

Composición química mayoritaria de la fracción submicrométrica en Elche



Trabajo de Fin de Grado

Autora: Sandra Puig Alonso Ciencias Ambientales

Tutores: Nuria Galindo Corral y Eduardo Yubero Funes

2017

Área de conocimiento: Física Aplicada

Departamento: Física y Arquitectura de Computadores





Agradezco a mis tutores, Nuria Galindo y Eduardo Yubero, por la oportunidad de realizar este trabajo y por toda la ayuda prestada. Especialmente agradecer a Nuria toda su paciencia en este curso académico, sin su ayuda no habría sido posible.

También agradecer todo el apoyo de mi familia y de mi pareja.

Composición química mayoritaria de la fracción submicrométrica en Elche

Autora: Sandra Puig Alonso

Tutores: Nuria Galindo Corral y Eduardo Yubero Funes

Área de conocimiento: Física Aplicada

Departamento: Física y Arquitectura de Computadores

Resumen: En este estudio se analiza la variabilidad estacional y semanal de los niveles de PM_{10} y sus principales componentes (carbono orgánico, carbono elemental y los iones inorgánicos secundarios SO_4^{2-} , NO_3^- , y NH_4^+) en la ciudad de Elche. Para ello, se han tomado muestras diarias de PM_{10} en un emplazamiento ubicado en el centro de la ciudad. Después de obtener la concentración másica de partículas mediante análisis gravimétrico, se realizó un análisis termo/óptico para la medición de los niveles de carbono orgánico y elemental. Por último las muestras se extrajeron con agua y fueron analizadas mediante cromatografía iónica para determinar la concentración de los iones hidrosolubles.

Palabras clave: PM_{10} , tráfico, carbono orgánico, carbono elemental, iones inorgánicos, variaciones estacionales.

Abstract: In this study the seasonal and weekly variability in the levels of PM_{10} and its main components (organic carbon, elemental carbon and the water-soluble ions SO_4^{2-} , NO_3^- , and NH_4^+) in the city of Elche is analyzed. For this purpose, PM_{10} daily samples have been collected in the city center. After the determination of particle mass concentrations by the gravimetric method, a thermo/optical analysis was performed to obtain the levels of organic and elemental carbon. Finally, samples were extracted with water and analyzed by ion chromatography to determine the concentration of water-soluble ions.

Keywords: PM_{10} , traffic, organic carbon, elemental carbon, inorganic ions, seasonal variations

1. Introducción
 - 1.1 Material particulado atmosférico
 - 1.2 Clasificación de las partículas en función del tamaño
 - 1.3 Composición química del aerosol atmosférico
 - 1.3.1 Componentes inorgánicos
 - 1.3.2 Especies carbonosas
 - 1.4 Efectos sobre la salud y legislación vigente
2. Objetivos
3. Materiales y Métodos
 - 3.1 Localización del estudio
 - 3.1.1 Características de la zona de estudio
 - 3.1.2 Descripción del punto de muestreo
 - 3.1.3 Periodo de muestreo
 - 3.2 Materiales y equipos
 - 3.3 Análisis
 - 3.3.1 Análisis gravimétrico
 - 3.3.2 Análisis termo/óptico
 - 3.3.3 Análisis cromatográfico
4. Resultados y discusión
 - 4.1 Filtros blancos
 - 4.2 Valores globales
 - 4.3 Variabilidad estacional
 - 4.4 Efecto fin de semana
5. Conclusiones
6. Proyección futura
7. Bibliografía

1. Introducción

1.1 Material particulado atmosférico

Se denomina material particulado atmosférico (PM) al conjunto de partículas sólidas y/o líquidas, a excepción del agua pura, presentes en suspensión en la atmósfera (Mészáros., 1999). Este término engloba tanto a las partículas en suspensión, que permanecen largo tiempo en la atmósfera, como a las partículas sedimentables, que debido a su mayor tamaño presentan una velocidad de caída apreciable por efecto de la gravedad y tienen tiempos de permanencia en la atmósfera más cortos.

Las partículas que proceden directamente de las fuentes de emisión se denominan partículas primarias, mientras que las que se originan en la propia atmósfera a partir de procesos físico-químicos se consideran secundarias. Estos procesos dan lugar a partículas de diversos tamaños y composiciones químicas (Querol et al., 2008).

En función de su origen las partículas pueden clasificarse en naturales y antropogénicas. Las emisiones directas de partículas de fuentes naturales se deben a 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 son causadas por el sector transporte, la producción de energía eléctrica, la incineración de residuos, el consumo de combustibles o los procesos industriales. Por lo que respecta a las partículas secundarias, su clasificación en naturales o antropogénicas depende de las fuentes de procedencia de sus precursores.

Se ha demostrado que en el sur de la Comunidad Valenciana la contribución relativa de las fuentes naturales a los niveles de partículas atmosféricas 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).

1.2 Clasificación de las partículas en función del tamaño

El tamaño de las partículas atmosféricas depende de su origen y puede variar desde nanómetros hasta decenas de micras. En las ciencias atmosféricas las partículas se clasifican

en finas, si tienen un diámetro aerodinámico¹ menor de 1 μm , y gruesas, si su tamaño es mayor. Sin embargo, en el campo de la epidemiología y la calidad del aire se distingue entre partículas finas y gruesas dependiendo de que su diámetro aerodinámico sea inferior o superior, respectivamente, a 2,5 μm . Así, la Directiva europea 2008/50/CE define dos fracciones de tamaño de partícula para el muestreo asociado a problemas de salud: las fracciones PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$. Se define PM_{10} 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 . Esto significa que, si se muestrea con un dispositivo provisto de un cabezal PM_{10} , el 50% de las partículas de 10 μm serán separadas de la corriente de aire antes de que esta atraviese el filtro. La definición de la fracción $\text{PM}_{2,5}$ es análoga, pero en este caso el cabezal selecciona el 50% de las partículas con un tamaño de 2,5 μm presentes en la muestra de aire que pasa a través de él.

Las partículas gruesas se emiten mayoritariamente de fuentes naturales, entre las que destacan la resuspensión de polvo mineral procedente de la corteza terrestre y el aerosol marino, formado por pulverización de la capa más superficial de mares y océanos (Seinfeld y Pandis, 2006). Por el contrario, las partículas finas tienen un origen principalmente antropogénico, con una contribución significativa de partículas secundarias formadas en la atmósfera a partir de precursores gaseosos emitidos en su mayoría por fuentes antrópicas (Pandis et al., 2016).

En la última década numerosas investigaciones se han centrado en el estudio de la fracción PM_1 (partículas que atraviesan un cabezal selectivo que permite el paso del 50% de las partículas con un diámetro aerodinámico igual a 1 μm), ya que las evidencias de los efectos nocivos de las partículas submicrométricas sobre la salud humana se han incrementado. Por otra parte, es importante resaltar la utilidad de esta fracción como indicador comparativo de la actividad antropogénica en diferentes ambientes, ya que la contribución de las fuentes naturales a los niveles de PM_1 es inferior al encontrado para la fracción $\text{PM}_{2,5}$.

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

1.3 Composición química del aerosol atmosférico

La composición química del material particulado atmosférico está condicionada por su origen y depende no solo de la distribución de las fuentes en el área de estudio, sino también de su localización geográfica y sus características climáticas, orográficas y demográficas. Las partículas gruesas contienen mayoritariamente compuestos presentes en la corteza terrestre (como CaCO_3 , óxidos de hierro y silicio o aluminosilicatos), los mares y océanos (mayoritariamente NaCl) y compuestos iónicos secundarios (principalmente sulfatos y nitratos de sodio y calcio) (Nicolás et al., 2009). Por el contrario, las partículas finas se componen mayoritariamente de sulfato y nitrato de amonio (Nicolás et al., 2009), hollín y compuestos orgánicos, tanto primarios como secundarios, formados a partir de precursores gaseosos (Querol et al., 2008).

Dado que el presente trabajo está enfocado al estudio de las partículas PM_{10} , nos centraremos en la descripción de las principales especies químicas que componen esta fracción.

1.3.1 Componentes inorgánicos

Las especies inorgánicas más abundantes en la fracción submicrométrica son los iones secundarios sulfato, nitrato y amonio, formados a partir de precursores gaseosos (principalmente SO_2 , NO_x y NH_3) que se emiten mayoritariamente por fuentes antropogénicas, especialmente en zonas urbanas e industriales.

El ion sulfato se forma como resultado de la oxidación de SO_2 generado fundamentalmente en procesos de combustión de carburantes fósiles con alto contenido en azufre, sobre todo carbón y gasóleo en centrales térmicas y complejos industriales. Debido a su elevada solubilidad en agua, el dióxido de azufre se oxida preferentemente en fase acuosa. El ácido sulfuroso resultante de la disolución del SO_2 en agua puede reaccionar con diferentes oxidantes, como peróxido de hidrógeno u ozono, dando lugar a ácido sulfúrico que es neutralizado posteriormente con amoníaco, tal y como se muestra a continuación (Seinfeld y Pandis, 2006).



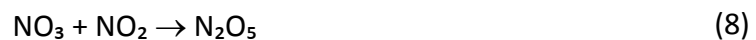
Composición química mayoritaria de la fracción submicrométrica en Elche



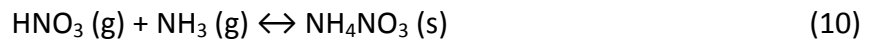
En cuanto a los nitratos, sus principales precursores son los óxidos de nitrógeno (NO y NO_2), considerados conjuntamente como NO_x . En la actualidad, la principal fuente antropogénica de estos gases es el tráfico rodado, que representa el 39% de las emisiones totales de NO_x en Europa por parte de fuentes antropogénicas (European Environment Agency, 2016). El monóxido de nitrógeno se emite en mayor proporción pero, una vez en la atmósfera, se oxida rápidamente a NO_2 , principalmente por reacción con ozono. El NO_2 formado es oxidado en fase gaseosa por radicales hidroxilo, dando lugar a HNO_3 .



El ácido nítrico también puede formarse partir del radical nitrato (NO_3), que se genera como resultado de la reacción entre dióxido de nitrógeno y ozono. Por el día el NO_3 se disocia fotoquímicamente a NO_2 y oxígeno atómico, pero durante la noche este radical es estable y puede combinarse con NO_2 para formar pentóxido de dinitrógeno, que se hidroliza produciendo ácido nítrico.



Una vez formado, el ácido nítrico se combina con amoníaco dando lugar a nitrato de amonio en un proceso reversible que se desplaza en un sentido u otro dependiendo de la humedad y, sobre todo, de la temperatura ambiente. Así, las bajas temperaturas favorecen la formación de nitrato de amonio en la fase particulada. Por el contrario, un incremento de la temperatura produce su descomposición, generando de nuevo ácido nítrico y amoníaco gaseosos.



Cabe destacar que, al igual que ocurre con el dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno, el amoníaco es emitido mayoritariamente por fuentes antropogénicas, en particular por la agricultura que representa el 94% de las emisiones antrópicas de este contaminante (European Environment Agency, 2016).

1.3.2 Especies carbonosas

La contribución de los compuestos carbonosos a los niveles de PM es significativa, especialmente en el caso de las partículas finas, pudiendo llegar a representar el 50% de la masa total en zonas continentales de latitudes medias (Kanakidou et al., 2005). Tradicionalmente, se distingue entre carbono elemental (EC), también conocido como hollín o carbono negro (black carbon o BC), y carbono orgánico (OC), expresando la concentración de carbono total (TC) como la suma de ambas fracciones. El carbono orgánico lo forman una gran variedad de compuestos que incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, ácidos carboxílicos, etc.

El carbono elemental suele ser emitido en procesos de combustión incompleta de biomasa y carburantes fósiles, y por tanto su origen es mayoritariamente antropogénico. Por otro lado, los compuestos orgánicos 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 precursores gaseosos (compuestos orgánicos volátiles o COVs) tanto de origen natural como antropogénico (Minguillón et al., 2016).

1.4 Efectos sobre la salud y legislación vigente

Actualmente la contaminación atmosférica es un tema que preocupa a la sociedad debido a sus efectos adversos sobre la salud de la población y el medio ambiente. Los efectos sobre la salud humana dependen de la naturaleza de los contaminantes, su concentración y el tiempo de exposición a ellos. En el caso de las partículas en suspensión, el tamaño de las mismas es un factor adicional que condiciona su toxicidad. Todas las partículas de diámetro

inferior a 10 μm (partículas torácicas) pueden penetrar en los bronquios, pero sólo aquellas de diámetro menor de 2,5 μm (partículas alveolares) alcanzan la cavidad alveolar provocando, por tanto, mayores afecciones (Querol et al., 2008).

Aunque hasta la fecha la legislación comunitaria (Directiva 2008/50/CE) y la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2006) solo han establecido valores límite para las fracciones PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ (Tabla 1), numerosos estudios recientes demuestran la relación existente entre los niveles de partículas submicrométricas y diferentes enfermedades respiratorias y cardiovasculares, cáncer y mortalidad (Franck et al. 2011; Meng et al. 2013; Novák et al. 2014; Polichetti et al. 2009). La toxicidad de estas partículas está asociada a la presencia de componentes específicos como carbono orgánico y elemental, iones hidrosolubles y algunos metales, más abundantes en la fracción PM_1 (Rohr et al., 2014; United States Environmental Protection Agency-US EPA 2012).

Tabla 1. Valores límite de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) fijados por la Directiva Europea 2008/50/CE y la OMS para la protección de la salud humana.

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

Además de sus efectos nocivos sobre la salud humana, el material particulado también reduce la visibilidad atmosférica y altera el balance radiactivo de la Tierra, ya que es capaz de absorber y/o dispersar la radiación de longitud de onda corta en el espectro visible y modificar el albedo, lo que influye en el clima (Crawford-Brown et al., 2012; Titos et al., 2014). Finalmente, la presencia de altos niveles de partículas en la atmósfera se encuentra relacionada con los procesos que deterioran materiales de construcción y bienes culturales (Nava et al., 2010).

2. Objetivos

El principal objetivo de este trabajo es la determinación de las concentraciones de la fracción PM_{10} y sus principales componentes químicos en un emplazamiento de tráfico situado en el centro de la ciudad de Elche durante un periodo de dos años.

Los objetivos específicos son:

- Evaluar la contribución de las diferentes especies químicas analizadas a los niveles de PM_{10} .
- Analizar los factores que afectan a la variabilidad estacional de las concentraciones de PM_{10} y de sus principales componentes iónicos y carbonosos.
- Estudiar la influencia de las emisiones del tráfico sobre los niveles de partículas y su composición química.



3. Materiales y métodos

3.1 Localización del estudio

3.1.1 Características de la zona de estudio

La ciudad de Elche se encuentra situada al sur de la Comunidad Valenciana. Con 227.659 habitantes (INE, 2016), es la tercera ciudad más poblada de la comunidad. Sus coordenadas geográficas son 38° 15' 56" latitud norte y 0° 41' 54" longitud oeste.

El clima en Elche es de tipo mediterráneo seco con inviernos suaves y veranos calurosos. La temperatura media mensual oscila entre 28-29 °C durante los meses más caluroso del verano y 11-13 °C en invierno (Tabla 2). Las precipitaciones son escasas, generalmente alrededor de 260 mm al año y se concentran sobretodo en primavera y otoño. 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).

Tabla 2. Valores medios mensuales de las variables meteorológicas en Elche durante el periodo de estudio (2015-2016).

	Temperatura (°C)	Precipitación (mm)	Humedad relativa (%)	Radiación solar (W/m ²)
Enero	12	15	57	110
Febrero	13	0	59	121
Marzo	14	6	61	191
Abril	16	3	66	220
Mayo	22	2	57	263
Junio	24	2	50	282
Julio	29	1	63	294
Agosto	28	1	63	249
Septiembre	26	15	68	190
Octubre	21	11	70	156
Noviembre	11	9	66	127
Diciembre	11	36	72	84

3.1.2 Descripción del punto de muestreo

El punto de muestreo se encuentra en el centro de la ciudad (Figura 1), en la calle Puente Ortices Nº 13. El dispositivo de captación de partículas PM₁ se ubicó en el primer piso del edificio de la Concejalía de Medio Ambiente del Ayuntamiento de Elche (Figura 2).

Composición química mayoritaria de la fracción submicrométrica en Elche

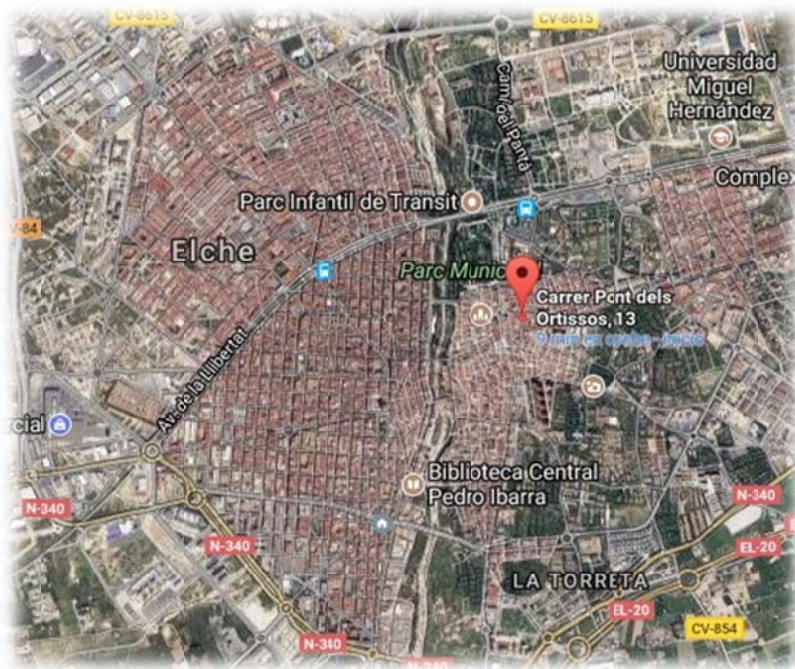


Figura 1. Ubicación del punto de muestreo en el centro de Elche.



Figura 2. Situación de los captadores en el primer piso de la Concejalía de Medio Ambiente.

La calle, con una anchura de aproximadamente 7 m, presenta edificios de unos 25 m de altura a ambos lados. La calzada está dividida en dos carriles con circulación en el mismo sentido que soportan una densidad de tráfico de alrededor de 8000 vehículos diarios los días laborables y 5500 vehículos los domingos y festivos. El punto de muestreo se encuentra próximo a la intersección con la calle Corredera, 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 Periodo de muestreo

Los datos fueron obtenidos en un periodo aproximado de dos años, concretamente entre febrero de 2015 y enero de 2017. Se recogieron un total de 265 muestras válidas de la fracción PM₁. Los días de muestreo, el captador se programaba a las 00:00 hora local para recoger muestras durante un periodo de 24 horas. La frecuencia de muestreo fue de 3 veces por semana, reuniendo muestras tanto los días laborables, como los fines de semana y festivos. La elección del periodo de estudio permite analizar la variación estacional de las concentraciones de PM₁ y sus componentes mayoritarios, además del efecto que la reducción del tráfico durante los domingos y festivos tiene sobre los niveles medidos.

3.2 Materiales y equipos

Los materiales y equipos empleados en el muestreo y análisis de las partículas PM₁ se describen a continuación:

- Captador: Se ha utilizado un captador de bajo volumen de la marca Derenda, modelo LVS3.1, con un cabezal de PM₁. Este instrumento de muestreo cumple los requisitos descritos en el ANEXO B de la Norma UNE-EN 12341 (2015) para el muestreo de PM₁₀ y PM_{2,5} (no existe normativa específica para la fracción PM₁). 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.

Composición química mayoritaria de la fracción submicrométrica en Elche

- 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^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) se analizaron con un cromatógrafo Dionex DX-120 (Figura 3), 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^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+) fue un Dionex ICS-1100 (Figura 4) 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 con los cromatógrafos se utilizaron disoluciones certificadas de la marca comercial Fluka con una concentración de 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ cada una.



Figura 3. Cromatógrafo Dionex DX-120 utilizado para el análisis de aniones.

Composición química mayoritaria de la fracción submicrométrica en Elche



Figura 4. Cromatógrafo Dionex ICS-1100 utilizado para el análisis de cationes

- Analizador termo/óptico de aerosoles de carbono, desarrollado por Sunset Laboratory (Figura 5). 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 $2,198 \mu\text{gC}/\mu\text{l}$.



Figura 5. Analizador termo/óptico utilizado en la determinación de carbono orgánico y elemental.

3.3 Análisis

Las muestras recogidas se analizaron en tres etapas para determinar los niveles de partículas PM_{10} y de sus componentes mayoritarios. En primer lugar, la concentración másica de la fracción PM_{10} se obtuvo mediante gravimetría; a continuación, se determinaron las concentraciones de OC y EC mediante análisis termo/óptico; finalmente, las muestras se extrajeron con agua y se analizaron por cromatografía iónica para determinar el contenido de iones hidrosolubles.

3.3.1 Análisis gravimétrico

Aunque no existe una normativa específica para el análisis gravimétrico de la fracción PM_{10} , se ha aplicado el mismo procedimiento descrito en la norma UNE-EN 12341 (2015) para la determinación de PM_{10} y $PM_{2,5}$. En ella se establece que la concentración de ambas fracciones se calcula mediante la determinación gravimétrica de la masa de partículas captadas en el filtro. Por ello, 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 (Figura 6) a una temperatura de entre 19 °C y 21 °C y una humedad relativa del 45% al 50% (ambas medidas como valores medios horarios). La concentración de partículas (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) se calculó 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 6. 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 $1,5 \text{ cm}^2$ de filtro de cada muestra. 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 7, 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 CO_2 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 CO_2 , y reducidos a CH_4 , 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 ($\lambda=680 \text{ nm}$). 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

Composición química mayoritaria de la fracción submicrométrica en Elche

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 7 (Khan et al., 2012).

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

	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

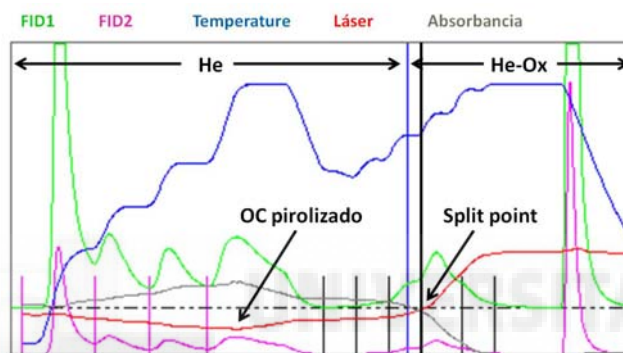


Figura 7. Termograma de una de las muestras analizadas.

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 un tipo de cromatografía líquida que permite la separación físico-química de las especies iónicas presentes en una disolución acuosa. La técnica se basa en el equilibrio de los iones entre una fase móvil líquida (también llamada eluyente) y una fase estacionaria sólida (denominada resina de intercambio iónico) que se encuentra situada dentro de una columna. Para el análisis de cationes se utilizan fases estacionarias cargadas negativamente (resinas de intercambio catiónico) y fases móviles de pH ácido. Por el contrario, los aniones interactúan con fases estacionarias de cargas positivas (resinas de intercambio aniónico) y el eluyente debe tener pH básico (Sogorb y Vilanova, 2004). La velocidad a la que se mueven los distintos iones a través de la fase estacionaria depende de varios parámetros, como la carga y el tamaño del ion, y el pH de la fase móvil. La detección se realiza mediante la medida de la conductividad eléctrica utilizando una célula situada a la salida de la columna. Para separar todas las especies iónicas presentes en la muestra en un tiempo razonable se requiere de una fase móvil con una alta concentración de electrolito y que, por tanto, genera una elevada conductividad de fondo. Para evitar que este hecho disminuya la sensibilidad del detector, se usa una columna supresora que convierte eficazmente los iones de la fase móvil en especies moleculares poco ionizadas. Las Figuras 8 y 9 muestran ejemplos de cromatogramas de aniones y cationes, respectivamente, de una de las muestras analizadas durante el periodo de estudio.

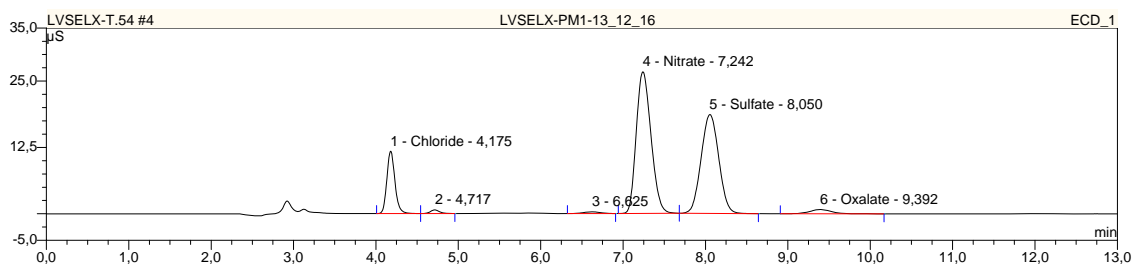


Figura 8. Cromatograma de aniones de una de las muestras analizadas.

Composición química mayoritaria de la fracción submicrométrica en Elche

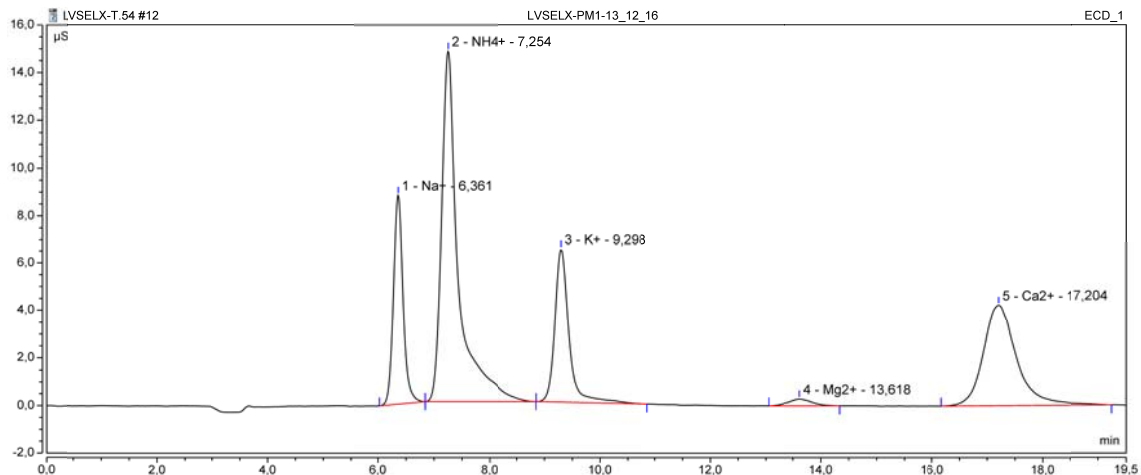


Figura 9. Cromatograma de cationes de una de las muestras analizadas.

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 10 se muestra, a modo de ejemplo, una curva de calibración para el anión sulfato y el catión amonio.

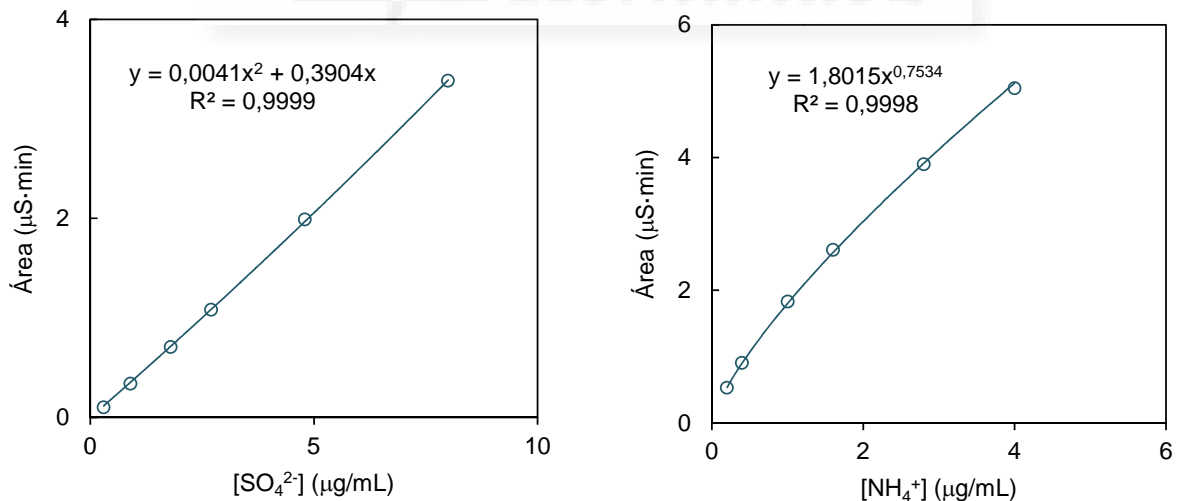


Figura 10. Curva de calibración del anión SO_4^{2-} (izquierda) y del catión NH_4^+ (derecha).

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 $1,5 \text{ cm}^2$

utilizada 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 extraídos y 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 15 mL.

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 Filtros blancos

Los filtros utilizados para el muestreo de partículas pueden contener trazas de los componentes iónicos que se pretende analizar. A partir del análisis de varios filtros no expuestos se calculó el promedio de cada ion en los filtros blancos con la siguiente fórmula:

$$m_{\text{blanco}} = \frac{\sum m_i}{n}$$

Siendo:

m_{blanco} : promedio de la masa de cada ión en los blancos, en µg.

Composición química mayoritaria de la fracción submicrométrica en Elche

m_i : masa del ión en cada blanco analizado, en μg , calculada multiplicando la concentración del ión obtenida del análisis cromatográfico por el volumen de extracción (15 mL).

n : número total de blancos analizados.

A partir de los resultados de los blancos se determinó el límite de detección, que se calculó como la masa del analito que produce una señal tres veces superior a la desviación estándar de la medida de la señal del blanco:

$$LD = m_{\text{blanco}} + 3\sigma$$

Siendo:

m_{blanco} : promedio de la masa de cada anión en los blancos, en μg .

σ : desviación estándar de la medida de la señal del blanco, en μg .

En la Tabla 4 se muestran los resultados de la campaña de medidas. Los valores por debajo del límite de detección de cada ion se eliminaron de la base de datos. En el resto de los casos, para el cálculo de la concentración atmosférica, a la masa de cada ion en cada filtro se le restó la correspondiente masa promedio del ion en los blancos. Como puede observarse en la Tabla 5, el número de muestras por encima del límite de detección en el caso de los iones cloruro, sodio y potasio fue muy reducido. Por este motivo, para el cálculo de la concentración atmosférica promedio de estos iones en el periodo de estudio, los valores por debajo del límite de detección se sustituyeron por la mitad del límite de detección.

Tabla 4. Porcentaje de muestras analizadas por debajo del límite de detección.

	Promedio blancos (μg)	Límite de detección (μg)	Valores por debajo de LD (%)
Cloruro	6,78	15,14	50
Nitrato	2,03	6,21	0
Sulfato	4,85	9,57	0
Oxalato	0,13	0,63	5
Sodio	5,89	13,18	72
Amonio	3,89	6,91	0
Potasio	2,26	6,64	40
Magnesio	0,36	0,75	8
Calcio	4,28	8,39	5

4.2 Valores globales

En la Tabla 5 se recogen los valores medios de concentración de PM_{10} , junto a las especies iónicas y carbonosas analizadas durante el periodo de estudio.

Tabla 5. Concentraciones promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), desviación estándar y valores máximos y mínimos de la fracción PM_{10} y sus constituyentes para el periodo comprendido entre febrero de 2015 y enero de 2017.

	PM_{10}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	OC	EC
PROMEDIO	12,0	0,22	1,05	1,86	0,12	0,13	0,86	0,15	0,03	0,40	4,72	1,04
σ	4,2	0,17	0,73	1,22	0,05	0,18	0,56	0,24	0,02	0,32	1,22	0,05
MÁXIMO	31,5	1,98	6,50	6,90	0,44	0,39	2,66	1,94	0,18	1,78	10,75	2,82
MÍNIMO	4,0	0,15	0,05	0,09	0,12	0,12	0,08	0,08	0,01	0,07	1,43	0,18

Como se indica en la Tabla 5, el valor promedio de PM_{10} durante el periodo de estudio es de $12,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Este valor es inferior al registrado en diferentes ciudades españolas y europeas (Tabla 6). Esta diferencia puede atribuirse a diversos factores. En primer lugar, en la zona de estudio la principal actividad industrial es la fabricación de calzado, la cual que no representa una fuente importante de material particulado a la atmósfera. En segundo lugar, Elche se encuentra menos poblada que las ciudades mencionadas, por lo que es previsible que las emisiones debidas al tráfico también sean menores. Finalmente, el transporte de masas contaminadas procedentes de Centroeuropa afecta menos a esta zona que al norte peninsular (Querol et al., 2008).

Tabla 6. Concentraciones medias de PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en estaciones urbanas de tráfico del territorio español y europeo.

Ciudad	PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Referencia
Granada	17,0	Titos et al., 2014
Venecia	20,9	Squizzato et al., 2016
Barcelona	19,0	Pérez et al., 2008
Atenas	19,3	Pateraki et al., 2012
Milán	16,4	Vecchi et al., 2004
Génova	20,5	Ariola et al., 2006

Comparando los niveles de los componentes antropogénicos del PM_{10} medidos en Elche con los obtenidos en Venecia (Squizzato et al., 2016) se observa una clara diferencia. Las concentraciones medias de EC en ambos emplazamientos son $1,04$ y $2,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$,

respectivamente. Teniendo en cuenta que el EC es un trazador de los procesos de combustión de carburantes fósiles, los mayores niveles encontrados en Venecia pueden atribuirse muy probablemente a una mayor densidad de tráfico. Por el contrario, la concentración de ion sulfato es superior en Elche, con $1,86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ frente a $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ medido en Venecia. Esto es debido posiblemente a la mayor intensidad de la radiación solar en nuestra zona, lo que favorece la producción fotoquímica de aerosoles secundarios como el sulfato.

El conjunto de las especies analizadas supone el 88% de la masa media de PM_{10} . El porcentaje restante corresponde a otros componentes no analizados como la humedad asociada al material particulado, el hidrógeno y los heteroátomos (O, N y S) unidos al carbono orgánico, el ion carbonato (CO_3^{2-}), el silicio y metales no iónicos como Fe y Al. Los iones inorgánicos secundarios constituyen una fracción importante del PM_{10} , representando conjuntamente el 31% de la concentración total. Sin embargo, son las especies carbonosas (OC y EC) las que contribuyen de forma más significativa (48%), en particular el carbono orgánico que representa el 39% de la masa total de partículas.

La Figura 11 muestra la correlación obtenida entre la concentración de PM_{10} 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 y Lim, 2001).

$$\text{PM}_{10\text{calculado}} = C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{NO}_3^-} + C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} + C_{\text{Na}^+} + C_{\text{NH}_4^+} + C_{\text{K}^+} + C_{\text{Mg}^{2+}} + C_{\text{Ca}^{2+}} \\ + (C_{\text{OC}} \cdot 1,6) + C_{\text{EC}}$$

Composición química mayoritaria de la fracción submicrométrica en Elche

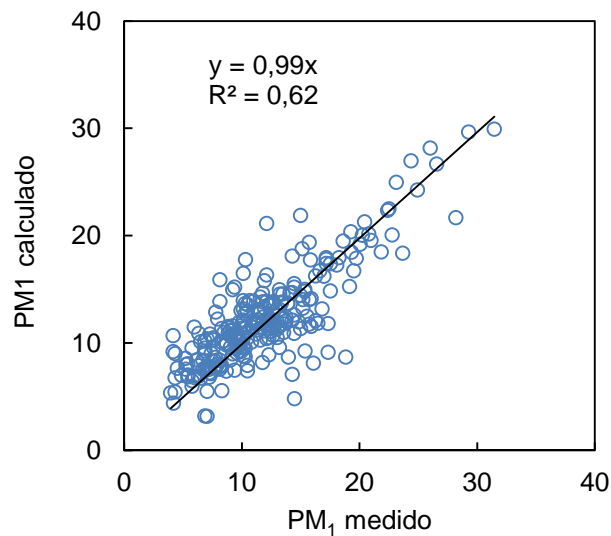


Figura 11. Comparación de la concentración medida y calculada de PM₁ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Hay señalar que en las partículas submicrométricas los iones sulfato y nitrato están completamente neutralizados por amonio, como demuestra la correlación de la Figura 12.

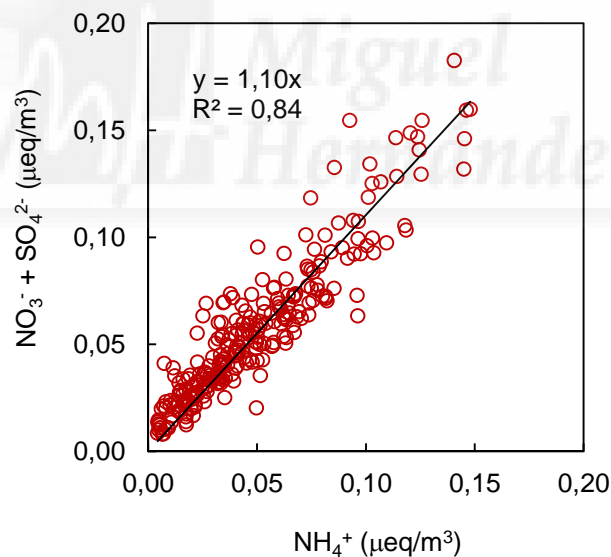


Figura 12. Correlación entre la suma de sulfato más nitrato y amonio.

Es importante mencionar que para el cálculo de las concentraciones promedio en el periodo de estudio se eliminaron los valores correspondientes a días festivos en los que hay lanzamiento de fuegos artificiales en Elche, ya que estos aumentan considerablemente las concentraciones tanto de PM₁, como de algunos de sus componentes. En la Tabla 7 se muestran las concentraciones para los días 29 de diciembre (Festividad de Cantó), y 13 y 9

Composición química mayoritaria de la fracción submicrométrica en Elche

de agosto, que se corresponden con las fiestas locales de la ciudad. Destacan especialmente los valores de potasio, sulfato y cloruro, que son componentes habitualmente utilizados en la fabricación de fuegos artificiales. El nitrato de potasio se utiliza generalmente como oxidante, mientras que el color se debe a la presencia de sales metálicas, muchas de las cuales son sulfatos y cloruros (Russell, 2009).

Tabla 7. Concentraciones de PM₁ y sus componentes en días festivos en Elche

	PM ₁	OC	EC	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
13/08/15	40,9	5,54	2,89	2,30	0,55	10,93	0,10		0,54	9,10	0,26	0,28
29/12/15	46,3	9,31	1,73	1,53	4,05	13,54	0,21	0,52	1,30	10,48	0,04	0,26
09/08/16	178,5	12,22	1,65	1,13	2,05	63,35	0,75	0,31	0,33	46,29	0,18	5,79

4.3 Variabilidad estacional

En la Figura 13 se muestra la variación estacional de las concentraciones de PM₁ y sus componentes iónicos mayoritarios.

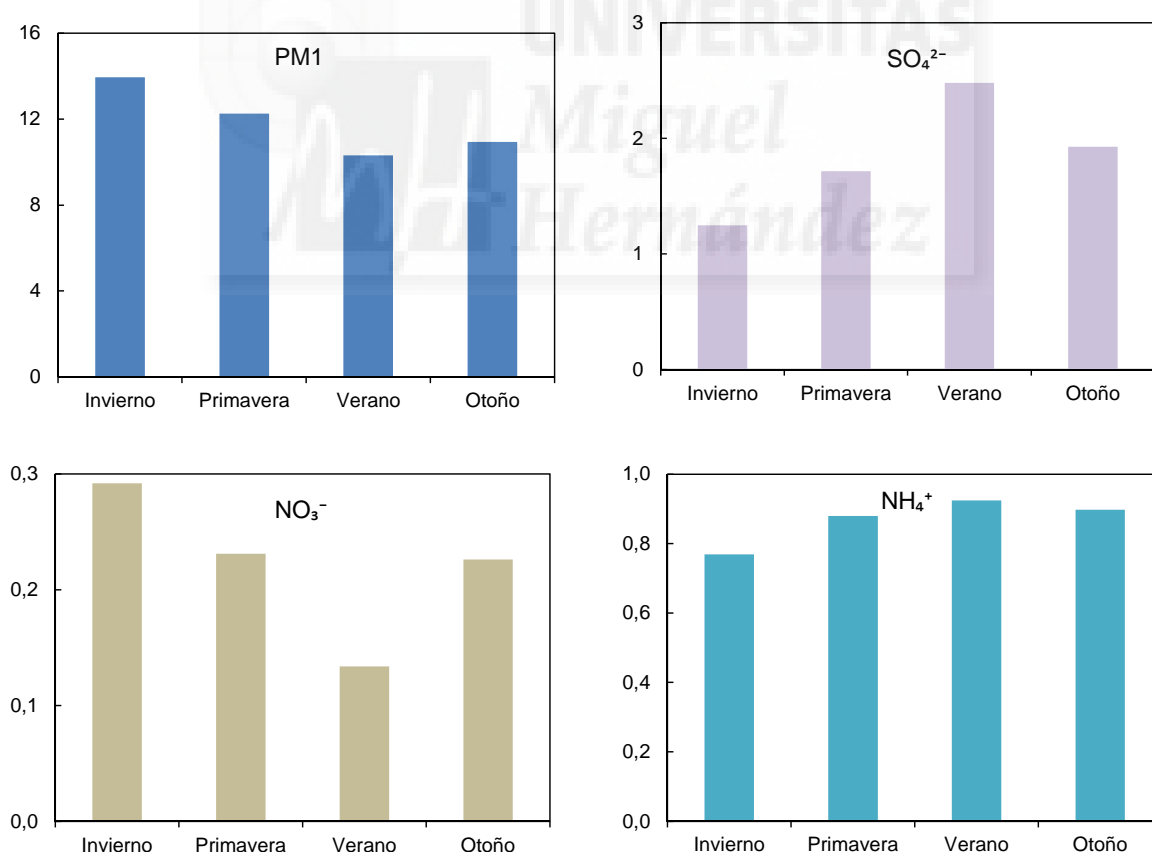


Figura 13. Promedios estacionales de la concentración de PM₁ y las especies inorgánicas hidrosolubles mayoritarias (µg/m³). El invierno comprende los meses de diciembre a febrero, la primavera de marzo a mayo, el verano de junio a agosto y el otoño de septiembre a noviembre.

Como puede observarse, los valores medios de PM_{10} son máximos en invierno y mínimos en verano, siendo la diferencia estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95%. Este aumento durante los meses más fríos puede atribuirse, entre otros factores, a una mayor frecuencia de los periodos de elevada estabilidad atmosférica, caracterizados por situaciones anticiclónicas, cielos claros, vientos de baja velocidad y un menor espesor de la capa de mezcla, lo que favorece la acumulación de contaminantes cerca de las fuentes de emisión y contribuye a elevar sus niveles (Galindo et al., 2011; Nicolás et al., 2009).

El sulfato muestra una clara variabilidad estacional, con máximos durante la época estival (la diferencia entre las concentraciones promedio correspondientes a verano e invierno es estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95%). Esto se debe al aumento de la velocidad de oxidación fotoquímica del dióxido de azufre favorecida por las elevadas temperaturas y radiación solar. Por el contrario, el ciclo estacional del nitrato se caracteriza por valores mínimos durante el verano, ya que las altas temperaturas favorecen la descomposición térmica del nitrato de amonio. La estrecha relación de los niveles de sulfato y nitrato con la temperatura se observa en la Figura 14. De hecho, se ha obtenido una elevada correlación entre los promedios mensuales de temperatura y la concentración de estos iones ($r = 0,66$ para sulfato y $r = -0,73$ para nitrato).

Por lo que respecta al ion amonio, aunque sus concentraciones son máximas en verano, su ciclo estacional es menos marcado que el de sulfato y nitrato. De hecho, la diferencia entre las concentraciones promedio medidas en invierno y verano no es estadísticamente significativa. Esto se debe a que su variabilidad depende de la variación de los niveles de NH_4NO_3 y $NH_4(SO_4)_2$ que, como se acaba de comentar, es opuesta.

Composición química mayoritaria de la fracción submicrométrica en Elche

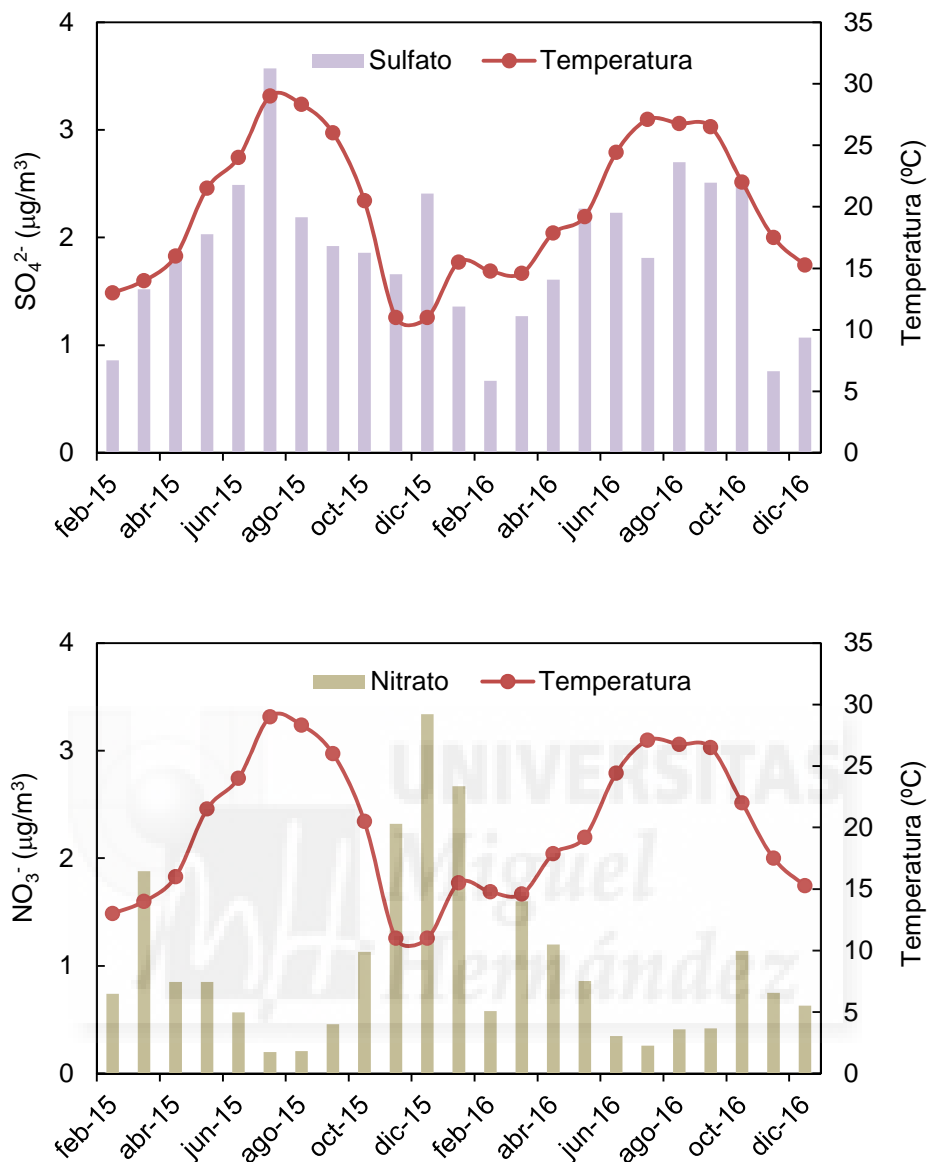


Figura 14. Variación de las concentraciones medias mensuales de sulfato y nitrato y la temperatura durante el periodo de estudio.

El patrón estacional de las concentraciones de EC y OC (Figura 15) es muy similar al de PM_{10} , siendo las concentraciones medidas durante el invierno significativamente superiores a las registradas durante la época estival ($p < 0,05$). El máximo invernal se debe, tal y como se ha mencionado anteriormente, a las menores condiciones dispersivas de la atmósfera durante el invierno que favorecen la acumulación de contaminantes. Además, las bajas temperaturas provocan un aumento de las emisiones de carbono elemental y compuestos orgánicos primarios por parte del tráfico debido al aumento en el consumo de combustible y a un retraso en el tiempo de activación del catalizador (Chan et al., 2013; Schauer et al., 2008).

Composición química mayoritaria de la fracción submicrométrica en Elche

Finalmente, la temperatura influye también en el equilibrio gas-partícula de los compuestos orgánicos semivolátiles, desplazándose hacia la fase de partícula a temperaturas bajas.

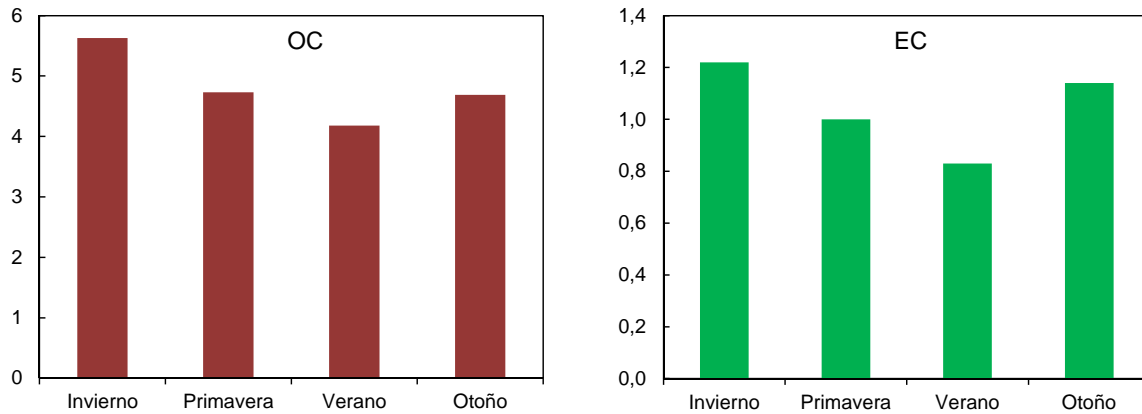


Figura 15. Variación estacional de la concentración (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de carbono orgánico (izquierda) y elemental (derecha).

Los aerosoles orgánicos secundarios pueden representar hasta un 60% de la masa total de aerosoles orgánicos en zonas urbanas (Stone et al. 2008; Zhang et al. 2007). La determinación directa del carbono orgánico secundario (SOC) es compleja; sin embargo, es posible estimar su concentración indirectamente a partir de las medidas de concentración de EC (Turpin y Huntzicker, 1995). Para ello, hay que asumir que la concentración de carbono orgánico primario (POC) varía linealmente con la de EC:

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

Donde $b \cdot \text{EC}$ representa el POC emitido directamente a la atmósfera con el EC en procesos de combustión, mientras que a es el POC emitido por otras fuentes. Una vez que los valores de a y b han sido determinados, las concentraciones medidas de OC y EC pueden ser usadas para estimar los niveles de SOC.

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

Para determinar los valores de a y b , se representan las concentraciones de OC frente a las de EC (Figura 16) y 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 estimar las concentraciones atmosféricas de SOC.

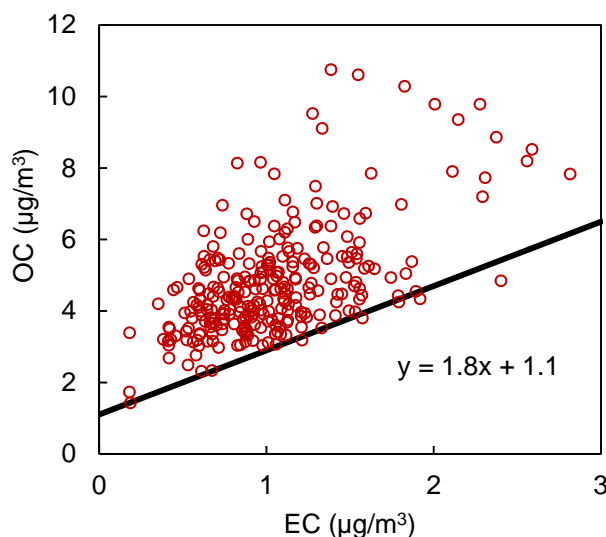


Figura 16. Relación entre las concentraciones de OC y EC del conjunto de muestras de PM₁. La línea continua representa las concentraciones de carbono orgánico primario.

En la Tabla 8 se presentan los valores medios de carbono orgánico primario y secundario calculados por este método. Como puede observarse, el carbono orgánico primario representa un 62% del carbono orgánico total, tal y como cabría esperar para un emplazamiento de tráfico muy influenciado por las emisiones primarias.

Tabla 8. Concentraciones promedio, desviación estándar y valores máximos y mínimos de POC y SOC (µg/m³) en el periodo de estudio.

	PROMEDIO	σ	MÁXIMO	MÍNIMO
POC	2,98	0,79	6,17	1,43
SOC	1,84	1,22	6,73	0,04

La variabilidad estacional de las concentraciones de carbono orgánico primario y secundario se muestra en la Figura 17. El ciclo estacional del POC, similar al descrito anteriormente para el carbono orgánico total, puede explicarse en base a los mismos factores (disminución de las condiciones dispersivas, incremento de las emisiones del tráfico y aumento de la condensación de compuestos semivolátiles durante el invierno). En cuanto al SOC, inicialmente cabría esperar un aumento de su concentración durante el verano, ya que los compuestos orgánicos secundarios se forman en procesos fotoquímicos. Sin embargo, el

SOC muestra una variación estacional bien definida con valores máximos en invierno y mínimos en la época estival. Para explicar esto, es necesario tener en cuenta que en los países del sur de Europa, incluso en invierno la radiación solar es lo suficientemente intensa como para favorecer las reacciones fotoquímicas que dan lugar a la formación de aerosoles secundarios. Si a esto se une, por una parte, la acumulación de precursores del SOC a causa de la menor capacidad dispersiva de la atmósfera durante invierno y, por otra, el aumento de la condensación de compuestos semivolátiles favorecida por la disminución de las temperaturas, el resultado es un aumento de los niveles de carbono orgánico secundario durante los meses más fríos.

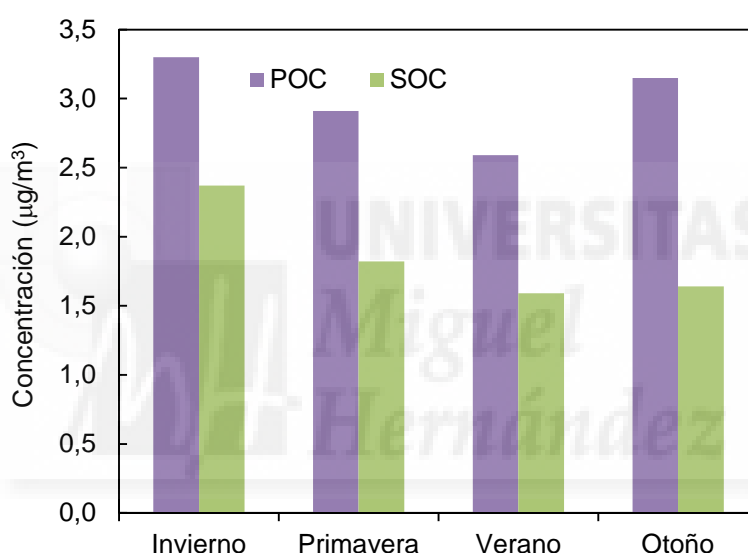


Figura 17. Promedios estacionales de las concentraciones de carbono orgánico primario y secundario en el periodo de estudio.

4.4 Efecto fin de semana

Como se ha mencionado en el apartado 3.1.2, el tráfico en el punto de muestreo varía significativamente entre los días laborables y los domingos y festivos, registrándose una disminución de aproximadamente un 30%.

Para evaluar la influencia que las emisiones del tráfico tienen sobre las concentraciones de PM_{10} y sus principales componentes, en la Tabla 9 se muestran los valores medios para los días laborables y los domingos. Aunque el ion calcio no es un componente mayoritario de la fracción PM_{10} , se ha incluido en este análisis por tratarse de un trazador de los procesos de

resuspensión de polvo del suelo (que puede ser producida por el viento o por el tráfico rodado). De hecho, puede observarse que las concentraciones de este ion experimentan una reducción significativa los domingos (~35%), muy probablemente a consecuencia de la disminución de la resuspensión de polvo de la calzada inducida por los vehículos. De los datos presentados en la Tabla 10 puede deducirse que el componente que presenta la máxima variabilidad entre los días laborables y los domingos es el carbono elemental, cuya concentración se reduce casi un 40% los fines de semana. El EC producido durante los procesos de combustión se libera junto con los gases de escape de los vehículos y, por tanto, representa el principal trazador de las emisiones directas del tráfico en entornos urbanos. En cuanto a los niveles de OC, aunque se esperaba un aumento más acusado los días laborables, hay que tener en cuenta que las fuentes de contaminantes orgánicos incluyen tanto procesos antropogénicos, como biogénicos. Por otra parte, tal y como se ha comentado en el apartado anterior, alrededor de un 40% del OC corresponde a aerosoles orgánicos secundarios, cuyas concentraciones están mucho menos influenciadas por las emisiones directas del tráfico. De la misma forma, las concentraciones de los iones inorgánicos secundarios (NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+) no dependen directamente del tráfico rodado, lo que explica que sus niveles no muestren una variación significativa entre los días laborables y los domingos. Dado que no se observa efecto fin de semana para los componentes químicos mayoritarios en la fracción PM_{10} , sus niveles no presentan una reducción estadísticamente significativa los domingos.

Tabla 9. Comparación entre días laborales y domingos, de los promedios de las concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} y sus componentes carbonosos e iónicos.

	Laborables	Domingos
PM_{10}	12,2	11,0
NO_3^-	1,09	1,03
SO_4^{2-}	2,00	1,92
NH_4^+	0,93	0,89
Ca^{2+} *	0,46	0,30
OC	4,80	4,46
EC *	1,19	0,72

*Los valores marcados indican que existe una diferencia estadísticamente significativa para un nivel de confianza del 95 %.

5. Conclusiones

- Los niveles medios de PM_{10} registrados en este estudio son inferiores a los medidos en otras estaciones urbanas, muy probablemente debido al menor grado de industrialización y a la menor intensidad de tráfico en el punto de muestreo.
- El conjunto de las especies analizadas constituye el 88 % de la concentración media de PM_{10} , siendo el carbono orgánico el componente mayoritario seguido de sulfato.
- Los niveles de PM_{10} muestran una tendencia estacional caracterizada por máximos en invierno y mínimos en verano. Los principales factores que justifican esta variabilidad son la mayor frecuencia de periodos de elevada estabilidad atmosférica que favorecen la acumulación de contaminantes durante la época invernal y la reducción de las temperaturas que evita la evaporación de especies semivolátiles y produce un aumento de las emisiones de escape de los vehículos.
- Todos los componentes mayoritarios de la fracción PM_{10} muestran la misma variación estacional excepto el sulfato, cuyas concentraciones aumentan en verano debido a la mayor producción fotoquímica de ácido sulfúrico.
- Aunque la reducción de las concentraciones de PM_{10} los domingos es moderada, los niveles de los componentes de origen primario ligados al tráfico (carbono elemental y Ca^{2+}) experimentan un descenso significativo durante los fines de semana debido a la reducción de la afluencia de vehículos.

6. Proyección futura

Con el fin de completar los resultados de este estudio sería interesante desarrollar las siguientes líneas de investigación futuras que permitan obtener más información acerca de la contaminación atmosférica por partículas submicrométricas en la ciudad de Elche:

- Determinar las concentraciones de los componentes traza de la fracción PM_{10} , caracterizando totalmente su composición química.
- Estudiar la influencia específica de eventos característicos de esta zona tales como las intrusiones de polvo mineral sahariano, los episodios de elevada estabilidad atmosférica y los procesos de recirculación de masas de aire.
- Realizar una campaña de medidas simultáneas en el emplazamiento de tráfico y en un nuevo emplazamiento de fondo urbano que permita estimar cuantitativamente la contribución del tráfico a los niveles de PM_{10} .
- Llevar a cabo la identificación de fuentes de PM_{10} mediante modelos estadísticos que posibilitan, además, estimar la contribución de cada una de ellas a los niveles medidos.

7. Bibliografía

- Ariola, V., D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Marazzan, G., Mazzei, F., Nava, S., Garcia-Orellana, I., Prati, P., Valli, G., Vecchi, Zucchiatti, A. (2006). Elemental characterization of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in the town of Genoa (Italy). *Chemosphere* 62, 226–232.
- Chan, T.W., Meloche, E., Kubsh, J., Rosenblatt, D., Brezny, R., Rideout, G. (2013). Impact of ambient temperature on gaseous and particle emissions from a direct injection gasoline vehicle and its implications on particle filtration. *SAE Int J Fuels Lubr* 6:350–371.
- Crawford-Brown, D., Barker, T., Anger, A., Dessens, O. (2012). Ozone and PM related health co-benefits of climate change policies in Mexico. *Environ Sci Policy*, 17, 33-40.
- 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.
- European Environment Agency, 2016. European Union emission inventory report 1990-2014 under the UNECE Convention on long-range transport (<http://www.eea.europa.eu/publications/lrtap-emission-inventory-report-2016>).
- Franck, U., Herbarth, O., Röder, S., Schlink, U., Borte, M., Diez, U., Krämer, U., Lehmann, I. (2011). Respiratory effects of indoor particles in young children are size dependent. *Sci Total Environ* 409, 1621–1631
- 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. *Atmos Res* 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.
- Instituto Nacional de Estadística (INE). (2016). Cifras oficiales de población resultantes de la revisión del Padrón municipal a 1 de enero. <http://www.ine.es>.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L.,

Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., Wilson, J. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmos Chem Phys* 5, 1053-1123.

- Khan, B., Hays, M. D., Geron, C., Jetter, J. (2012). Differences in the OC/EC Ratios that Characterize Ambient and Source Aerosols due to Thermal-Optical Analysis. *Aerosol Sci Technol* 46, 127-137.
- Meng, X., Ma, Y., Chen, R., Zhou, Z., Chen, B., Kan, H. (2013). Size-fractionated particle number concentrations and daily mortality in a Chinese city. *Environ Health Perspect* 121, 1174–1178.
- Mészáros, E. (1999). *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Editorial: Akadémiai Kiado.
- Minguillón, M.C., Pérez, N., Marchand, N., Bertrand, A., Temime-Roussel, B., Agrios, K., Szidat, S., van Drooge, B., Sylvestre, A., Alastuey, A., Reche, C., Ripoll, A., Marco, E., Grimalt, J.O., Querol, X. (2016). Secondary organic aerosol origin in an urban environment: influence of biogenic and fuel combustion precursors. *Faraday Discuss* 189, 337-359.
- Nava, S., Becherini, F., Bernardi A., Bonazza, A., Chiari, M., García-Orellanal, I., Lucarelli, F., Ludwig, N., Migliori, A., Sabbioni, C., Udisti, R., Valli, G., 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 Total Environ* 408, 1403-1413.
- Novák, J., Hilscherová, K., Landlová, L., Čupr, P., Kohút, L., Giesy, J.P., Klánová, J. (2014). Composition and effects of inhalable size fractions of atmospheric aerosols in the polluted atmosphere. Part II. In vitro biological potencies. *Environ Int* 63, 64–70.
- Nicolás, J.F., Galindo, N., Yubero, E., Pastor, C., Esclapez, R., Crespo, J. (2009). Aerosol inorganic ions in a semiarid region on the southeastern Spanish Mediterranean coast. *Water Air Soil Pollut* 201, 149-159.
- Norma UNE-EN 12341 (2015). Aire ambiente. Método de medición gravimétrico normalizado para la determinación de la concentración másica PM₁₀ o PM_{2,5} de la materia particulada en suspensión.

- OMS (2006). 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.
- Pandis, S.N., Skyllakou, K., Florou, K., Kostenidou, C., Hasa, E., Presto, A.A. (2016). Urban particulate matter pollution: a tale of five cities. *Faraday Discuss* 189, 277-290.
- Pateraki, S., Assimakopoulos, V.D., Bougiatioti, A., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Vasilakos, C. (2012). Carbonaceous and ionic compositional patterns of fine particles over an urban Mediterranean area. *Sci Total Environ* 424, 251–263.
- Perez, 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. *Atmos Environ* 42, 1677–1691.
- Polichetti, G., Cocco, S., Spinali, A., Trimarco, V., Nunziata, A. (2009). Effects of particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁) on the cardiovascular system. *Toxicology* 261, 1-8.
- 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 PM_{2.5}) across Spain 1999-2005. *Atmos Environ* 42, 3964-3979.
- Rohr, A.C., Habre, R., Godbold, J., Moshier, E., Schachter, N., Kattan, M., Grunin, A., Nath, A., Coull, B., Koutrakis, P. (2014) Asthma exacerbation is associated with particulate matter source factors in children in New York City. *Air Qual Atmos Health* 7, 239-250.
- Russell, M.S. (2009). *The chemistry of Fireworks*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge, UK.
- Seinfeld, J.H, Pandis, S.N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Nueva York: Wiley Editions.
- Schauer, J.J., Christensen, C.G., Kittelson, D.B., Johnson, J.P., Watts, W.F. (2008). Impact of ambient temperatures and driving conditions on the chemical composition

of particulate matter emissions from non-smoking gasoline-powered motor vehicles. *Aerosol Sci Technol* 42, 210-223.

- Sogorb, M.A., Vilanova, E. (2004). Técnicas analíticas de contaminantes químicos. Aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias. España: Ediciones Díaz de Santos.
- Squizzato, S., Masiol, M., Agostini, C., Visin, F. Formenton, G., Harrison, Roy M., Rampazzo, G. (2016). Factors origin and sources affecting PM₁ concentrations and composition at an urban background site. *Atmos Res* 180, 262-273.
- Stone, E.A., Snyder, D.C., Sheesley, R.J., Sullivan, A.P., Weber, R.J., Schauer, J.J. (2008). Source apportionment of fine organic aerosol in Mexico City during the MILAGRO experiment 2006. *Atmos Chem Phys* 8, 1249–1259.
- 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. *Atmos Environment*, 89, 593-602.
- Turpin, B.J., Huntzicker, J.J. (1995). Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmos Environ* 29, 3527-3544.
- Turpin B.J., Lim HO. (2001). Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Sci Technol* 35, 602–610.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA) (2012). Provisional assessment of recent studies on health effects of particulate matter exposure. National Center for Environmental Assessment, Research Triangle Park, NC 27711. EPA/600/R-12/056F.
- Vecchi, R. Marazzan, G., Valli, G., Ceriani, M., Antoniazzi, C. (2004). The role of atmospheric dispersion in the seasonal variation of PM₁ and PM_{2.5} concentration and composition in the urban area of Milan (Italy). *Atmos Environ* 38, 4437-4446.
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D., Coe, H., et al. (2007). Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophys Res Lett* 34, L13801.