

# Geoquímica Inorgánica Atmosférica: Elementos Trazadores de Fuentes Emisoras de Contaminantes

/ TERESA MORENO (1,\*), XAVIER QUEROL (1), ANDRES ALASTUEY (1), WES GIBBONS (2)

(1) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA). CSIC. C/ Jordi Girona 11. 08028 Barcelona

(2) AP 23075. 08080 Barcelona (España)

## INTRODUCCIÓN.

El aumento en la concentración en el aire de material particulado inhalable (<10µm: PM<sub>10</sub>) incrementa el riesgo de muerte prematura: "la inhalación de PM atmosférico reduce el período de la vida humana Europea en 8,6 meses" (WHO, 2000). Por esta razón hay una creciente preocupación sobre los efectos producidos por el cóctel de aerosoles omnipresente en todas las poblaciones urbanas modernas (enfermedades pulmonares y cardiovasculares a largo plazo). Además las partículas que componen esta mezcla de aerosoles proceden de fuentes diferentes y tienen diferentes tamaños, formas y composición, por lo que es improbable que sus efectos en la salud sean uniformes.

Teniendo en cuenta esta complejidad y la potencial variabilidad de las muestras ambientales de PM<sub>10</sub>, es necesaria una caracterización fisicoquímica completa mediante microscopía electrónica, difracción de rayos X y análisis químico antes de realizar cualquier estudio toxicológico que quiera determinar su bioreactividad. Para obtener una idea realista de lo que respiramos en nuestras ciudades, y de las posibles consecuencias, es necesario contar con grandes series de datos generadas a partir de estaciones de monitoreo cuidadosamente seleccionadas. Como ejemplo el grupo de contaminación del aire del IDAEA-CSIC lleva produciendo una extensa base de datos con miles de análisis inorgánicos de muestras de PM en el aire desde 1999, incluyendo más de 50 localidades en toda España. Esta disponibilidad de datos ha permitido comprender mucho mejor la realidad cotidiana de la contaminación del aire en el entorno urbano, siendo cada vez más evidente que existe una gran variabilidad en su composición en el espacio y el tiempo. En este trabajo se

presentan ejemplos seleccionados para demostrar la inhomogeneidad química del ambiente atmosférico en las ciudades modernas. Esta variación se ilustra mejor centrándose en elementos trazadores específicos, en particular metales, que están presentes en la atmósfera y que nos permiten diferenciar episodios naturales y antropogénicos de contaminación. La metodología de los análisis mostrados aparece descrita en trabajos previos (Querol et al. 2001).

## TRAZADORES GEOLÓGICOS.

El PM derivado de la meteorización física y química de rocas y suelos se denomina en geoquímica atmosférica "material particulado crustal", y su composición química en última instancia refleja la de los minerales que formaban la roca madre. Dado el predominio de silicatos félsicos en la litosfera continental, los elementos más frecuentes están asociados con feldspatos, cuarzo, mica y sus productos de meteorización (arcillas), es decir Si, Al, K, Na, Ca y oligoelementos asociados tales como Ba, Sr, Rb y Li. Además pueden aparecer en menor proporción elementos relacionados con silicatos accesorios (tipo circón, titanita y epidota), así como carbonatos, sulfatos, óxidos, hidróxidos y fosfatos. Habida cuenta de la química distintiva de polvo geológico, la aplicación de técnicas de modelos receptores (como el análisis de componentes principales) para la identificación de fuentes contaminantes suele mostrar un componente "crustal" en las muestras de PM, definido por elementos marcadores como Ce, Rb, Sr, K, Ti, Al y Si. Un problema mayor es la separación entre diferentes tipos de fuentes crustales, debido a que estos materiales suelen tener un largo historial de resuspensión, mezcla y transporte. Así en el sur de Europa las altas

concentraciones de PM crustal relacionadas con las intrusiones de polvo del norte de África se mezclan con el polvo del suelo resuspendido por trabajos agrícolas y otros procesos antropogénicos como el movimiento del tráfico o trabajos de construcción/demolición. El transporte de la materia mineral tiene además un efecto claro sobre la geoquímica de este material, favoreciendo su contaminación con emisiones antropogénicas. La adsorción de aerosoles metalíferos en la superficie de partículas minerales puede potencialmente alterar los efectos toxicológicos de éstos.

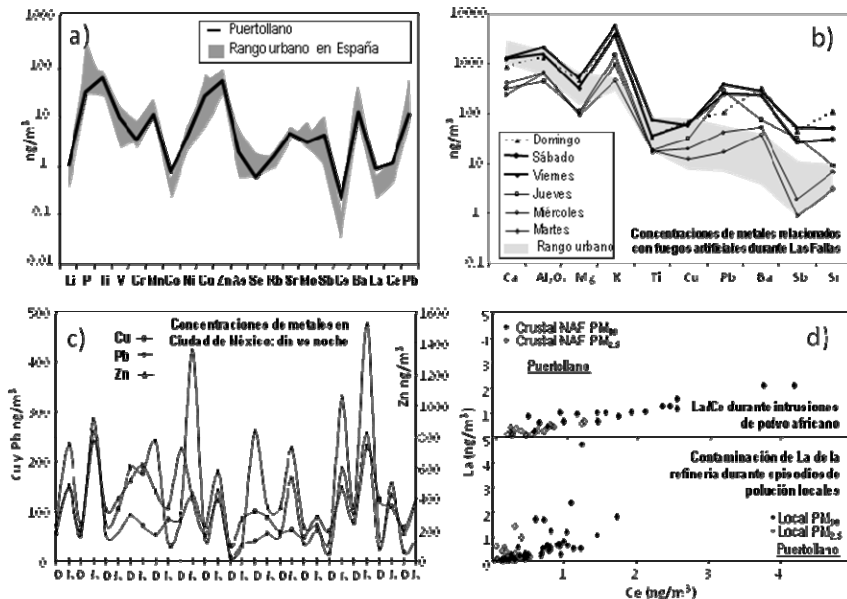
## TRAZADORES TECNOLÓGICOS.

Trabajos previos han relacionado la concentración de determinados metales traza asociados con emisiones de PM atmosférico con un efecto nocivo en la salud (Adamson et al. 2000, Nawrot et al. 2006). Las principales fuentes de aerosoles metálicos son de tipo industrial o relacionadas con el tráfico, aunque hay otras menos comunes, como por ejemplo la combustión de fuegos artificiales, que exponen a la población a altas concentraciones de metales traza. Las emisiones de las chimeneas industriales pueden ser identificadas con relativa facilidad de acuerdo a su composición química. Así, por ejemplo la industria del acero es responsable de concentraciones atmosféricas anormalmente elevadas de Cr, Ni y Mo, y las industrias de cerámica de Ce, Zr, y Pb (Querol et al. 2007).

Además de seleccionar fuentes específicas de emisión, el seguimiento diario de la química del PM durante meses y/o años permite la comparación de fuentes de contaminación a nivel regional y urbano, y por tanto permite apreciar mejor la magnitud del problema. Este enfoque se ilustra en la

**palabras clave:** PM10 atmosférico, Trazadores químicos inorgánicos, Metales inhalables, Estrés oxidativo.

**key words:** Atmospheric PM10, Inorganic chemical tracers, Inhalable metal, Oxidative stress.



**Fig. 1.** Demostración gráfica de la variabilidad química del PM inhalable. 1a: Comparación de la composición química media anual en una estación determinada (Puertollano) con la media en el ambiente urbano a nivel nacional; 1b: Incremento progresivo de aerosoles metálicos durante las Fallas; 1c: Máximos de concentración durante la noche en aerosoles metálicos en la Ciudad de México; 1d: Contraste entre los ratios La/Ce de aerosoles contaminados con materia mineral del Norte de África (NAF) con PM localmente contaminado con La procedente de una refinería.

Fig. 1a que compara concentraciones medias en la atmósfera de elementos traza en las ciudades españolas con las de Puertollano, en el centro de España. La presencia de industria (refinerías, minas de carbón, centrales eléctricas) resulta en concentraciones de aerosoles metálicos (Ti, V, Cr, Co, Ni, Zn, As y Sb) mucho más altas de lo que se esperaría en un núcleo urbano de este tamaño (Moreno et al. 2007a). Estos datos químicos se basan en intervalos de muestreo de 24h que se pueden integrar con datos meteorológicos y análisis de contribución de fuentes para identificar los elementos específicos relacionados con diferentes tipos de episodios de contaminación que se producen en el área. Así en Puertollano se identifican episodios ( $PM_{10} > 50 \mu m^3$ ) con aerosoles dominados por emisiones de la industria petroquímica (Ni y V), combustión de carbón (Pb y Sb) o partículas minerales (Ti, Mn, Rb, Ce).

Otra forma de identificar trazadores metálicos de emisiones antropogénicas es realizar campañas de muestreo intensivo dirigidas a eventos específicos de contaminación, un ejemplo son las emisiones registradas en Valencia durante las Fallas (Moreno et al. 2007b). El seguimiento de la composición química del PM diario en el centro de la ciudad durante los 6 días de fiesta muestra un aumento progresivo de

algunos aerosoles metálicos, así como concentraciones puntuales máximas de K, Pb, Ba, Sb y Sr (Fig. 1b).

Las campañas de muestreo realizadas en intervalos de menor duración (12h) ofrecen además la posibilidad de comparar concentraciones diurnas y nocturnas de elementos trazadores. Este tipo de campañas puede mostrar por ejemplo sorprendentes aumentos en las concentraciones de Cu, Zn y Pb en el ambiente nocturno de la Ciudad de México (Fig. 1c). Estos aumentos se producen como consecuencia del menor espesor de la capa de mezcla de aire al bajar la temperatura durante la noche, lo que se traduce en una mayor concentración en aire ambiente de los contaminantes.

Las concentraciones elevadas de Cu, Zn y Pb en la atmósfera, como en el estudio de la Ciudad de México hacen estos metales especialmente útiles como marcadores de contaminación de origen antropogénico (Moreno et al. 2008a). Estos metales se emiten tanto por chimeneas industriales como por el tráfico, y por lo tanto son comunes en la atmósfera urbana. Las emisiones del tráfico producen concentraciones elevadas de metales procedentes del tubo de escape (PGE, Ce, Mo, Zn), así como resultado de la abrasión mecánica de los neumáticos (Zn) y frenos (Ba, Cu, Sb).

Del mismo modo las emisiones atmosféricas de ciertos procesos industriales pueden resultar en el fraccionamiento en la atmósfera de elementos lantánidos (La-Lu), fraccionamiento que raramente se produciría por procesos geológicos naturales. El PM emitido por refinerías de petróleo con FCC, o por centrales eléctricas que queman aceites de estas refinerías, mostrará ratios La/Ce notablemente superiores a los típicos 0.5 de la mayoría de los materiales de la corteza (Moreno et al. 2008b). Por el contrario, valores anormalmente bajos de La/Ce son característicos de emisiones de industrias cerámicas que utilizan Ce como pigmento (Querol et al. 2007). La Fig. 1d muestra la utilización de los valores La/Ce en Puertollano revelando el enriquecimiento en La en el PM resultado de las emisiones de la refinería local en comparación con los valores típicos de la corteza, que son los mostrados por el PM relacionado con la intrusión de polvo africano.

**REFERENCIAS.**

Adamson, I., Prieditis, H., Hedgecock, C., Vincent, R. (2000): Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric PM. *Toxicol. Appl. Pharm.*, **166**, 111-119.  
 Moreno, T., Alastuey, A., Querol, X., Font, O., Gibbons, W. (2007a): Identification of metallic pathfinder elements in PM derived from fossil fuels at Puertollano. *Int. J. Coal Geol.*, **71**, 122-128.  
 —, —, —, Mingullon, M., Pey, J., et al. (2007b): Recreational atmospheric pollution episodes: inhalable metalliferous particles from firework displays. *Atmos. Environ.*, **41**, 913-922.  
 —, Querol, X., Pey, J., Mingullón, M., Pérez, N., et al. (2008a): Spatial and temporal variations in inhalable CuZnPb aerosols measured during the MILAGRO project. *J. Environ. Monitor.*, **10**, 370-378.  
 —, —, Alastuey, A., Gibbons, W. (2008b): Identification of FCC refinery atmospheric pollution events using La and V-bearing aerosols. *Atmos. Environ.*, **42**, 7851-7861.  
 Nawrot, T., Plusquin, M., Hogervorst, J., Roels, H., Celis, H., et al. (2006): Environmental exposure to Cd and risk of cancer. *The Lancet*, **7**, 119-126.  
 Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C. et al. (2001): PM10 and PM2.5 source apportionment in Barcelona Spain. *Atmos. Environ.*, **35/36**, 6407-6419.  
 —, Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., et al. (2007): Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmos. Environ.*, **41**, 7219-7231.  
 World Health Organisation (2000): *Guidelines for Concentration & Exposure-Response Measurements of Fine & Ultrafine PM for use in Epidemiological Studies*, Geneva, Switzerland.