

# Geoquímica de Partículas Atmosféricas en España

/ XAVIER QUEROL (1,\*), ANDRÉS ALASTUEY (1), JORGE PEY (1), MAR VIANA (1), TERESA MORENO (1), NOEMÍ PÉREZ (1), MARÍA CRUZ MINGUILLÓN (1), FULVIO AMATO (1), MARCO PANDOLFI (1), JESUS D. DE LA ROSA (2), ANA M. SANCHEZ DE LA CAMPA (2), BEGOÑA ARTIÑANO (3), PEDRO SALVADOR (3), SERGIO RODRIGUEZ (4), ELISEO MONFORT (5), ALBERTO ESCRIG (5)

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

(2) Departamento de Geología Universidad de Huelva

(3) Centro de Investigaciones Energéticas, Ambientales y Tecnológica. Madrid

(4) Observatorio de Izaña. AEMET. Santa Cruz de Tenerife

(5) Instituto de Tecnología Cerámica. Castellón

## INTRODUCCIÓN.

El material particulado atmosférico (PM) es uno de los contaminantes con mayor relevancia en calidad del aire, sobre todo por sus efectos negativos sobre la salud (Dockery, 2009), aunque también por su influencia sobre el balance radiativo terrestre (y por tanto sobre el clima, IPCC, 2007), los ecosistemas, la visibilidad y la degradación de materiales.

Es este un contaminante complejo, por considerarse éste como un único contaminante en la legislación, pero estar constituido por partículas de muy diferentes propiedades físicas (tamaño, forma, superficie) y químicas, que son emitidas por multitud de fuentes, tanto antropogénicas, como naturales (Gieré & Querol, 2010).

Esta complejidad es mayor en regiones donde las condiciones meteorológicas, geográficas y antrópicas favorecen la acumulación de PM. Estas condiciones se dan en el ámbito circum-mediterráneo debido a los siguientes factores: a) La alta densidad de población urbana e industrial que concentra también las emisiones atmosféricas en zonas relativamente reducidas. b) La baja ambientalización del crecimiento urbano y producción industrial comparada con la de otras regiones europeas. c) La circulación atmosférica del hemisferio norte (dominada en esta parte del globo por la influencia del anticiclón de las Azores) favorecen episodios de estancamiento atmosférico. d) La abrupta orografía que rodea la cuenca mediterránea y dificulta la dispersión de contaminantes. e) Elevada radiación solar que produce formación de contaminantes secundarios por vía fotoquímica, a la vez que elevadas emisiones biogénicas precursoras de componente de PM

orgánicos. f) Baja precipitación.

Las implicaciones de dicha complejidad en política ambiental son muy importantes, ya que dificulta extraordinariamente la identificación y selección de medidas efectivas en planes de mejora de calidad del aire. En este escenario, la geoquímica de PM se ofrece como herramienta muy potente en vías a identificar y cuantificar las contribuciones a los niveles de PM, en aire ambiente, de las fuentes específicas de emisión.

En esta comunicación se ofrece una revisión de los resultados obtenidos por el grupo de I+D del IDAEA-CSIC en el estudio geoquímico de PM en España.

## METODOLOGÍA.

Durante el periodo 1999-2011 se han realizado estudios de geoquímica de PM en España mediante muestreos de 24 h, a un ratio medio de 150 muestras diarias por año y estación de muestreo, con una cobertura temporal mínima por estación de 1 año y máxima de 2002-2011. La ubicación de los 41 emplazamientos estudiados se muestra en la Fig. 1. Éstos comprenden emplazamientos representativos de ambientes de fondo rural o regional, fondo urbano, fondo urbano-industrial y urbano de tráfico.

El muestreo se ha realizado en todos los casos con captadores de alto volumen, cabezales de corte de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> (PM inferior a 10, 2.5 ó 1 micra), aunque en la mayoría de las estaciones han sido de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. Como sustrato filtrante se han utilizado filtros de micro-fibra de cuarzo ultra pura. Tras la determinación de la concentración en masa de PM<sub>x</sub>, se ha procedido al siguiente tratamiento de la muestra para su análisis geoquímico:

• ½ de cada filtro se introduce en una bomba de PFA de 60 mL (75 psi) junto con 2.5 mL de HNO<sub>3</sub> y 5 mL de HF. Se cierra la bomba y se somete a 90 °C durante 8 h en una estufa convencional de laboratorio. Una vez transcurrido este tiempo, se saca la bomba de la estufa y se enfría a temperatura ambiente. Se abre la bomba, y tras añadir 2.5 mL de HClO<sub>4</sub>, se lleva a evaporación total sobre una placa a 200 °C. Una vez obtenido un residuo seco, este se disuelve por adición de 2.5 mL de HNO<sub>3</sub>, se añade agua bi-distilada (grado MiliQ) y se enrasa a 50 mL en un matraz aforado para obtener soluciones finales del 5% HNO<sub>3</sub> que son posteriormente analizadas.

• Otra fracción de un ¼ de cada filtro se somete a un lixiviado mediante agua de-ionizada (25 mL de agua grado Mili-Q) en baño ultrasónico para la determinación de fases solubles.

• La fracción restante se reserva para el análisis de carbono.

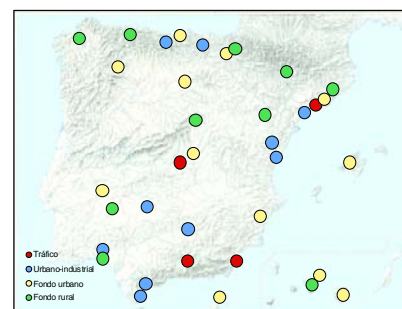


fig 1. Situación geográfica de los 41 emplazamientos estudiados, de acuerdo al tipo de estación (rural, urbana de fondo, urbana industrial o tráfico) como indica la leyenda de colores.

Los análisis de las muestras se han realizado por ICP-MS (alrededor de 40 elementos traza), ICP-AES (alrededor de 10 elementos mayoritarios y traza), HPLC (aniones solubles), análisis termoopticos para carbono orgánico y elemental (OC y EC) y electrodo

**palabras clave:** Contaminación atmosférica, Aerosoles, Metales.

**key words:** Atmospheric pollution, Aerosols, Metals.

específico para amonio.

### RESULTADOS.

Uno de los componentes mayoritarios del PM son las partículas carbonosas. Dentro de este grupo se incluye el OC (procedente de fragmentos vegetales y de insectos, polen, partículas, compuestos orgánicos volátiles, etc), y el EC (emisiones de diesel, y en general carbono grafitico inquemado). En España, la concentración de OC+EC para las fracciones PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> aumenta desde los niveles mínimos en estaciones de fondo de 2-4 µg/m<sup>3</sup> (áreas rurales) hasta 4-11 µg/m<sup>3</sup> para la mayoría de los emplazamientos urbanos y suburbanos, a excepción de los hotspots de tráfico intenso en ciudades (hasta 15 µg/m<sup>3</sup> en Madrid) y algunos hotspots industriales, en los que los niveles superan normalmente los 10 µg/m<sup>3</sup>. Entre un 40 y 70% del OC registrado en zonas urbanas y de fondo regional es secundario, es decir formado en la atmósfera a partir de precursores gaseosos.

La materia mineral o crus tal en PM<sub>10</sub> aumenta su concentración desde <6 µg/m<sup>3</sup> en estaciones de fondo rural, a 6-8 µg/m<sup>3</sup> en emplazamientos suburbanos y hasta >8 µg/m<sup>3</sup> en prácticamente el resto de estaciones. Con excepción de áreas cerámicas y zonas bastante áridas con trabajos de construcción, cementeras y cerámicas, donde se ha registrado una carga de materia mineral de 9-16 y 18 µg/m<sup>3</sup> de media anual, los valores más altos (12-15 µg/m<sup>3</sup>) se han alcanzado en emplazamientos urbanos de tráfico intenso y cerca de las fuentes industriales de emisiones primarias. La materia mineral es pues uno de los componentes principales de PM<sub>10</sub> en amplias zonas de España. Ello se debe a las elevadas tasas de resuspensión de los materiales que se acumulan en el firme de rodadura (productos de abrasión mecánica de vehículos, frenos, ruedas, firme de rodadura, emisiones de demolición/construcción y del transporte de sus residuos, resuspensión natural, aportes de polvo africano,...).

Los niveles de sulfato no marino (formado en la atmósfera a partir de SO<sub>2</sub> gaseoso) en PM<sub>10</sub> (mayoritariamente (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) son inferiores en estaciones rurales, suburbanas y de fondo urbano (<4 µg/m<sup>3</sup>) que en estaciones de tráfico e

industriales y bajo influencia de transporte marítimo intenso (costa Mediterránea y Estrecho de Gibraltar) (4-7 µg/m<sup>3</sup>). El nitrato atmosférico resulta mayoritariamente de la oxidación de NO<sub>x</sub>, emitidos principalmente por el tráfico. Los niveles de nitrato se caracterizan por presentar un marcado gradiente espacial a través de la Península Ibérica que alcanza su máximo en la costa mediterránea, y que es independiente de las emisiones a escala local o regional de los precursores gaseosos de este compuesto. Una posible explicación para este gradiente espacial se apoya en los mayores niveles de amoniaco (NH<sub>3</sub>) característicos de la costa mediterránea y en especial del NE peninsular, consecuencia de las emisiones urbanas, agrícolas y ganaderas. El amoniaco interactúa en la atmósfera con ácido nítrico gaseoso para formar nitrato amónico particulado (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)..

Tal como era de esperar, los niveles de aerosol marino en PM<sub>10</sub> son especialmente reducidos en el interior peninsular (alrededor de 1 µg/m<sup>3</sup>) y se duplican en entornos costeros, alcanzando 11.5 µg/m<sup>3</sup> en Canarias. La contribución del aerosol marino al PM<sub>10</sub> en las estaciones ubicadas en la costa atlántica, costa de Baleares y suroeste de la cuenca Mediterránea (Gibraltar, Melilla) alcanza niveles de entre 4 y 6 µg/m<sup>3</sup> como promedio anual. Los niveles de aerosol marino en PM<sub>2.5</sub> son inferiores y siempre inferiores a 2 µg/m<sup>3</sup>.

En lo referente a elementos traza, en los entornos rurales los niveles de la mayoría de los elementos se encuentran entre 0.1 y 10 ng/m<sup>3</sup>, y únicamente Zr, Mo, Ni, V, Ti, Ba, Cu, Pb, Zn superan el valor de 1 ng/m<sup>3</sup>. Los niveles de Ti, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Sn, y Pb registrados en áreas urbanas multiplican hasta por un factor de 10 los de fondo rural. Tras comparar los resultados obtenidos en diferentes estaciones españolas es posible extraer las siguientes conclusiones respecto a los elementos traza:

- Los niveles de Sb, Cu, Ba, Zn, Sr y Ti son elevados en áreas urbanas respecto a las industriales. Ello es atribuible al tráfico rodado por abrasión de los frenos, neumáticos y firme de rodadura.
- Los niveles de Cr, Mn, Ni, Zn, Mo, Se, Sn y P, y los de V, Cr, Ni y Mo, son

elevados en áreas de producción de acero y de acero inoxidable, respectivamente. Los altos niveles de V y Ni en zonas costeras (La Línea, Algeciras, Melilla) podrían estar también relacionados con las emisiones de complejos petroquímicos y con la combustión de fuel-oil en centrales térmicas y/o transporte marítimo. En las zonas petroquímicas de Cartagena, Huelva, Puertollano y Tarragona los niveles de estos elementos se hallan en concentraciones normales para zonas urbanas. Los niveles de La son muy superiores en algunas zonas petroquímicas, y presentan ratios La/Ce muy diferentes a los naturales.

- Los niveles de As, Bi y Cu son elevados en zonas de la metalurgia del cobre. Asimismo, se han detectado niveles elevados de As en áreas en las que se produce combustión de carbón con fines residenciales (calefacciones, por ejemplo en Madrid y Ponferrada).
- El área de producción cerámica en el Este peninsular se caracteriza por los elevados niveles de Zn, As, Se, Zr, Cs, Ti y Pb, que resultan de la producción y uso de componentes de esmaltes cerámicos.
- Se registran elevados niveles de TI (elemento no regulado en calidad del aire pero de elevada toxicidad) alrededor de procesos industriales de alta temperatura que utilizan materia prima mineral con trazas de sulfuros metálicos.

### AGRADECIMIENTOS.

Los resultados aquí presentados han sido obtenidos con convenios de investigación financiados por el Ministerio de Medio Ambiente, y las CCAA de Andalucía, Canarias, Cantabria, Cataluña, Extremadura, País Vasco, Valencia, y por varios proyectos de investigación del Ministerio de Ciencia e Innovación (CGL2007-30502-E/CLI, VAMOS CGL2010-19464-CLI, DOASURCGL2007-62505/CLI, GRACCIE- CSD2007-0006).

### REFERENCIAS.

- Dockery, D.W. (2009): Health effects of particulate air pollution. *Ann. Epidemiol.*, **19**, 257-63.
- Gieré, R., Querol X. (2010): Solid Particulate Matter in the Atmosphere. *Elements*, **6**, 4, 215-222.
- IPCC (2007): *Climate Change 2007: The physical science basis*. Cambridge University Press, Cambridge.