

Especiación de Sb en Material Particulado Atmosférico (PM₁₀) de Córdoba y Granada

/ LOUAY ALSIOUFI (1*), ANA M. SÁNCHEZ DE LA CAMPA (1,2), ROCIO FERNÁNDEZ-CAMACHO (1,2), DANIEL SÁNCHEZ-RODAS (1,3)

(1) CIQSO, Edificio Robert H Grubbs. Universidad de Huelva. Campus El Carmen. E21071 Huelva.

(2) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. Campus El Carmen. E21071 Huelva.

(3) Departamento de Química y Ciencia de los Materiales. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. Campus El Carmen. E21071 Huelva.

INTRODUCCIÓN

El material particulado atmosférico (MPA) o aerosol, se define como el conjunto de partículas sólidas o líquidas que se encuentra presente en el aire (American Meteorological Society, 2000). El MPA es complejo tanto por el tamaño de partícula como por su composición química. Los tamaños más estudiados corresponden a partículas con diámetros aerodinámicos de 10 y 2.5 micras (PM₁₀ y PM_{2.5}). Dentro de su composición química incluye la presencia de sustancias potencialmente peligrosas para la salud, como metales y metaloides (De la Rosa et al, 2010).

El antimonio es un metaloide que se emplea de manera importante como retardante de llama, en la producción electrónica, la industria textil y catalizador en la producción de plástico. Se emite al medio ambiente de muchas maneras. En el caso de las emisiones atmosféricas, las fuentes antropogénicas más importantes son la quema de combustible fósiles, la producción de metales y los sistemas de rodadura y frenado de vehículos (Tian et al, 2014).

El antimonio no tiene un papel biológico, y presenta un comportamiento químico similar al arsénico. La exposición a bajas concentraciones resulta en una toxicidad crónica, y algunas de sus sales se consideran cancerígenas por exposición a largo plazo. Su toxicidad depende del estado de oxidación. El antimonio trivalente Sb(III) es más tóxico que el pentavalente Sb(V) (Leffer et al, 1984). Es por ello que se realizan estudios de especiación para distinguir los estados de oxidación del antimonio

Para análisis de especiación de Sb en muestras de MPA, es necesario realizar en primer una extracción empleando un extractante que sea eficaz y compatible con el posterior análisis. El análisis de especiación se realiza combinando una técnica de separación como la cromatografía líquida de alta resolución y un detector de espectroscopia atómica.

METODOLOGÍA

Se tomaron muestras de PM₁₀ entre los años 2011 y 2013 mediante un captador de alto volumen (Tisch Environmental) en las ciudades de Granada y Córdoba. Corresponden a estaciones de muestreo urbanas con influencia de tráfico, o tráfico + industrial.

Las muestras de PM₁₀ se recogieron en filtros de fibra de cuarzo, durante tiempos de muestreo de 24 h. Se seleccionaron aquellos filtros con concentraciones superiores a 3 ng m⁻³.

De cada filtro se cortó una porción de 1.2 cm² y se extrajo con 10 ml de una disolución de clorhidrato de hidroxilamina (NH₂OH·HCl) 0.05 M, favoreciendo la extracción con calentamiento en hormo de microondas durante 6 minutos. Después de la extracción, los extractos fueron filtrados con un filtro de jeringa de 0.45 micras.

La separación cromatográfica de Sb(III) y Sb(V) se realiza mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), empleando una bomba cuaternaria (Jasco PU-2080) que impulsa una fase móvil de tartrato diamónico 0.2 M a pH 5. A la salida de la columna se realiza en continuo una etapa de generación de hidruros (HG) con disoluciones de NaBH₄ 1% (p/v) y HCl 1.5 M. Los hidruros formados se llevan a un separador gas-líquido donde una corriente de argón los

transporta al atomizador de un detector de espectroscopia de fluorescencia atómica (AFS) (Millenium Excalibur, PS Analytical).

De manera paralela, se determinó también el contenido total de Sb de los filtros. Para ellos se procedió a realizar una digestión ácida de una porción del filtro mediante el empleo de HF, HClO₄ y HCl en caliente, y determinando el Sb en el digerido mediante ICP-MS (Agilent 7500). El tratamiento de las muestras seguido en este trabajo fue el descrito por Querol et al. (1996).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Especiación de Sb en PM₁₀ de Granada

En la Tabla 1 se muestran los valores medios $\pm$ desviación estándar tanto del Sb total como del análisis de especiación de Sb(III) y Sb(V) en las muestras de PM₁₀ de Granada. Puede verse que para los tres años estudiados, el contenido total de Sb fue parecido, entre 5.1-6.5 ng m⁻³. El Sb(V) fue siempre la especie mayoritaria. La proporción de las dos especies en PM₁₀ fue parecida en el periodo estudiado, representado el Sb(V) un 64 -69 %.

Especiación de Sb en PM₁₀ de Córdoba

En el caso de Córdoba, se disponen de datos de tres estaciones: Al-Nasir, Lepanto y Parque Joyero. Las dos primeras tienen un componente de tráfico, mientras que Parque Joyero tiene además una componente industrial.

De manera general, los valores de Sb en Córdoba son mayores que en

palabras clave: PM₁₀, Antimonio, Especiación

key words: PM₁₀, Antimony, Speciation.

Estación	n	año	Sb total	Sb(III)	Sb(V)	% Sb(III)	% Sb(V)
Granada - Norte	5	2011	6.2±0.6	2.0±0.4	4.2±0.7	31±2	69±2
Granada - Norte	6	2012	5.1±0.7	1.8±0.3	3.4±0.4	36±1	64±1
Granada - Norte	10	2013	6.5±1.2	2.0±0.6	4.1±0.9	36±7	64±7
Córdoba - Al Nasir	5	2013	7.7±3.4	1.8±0.5	4.8±1.5	26±2	74±2
Córdoba - Lepanto	8	2011	8.5±4.6	2.0±1.4	6.5±3.5	23±6	77±6
Córdoba - Lepanto	3	2012	4.6±0.8	1.3±0.6	3.5±0.8	26±5	74±5
Córdoba - Lepanto	4	2013	5.5±2.0	1.3±0.2	3.8±1.6	26±5	74±5
Córdoba - Parque Joyero	5	2012	6.1±0.3	0.7±0.6	5.4±0.7	12±9	88±9
Córdoba - Parque Joyero	14	2013	19.2±25.7	5.2±9.0	13.1±14.9	19±14	81±13

Tabla 1. Valores medios de Sb total y especiación de Sb (ng m^{-3}) y su porcentaje relativo en muestras de PM10.

Granada, posiblemente debido a la existencia de industrias del latón en la zona de Parque Joyero que afecten a la calidad del aire de la ciudad.

La estación de Al- Nasir presenta un valor medio de 7.7 ng m^{-3} , siendo la proporción de Sb(V) del 77%, superior que en Granada, con datos correspondientes a 2013. De igual manera, la estación de Lepanto presenta una proporción de Sb(V) del 74 y 77% en los tres años estudiados. Los datos parecen indicar que en Córdoba existe una fuente ajena al tráfico que provoca un incremento en la proporción de Sb(V) frente a la contribución habitual del tráfico.

Para confirmar esta hipótesis, se analizaron muestras de PM10 en la estación Parque Joyero, en la que se encuentran ubicadas industrias del latón. Los resultados de la Tabla 1 muestran en primer lugar cómo los valores de Sb total alcanzan en el año 2013 hasta los 13.1 ng m^{-3} , los más elevados de las muestras estudiadas. En segundo lugar, se observó también como la proporción de Sb(V) fue también la más alta en los dos años estudiados, entre un 88-81%.

CONCLUSIONES

El estudio de especiación de Sb realizado en muestras de PM10 permite distinguir entre el contenido de Sb(III) y Sb(V). Dependiendo de la proporción de ambas especies, puede indicarse si el material particulado atmosférico está afectado sólo por una componente de tráfico, tal como sucede en la ciudad de Granada, o si la presencia de una actividad industrial, como es la industria

del latón en Córdoba, provoca una alteración de dicha proporción, aumentando el porcentaje de Sb(V) frente al Sb(III).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Consejería de Medio Ambiente (10/2013/PC/00) y Consejería de Economía, Innovación, Ciencia y Empleo de la Junta de Andalucía, gracias al proyecto P2011-RNM-7800 "Contribución de fuentes de partículas ultrafinas procedentes de tráfico e industria en la calidad del aire de grandes ciudades de Andalucía".

REFERENCIAS

- American Meteorological Society (2000): *Aerosol. Glossary of Meteorology*, 2nd Ed. <http://glossary.ametsoc.org/wiki/Aerosol>.
- De la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Quero, I X., González Castaneda, Y., Fernández Camacho, R., Stein, A.F. (2010): Using geochemical maps in PM10 defining the atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain). *Atm. Env.*, **44**, 4595-4605.
- Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Mantilla, E., and Plana, F. (1996): Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. *Atm. Env.*, **30**, 3557-72.
- Tian, H., Zhou, J., Zhu, C., Zhao, D., Gao, J., Hao, J., He, M., Liu, K., Wang, K., Hua, S. (2014): *Environ. Sci. Technol.* **48**, 10235-10241.
- Leffler P., Gerhardsson L., Brune D., Nordberg, G.F. (1984): *J. Work Environ. Health* **10**, 245-251.