyzed by means of ion chromatography in order to determine the concentration of water-soluble ionic species. From the results obtained, the seasonal variability as well as the different factors influencing the levels of PM₁₀ and its main components, has been evaluated.

Keywords: PM₁₀, organic carbon, elemental carbon, inorganic ions, Saharan dust intrusions, traffic.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Material particulado atmosférico	1
1.1.1 Generalidades	1
1.1.2 Tamaño del material particulado atmosférico	2
1.1.3 Composición química del material particulado	2
1.1.3.1 Partículas finas	3
1.1.3.2 Partículas gruesas	5
1.1.4 Efectos y legislación vigente	7
2. OBJETIVOS	9
3. MATERIALES Y MÉTODOS	10
3.1 Localización del estudio	10
3.1.1 Características generales del área de estudio	10
3.1.2 Ubicación del punto de muestreo	11
3.1.3 Localización temporal del estudio	12
3.2 Material y equipos	12
3.3 Metodología	14
3.3.1 Análisis gravimétrico	14
3.3.2 Análisis termo/óptico	15
3.3.3 Análisis cromatográfico	16
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
4.1 Valores globales	19
4.2 Variabilidad estacional	21
4.3 Variabilidad laborables-domingos	27
4.4 Influencia de los eventos saharianos	29
5. CONCLUSIONES	31
6. PROYECCIÓN FUTURA	32
7. BIBLIOGRAFÍA	33

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Material particulado atmosférico

1.1.1 Generalidades

El material particulado atmosférico (PM) se define como el conjunto de partículas sólidas y/o líquidas (a excepción del agua pura) presentes en suspensión en la atmósfera (Mészáros, 1999). Este término engloba tanto las partículas en suspensión como las sedimentables, que se caracterizan por un corto periodo de residencia en la atmósfera (varias horas) ya que poseen una velocidad de caída apreciable por efecto de la gravedad.

En función de los mecanismos de formación, las partículas pueden ser emitidas directamente a la atmósfera (partículas primarias) o bien ser generadas como resultado de procesos físico-químicos en la atmósfera (secundarias). Dichos procesos pueden consistir en la interacción entre gases precursores para formar partículas mediante reacciones químicas, entre un gas y una partícula atmosférica para dar lugar a un nuevo aerosol por adsorción, o entre partículas que originan otras de mayor tamaño por coagulación (Warneck, 1988).

Las partículas atmosféricas primarias pueden ser emitidas por una gran variedad de fuentes, de origen natural o antropogénico, lo que condiciona sus propiedades físicas y químicas (Querol et al., 2008). Las aportaciones procedentes de fuentes naturales incluyen fenómenos tales como erupciones volcánicas, actividades sísmicas, actividades geotérmicas, incendios de zonas silvestres, aerosoles marinos, resuspensión atmosférica por el viento o transporte de partículas naturales procedentes de regiones áridas (Directiva 2008/50/CE, 2008). Las principales emisiones antropogénicas proceden del transporte, la producción de energía eléctrica, la incineración de residuos, el consumo de combustibles o los procesos industriales.

Se ha demostrado que en la zona de estudio la contribución de las fuentes naturales es más importante que en otras regiones españolas debido al menor grado de industrialización; a la baja tasa de precipitación, que favorece la resuspensión de partículas del suelo; y a la elevada frecuencia de intrusiones Saharianas por la proximidad al continente africano (Galindo et al., 2008).

1.1.2 Tamaño del material particulado atmosférico

El tamaño de las partículas atmosféricas varía desde nanómetros (nm) hasta decenas de micras (μm). En la rama de las ciencias atmosféricas se clasifican como partículas finas aquellas con un diámetro aerodinámico¹ inferior a 1 μm . Sin embargo, en el campo de la epidemiología o en calidad del aire se diferencia entre partículas finas y gruesas tomando como límite de diámetro 2,5 μm . En el presente trabajo, distinguiremos entre partículas finas y gruesas en función de que su tamaño sea inferior o superior, respectivamente, a 1 μm .

El tamaño de las partículas atmosféricas está condicionado por su origen. Así, las partículas finas proceden en su mayoría de fuentes antropogénicas, principalmente de procesos de combustión (escapes de los vehículos, industria y quema de biomasa), que emiten grandes concentraciones de materiales carbonosos como hollín o compuestos orgánicos. Sin embargo, una importante fracción de las partículas finas presentes en la atmósfera, tanto orgánicas como inorgánicas, son de origen secundario y se forman en procesos físico-químicos a partir de precursores gaseosos emitidos mayoritariamente por fuentes antrópicas. En cuanto a las partículas gruesas, estas pueden ser emitidas directamente por medio de procesos mecánicos naturales y antropogénicos (erosión, procesos de resuspensión de polvo del suelo, océanos, procesos industriales, actividades de construcción, etc....) o pueden formarse en la atmósfera mediante reacciones químicas (Yubero et al., 2015).

1.1.3 Composición química del material particulado

El material particulado atmosférico es una compleja mezcla de compuestos condicionada por su origen. Las partículas finas están compuestas principalmente por los iones inorgánicos secundarios sulfato, nitrato y amonio (Nicolás et al., 2009), hollín y compuestos orgánicos, tanto primarios como secundarios, formados a partir de gases precursores por nucleación o condensación sobre partículas preexistentes (Querol et al., 2008).

¹ Diámetro aerodinámico: diámetro de una esfera, con una densidad de 1 g/cm^3 , que tiene la misma velocidad de caída debido a la fuerza gravitacional en aire en calma que la partícula considerada, bajo las mismas condiciones de temperatura, presión y humedad relativa (Norma UNE-EN 12 341, 1999).

Las partículas gruesas, por el contrario, contienen mayoritariamente elementos presentes en la corteza terrestre (como CaCO₃, óxidos de hierro y silicio o aluminosilicatos), el medio marino (NaCl) y compuestos iónicos secundarios (principalmente sulfatos y nitratos de sodio y calcio) (Nicolás et al., 2009).

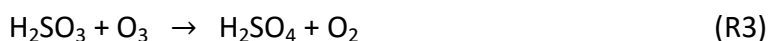
A continuación se describe con más detalle la composición química del PM, con especial atención sobre los procesos químicos de formación de partículas secundarias.

1.1.3.1 Partículas finas

Entre sus componentes se encuentran los iones inorgánicos secundarios sulfato (SO₄²⁻), nitrato (NO₃⁻) y amonio (NH₄⁺). Estos pueden ser introducidos en la atmósfera por procesos naturales (por ejemplo, el sulfato está presente en el aerosol marino), pero la mayor parte se origina en la atmósfera como producto de reacciones químicas de sus precursores gaseosos, emitidos principalmente por fuentes antropogénicas (Seinfeld y Pandis, 2006).

Los sulfatos son resultado principalmente de la oxidación de SO₂, que puede ser emitido desde fuentes naturales, entre las que destacan las erupciones volcánicas. Sin embargo, predominan las emisiones antrópicas como la combustión de carburantes fósiles con alto contenido en azufre, mayoritariamente carbón y fuel-oil, en centrales térmicas y complejos industriales.

La oxidación de SO₂ a H₂SO₄ ocurre en fase acuosa debido a la elevada solubilidad de este gas en agua. El ácido sulfuroso resultante (R1) reacciona con oxidantes como el peróxido de hidrógeno (R2) o el ozono (R3), dando lugar a ácido sulfúrico como figura a continuación (Seinfeld y Pandis, 2006).

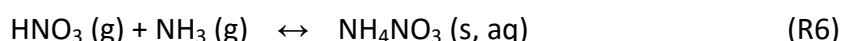
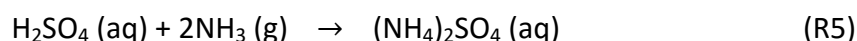


Por lo que respecta a los nitratos, sus principales precursores son los óxidos de nitrógeno NO y NO₂, considerados conjuntamente como NO_x, emitidos mayoritariamente por el tráfico rodado. El monóxido de nitrógeno es emitido en mayor medida, pero en la atmósfera se oxida rápidamente a NO₂. El NO₂ es a su vez

oxidado en fase gaseosa por radicales hidroxilo, dando lugar a ácido nítrico gaseoso (R4).



Los ácidos sulfúrico y nítrico formados pueden ser neutralizados por el amoníaco presente en la atmósfera, dando lugar a partículas finas de sulfato y nitrato de amonio (Viana, 2003, Nicolás et al., 2009).



En cuanto a los compuestos carbonosos, estos comprenden una amplia variedad de especies naturales y antropogénicas, de diferente composición y estructura, cuya característica común es la presencia de carbono. Para su estudio, se distingue generalmente entre carbono elemental (EC), también conocido como carbono negro (black carbon o BC) y carbono orgánico (OC), expresando la concentración de carbono total (TC) como la suma de ambas fracciones.

La contribución de las especies carbonosas a las concentraciones máscas de PM es muy importante, especialmente para partículas finas. Esta contribución varía con el tipo de fuentes presentes en el área de estudio y con las condiciones meteorológicas, principalmente la temperatura ambiente, que determina si los compuestos orgánicos semivolátiles están en fase vapor o en forma de partículas.

El carbono elemental suele ser emitido en procesos de combustión incompleta de biomasa y combustibles fósiles, y por tanto su origen es mayoritariamente antropogénico. Por otro lado, los compuestos de carbono orgánico pueden tener naturaleza primaria o secundaria. El carbono orgánico primario (POC) se emite desde una gran variedad de fuentes, incluyendo los procesos de combustión y las emisiones biogénicas, mientras que el carbono orgánico secundario (SOC) es producido por la oxidación de especies orgánicas volátiles y semivolátiles (COVs, también de origen natural o antropogénico) (Campa et al., 2009; Yubero et al., 2014).

1.1.3.2 Partículas gruesas

Las fuentes naturales producen principalmente partículas gruesas y su contribución a escala global a las emisiones de estas partículas es muy superior a la de las fuentes antropogénicas (Seinfeld y Pandis, 2006). Las dos fuentes naturales más importantes de partículas atmosféricas son la resuspensión de materia mineral procedente de la corteza terrestre y los océanos.

El aerosol mineral de origen natural representa la fracción másica mayoritaria del material particulado atmosférico. Estas partículas minerales son emitidas por la acción de los vientos sobre la superficie terrestre. Además de la velocidad del viento, la emisión de las partículas minerales depende, entre otros factores, de la superficie del suelo, la humedad y la cobertura vegetal de la zona de estudio. La materia mineral también puede proceder de zonas desérticas, tales como el desierto del Sahara, que representa una de las fuentes mayoritarias de partículas atmosféricas a escala global. Las masas de aire cargadas de polvo mineral pueden viajar hasta decenas de miles de kilómetros antes de depositarse de nuevo sobre la superficie terrestre (Engelstaedter et al., 2006). Las intrusiones saharianas sobre la Península Ibérica ocurren cuando las masas de aire situadas sobre el desierto del Sahara se mueven hacia el norte, produciendo un aumento en los niveles de partículas. Las partículas gruesas están más influenciadas por este tipo de evento, ya que la distribución granulométrica del polvo del Sahara presenta su máximo por encima de 2,5 µm. El transporte de polvo mineral en la Península Ibérica entre los meses de enero y junio se debe a la actividad ciclónica sobre el oeste y sur de Portugal. Durante la temporada de verano es causado por la actividad anticiclónica situada sobre el noroeste de África (Rodríguez et al., 2001).

La composición química y mineralógica del polvo mineral depende de las características y composición de los suelos, pero generalmente está constituido por calcita (CaCO₃), cuarzo (SiO₂), dolomita [CaMg(CO₃)₂], arcillas y cantidades inferiores de sulfato de calcio (CaSO₄·2H₂O) y óxidos de hierro (Fe₂O₃).

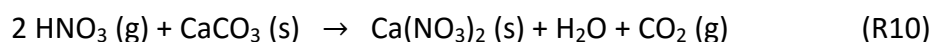
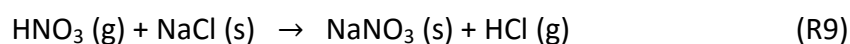
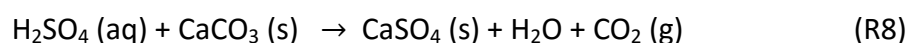
En zonas urbanas e industriales es necesario considerar la existencia de un número reducido de fuentes antropogénicas de partículas minerales como la construcción, la minería, el tráfico rodado o la fabricación de cerámicas o cementos (Viana, 2003).

El aerosol marino ocupa el segundo lugar en cuanto al volumen total de emisiones a escala global. En España, su contribución a la fracción gruesa se sitúa en un 5 y un 15% en el centro peninsular y en la costa, respectivamente (Querol et al., 2004).

Este material particulado se puede formar por la ruptura de burbujas de aire que alcanzan la superficie de los océanos o mediante la agitación de la superficie de las masas de agua por acción del viento. El número de partículas de origen marino en la capa límite oceánica es por tanto directamente proporcional a la velocidad del viento. La ruptura de una única burbuja de aire en el océano puede producir hasta 10 partículas de diámetro comprendido entre 2-4 μm , y centenares de partículas de diámetro sub-micrométrico. Dado que los componentes del aerosol marino son solubles en agua, el diámetro de estas partículas en la atmósfera depende de la humedad relativa.

La composición química del aerosol marino deriva de su fuente de origen: el agua de los mares y océanos. Así, se compone principalmente de cloruro de sodio (NaCl), aunque también están presentes otras formas de cloruros y sulfatos (MgCl_2 , MgSO_4 o Na_2SO_4).

Por otro lado, las partículas de sulfato y nitrato también se pueden formar a partir de la reacción de los ácidos correspondientes (generados en las reacciones R2, R3 y R4) con partículas gruesas de CaCO_3 (R8 y R10), de origen terrestre, o NaCl (R7 y R9), procedente del mar. De este modo se forman partículas gruesas de nitratos y sulfatos de calcio y sodio (Viana, 2003).



Finalmente, una pequeña porción de las partículas gruesas está formada por compuestos orgánicos emitidos tanto por fuentes biogénicas, como antropogénicas.

1.1.4 Efectos y legislación vigente

La materia particulada (PM) es un contaminante de gran preocupación hoy en día debido a sus efectos negativos sobre la salud humana. La toxicidad de las partículas está ligada en gran medida a su tamaño y composición (Perrone et al., 2010; Pateraki et al., 2012). Todas las partículas de diámetro <10 µm (partículas torácicas) pueden penetrar en los bronquios, pero sólo aquellas de diámetro <2,5 µm (partículas alveolares) alcanzan la cavidad alveolar provocando, por tanto, mayores afecciones (Querol et al., 2008). El mayor impacto a la salud es causado por las partículas de carbono elemental, los compuestos orgánicos (concretamente los hidrocarburos aromáticos policíclicos) y las especies inorgánicas hidrosolubles, principalmente sulfatos y nitratos, más abundantes en las partículas finas. Estos compuestos aumentan los ingresos hospitalarios por enfermedades respiratorias y cardiovasculares, siendo estas las principales causas del incremento de la mortalidad (WHO, 2013).

La Directiva Europea 1999/30/CE, incluyó las fracciones PM₁₀ y PM_{2,5} en el muestreo asociado a problemas de salud. La fracción PM₁₀ se define como el conjunto de partículas retenidas en un filtro tras pasar a través de un cabezal que selecciona las partículas en función de su tamaño con una eficiencia de corte del 50 % para partículas con un diámetro aerodinámico de 10 µm. Una definición análoga puede hacerse para otras fracciones como PM_{2,5} y PM₁, medidas habitualmente en estudios ambientales.

Atendiendo a los efectos nocivos de las partículas atmosféricas, la Directiva Europea 2008/50/CE, y la Organización Mundial de la Salud (OMS), establecen valores límite de PM₁₀ y PM_{2,5} para la protección de la salud humana (Tabla 1).

	Período de promedio	Valor límite	
		Directiva 2008/50/CE, 2008	Guías de calidad del aire de la OMS
PM ₁₀	1 día	50 µg/m ³ , que no podrá superarse más de 35 veces por año civil	50 µg/m ³
	1 año civil	40 µg/m ³	20 µg/m ³
PM _{2,5}	1 día		25 µg/m ³
	1 año civil	25 µg/m ³	10 µg/m ³

Tabla 1. Valores límite de PM₁₀ y PM_{2,5} (µg/m³) fijados por la Directiva Europea 2008/50/CE, 2008 y la OMS para la protección de la salud humana.

Además, dicha Directiva indica que, junto con la concentración másica, se deben medir las concentraciones de los siguientes compuestos para caracterizar la composición química del material particulado: NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺, K⁺, EC y OC.

Además de suponer un riesgo para la salud, las partículas atmosféricas son capaces de absorber y/o dispersar la radiación de longitud de onda corta (espectro visible) y modificar el albedo, lo que tiene como consecuencia la alteración del balance radiativo de la Tierra, y, por tanto, del clima, además de producir una reducción de la visibilidad (Crawford-Brown et al., 2012; Titos et al., 2014). A estos efectos hay que añadir su implicación en procesos como el deterioro de los materiales de construcción y bienes culturales (Nava et al., 2010).

Pese a que la fracción PM₁ (partículas con un diámetro aerodinámico inferior a 1 μm) no cuenta con unos límites regulados, los resultados muestran que la estrategia de combinar la medición de PM₁₀ y PM₁ es una buena herramienta para la monitorización de la calidad del aire en toda Europa. En el PM₁, la contribución de fuentes naturales se reduce considerablemente en comparación con el PM_{2,5}, por lo que la fracción PM₁ proporciona una mejor estimación de la actividad antropogénica y permite comparar los niveles y la composición en diferentes escenarios europeos (Querol et al., 2008, Titos et al., 2014).

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este estudio consiste en determinar experimentalmente los niveles de la fracción PM₁₀ y sus componentes mayoritarios en un emplazamiento urbano de la ciudad de Elche durante un año. Con ello se pretende evaluar:

- La variabilidad estacional del PM₁₀ y de sus principales componentes iónicos y carbonosos.
- La influencia de eventos típicos de esta zona, como las intrusiones saharianas, sobre la variación temporal del PM₁₀ y sus constituyentes.
- Las diferencias en la concentración del PM₁₀ y sus principales componentes entre los días laborables y los fines de semana.



3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Localización del estudio

3.1.1 Características generales del área de estudio

Elche es una ciudad situada al sur de la Comunidad Valenciana cuyas coordenadas geográficas son 38° 16' 2" Latitud Norte y 0° 41' 51" Longitud Oeste. Es la tercera ciudad más poblada de la comunidad con 227.312 habitantes (INE, 2015).

En esta ciudad, situada a 86 metros sobre el nivel del mar, se da un clima típicamente mediterráneo, con inviernos suaves y veranos calurosos. Durante gran parte del año, la radiación solar es intensa (promedio diario entre 200 y 300 W/m² de abril a septiembre) y el número total de horas de sol es superior a 2800. El régimen de vientos dominantes durante el verano procede del mar (E-S), mientras que en invierno tiene un origen atlántico (NW) (Yubero et al., 2015). No hay una excesiva variación de temperatura a lo largo del año, ya que suele oscilar entre los 26 °C de media en verano y los 13 °C en invierno. La precipitación anual es escasa, inferior a 300 mm, y se concentra principalmente en primavera y otoño. Estas características climatológicas se recogen en la Tabla 2.

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

Tabla 2. Valores climatológicos mensuales y anuales de la ciudad de Elche, entre el año 1981 y 2010.

3.1.2 Ubicación del punto de muestreo

El punto de muestreo se localiza en la calle Puente Ortices, número 13, en el centro de la ciudad. Dicha ubicación se puede observar en la Figura 1. El dispositivo para la toma de muestras de PM_{10} se halla en el primer piso de un edificio municipal donde se encuentra la Concejalía de Medio Ambiente del Ayuntamiento de Elche (Figura 2a). La calle tiene una anchura de 7 metros y está flanqueada a ambos lados por edificios de aproximadamente 25 metros de altura. La calzada está dividida en dos carriles de igual sentido (Figura 2b).

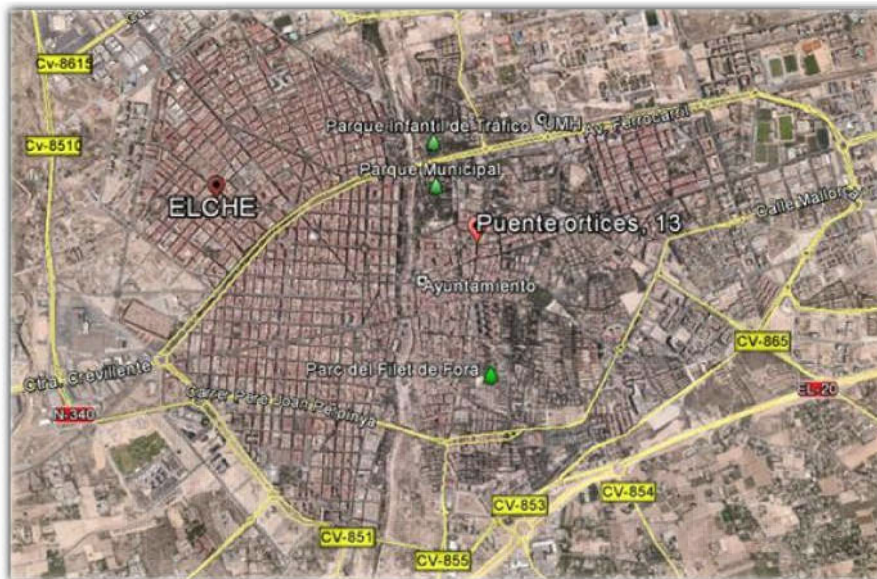


Figura 1. Localización del punto de muestreo en la ciudad de Elche.



Figura 2. a) Captadores en el primer piso del edificio donde se ubica la Concejalía de Medio Ambiente. b) Calle en la que se ubican los captadores de PM_1 y PM_{10} .

El punto de muestreo se encuentra muy próximo a la intersección con la calle Corredora, una vía principal muy transitada, por lo que se espera una importante contribución del tráfico a los niveles de partículas, tal y como señalan estudios anteriores realizados en emplazamientos urbanos (Galindo et al., 2008, Titos et al., 2014).

3.1.3 Localización temporal del estudio

El estudio se ha llevado a cabo entre febrero del año 2015 y ese mismo mes del año 2016, evaluando un año completo, y recogiendo un total de 145 muestras de la fracción PM₁₀. El captador se programaba para recoger una muestra diaria, iniciando el muestreo a las 24:00 (hora local) para abarcar el día completo. Esta campaña de muestreo se ha ejecutado con una frecuencia de tres días por semana, siendo dos de ellos días laborables (martes y jueves) y el tercero correspondiente al domingo. La elección de este período de muestreo permite analizar la variación estacional de las concentraciones de PM₁₀ y sus componentes mayoritarios, y su relación con los eventos típicos de esta región. Además, el muestreo señala las diferencias entre los días laborables y los fines de semana a causa de las diferentes actividades de la población urbana.

3.2 Material y equipos

Los materiales y equipos empleados para el muestreo y análisis de partículas PM₁₀ se detallan a continuación:

- Captador: Se ha utilizado un captador de bajo volumen 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. El dispositivo, que funciona con un caudal de aire de 2,3 m³/h, se programaba el día previo a cada muestreo, excepto los muestreos en domingo, programados el viernes, para obtener las muestras correspondientes a los tres días estudiados.
- Filtros: Se utilizaron filtros de microfibra de cuarzo de la marca Munktell, con un diámetro de 47 mm.

- Balanza electrónica de precisión de la marca Ohaus, serie Analytical Plus, modelo AP250D, con una sensibilidad de 10 µg. 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.
- Baño de ultrasonidos de la marca Sonorex, modelo 57877H, con control de frecuencia automático de 35 Hz.
- Estufa graduable marca Indelab.
- Cromatógrafos: Se emplearon dos equipos de cromatografía líquida para el análisis de aniones y cationes. Los aniones (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻) se analizaron con un cromatógrafo Dionex DX-120 (Figura 4), provisto de una columna de intercambio aniónico modelo AS11-HC (4x250 mm) y una columna supresora ASRS-300 (4 mm). Como eluyente se utilizó una disolución de hidróxido de potasio 15 mM con un flujo de 1 mL/min. El cromatógrafo empleado para la determinación de cationes (Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺) fue un Dionex ICS-1100 (Figura 5) con una columna analítica CS12A (4x250 mm) y una columna supresora CSRS-300 (4 mm). El eluyente utilizado fue ácido metanosulfónico 20 mM con un flujo de 0,8 mL/min.
- Para preparar las disoluciones patrón de los iones analizados en los cromatógrafos se utilizaron disoluciones certificadas de las marcas comerciales Acros y Fluka con una concentración de 1000 µg/mL cada una.



Figura 4. Cromatógrafo Dionex DX-120 utilizado para el análisis de aniones.



Figura 5. Cromatógrafo Dionex ICS-1100 utilizado para el análisis de cationes.

- Analizador termo/óptico de aerosoles de carbono, desarrollado por Sunset Laboratory (Figura 6). Se ha utilizado el protocolo NIOSH 870 del National Institute of Occupational Safety and Health para cuantificar las concentraciones de carbono elemental (EC) y orgánico (OC). Este equipo es calibrado semanalmente con una disolución acuosa de sacarosa, cuya concentración es 2,198 µg/ml.



Figura 6. Analizador termo/óptico utilizado en la determinación de carbono orgánico y elemental.

3.3 Metodología

El sistema utilizado para analizar las muestras recogidas se puede dividir en tres etapas: en primer lugar, el análisis gravimétrico para determinar la concentración másica de las partículas; en segundo lugar, el análisis termo/óptico con el que se obtienen las concentraciones de OC y EC y, por último, el análisis cromatográfico a partir del cual se extrae la composición iónica hidrosoluble de las muestras.

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 12341:1999. 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 la sala de balanzas, con unas condiciones de temperatura (20±1 °C) y humedad relativa (50±5 %) controladas. La concentración de partículas (en µg/m³) se determinó dividiendo la masa, obtenida gravimétricamente, entre el volumen de aire muestreado. Para el transporte y almacenaje de los filtros se utilizaron placas Petri y bolsas cerradas herméticamente. Después de la determinación gravimétrica, los filtros se almacenaron a 4 °C hasta la realización de los análisis posteriores.



Figura 7. Sala para el acondicionamiento de los filtros previo al análisis gravimétrico.

3.3.2 Análisis termo/óptico

Para determinar los niveles de carbono orgánico y elemental se cortó una porción de 1,5 cm² de cada una de las muestras. El análisis termo/óptico empleado en el estudio del aerosol carbonoso se divide en dos fases en las que la temperatura aumenta de forma controlada, según se indica en la Tabla 3. Como puede observarse en la Figura 8, el análisis se desarrolla primero en un ambiente de helio puro (He); para después incorporar un 2 % de oxígeno en la segunda etapa (He-Ox).

Idealmente, el OC volátil y semivolátil evoluciona por desorción térmica en la fase He, y a continuación el EC se oxida a CO₂ en la fase He-Ox. Sin embargo, durante la primera etapa, parte del OC es quemado o pirolizado formando un compuesto similar al EC, capaz de absorber la luz. Tanto el OC pirolizado como el EC presente en la muestra son oxidados simultáneamente a CO₂, y reducidos a CH₄, que es registrado finalmente por el detector de ionización de llama (FID). Se asume que ambos compuestos carbonosos poseen propiedades químicas y ópticas similares, siendo por tanto diferenciados mediante el seguimiento continuo de la transmitancia, utilizando para ello un láser óptico ($\lambda=680$ nm). Si no se realiza esta corrección, el OC pirolizado sería medido como EC, obteniendo niveles superiores a los presentes en las muestras. Al no existir distinción entre el OC quemado y el EC, el equipo calcula cuánto OC se ha pirolizado en el momento en que la señal del láser aumenta y coincide con la absorbancia inicial de la muestra (línea horizontal discontinua). Este es el punto de separación OC/EC (Split point). Finalmente, se mide la cantidad de EC y OC presente en cada muestra haciendo pasar una cantidad conocida de un gas de calibración, que es representado por el último pico visible en la Figura 8 (Khan et al., 2012).

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

Tabla 3. Temperatura y tiempo de residencia de cada una de las etapas del protocolo NIOSH 870.

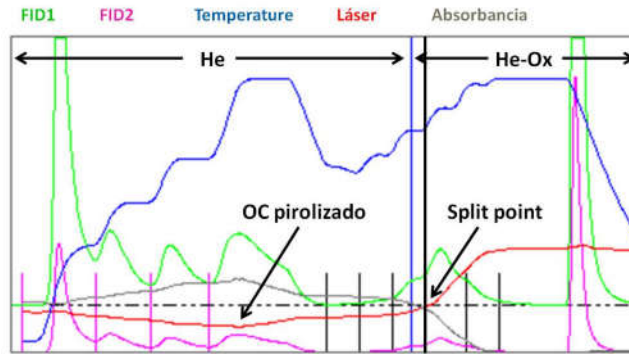


Figura 8. Termograma de una de las muestras analizadas.

El cálculo de las concentraciones atmosféricas de OC y EC se realizó mediante las siguientes ecuaciones, con un error estimado en torno a un 10 %:

$$C_{OC} = \frac{[OC] \cdot A_m}{V_{aire}} \quad C_{EC} = \frac{[EC] \cdot A_m}{V_{aire}}$$

Siendo:

C_{OC} y C_{EC} : la concentración atmosférica de carbono orgánico y elemental, respectivamente, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

[OC] y [EC]: la concentración superficial de carbono orgánico y elemental, respectivamente, en la porción de filtro analizada, en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

A_m : el área del depósito de partículas sobre el filtro, en cm^2 .

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

3.3.3 Análisis cromatográfico

La cromatografía de intercambio iónico, es una modalidad de cromatografía líquida que permite separar las especies iónicas presentes en una disolución acuosa en base a sus cargas eléctricas. Esta técnica separa los compuestos hidrosolubles según su diferente movilidad en un medio poroso (fase estacionaria) cuando son arrastrados por un fluido (fase móvil o eluyente). La fase estacionaria, situada dentro de la columna, está constituida por una resina que contiene cargas en su superficie.

Los cationes se intercambian en fases estacionarias cargadas negativamente (resinas de intercambio catiónico) y, del mismo modo, los aniones interactúan con fases estacionarias de cargas positivas (resinas de intercambio aniónico) (Sogorb y Vilanova, 2004).

La elución de los distintos iones de la muestra se realiza utilizando como fases móviles disoluciones acuosas ácidas (cationes) o básicas (aniones). Los iones se separan atendiendo a varios parámetros como la carga y el tamaño, que condicionan su movilidad a través de la fase estacionaria. La detección se basa en la medición de la conductividad eléctrica, utilizando una célula acoplada a la salida de la columna, como muestran los cromatogramas de las Figuras 9 y 10.

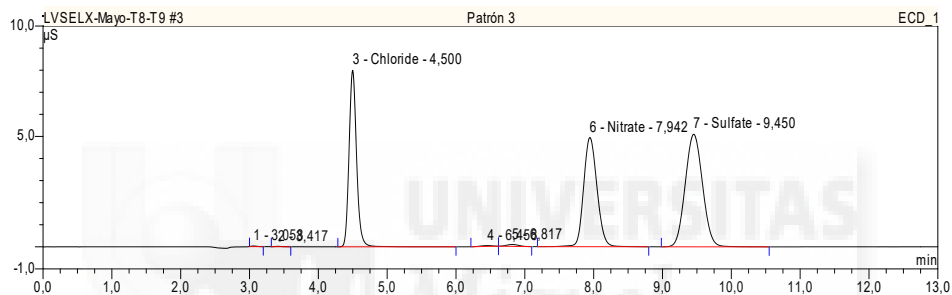


Figura 9. Cromatograma de aniones de uno de los patrones.

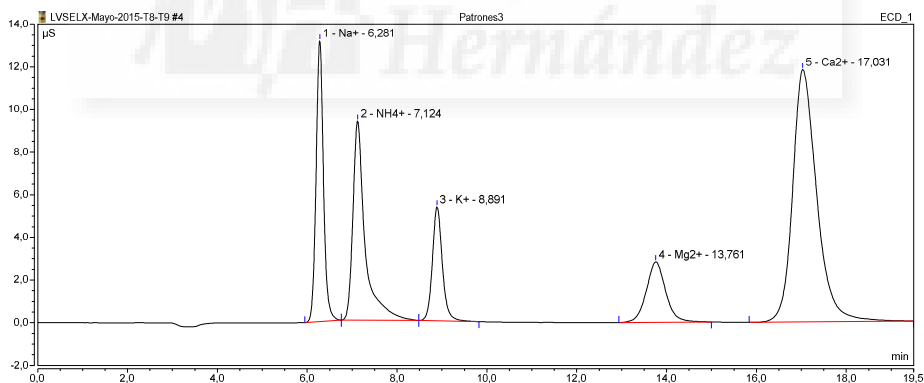


Figura 10. Cromatograma de cationes de uno de los patrones.

Para determinar la concentración de los diferentes iones se relaciona la concentración del ion en una disolución de concentración conocida (patrón) y el área de la señal eléctrica que genera, teniendo en cuenta el tiempo de retención de cada ion. Para ello, se preparan disoluciones patrón, tanto de aniones como de cationes, a partir de las que se obtienen las curvas de calibración de todos los iones analizados. En la figura 11 se muestra, a modo de ejemplo, una recta de calibración para el anión cloruro y el catión calcio.

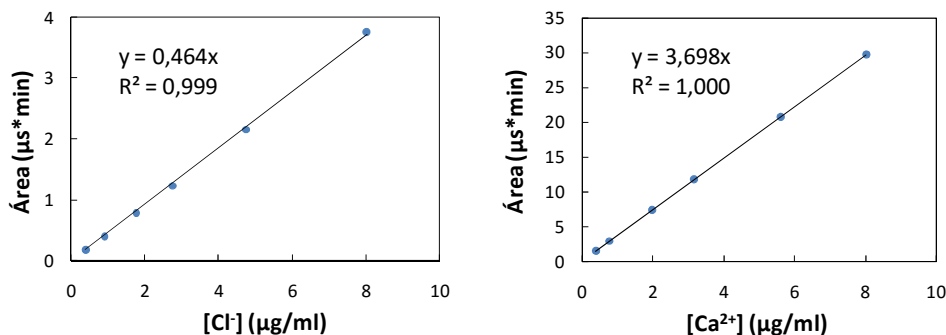


Figura 11. Recta de calibración del anión Cl⁻ (izquierda) y del catión Ca²⁺ (derecha).

La extracción de la fracción hidrosoluble y el correspondiente análisis por cromatografía iónica se realizaron del siguiente modo. El filtro completo, excepto la porción de 1,5 cm² extraída anteriormente para el análisis termo/óptico, fue introducido en un tubo de ensayo con 15 mL de agua Mili-Q y agitado en el baño de ultrasonidos durante 30 minutos. Para completar el proceso de extracción, las muestras se calentaron a 60 °C durante 4 horas en la estufa.

Antes de ser analizadas, las muestras se filtraron para eliminar los restos de fibras e impurezas del filtro. Para ello, se utilizaron filtros Tracer® de nylon de 25 mm de diámetro y 0,45 µm de diámetro de poro. Los filtros blancos fueron analizados de forma análoga a las muestras.

El cálculo de las concentraciones atmosféricas de los iones se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$C_{\text{ion}} = \frac{([\text{ion}]_{\text{m}} - [\text{ion}]_{\text{blanco}}) \cdot V_{\text{ext}} \cdot A_{\text{f}}}{A_{\text{a}} \cdot V_{\text{aire}}}$$

Siendo:

C_{ion} : la concentración atmosférica del ion, en µg/m³.

$[\text{ion}]_{\text{m}}$: la concentración del ion en la disolución de la muestra, en µg/mL.

$[\text{ion}]_{\text{blanco}}$: la concentración del ion presente en el filtro, resultante del promedio de los filtros blancos analizados, en µg/mL.

V_{ext} : el volumen de extracción utilizado en el análisis, en este caso 15mL.

A_{f} : el área total del filtro, en cm².

A_{a} : el área del filtro analizada, en cm².

V_{aire} : el volumen de aire muestreado, en m³.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Valores globales

En la Tabla 4 se recogen los valores medios de concentración de PM₁₀, junto a las especies iónicas y carbonosas analizadas durante el periodo de estudio.

	PM ₁₀	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	OC	EC
PROMEDIO ANUAL	27,2	0,74	3,10	2,95	0,24	0,64	0,72	0,21	0,13	1,67	6,86	1,46
DESV. ESTÁNDAR	10,4	0,58	2,22	1,57	0,10	0,45	0,58	0,21	0,07	0,93	2,60	0,61
MÁXIMO	68,0	2,84	10,40	8,93	0,57	2,13	2,59	2,07	0,32	5,50	16,56	3,63
MÍNIMO	4,9	0,08	0,30	0,26	0,05	0,06	0,06	0,04	0,01	0,26	1,78	0,21

Tabla 4. Concentraciones promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), desviación estándar y valores máximos y mínimos de la fracción PM₁₀ y sus constituyentes para el periodo comprendido entre febrero 2015 - febrero 2016.

Como se observa en la Tabla 5, los niveles medios de PM₁₀ registrados en el presente estudio ($27,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) son inferiores a los medidos en otras estaciones urbanas nacionales y europeas ubicadas en el mismo tipo de emplazamiento. Esta diferencia puede deberse a varios factores, como la menor tasa de emisión de partículas finas a causa del menor grado de industrialización de nuestra región, la menor afluencia de tráfico en la zona de estudio, o el transporte de masas de aire contaminadas desde el continente europeo, que afecta en mayor medida al norte peninsular (Querol et al., 2008).

	PM ₁₀	Año de muestreo	Referencia
Madrid	41,4	2008	Salvador et al., 2011
Oviedo (Asturias)	55,6	2008	Nieto et al., 2013
Lecce (Italia)	34,0	2007	Perrone et al., 2011
Atenas (Grecia)	47,7	2007	Kassomenos et al., 2014
Oporto (Portugal)	34,5	2013	Amato et al., 2016
Londres (Reino Unido)	43,6	2005	Kassomenos et al., 2014

Tabla 5. Concentraciones medias de PM₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en estaciones urbanas de tráfico del territorio español y europeo.

Si comparamos los niveles de algunos de los componentes claramente antropogénicos del PM₁₀ en Elche con los obtenidos en la ciudad de Oporto (Amato et al., 2016), se observan diferencias notables. Así, la concentración media de EC, utilizado como indicador de las emisiones de escape de los vehículos, registrada en el presente estudio ($1,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es considerablemente menor que la obtenida en Oporto (4,8

μg/m³), lo que refleja la diferente intensidad del tráfico en ambas ciudades. Por el contrario, el ion calcio, que puede considerarse un trazador de la materia mineral, muestra niveles significativamente superiores en este estudio que en la ciudad portuguesa (0,3 μg/m³). Esto puede explicarse por las menores tasas de precipitación que favorecen la resuspensión del polvo del pavimento por el tráfico rodado en Elche. Además, la mayor cercanía de nuestro punto de muestreo al continente africano implica una mayor influencia de las intrusiones de masas de aire cargadas de polvo mineral procedentes del desierto del Sahara. Las concentraciones medias de sulfato y nitrato registradas en Elche también son ligeramente superiores a las encontradas en Oporto (2,5 μg/m³ y 2,0 μg/m³, respectivamente), factor posiblemente atribuible a la mayor intensidad de la radiación solar en nuestra zona de estudio, lo que favorece la producción fotoquímica de aerosoles secundarios. Por último, los iones marinos (Cl⁻ y Na⁺) presentan niveles más elevados en Oporto (2,3 y 1,5 μg/m³, respectivamente) a causa de la mayor influencia del aerosol marino procedente del Océano Atlántico.

El conjunto de las especies analizadas supone el 68,8 % de la masa media de PM₁₀. El porcentaje restante corresponde a otros componentes no analizados como el ion carbonato (CO₃²⁻), Fe, Al, Si y otros metales no iónicos, junto con la humedad asociada a la materia particulada. Los iones hidrosolubles constituyen una fracción importante del PM₁₀, representando conjuntamente el 38,2 % de esta fracción. Las especies carbonosas (OC y EC) también contribuyen de forma significativa en un 30,6 %. De este modo, los componentes mayoritarios en el PM₁₀ son el carbono orgánico (25,2 %) y elemental (5,4 %), el nitrato (11,4 %), el sulfato (10,8 %) y el calcio (6,1 %).

La Figura 12 muestra la correlación obtenida entre la concentración de PM₁₀ medida por gravimetría en cada una de las muestras y la calculada. Esta última es el resultado de la suma de las concentraciones de todos los componentes analizados, junto con la materia orgánica. Los niveles de materia orgánica se obtienen multiplicando el contenido de OC por el factor 1,6, que es el recomendado para ambientes urbanos (Turpin and Lim, 2001).

$$PM_{10_{\text{calculado}}} = C_{Cl^-} + C_{NO_3^-} + C_{SO_4^{2-}} + C_{C_2O_4^{2-}} + C_{Na^+} + C_{NH_4^+} + C_{K^+} + C_{Mg^{2+}} \\ + C_{Ca^{2+}} + (C_{OC} \cdot 1,6) + C_{EC}$$

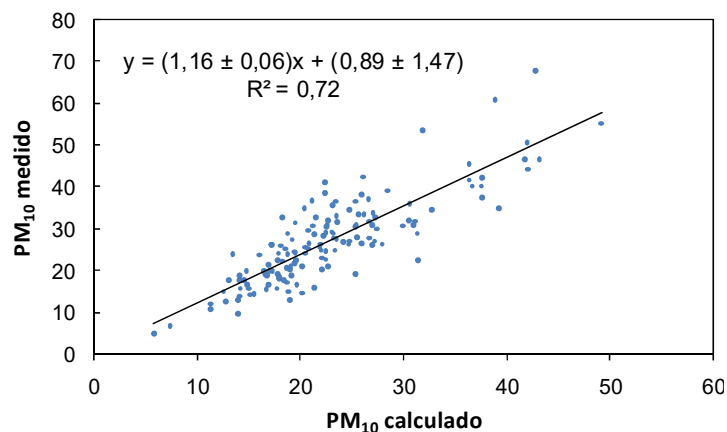


Figura 12. Comparación de la concentración medida y calculada de PM₁₀ (µg/m³).

4.2 Variabilidad estacional

Tal y como se muestra en la Figura 13, los valores medios de PM₁₀ no muestran apenas variación estacional. Por un lado, los periodos de elevada estabilidad atmosférica, más frecuentes durante los meses fríos, y caracterizados por situaciones anticiclónicas, cielos claros, vientos de baja velocidad y un menor espesor de la capa de mezcla, favorecen la acumulación de contaminantes cerca de las fuentes de emisión y contribuyen a elevar sus niveles (Nicolás et al., 2009; Galindo et al., 2011). Por otro, los máximos relativos registrados en verano se deben al mayor efecto de los procesos de resuspensión local, la producción fotoquímica de aerosoles secundarios y el incremento en la intensidad y frecuencia de las intrusiones saharianas.

Respecto a las especies iónicas hidrosolubles, se puede observar que la concentración de sodio y magnesio aumenta en verano. Esto es debido al predominio de las brisas marinas durante esta época del año. La correlación representada en la Figura 14 (izquierda) indica el origen común para ambas especies. Es más, el valor de la pendiente de la recta es similar a la relación entre las concentraciones de Mg²⁺ y Na⁺ en el agua del mar (0,12; Bardouki et al., 2003).

Variabilidad de la composición química mayoritaria de la fracción PM₁₀ en Elche

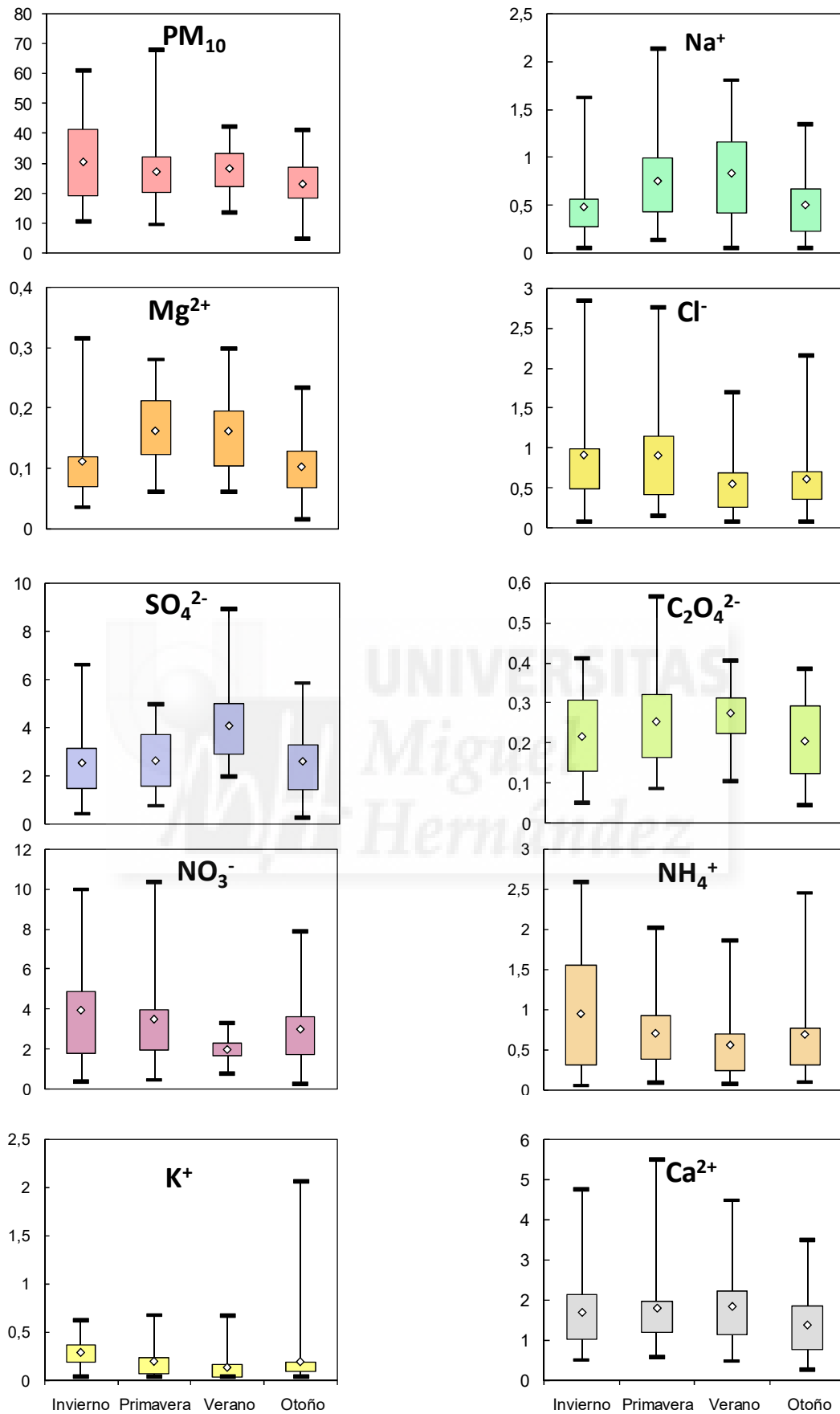


Figura 13. Variación estacional de la concentración de PM₁₀ y las especies inorgánicas hidrosolubles ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

A pesar de que el anión cloruro asociado a la fracción PM₁₀ también es mayoritariamente de origen marino, sus concentraciones son menores durante el verano. Este hecho puede ser explicado mediante la reacción en la atmósfera de los ácidos sulfúrico y nítrico con el cloruro de sodio (R7 y R9), que produce una eliminación de Cl⁻ en forma de cloruro de hidrógeno gaseoso. Además, en el filtro de PM₁₀ se produce un artefacto negativo en el que se pierde NH₄Cl gaseoso por reacción del nitrato de amonio con partículas del aerosol marino (R11). Todas estas reacciones, que son favorecidas por el aumento de la radiación solar y la temperatura, provocan un déficit de Cl⁻ respecto a Na⁺, especialmente en verano. De esta forma se explica, por un lado, la baja correlación entre cloruro y sodio (Figura 14 derecha) y, por otro, que la pendiente de la recta sea considerablemente inferior a la relación másica entre estos dos iones en el agua del mar (Cl⁻/Na⁺ = 1,8; Bardouki et al., 2003).

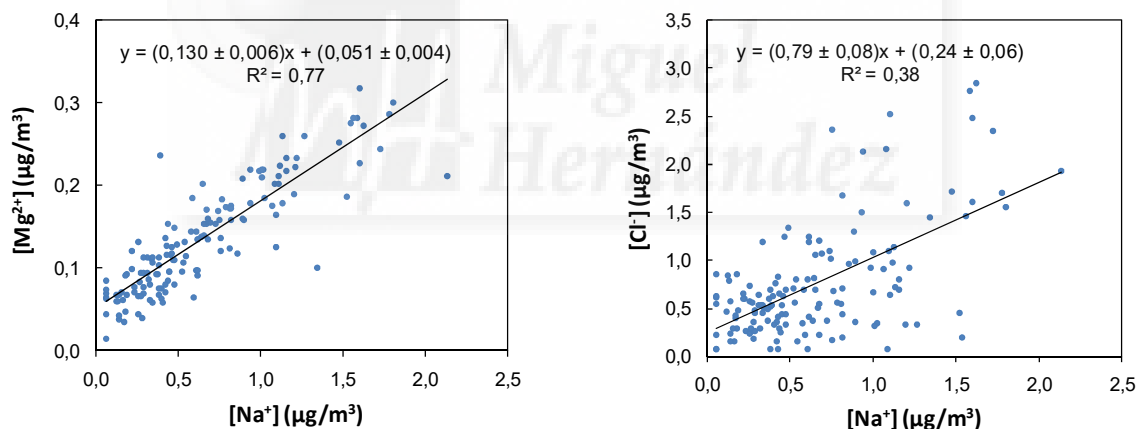
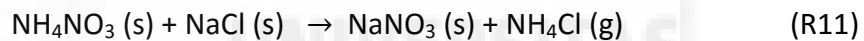


Figura 14. Correlación del ion Na⁺ con Mg²⁺ (izquierda) y con Cl⁻ (derecha).

Al analizar las concentraciones de sulfato se observa una estacionalidad marcada con valores máximos durante el verano. Esto se debe al incremento en la producción fotoquímica de H₂SO₄ (R2 y R3), que posteriormente es neutralizado por NH₃, NaCl o CaCO₃ para formar sulfatos de amonio, sodio y calcio, respectivamente (R5, R7 y R8).

El oxalato muestra niveles ligeramente superiores en verano como resultado, al igual que el sulfato, de la mayor producción fotoquímica de compuestos secundarios durante esta estación (Harrison y Laongsri, 2013). Esta similitud en el comportamiento de ambos iones se puede observar en la Figura 15.

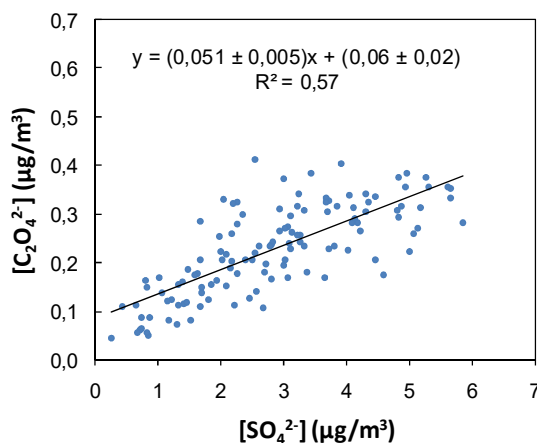


Figura 15. Correlación entre $C_2O_4^{2-}$ y SO_4^{2-} .

Las concentraciones de nitrato y amonio muestran un patrón estacional opuesto al del SO_4^{2-} , con mínimos en verano como consecuencia de la inestabilidad térmica del nitrato de amonio. En invierno, sin embargo, este compuesto es estable, y su condensación es facilitada por la menor capacidad dispersiva de la atmósfera (Titos et al., 2014).

El ion potasio muestra concentraciones superiores en invierno, lo que indica la dominancia de las emisiones antrópicas. Los niveles se incrementan drásticamente a raíz de los fuegos artificiales vistos en la ciudad en fechas puntuales como la Nit de l'Albà y Cantò, alcanzando valores de 11,83 y 14,23 $\mu g/m^3$, respectivamente. Estos datos han sido excluidos a la hora de calcular los promedios para no introducir sesgos.

La concentración de Ca^{2+} no presenta una variación estacional significativa, aunque los niveles medios son ligeramente superiores en verano, tal y como suele observarse en zonas urbanas del Mediterráneo occidental. Esta variación puede atribuirse a las escasas precipitaciones durante la época estival, lo que favorece la resuspensión de polvo del suelo por parte del tráfico rodado, y a un aumento de la frecuencia de intrusiones saharianas. En el periodo de estudio, sin embargo, se ha dado un invierno meteorológicamente atípico, ya que en diciembre de 2015 no se produjo precipitación y en enero de 2016 se alcanzaron 13,4 °C, la temperatura media más alta en ese mes desde 1967. Esto puede explicar parcialmente la escasa reducción de los niveles del ion calcio con respecto al verano. Además, los episodios de elevada estabilidad atmosférica que facilitan la acumulación de contaminantes son, tal y como se ha mencionado anteriormente, mucho más frecuentes durante la época invernal, lo que

puede contribuir al incremento de los niveles de calcio, en particular en un emplazamiento de tráfico.

En cuanto a las especies carbonosas, el patrón temporal del carbono orgánico y elemental, representado en la Figura 16, muestra valores máximos en otoño e invierno. Esta estacionalidad es típica de los emplazamientos urbanos y puede deberse a varios factores. Por un lado, se da un incremento en las emisiones antropogénicas, principalmente por parte del tráfico (ya que los motores emiten en mayor medida a temperaturas bajas) (Campa et al., 2009). La temperatura influye también en el equilibrio gas-partícula de los compuestos orgánicos semivolátiles, desplazándose hacia la fase de partículas a temperaturas bajas. Por otro lado, durante la estación fría se reduce el espesor de la capa de mezcla, favoreciendo la acumulación de partículas cerca de las fuentes de emisión (Titos et al., 2014).

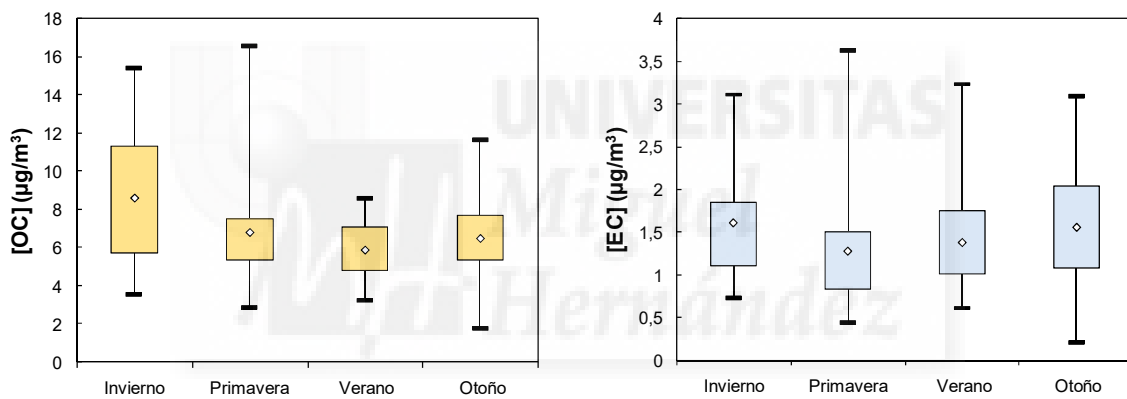


Figura 16. Variación estacional de la concentración de carbono orgánico (izquierda) y elemental (derecha).

Como se ha comentado en la introducción, los compuestos orgánicos pueden ser tanto primarios como secundarios. Las concentraciones de carbono orgánico secundario (SOC) son difíciles de medir directamente, por lo que es habitual utilizar las medidas de concentración de EC para estimar indirectamente la concentración de SOC. El método más utilizado se basa en el supuesto de que la cantidad de carbono orgánico primario (POC) varía linealmente con la concentración de EC:

$$POC = b \cdot EC + a$$

Donde $b \cdot EC$ representa el POC emitido junto con EC en procesos de combustión mientras que a es el POC emitido por otras fuentes. Una vez conocidos a y b , se pueden utilizar las concentraciones medidas de OC y EC para estimar las de SOC:

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

Para calcular a y b , en la representación de las concentraciones de OC frente a EC (Figura 17) se dibuja una línea que pase por los puntos inferiores de la gráfica. Se asume que dichas muestras, que presentan los valores más bajos del ratio entre los niveles de OC y EC, contienen casi exclusivamente compuestos orgánicos primarios. La ecuación de esta recta puede utilizarse para calcular los niveles de SOC.

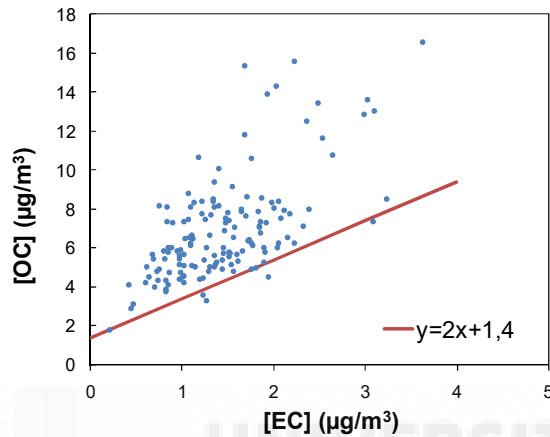


Figura 17. Relación entre las concentraciones de OC y EC en el conjunto de muestras de PM₁₀. La línea continua representa las concentraciones de carbono orgánico primario.

En la Tabla 6 se incluyen los valores medios de carbono orgánico primario y secundario calculados por este método. Como puede observarse, el carbono orgánico primario representa un 61 % del carbono orgánico total, tal y como cabría esperar para un emplazamiento de tráfico muy influenciado por las emisiones primarias.

	PROMEDIO ANUAL	DESV. ESTANDAR	MÁXIMO	MÍNIMO
POC	4,30	1,21	8,66	1,82
SOC	2,73	2,03	10,61	0,03

Tabla 6. Concentraciones promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), desviación estándar y valores máximos y mínimos de POC y SOC.

Como se observa en la Figura 18 (izquierda), los valores medios de POC son ligeramente superiores en invierno. Además de la menor temperatura ambiente (que facilita la condensación de compuestos semivolátiles y contribuye a aumentar las emisiones del tráfico), los episodios de elevada estabilidad favorecen un aumento de los niveles de carbono orgánico primario en esta estación.

El SOC exhibe un ciclo estacional bien definido, con valores máximos en invierno. Esto es debido a los mismos factores que explican el patrón mostrado por el POC. Es

importante señalar que en los países del sur de Europa la radiación solar incluso en invierno es lo suficientemente elevada como para favorecer las reacciones fotoquímicas que dan lugar a aerosoles orgánicos secundarios.

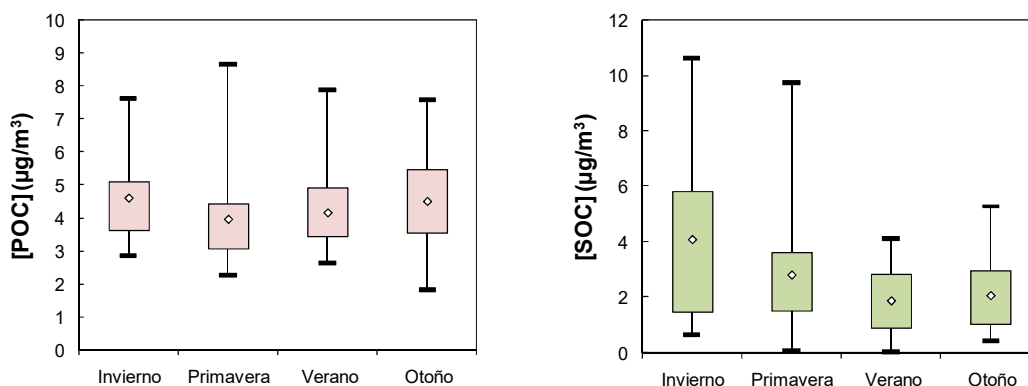


Figura 18. Variación estacional de la concentración de carbono orgánico primario (izquierda) y secundario (derecha).

4.3 Variabilidad laborables-domingos

El tráfico en Elche varía significativamente entre los días laborables y los domingos. Los días laborables circulan diariamente entre 7000 y 8000 vehículos en las inmediaciones del punto de muestreo, mientras que los domingos se contabilizan entre 4000 y 5000 vehículos. Así, el volumen de tráfico se reduce en torno a un 35 %.

Como se muestra en la Tabla 7, los niveles de PM₁₀ y algunos de los componentes estudiados experimentan una disminución significativa durante el fin de semana. Los valores marcados con asterisco son aquellos que, tras ser analizados mediante la prueba t suponiendo varianzas desiguales, presentan un p-valor menor de 0,05, pudiendo afirmar por tanto que los valores medios de los componentes señalados son estadísticamente diferentes con un nivel de confianza del 95 %.

Algunas de las diferencias significativas se dan en los componentes de origen primario ligados al tráfico, como el OC, EC, POC y Ca²⁺, cuyas concentraciones medidas en domingo reflejan el descenso en la afluencia de vehículos. Dado que las especies carbonosas constituyen una fracción importante de la materia particulada, la reducción de sus niveles tiene como resultado una menor concentración de PM₁₀ en domingo.

	Laborables	Domingos
PM ₁₀ *	29,8	22,3
Cl ⁻ *	0,80	0,64
NO ₃ ⁻	3,21	2,90
SO ₄ ²⁻ *	3,18	2,53
C ₂ O ₄ ²⁻	0,24	0,23
Na ⁺	0,64	0,65
NH ₄ ⁺	0,68	0,81
K ⁺	0,21	0,19
Mg ²⁺ *	0,15	0,11
Ca ²⁺ *	2,05	0,95
OC *	7,26	6,20
EC *	1,70	0,96
POC *	4,80	3,32
SOC	2,65	2,87

Tabla 7. Comparación de las concentraciones promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de PM₁₀, junto con sus componentes iónicos y carbonosos entre días laborables y domingos.

La variación del resto de iones inorgánicos (Cl⁻, SO₄²⁻ y Mg²⁺) no puede ser atribuida a la menor intensidad del tráfico rodado durante los fines de semana, ya que, como se ha comentado en la introducción, poseen un origen diferente. Así, una de las posibles explicaciones a esta variabilidad son las intrusiones de polvo mineral procedente del Sahara. Se ha observado que las intrusiones saharianas, las cuales se distribuyen en el tiempo de forma aleatoria, han afectado a un 44 % de los días laborables, frente a un 35 % de los domingos durante el periodo de muestreo. Además, estos eventos han mostrado un mayor efecto a nivel del suelo en los días laborables, registrando por tanto niveles superiores de material particulado. A modo de ejemplo, los niveles de PM₁₀ bajo la influencia del polvo mineral alcanzaron valores máximos de 68,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en una de las muestras tomadas en días laborables, frente a 35,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en domingo. La influencia de estos episodios sobre los niveles PM₁₀ y su composición química se desarrollará en el apartado 4.4.

Es necesario mencionar que parte de la variabilidad entre los días laborables y no laborables puede estar sesgada puesto que se cuenta con un menor número de muestras recogidas en domingo.

4.4 Influencia de los eventos saharianos

La Tabla 8 muestra los valores medios de PM₁₀ y de sus componentes iónicos y carbonosos los días en que se han producido episodios saharianos y los días sin evento. Este análisis se ha realizado para el periodo comprendido entre abril y octubre de 2015, que incluye el 75 % de las intrusiones registradas durante todo el periodo de estudio.

	Días de intrusión	Días sin intrusión
PM ₁₀ *	31,5	21,5
Cl ⁻	0,69	0,57
NO ₃ ⁻	2,52	2,24
SO ₄ ²⁻ *	3,95	2,66
C ₂ O ₄ ²⁻ *	0,28	0,21
Na ⁺	0,81	0,66
NH ₄ ⁺	0,62	0,52
K ⁺	0,16	0,13
Mg ²⁺ *	0,17	0,12
Ca ²⁺ *	1,98	1,34
OC *	6,52	5,75
EC *	1,47	1,24

Tabla 8. Comparación de las concentraciones promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de PM₁₀, junto con sus componentes mayoritarios entre días en los que se ha detectado intrusión sahariana y días sin evento. Los valores marcados con asterisco son aquellos estadísticamente diferentes con un nivel de confianza del 95 %.

Como puede observarse, el PM₁₀ y algunos de sus componentes químicos presentan valores medios estadísticamente diferentes entre los días con intrusión y los días sin evento. Como era de esperar, el ion calcio experimenta un incremento significativo durante los periodos de intrusión, ya que está presente en los minerales montmorillonita e illita.

Pese a que en la ciudad el magnesio soluble tiene un origen predominantemente marino, este ion forma parte de los minerales mencionados anteriormente, lo que puede justificar el aumento observado de los niveles de Mg²⁺ en periodos de intrusión. Es decir, existe una pequeña fracción de Mg²⁺ de origen cristal cuando se produce este tipo de eventos.

Los resultados experimentales y los modelos teóricos han demostrado que las partículas minerales adsorben eficazmente gases ácidos como el SO₂, favoreciendo su transformación en ácido sulfúrico (Usher et al., 2003). El H₂SO₄ formado puede

reaccionar con amoniaco gaseoso o CaCO₃ originando sulfatos de amonio y/o calcio, lo que explica el importante aumento de las concentraciones de SO₄²⁻ en periodos de intrusión. Esto puede ocurrir de forma similar con el ácido oxálico, formando el correspondiente ion oxalato.

En el caso de las especies carbonosas (OC y EC), aunque estadísticamente significativo, el incremento de su concentración durante los eventos saharianos es moderado (13 % y 19 %, respectivamente). Este aumento puede deberse al transporte de contaminantes antropogénicos emitidos en la cuenca mediterránea y el Norte de África y a una mayor frecuencia de intrusiones en días laborables.

La materia mineral y el ion sulfato suponen una fracción importante del material particulado, por lo que la variación en sus niveles tiene como consecuencia el aumento de la concentración media de PM₁₀ durante días afectados por intrusiones saharianas.



5. CONCLUSIONES

- Los niveles medios de PM₁₀ registrados en este estudio son inferiores a los medidos en otras estaciones urbanas. Esto puede deberse al menor grado de industrialización, la menor intensidad del tráfico en el punto de muestreo o a la menor influencia de masas de aire contaminadas procedentes de Europa, que afectan principalmente al norte peninsular.
- El conjunto de las especies analizadas constituye el 68,8 % de la concentración media de PM₁₀, siendo el carbono orgánico y elemental, el nitrato, el sulfato y el calcio los componentes mayoritarios.
- Los valores medios de PM₁₀ no muestran apenas variación estacional. Por un lado, durante el invierno son frecuentes los periodos de elevada estabilidad atmosférica que favorecen la acumulación de contaminantes. Por otro, en verano se incrementan los fenómenos de resuspensión local, la producción fotoquímica de aerosoles secundarios y la frecuencia de las intrusiones saharianas.
- Las especies carbonosas muestran valores máximos en otoño e invierno. Este patrón puede deberse al incremento en las emisiones procedentes del tráfico y al menor espesor de la capa de mezcla, que contribuye a aumentar sus concentraciones.
- Los niveles de los componentes ligados al tráfico (OC, EC, POC y Ca²⁺) reflejan el descenso en la afluencia de vehículos durante los fines de semana, teniendo como consecuencia una menor concentración de PM₁₀ en domingo.
- Las intrusiones saharianas contribuyen a aumentar de forma significativa los niveles de PM₁₀ y de algunos de sus componentes como los iones secundarios sulfato y oxalato y los iones cloruro, calcio y magnesio.

6. PROYECCIÓN FUTURA

Se podrían desarrollar los siguientes proyectos futuros con la finalidad de complementar los resultados obtenidos en este estudio y obtener más información acerca de la contaminación atmosférica por materia particulada en la ciudad.

- Incluir los niveles del PM₁ junto con sus componentes obtenidos durante el mismo periodo de muestreo para definir con mayor precisión la influencia antrópica.
- Determinar las concentraciones de los componentes traza en el material particulado, caracterizando totalmente la composición química del aerosol atmosférico.
- Llevar a cabo otra campaña de muestreo, siguiendo la misma metodología, durante un año con condiciones meteorológicas típicas para analizar así la variabilidad estacional en los niveles de material particulado.
- Desarrollar una nueva campaña de medidas en un emplazamiento de fondo urbano con el objetivo de estimar la contribución del tráfico a los niveles de PM₁₀.
- Realizar un estudio de identificación de fuentes mediante modelos estadísticos para poder determinar las fuentes del aerosol así como la contribución de cada una de ellas a la concentración de aerosoles.

7. BIBLIOGRAFÍA

- AEMET. *Valores climatológicos normales. Alicante/Alacant Aeropuerto*. <http://www.aemet.es>.
- Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Severi, M., Becagli, S., Gianelle, V.L., Colombi, C., Alves, C., Custódio, D., Nunes, T., Cerqueira, M., Pio, C., Eleftheriadis, K., Diapouli, E., Reche, C., Cruz Minguillón, M., Manousakas, M-I., Maggos, T., Vratolis, S., Harrison, R.M., Querol, X. (2016). *AIRUSE-LIFE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities*. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 3289-3309.
- Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolík, J., Zdimal, V., et al. (2003). *Chemical composition of size resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter*. *Atmospheric Environment*, 37, 195-208.
- Centro de Investigación Atmosférica de Izaña/AEMET. (2015). *CALIMA. Caracterización de Aerosoles originados por Intrusiones de Masas de aire Africanas*. <http://www.calima.ws>.
- Crawford-Brown, D., Barker, T., Anger, A., Dessens, O. (2012). *Ozone and PM related health co-benefits of climate change policies in Mexico*. *Environmental science & policy*, 17, 33-40.
- Directiva 1999/30/CE del Consejo de 22 de abril de 1999 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. Diario Oficial nº L 163 de 29.06.1999.
- Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. Diario Oficial nº L 152 de 11.6.2008.
- Engelstaedter, S., Tegen, I., Washington, R. (2006). *North African dust emissions and transport*. *Earth-Sci. Rev.*, 79, 73-100.
- Galindo, N., Nicolás, J.F., Yubero, E., Caballero, S., Pastor, C., Crespo, J. (2008). *Factors affecting levels of aerosol sulfate and nitrate on the Western Mediterranean coast*. *Atmospheric Research*, 88, 305-313.
- Galindo, N., Varea, M., Gil-Moltó, J., Yubero, E., Nicolás, J.F. (2011). *The Influence of Meteorology on Particulate Matter Concentrations at an Urban Mediterranean Location*. *Water Air Soil Pollut*, 215, 365-372.
- García Nieto, P.J., Combarro, E.F., del Coz Díaz, J.J., Montañés, E. (2013). *A SVM-based regression model to study the air quality at local scale in Oviedo urban area (Northern Spain): A case study*. *Applied Mathematics and Computation*, 219, 8923-8937.

- Instituto Nacional de Estadística (INE). (2015). Cifras oficiales de población resultantes de la revisión del Padrón municipal a 1 de enero. <http://www.ine.es>.
- Kassomenos, P.A., Vardoulakis, S., Chaloulakou, A., Paschalidou, A.K., Grivas, G., Borge, R., Lumbreras, J. (2014). *Study of PM₁₀ and PM_{2.5} levels in three European cities: Analysis of intra and inter urban variations*. Atmospheric Environment, 87, 153-163.
- Khan, B., Hays, M. D., Geron, C., Jetter, J. (2012). *Differences in the OC/EC Ratios that Characterize Ambient and Source Aerosols due to Thermal-Optical Analysis*. Aerosol Science and Technology, 46:2, 127-137.
- Laongsri, B., Harrison, R.M. (2013). *Atmospheric behaviour of particulate oxalate at UK urban background and rural sites*. Atmospheric Environment, 71, 319-326.
- Mészáros, E. (1999). *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Editorial: Akadémiai Kiado.
- Nava S., Becherini F., Bernardi A., Bonazza A., Chiari M., García-Orellanal., 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)*. The Science of the Total Environment, 408, 1403-1413.
- Nicolás, J.F., Galindo, N., Yubero, E., Pastor, C. (2009). *Aerosol Inorganic Ions in a Semi-arid Region on the Southeastern Spanish Mediterranean Coast*. Water Air Soil Pollut, 201, 149-159.
- OMS. *Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre*. Actualización mundial 2005. Organización Mundial de la Salud, Suiza (2006).
- 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.
- Pérez, N., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., López, J.M., Viana, M. (2008). *Partitioning of major and trace components in PM₁₀-PM_{2.5}-PM₁ at an urban site in Southern Europe*. Atmospheric Environment, 42, 1677-1691.
- 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.

- Perrone, M.R., Piazzalunga, A., Prato, M., Carofalo I. (2011). *Composition of fine and coarse particles in a coastal site of the central Mediterranean: Carbonaceous species contributions*. Atmospheric Environment, 45, 7470-7477.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M.M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., García Dos Santos, S., Herce Garraleta, M.D., Fernandez-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Sanz, M.J., Palomo-Marín, R., Pinilla-Gil, E., Cuevas, E., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa A. (2008). *Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999-2005*. Atmospheric Environment, 42, 3964-3979.
- Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Rodríguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., García do Santos, S., Fernández Patier, R., Ruiz, C.R., De la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Menéndez, M., Gil, J.I. (2004). *Speciation and origin of PM10 and PM2,5 in Spain*. Aerosol Science, 35, 1151-1172.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagou, O. (2001). *Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in southern and eastern Spain*. Atmospheric Environment, 35, 2433-2447.
- Salvador, P., Artiñano, B., Viana, M.M., Querol, X., Alastuey, A., González-Fernández, I., Alonso R. (2011). *Spatial and temporal variations in PM10 and PM2.5 across Madrid metropolitan area in 1999-2008*. Procedia Environmental Sciences, 4, 198-208.
- Sánchez de la Campa, J.M., Pío, C., De La Rosa, J.D., Querol, X., Alastuey, A., González Castanedo, Y. (2009). *Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Doñana National Park (SW Spain)*. Environmental Research, 109, 671-681.
- Seinfeld, J.H y Pandis, S.N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Nueva York: Wiley Editions.
- Sogorb, M.A. y Vilanova, E. (2004). *Técnicas analíticas de contaminantes químicos. Aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias*. España: Ediciones Díaz de Santos.
- 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.
- Turpin B.J., Lim HO. (2001). *Species contributions to PM2.5 mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass*. Aerosol Sci Technol, 35, 602-610.
- Usher, C.R., Michel, A.E., Stec, D., Grassian, V.H. (2003). *Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts*. Atmospheric Environment, 37, 3201-3211.

- 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.
- Warneck, P. (1988). *Chemistry of the Natural Atmosphere*. International Geophysics Series. John Wiley & Sons. Vol. 41. Academy Press.
- WHO. Review of evidence on health aspects of air pollution - REVIHAAP Project. World Health Organization, Copenhagen (2013).
- 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*. Environ Sci Pollut Res, 22, 13328-13335.
- Yubero, E., Galindo, N., Nicolás, J.F., Lucarelli, F. (2014). *Carbonaceous aerosols at an industrial site in Southeastern Spain*. Air Qual Atmos Health, 7, 263-271.

