

MUESTREO Y DETERMINACIÓN DE PARTÍCULAS y HAPs POR GRAVIMETRÍA EN LA ESTACIÓN DE TOLEDO

INDICE DEL INFORME:

OBJETO Y ALCANCE DEL ESTUDIO REALIZADO	Pág.2
MUESTREO Y DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA DE PARTÍCULAS	Pág.3
Técnicas y equipos utilizados para el muestreo manual	Pág.3
Resultados obtenidos en el muestreo de partículas PM ₁₀	Pág.4
Resultados obtenidos en el muestreo de partículas PM _{2,5}	Pág.6
Relación existente entre las partículas PM ₁₀ y PM _{2,5} en Toledo	Pág.7
CORRELACIÓN CON LOS EQUIPOS BETA INSTALADOS	Pág.9
Equipos beta instalados en la estación de control de Toledo	Pág.9
Correlación con el equipo Beta de PM ₁₀ de la estación de Toledo	Pág.10
Correlación con el equipo Beta de PM _{2,5} de la estación de Toledo	Pág.12
DETERMINACIÓN DE CONTAMINANTES ADICIONALES	Pág.13
Contaminantes adicionales determinados en los filtros	Pág.13
Resultados obtenidos y estadística de datos	Pág.14
CONCLUSIONES OBTENIDAS EN EL ESTUDIO	

OBJETO Y ALCANCE DEL ESTUDIO REALIZADO:

El presente estudio se desarrolla en Toledo al objeto de realizar un muestreo representativo del material particulado en suspensión presente en la zona, para los dos tamaños de partículas actualmente regulados por la normativa vigente, PM₁₀ y PM_{2,5}.

El objetivo primordial es establecer la concentración de dichas fracciones de material particulado en suspensión en el ambiente de la estación de control de Toledo, siguiendo para ello la metodología de determinación de partículas por gravimetría estandarizada y reconocida como método de referencia, regulada a través de la norma UNE-EN 12341:1999, para partículas PM₁₀, y UNE-EN 14907:2006, para partículas PM_{2,5}.

Para lograr este objetivo se planificó la realización de un muestreo representativo a lo largo de todo el año 2010, incluyendo las épocas de verano e invierno, e incrementando al máximo posible el número de muestras obtenidas. De esta forma se busca realizar un muestreo aleatorio de ambas fracciones de partículas repartido a lo largo de todo el periodo de estudio y que cubra, al menos, el 18% de los promedios diarios obtenidos durante la monitorización en continuo.

No obstante, la consecución de este primer objetivo permite alcanzar otros de igual relevancia que darán mayor valor al estudio, tales como:

- A) El análisis de la correlación existente entre material particulado PM₁₀ y PM_{2,5} a partir de los pares de datos obtenidos mediante el muestreo paralelo con el método de referencia, de forma que se disponga de información fehaciente sobre los porcentajes de contribución, su evolución a distintas concentraciones y a lo largo del periodo de muestreo, entre otras conclusiones relevantes.
- B) El estudio de correlación de los analizadores beta instalados en la estación de Toledo, para PM₁₀ y PM_{2,5}, que permita la validación de la técnica de medida utilizada y la obtención de una recta de calibración que permita la corrección de resultados respecto a la técnica de referencia.

Por último, la determinación por gravimetría resulta en un ensayo no destructivo de los filtros muestreados, por lo que, planificando una cadena de custodia de las muestras adecuada, éstas se ha podido utilizar también para la determinación de otros contaminantes en la fracción sólida de las partículas en suspensión.

En este sentido, el presente estudio plantea también, como cuarto objetivo, la determinación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en la fracción sólida determinada en PM₁₀ y PM_{2,5}, pudiendo así obtener



Filtros utilizados en el muestreo de partículas sobre su soporte, antes y después.

Conocer los niveles de partículas PM₁₀ y PM_{2,5} existentes en Toledo, la relación entre ambas fracciones, la correlación existente con los analizadores automáticos y la contaminación por HAPs encontrada.

conclusiones representativas sobre la fijación de estos contaminantes en las partículas en suspensión y su distribución en función del tamaño de la partícula, siguiendo la técnica de muestreo y determinación establecida en la normativa vigente.

El estudio se ha llevado a cabo entre febrero y noviembre de 2010, obteniéndose un total de 104 muestras de PM₁₀ y 71 muestras de PM_{2,5}. Del total de muestras alcanzado, 60 de ellas se han obtenido realizando el muestreo de PM₁₀ y PM_{2,5} en paralelo, lo que permite realizar un estudio de correlación detallado.

Sobre el total de las 175 muestras el Laboratorio de Medio Ambiente ha llevado a cabo no sólo la determinación de partículas PM₁₀ y PM_{2,5} por gravimetría, sino también el análisis y determinación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos contemplados en el presente estudio.

MUESTREO Y DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA DE PARTÍCULAS:

Técnica y equipos utilizados para el muestreo manual:

La norma UNE-EN 12341:1999, es la norma utilizada para el muestreo y determinación de partículas PM₁₀, mientras que la norma UNE-EN 14907:2006, será la utilizada para partículas PM_{2,5}.

Ambos métodos de referencia, establecidos como estándar por la normativa vigente para la determinación de partículas en suspensión (PM₁₀ y PM_{2,5}), consisten en la aspiración de un caudal de aire específico, previo paso por un cabezal que permite la selección de las partículas en función de su tamaño, depositándose las partículas sobre un soporte (filtro) para su posterior determinación por gravimetría. Para la realización del muestreo planificado en el estudio se utilizaron captadores de alto volumen (CAV) con control de caudal, temporizador / programador y cabezales de corte PM₁₀ y PM_{2,5} estándar, respectivamente, según se expone a continuación.



Cabezales PM₁₀ y PM_{2,5} desmontados para su limpieza.

Captador de Alto Volumen PM _{2,5}	Captador de Alto Volumen PM ₁₀
Modelo captador: CAV-A/M	Modelo captador: CAV-A/M
Nº serie captador: D-153/0345	Nº serie captador: D-143/0344
Modelo cabezal: PM1025-CAV	Modelo cabezal: PM1025-CAV
Nº serie cabezal: B-147/0942	Nº serie cabezal: B-294/0747
Selector nº: A-045/0241	Selector nº: A-277/0547

Dichos equipos realizaron muestreos en paralelo de 24 horas, iniciados a las 8:00 a.m. horario local, en condiciones controladas y con un caudal medio de aspiración de 30 metros cúbico / hora, para posteriormente realizar las determinaciones gravimétricas de los filtros obtenidos en el Laboratorio

de Medio Ambiente de que dispone la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha mediante una balanza monoplano Mettler Toledo AB54-S con número de serie: 1118152107.s. Dichas mediciones se realizaron en paralelo con el analizador automático de la estación de Toledo cuya medición se realiza en continuo con promedios horarios,

Resultados obtenidos en el muestreo de partículas PM10:

El muestreo de partículas PM10, para su posterior determinación por gravimetría, se ha llevado a cabo entre el 2 de febrero de 2010 y el 12 de noviembre de 2010, generándose puntos de muestreo que se distribuyen de forma uniforme a lo largo de todo el año, con excepción de breves cortes para el mantenimiento del equipo durante los meses de julio, septiembre y noviembre.

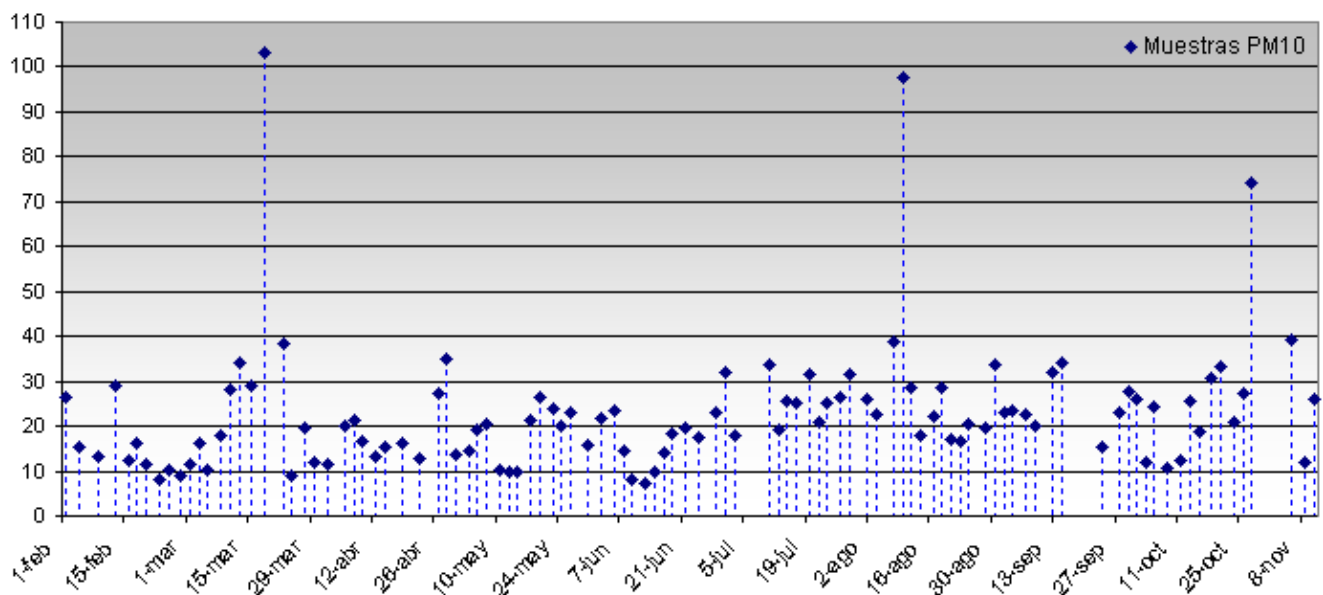
Se ha logrado para esta fracción de partículas, un total de 104 muestras, que suponen más de un 28% del total del periodo en estudio, por lo que se cubren suficientemente los objetivos establecidos para el estudio, resultando uno de los más extensos y completos realizados hasta el momento en Castilla-La Mancha.

Los resultados obtenidos en la determinación por gravimetría realizada en el laboratorio, permiten disponer de la distribución de muestras y concentraciones que se espone en la siguiente gráfica, donde se observa que la mayor parte de los promedios diarios obtenidos se encuentran por debajo de los 40 µg/m3.

Los niveles de partículas PM10 detectados en la estación de control de Toledo por gravimetría presentan promedios de concentración de 22,8 µg/m3 con una desviación estándar de 14,4 µg/m3.



Equipo CAV de PM10 con cabezal montado.

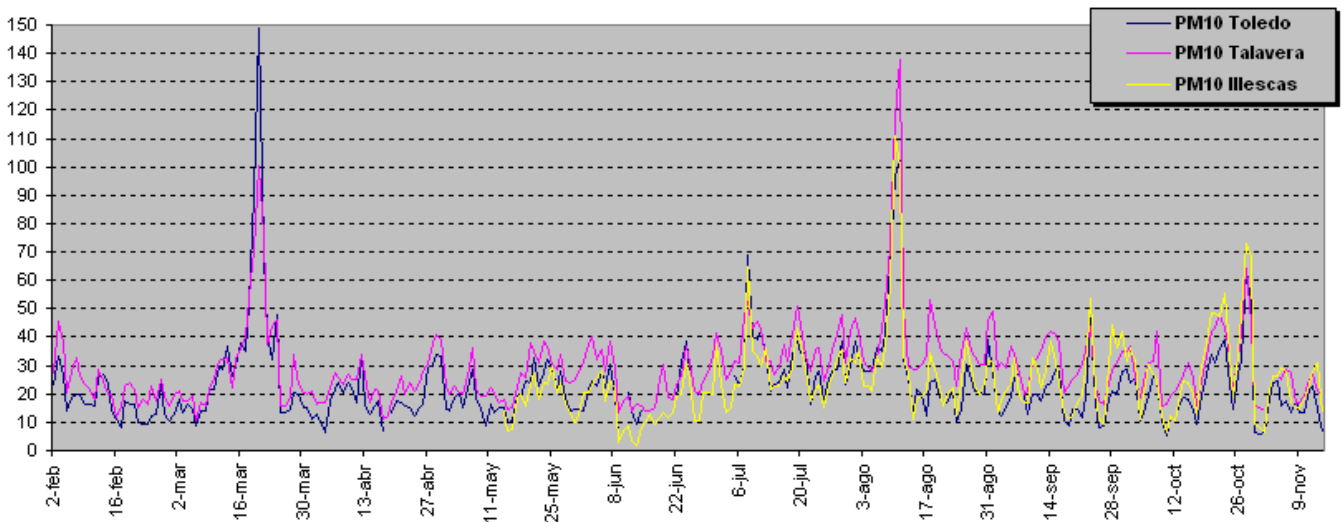


Distribución de las muestras de PM10 realizadas y de las concentraciones obtenidas en su determinación en laboratorio.

De lo expuesto se puede concluir que la estación de Toledo no superaría en ningún caso el valor límite anual que establece la normativa aplicable ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como media anual). Este hecho se confirma si se tiene en cuenta que el 95% de los datos obtenidos se sitúan por debajo de $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

En cuanto a los valores máximos diarios que presenta la gráfica anterior, correspondientes al 19 de marzo, 10 de agosto y 28 de octubre, con registros de $103 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $97,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $78,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente, se debe observar que se corresponderían con episodios extraordinarios de aporte de partículas de origen natural, conocidos comúnmente como “intrusiones saharianas”.

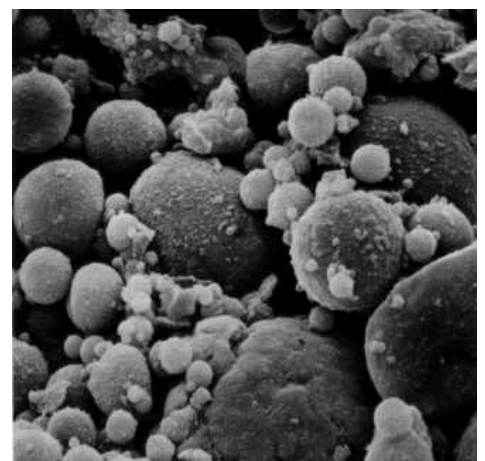
Este hecho se confirma si se tiene en cuenta el perfil de concentraciones de PM10 que se experimenta en las estaciones de la zona, así como en las correspondientes estaciones de fondo de la Red EMEP, tal y como se observa en la siguiente gráfica, donde queda patente que la superación es generalizada para todas las estaciones, y que no se trata de un fenómeno de carácter local.



Distribución de las concentraciones medias diarias detectadas en continuo por las estaciones de control de la red en la zona.

La determinación de partículas PM10 durante los episodios de partículas de origen natural permitirá, en contraste con los resultados en PM2,5 y el análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, caracterizar mejor este tipo de situaciones, tal y como se verá en próximos apartados.

Por otro lado, los resultados obtenidos en estas fechas, teniendo en cuenta los “descuentos” que deberán realizarse posteriormente de la contribución natural debida a intrusiones saharianas, permiten la consideración inicial de que los niveles de partículas PM10 experimentados por la estación de Toledo cumplirían en 2010 con el valor límite diario establecido por la normativa vigente ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como valor límite diario superado en un máximo de 35 ocasiones durante todo el año). Esto es así si se tiene en cuenta que, descontados los tres máximos detectados en el muestreo de PM10, el resto se encuentran en su totalidad por debajo de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



Partículas PM10 depositadas en un filtro..

Resultados obtenidos en el muestreo de partículas PM_{2,5}:

El muestreo de partículas PM_{2,5} para su determinación por gravimetría se inició el 4 de marzo de 2010, aunque prácticamente no se hizo efectivo hasta el mes de abril por problemas técnicos, extendiéndose hasta el 20 de noviembre de 2010, por lo que se obtiene un muestreo uniforme a lo largo de todo el año, con excepción de un corte entre los meses de mayo y junio, y a primeros de octubre, ambos destinados a operaciones de mantenimiento.

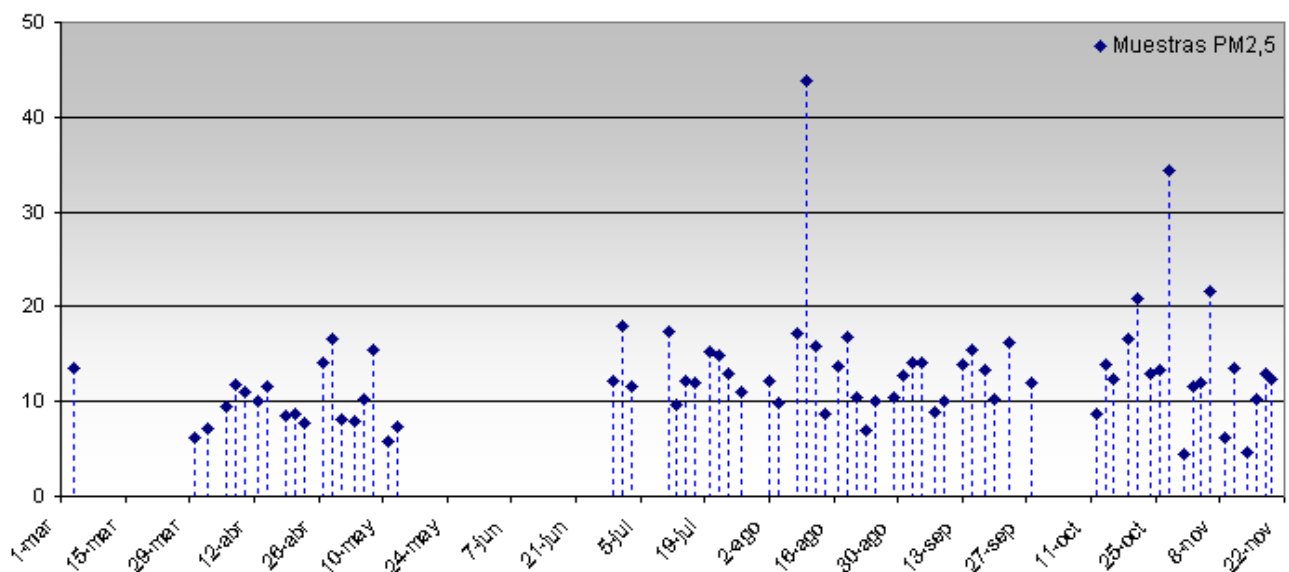
Durante el mencionado periodo de muestreo se obtuvieron un total de 71 muestras, lo que supone más de un 19% del total del periodo en estudio, cumpliendo también los objetivos establecidos para el estudio, y resultando en uno de los más completos realizados hasta el momento para PM_{2,5}.



Equipo CAV de PM_{2,5} con cabezal montado.

En la determinación gravimétrica de los filtros muestreados se ha obtenido la distribución y concentraciones que se muestran en la siguiente gráfica, en donde se observa que la mayor parte de los datos se encuentra en niveles inferiores a los 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, presentando un promedio de la fracción de PM_{2,5} de 12,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, con una desviación estándar de 5,94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

En el caso de la fracción de partículas PM_{2,5}, la normativa nacional no establece todavía valores límite en inmisión. Tan sólo la Directiva 2008/50/CE, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa, establece en sus artículos 15 y 16 la regulación para este contaminante. Esta directiva dispone de un Indicador Medio de Exposición (IME) con objetivos de reducción en función del rango en el que se encuentren las concentraciones calculadas, y de valores límite de concentración media anual, utilizándose estos valores como criterio para el análisis de las concentraciones encontradas en Toledo desde el punto de vista normativo.



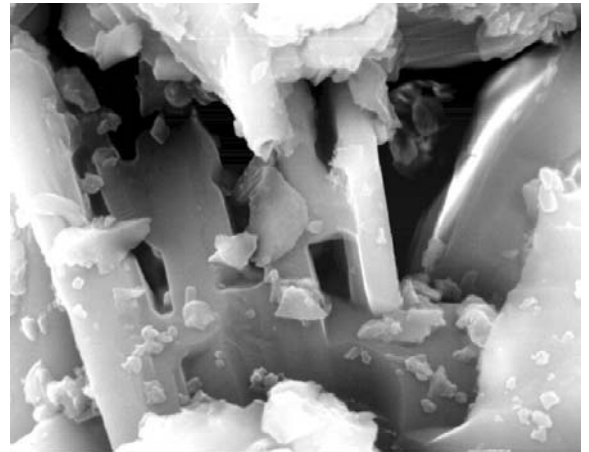
Distribución de las muestras de PM_{2,5} realizadas y de las concentraciones obtenidas en su determinación en laboratorio.

Los resultados obtenidos permiten llegar a conclusiones preliminares sobre el estado de los niveles en inmisión de PM_{2,5} en Toledo respecto a lo establecido en la normativa, teniendo en cuenta la representatividad y distribución

De esta forma, teniendo en cuenta la concentración media inicial detectada en el estudio, con un promedio de PM_{2,5} de 12,6 µg/m³, se podría extrapolar que la estación de Toledo cumple con los valores límite establecidos para los años 2015 y 2020 (25 µg/m³ y 20 µg/m³ por año civil, respectivamente). De hecho, se debe reseñar que el 95% de los datos recogidos se encuentran por debajo de los 19,8 µg/m³, por lo que se puede considerar que los valores previstos de PM_{2,5} se encontrarían en todo caso muy por debajo de los valores límite regulados por la normativa europea.

Por otro lado, la concentración media inicial detectada en este estudio se podría considerar de rango medio-bajo, atendiendo a las concentraciones previstas por la Directiva 2008/50/CE para el Índice de Exposición Media (IEM) y los objetivos de reducción previstos.

En cuanto a los valores máximos detectados en PM_{2,5}, de 43,8 µg/m³ y 34,3 µg/m³, alcanzados el 10 de agosto y el 28 de octubre de 2010, se debe observar cómo estos datos coinciden con los valores máximos de PM₁₀ expuestos en el punto anterior, que a su vez se corresponderían con episodios de contaminación por partículas de carácter natural (denominados intrusiones saharianas).



Detalle de partículas PM_{2,5} depositadas en un filtro.

Relación existente entre las partículas PM₁₀ y PM_{2,5} en Toledo:

De todos los datos obtenidos por gravimetría en la estación de control de Toledo para PM₁₀ y PM_{2,5}, se han logrado un total de 60 pares de datos a lo largo de todo el año, lo que permite realizar un estudio detallado de la relación existente entre ambos tamaños de partículas y concluir si existe algún tipo de correspondencia entre ellas.

La distribución de datos de la muestra a lo largo del año es muy uniforme, con excepción de los periodos destinados a la calibración y mantenimiento preventivo de los captadores de alto volumen. Así mismo, desde el punto de vista del análisis estadístico, teniendo en cuenta los datos mostrados en los apartados anteriores, se observa que la muestra de pares de datos alcanzada es representativa del muestreo global realizado, dado que tanto para PM₁₀ como para PM_{2,5}, los promedios alcanzados y su desviación son semejantes a los obtenidos en el muestreo global (promedios de 24,7 µg/m³ para PM₁₀ y 13 µg/m³ para PM_{2,5}).

Por otro lado, la muestra de pares de datos refleja también varias de las intrusiones saharianas detectadas por la Red de Control y Vigilancia a lo largo del año 2010, concretamente el 10 de agosto y el 28 de octubre de 2010, lo que permitirá también establecer conclusiones preliminares sobre la correlación entre PM10 y PM2,5 en episodios naturales de aporte de partículas.

En cuanto a la relación existente entre PM10 y PM2,5, se observan los siguientes aspectos de relevancia que se pasa a detallar:

- A. Las partículas PM2,5 suponen aproximadamente un 55,5% de la fracción de partículas PM10 lo que confirma la tendencia observada en estudios anteriormente realizados sobre partículas en inmisión en esta ubicación y en otras, dando a entender que la fracción de PM2,5 representa una parte importante de los niveles de partículas detectados hasta el momento mediante la determinación de PM10.
- B. La contribución de las partículas PM2,5 es inversamente proporcional a la concentración de PM10 detectada, de forma que a mayores concentraciones de PM10 se detectan menores porcentajes de contribución de PM2,5, tal y como se puede observar en la siguiente tabla.

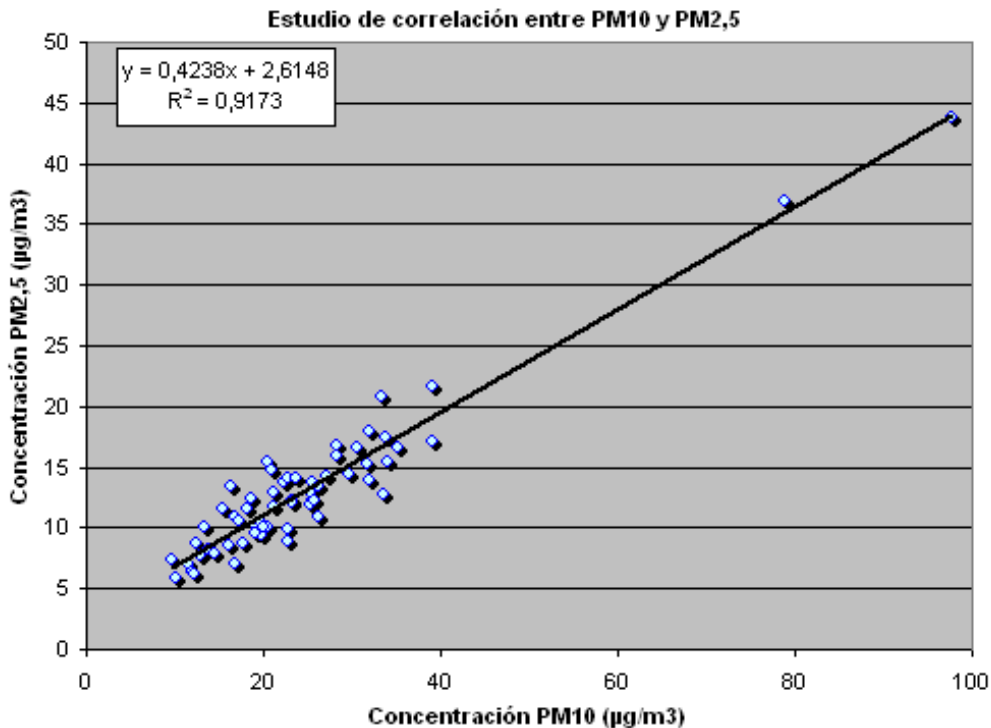


Equipos captadores muestreando en la estación de Toledo

Rango de concentraciones	PM10 <15	PM10 Entre 15 y 20	PM10 entre 20 y 25	PM10 entre 25 y 30	PM10 entre 30 y 35	PM10 >35
Número datos	10	13	13	11	8	5
Promedio	61,74%	58,63%	56,45%	50,60%	50,00%	47,64%

- C. La variación en la contribución expresada en el anterior punto se ve refrendada al comprobar que existe una muy buena correlación entre ambas fracciones de material particulado. Realizado el estudio de la distribución de pares de datos, se obtiene un coeficiente de correlación de Pearson (R2) de 0,92, muy próximo a la unidad, lo que permite garantizar que existe una excelente relación lineal entre ambas variables, siendo esta de carácter positivo.

Al profundizar en el estudio de los pares de datos obtenidos y graficarlos, se puede observar también que, además de existir una excelente relación lineal entre ambos parámetros, ésta se puede determinar mediante su correspondiente ecuación: $[PM_{2,5}] = 0,4238 [PM_{10}] + 2,6148$.



De lo expuesto en este apartado para la determinación gravimétrica de ambas fracciones de partículas se deduce que existe una estrecha relación entre PM10 y PM2,5 en la zona, que puede incluso determinarse mediante modelos matemáticos que dispondrían de una elevada precisión y exactitud.

Esta relación entre ambas fracciones se mantiene igualmente para todo el rango de concentraciones detectado, así como para los distintos periodos temporales en los que se realiza el muestreo, por lo que se puede deducir que la contribución de fuentes naturales y antropogénicas a ambas fracciones es también similar y homogénea en el tiempo.

De hecho, se puede comprobar en la gráfica de correlación anterior cómo la contribución de PM2,5 a las altas concentraciones de partículas PM10 procedentes de intrusiones saharianas, cuya principal fuente de origen es la natural, también se corresponde con los cálculos matemáticos obtenidos para concentraciones inferiores, lo que da a entender que la principal fuente de origen de ambas fracciones es la natural.

CORRELACIÓN CON LOS EQUIPOS BETA INSTALADOS:

Equipos Beta instalados en la estación de control de Toledo:

La estación de control de Toledo dispone de dos equipos para la determinación de partículas PM10 y PM2,5 en continuo, basados ambos en el método de atenuación de radiación beta, lo que mejora sustancialmente el grado de control y seguimiento de los niveles alcanzados para este tipo de contaminante.

Este método automático, ampliamente utilizado por las redes de control, no es el que establece la normativa como método de referencia (Anexo XI del Real Decreto 1073/2002), por lo que precisa de una demostración de equivalencia para corroborar que dispone de una correlación adecuada y que ofrece resultados equivalentes que pueden ser corregidos mediante la aplicación de factores o funciones de correlación.

Sobre el equipo beta originalmente instalado en la estación de control de Toledo para la determinación de PM10 se realizó una intercomparación en marzo de 2009. En dicho ejercicio se concluyó que el equipo disponía de una respuesta lineal adecuada ($R^2 = 0,78$) y se determinó la correspondiente ecuación de correlación ($y = 0,847x - 7,1952$). Sin embargo, posteriores problemas técnicos requirieron la sustitución del equipo para la instalación de dos equipos beta de PM10 y PM2,5 a principios del año 2010.

De esta forma, el objeto adicional propuesto en el presente estudio se convierte en algo fundamental para permitir una adecuada evaluación de los nuevos equipos instalados y conocer su correlación con respecto al método de referencia.

No obstante, a lo largo del muestreo y determinación gravimétrica de las fracciones de partículas, en paralelo con los analizadores beta instalados, se produjeron nuevos problemas mecánicos en los equipos beta instalados que terminaron por requerir nuevamente la sustitución total o parcial de los mismos y, por lo tanto, el periodo de estudio se ha visto sustancialmente reducido.



Equipo de radiación beta para la determinación en continuo de PM10 / PM2,5

Correlación con el equipo Beta de PM10 de la estación de Toledo:

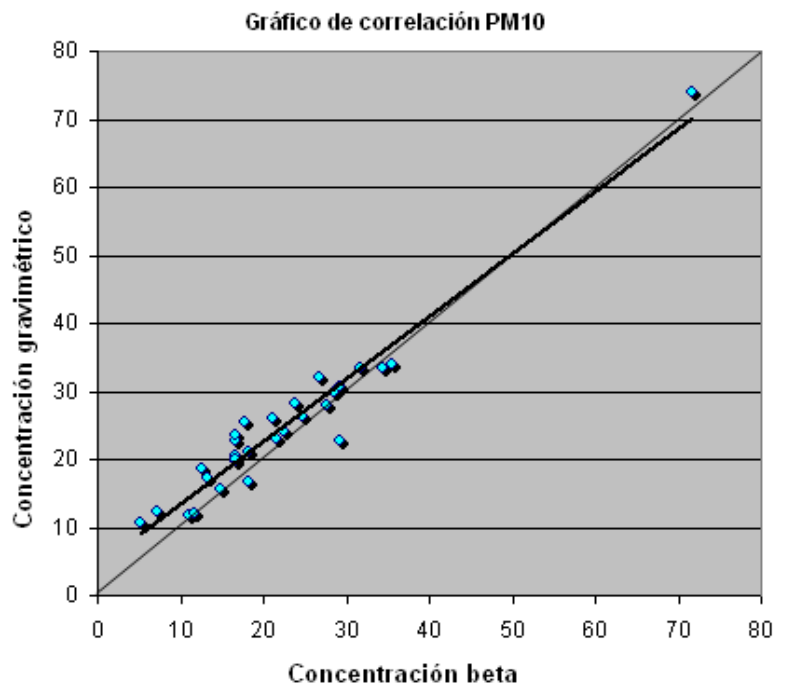
La estación de control de Toledo contó con un equipo beta de determinación en continuo de PM10 que disponía de una excelente relación lineal con un coeficiente R^2 de 0,97 y una ecuación de correlación de: $y = 0,9322x - 0,4691$. Sin embargo, y debido a una serie de problemas mecánicos detectados de forma reiterada en el equipo entre los meses de junio y julio, se optó por su sustitución por un nuevo equipo.

El nuevo equipo beta para la determinación en continuo de las partículas PM10 quedó definitivamente instalado y en funcionamiento estable el 17 de agosto de 2010, sin que hasta la fecha de finalización del presente estudio se presentasen incidencias en su funcionamiento, más allá de las habituales operaciones de mantenimiento preventivo y calibración.

Así, el nuevo equipo instalado en la estación de Toledo ha contado con un estrecho margen temporal para el correspondiente estudio de equivalencia que exige la normativa. No obstante, el estudio puede considerarse válido si se tiene en cuenta que los pares de datos obtenidos contemplan tanto los periodos de verano como de invierno, extendiéndose desde el 17 de agosto al 12 de noviembre, y el número de pares de datos obtenidos es lo suficientemente elevado y cubre un rango de concentraciones adecuado.

La comparación por pares de datos de los resultados obtenidos demuestra que el comportamiento del equipo beta es prácticamente paralelo al experimentado por el método gravimétrico. De hecho, al graficar los datos obtenidos y realizar los cálculos correspondientes, se consigue una correlación lineal con un coeficiente de Pearson (R2) muy próximo a la unidad, de 0,94, lo que permite deducir que el equipo beta presenta una buena correspondencia con respecto a los datos obtenidos en el muestreo gravimétrico y que puede admitirse como equipo para la determinación en continuo de PM10.

Para su utilización en este sentido, el equipo beta de PM10 requerirá de una función de corrección de sus datos, de forma que los resultados obtenidos se correspondan con los que se obtendrían empleando el método de referencia. Esta función, obtenida del estudio de correlación de los pares de datos, será la que se establece en la siguiente tabla, donde se indica de forma detallada el resultado obtenido en el estudio de correlación:



Periodo	Instrumento Candidato				Instrumento de referencia				Ecuación de regresión	R2
	Nº datos	Promedio	Desv. Est.	>50	Nº datos	Promedio	Desv. Est.	>50		
17/10 a 12/11	29	22,12	12,33	1	29	24,62	11,68	1	$Y = 0,9179x + 4,3161$	0,94

La ecuación de correlación se aplicaría a los resultados obtenidos por el analizador beta de PM10 de la estación de Toledo desde el 17 de agosto de 2010, aplicando al resto del periodo 2010 la ecuación prevista al inicio de este apartado. No obstante, sería recomendable, al objeto de asegurar la calidad de los resultados obtenidos, ampliar el periodo de intercomparación para incluir mas pares de datos a lo largo del año 2011.

Correlación con el equipo Beta de PM_{2,5} de la estación de Toledo:

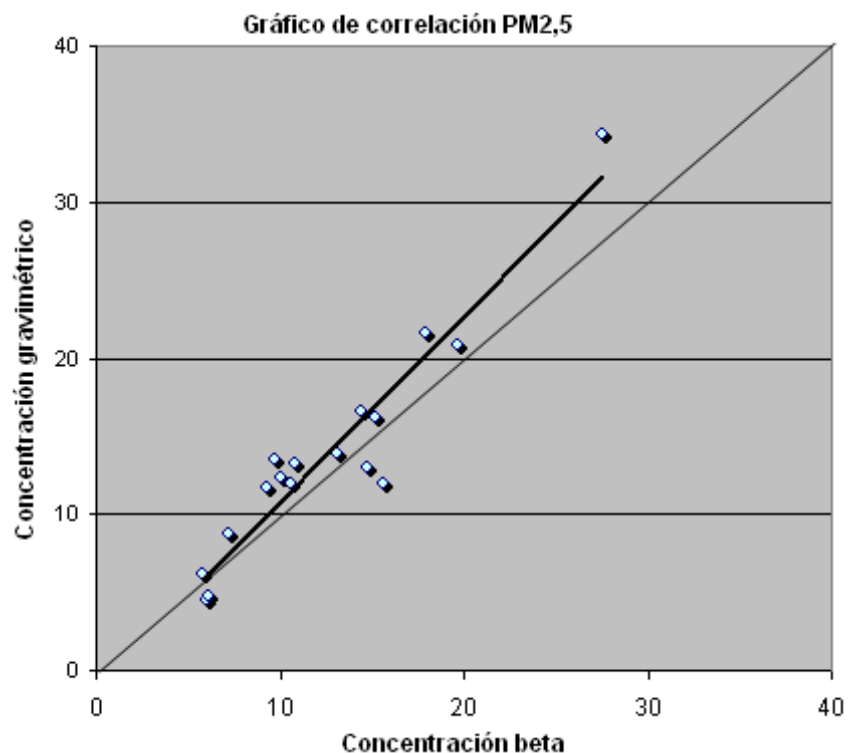
La estación de control de Toledo cuenta con un analizador automático de medida por atenuación de radiación beta para el análisis de partículas PM_{2,5} en continuo desde mediados del mes de marzo de 2010, iniciándose el muestreo gravimétrico para la intercomparación de esta fracción de partículas con fecha de 30 de marzo de 2010. Durante dicho estudio se pudo comprobar que el equipo beta instalado presentaba datos algo bajos pero con una buena relación lineal, con un coeficiente de Pearson (R²) de 0,72 y una ecuación de correlación de $y = 1,1281x + 2,3161$.

Sin embargo, al igual que sucedía para el equipo de PM₁₀, según se detalla en el apartado anterior, el equipo de PM_{2,5} sufrió desde el momento de su instalación ciertas incidencias en su funcionamiento, esencialmente debido a problemas mecánicos, que recomendaban su sustitución, la cual se hizo efectiva el 21 de septiembre de 2010.

No obstante, la instalación del equipo beta de PM_{2,5} definitivo, en la fecha indicada, hace que el tiempo disponible para la correlación adecuada del mismo se vea reducido considerablemente, abarcando tan sólo el periodo de invierno, aunque con un número adecuado de muestras de datos para el mismo.

La comparación por pares de datos de los resultados obtenidos demuestra que el comportamiento del equipo beta PM_{2,5} se correlaciona bien con el muestreo gravimétrico y presenta un coeficiente de Pearson (R²) mucho más elevado que el encontrado para el antiguo equipo, siendo este de 0,9, lo que permite afirmar que existe una buena correspondencia en los datos y que puede admitirse como equipo para la determinación en continuo de PM_{2,5}.

Para su utilización en este sentido, el equipo beta de PM_{2,5} requerirá de una función de corrección de sus datos, de forma que los resultados obtenidos se correspondan con los que se obtendrían empleando el método de referencia para esta fracción de partículas. Esta función, resultante del estudio de correlación de los pares de datos, es la que se muestra en la tabla de la siguiente página, donde se indica de forma detallada el resultado obtenido en el estudio de correlación.



Periodo	Instrumento Candidato				Instrumento de referencia				Ecuación de regresión	R2
	Nº datos	Promedio	Desv. Est.	>25	Nº datos	Promedio	Desv. Est.	>25		
21/09 a 20/11	20	12,22	5,32	1	20	13,53	6,6	1	$Y = 1,1799 x + 0,8881$	0,90

La ecuación de correlación se aplicaría a los resultados obtenidos por el analizador beta de PM_{2,5} de la estación de Toledo desde el 21 de septiembre de 2010, aplicando al resto del periodo 2010 la ecuación citada al inicio de este apartado.

No obstante, el estrecho margen temporal en el que se realiza la correlación del equipo beta recomienda que en posteriores ediciones se realicen nuevos muestreos gravimétricos que permitan ampliar el número de muestras y el propio periodo de intercomparación para este equipo, permitiendo así corroborar la ecuación finalmente adoptada.

DETERMINACIÓN DE CONTAMINANTES ADICIONALES:

Contaminantes adicionales determinados en los filtros:

Como último objetivo del estudio, y puesto que la determinación de partículas consiste en un ensayo no destructivo, permitiendo la realización de determinaciones adicionales de contaminantes siguiendo una cadena de custodia adecuada de las muestras, se optó por utilizar los filtros muestreados para la determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs), para de esta forma atender también los requerimientos de la normativa en cuanto a la medición de este tipo de contaminantes.

En este sentido la base del estudio la proporciona el Real Decreto 812/2007, de 22 de junio, que establece valores objetivo y umbrales de evaluación superior e inferior para el benzo(a) pireno, como hidrocarburo de referencia, exigiendo además la determinación de otra serie de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) para evaluar la contribución existente al aire ambiente de este primero (artículo 4.5).

En el afán de completar un estudio que fuese más allá de lo exigido por la normativa, la determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos se realizó no solo sobre los filtros muestreados de PM₁₀, sino también sobre PM_{2,5}, realizando además el análisis de compuestos adicionales.

Para la determinación de HAPs se utiliza la técnica de cromatografía de gases - espectrometría de masas (GCMS), para la cual el laboratorio de



Equipo de cromatografía de gases utilizado por el laboratorio de medio ambiente para la determinación de HAPs.

medio ambiente de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha utiliza un equipo de cromatografía de gases Varian 4000 GC/MS/MS, modelo 3800/3380, con número de serie 13311, que incorpora un detector espectrómetro de masas modelo 4000 MS con número de serie nº00406 y un muestreador CP 8400 con número de serie nº 05843.

Resultados obtenidos y estadísticas de datos:

El laboratorio de medio ambiente llevó a cabo, a lo largo del periodo de muestreo indicado para cada fracción de material particulado, la determinación de los siguientes Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs):

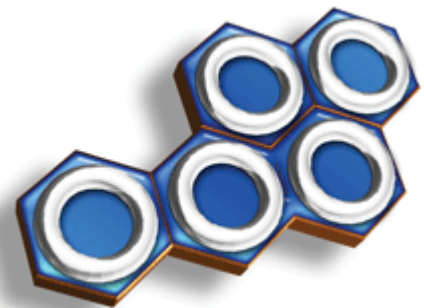
- Benzo (a) pireno (1)
- Acenafteno
- Acenaftileno.
- Benzo (a) antraceno (2) / Criseno
- Benzo (b) fluoranteno (2) / Benzo (k) fluoranteno (2)
- Dibenzo (ah) antraceno (2) / Benzo (ghi) perileno (2)
- Fenantreno / Antraceno.
- Fluoranteno.
- Fluoreno
- Indeno (1,2,3-cd) pireno (2)
- Naftaleno
- Pireno

(1) Hidrocarburo utilizado como referencia por el Real Decreto 812/2007, sobre el que se establecen valores objetivo y umbrales de evaluación.

(2) Hidrocarburos adicionales a evaluar para comprobar la contribución del benzo (a) pireno a la contaminación por HAPs, según el artículo 4.5 del Real Decreto 812/2007.

La determinación se llevó a cabo sobre un total de 100 filtros correspondientes a PM10 y 61 filtros de PM2,5, con la ventaja adicional de que 57 de los filtros de PM10 disponen además de filtro muestreado en paralelo de PM2,5, lo que dotará permite evaluar la presencia de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en las distintas fracciones de partículas.

La determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en la fracción de PM10, fracción que la normativa establece como referencia para la determinación de estos contaminantes, permite obtener una serie de datos estadísticos que se muestran en la siguiente página:



Representación gráfica de la molécula de Benzo (a) pireno.

Compuesto determinado	Promedio	Desviación estándar	Percentil 90
Benzo (a) pireno	0,154 ng/m ³	0,137 ng/m ³	0,294 ng/m ³
Acenafteno	0,01 ng/m ³	0,002 ng/m ³	0,01 ng/m ³
Acenaftileno	0,05 ng/m ³	0,03 ng/m ³	0,09 ng/m ³
Benzo (a) antraceno Criseno	0,17 ng/m ³	0,229 ng/m ³	0,418 ng/m ³
Benzo (b) fluoranteno Benzo (k) fluoranteno	0,488 ng/m ³	1,189 ng/m ³	0,920 ng/m ³
Dibenzo (ah) antraceno Benzo (ghi) perileno	0,308 ng/m ³	0,546 ng/m ³	0,633 ng/m ³
Fenantreno Antraceno	0,036 ng/m ³	0,045 ng/m ³	0,066 ng/m ³
Fluoranteno	0,09 ng/m ³	0,072 ng/m ³	0,181 ng/m ³
Fluoreno	0,01 ng/m ³	0,005 ng/m ³	0,012 ng/m ³
Indeno (1,2,3,cd) pireno	0,19 ng/m ³	0,294 ng/m ³	0,401 ng/m ³
Naftaleno	0,018 ng/m ³	0,017 ng/m ³	0,032 ng/m ³
Pireno	0,127 ng/m ³	0,083 ng/m ³	0,251 ng/m ³
TOTAL	1,653 ng/m³	2,32 ng/m³	3,548 ng/m³

En primer lugar, se debe destacar que a lo largo de las distintas determinaciones realizadas existen una serie de compuestos, de los inicialmente planteados en el estudio de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y marcados en la tabla anterior en gris, cuya concentración en el material particulado PM₁₀ se considera por debajo del límite de detección, fijado en 0,05 ng/m³. Este límite de detección tiene en cuenta la resolución tanto del propio método de determinación en laboratorio como del muestreo y custodia de la muestra. En futuros estudios parece razonable descartar estos compuestos cuya concentración ya se encuentra en el límite de detección.

En cuanto a los promedios obtenidos se puede observar cómo el benzo (a) pireno, utilizado por la normativa como referente en el control de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, presenta una concentración promedio de 0,154 ng/m³ a lo largo de todo el periodo de muestreo, muy por debajo del valor objetivo establecido por el Real Decreto 812/2007, fijado en 1 ng/m³, e incluso del umbral inferior de evaluación establecido para este contaminante. De hecho, ni siquiera el valor máximo detectado para este contaminante en todo el periodo de muestreo, de 0,89 ng/m³, alcanza a superar el valor objetivo.

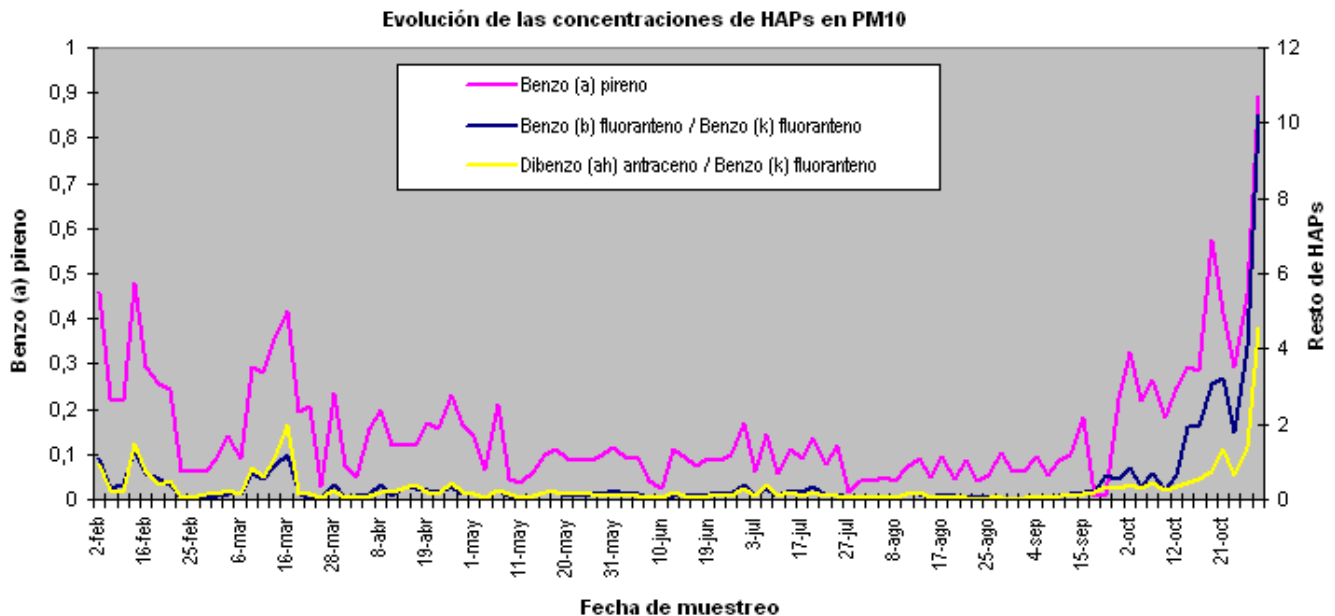
La determinación del resto de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, entre los que se encuentran los establecidos por el Real Decreto 812/2007, permite también definir la contribución del Benzo (a) pireno a la concentración total de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, y su utilidad como indicador para la determinación de este tipo de contaminación.

En este sentido, se observa que el Benzo (a) pireno no es el compuesto que se encuentra en mayores concentraciones en la atmósfera de la estación de Toledo, puesto que otros compuestos derivados del benceno parecen presentar concentraciones más elevadas, tal y como se puede observar en la tabla.

De hecho, el benzo (a) pireno supone un escaso 10% del total de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos detectado en el estudio.

No obstante, el estudio de los datos permite deducir, tal y como se puede observar en la siguiente gráfica, que si bien el benzo (a) pireno no es el principal compuesto en cuanto a su concentración con respecto a otros contaminantes, su evolución respecto al total de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos detectados es adecuada, con una elevada sensibilidad a los cambios registrados en la concentración de HAPs, y presenta una correlación muy elevada, con un Coeficiente de Pearson de 0,91, lo que hace a este parámetro ideal como indicador de este tipo de contaminación.

Por otro lado, la misma gráfica sirve para analizar la evolución de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos detectados a lo largo del estudio, observándose claramente cómo las mayores concentraciones de estos compuestos se detectan a lo largo de los meses más fríos del año y con menor radiación solar, registrándose los mínimos en los meses de verano.



Este fenómeno permite considerar que la contaminación por Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos tiene un componente antropogénico elevado, fundamentalmente causado por las emisiones de procesos de combustión de carácter urbano, tales como tráfico y calefacción, que además depende fuertemente de las condiciones atmosféricas para la dispersión y transformación de este tipo de compuestos en la atmósfera.

La determinación gravimétrica de las partículas permite además realizar el análisis de datos entre las concentraciones de partículas detectadas y la concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos determinados en laboratorio para cada uno de los filtros de PM10 y PM2,5. En este sentido, ha sido imposible establecer relación alguna entre ambos parámetros, ya que en el mejor de los casos el coeficiente de Pearson (R^2) calculado para PM10 alcanza un valor de 0,45, mientras que para PM2,5, el valor es de 0,63, ambos muy alejados de la unidad.

De lo expuesto se deduce que no existe relación directa entre el material particulado y la concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos detectada, aspecto este que viene a confirmar los distintos orígenes de ambos contaminantes, puesto que los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) estarían principalmente generados por fuentes antropogénicas, mientras que el material particulado sería esencialmente de origen natural, tal y como ya se había concluido en apartados anteriores.

La determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en los filtros de PM_{2,5} viene a confirmar lo expuesto hasta el momento para PM₁₀, tanto en cuanto a la entidad de las concentraciones detectadas como en cuanto a su evolución temporal y su correlación con los niveles detectados de partículas.

Sin embargo, la determinación de la concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en los filtros de PM_{2,5} permite también comprobar la estrecha relación existente entre el tamaño de la partícula y la capacidad de fijación de contaminantes de que dispone cada fracción. Así, mientras que la fracción de material particulado PM_{2,5} supone un 55,5% del total de partículas muestreadas en PM₁₀, tal y como se observaba en apartados anteriores, en el caso de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, este porcentaje asciende considerablemente.

Tal y como puede observarse en la siguiente tabla, el muestreo y determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en filtros de PM₁₀ y PM_{2,5} ha permitido disponer de un total de 57 pares de datos, donde se observa como la fracción de PM_{2,5} acumula gran parte de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, representando una media del 84,2% de los encontrados en el total de partículas PM₁₀ y PM_{2,5}.

Esto da a entender que la mayor superficie de contacto de las partículas PM_{2,5}, aproximadamente un 80,8% de la superficie de contacto del total de partículas PM₁₀ y PM_{2,5}, permite una mayor fijación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, lo que finalmente hace que exista una mayor concentración de estos contaminantes en aquellas partículas con un menor diámetro.

Compuesto determinado	Promedio en PM ₁₀	Promedio PM _{2,5}	% Contribución PM _{2,5}
Benzo (a) pireno	0,140 ng/m ³	0,106 ng/m ³	75,1 %
Benzo (a) antraceno Criseno	0,149 ng/m ³	0,130 ng/m ³	87,4 %
Benzo (b) fluoranteno Benzo (k) fluoranteno	0,568 ng/m ³	0,501 ng/m ³	88,1 %
Dibenzo (ah) antraceno Benzo (ghi) perileno	0,298 ng/m ³	0,236 ng/m ³	79,2 %
Fluoranteno	0,086 ng/m ³	0,077 ng/m ³	89,8 %
Indeno (1,2,3,cd) pireno	0,149 ng/m ³	0,124 ng/m ³	83,3 %
Pireno	0,127 ng/m ³	0,103 ng/m ³	80,8 %
TOTAL	1,517 ng/m³	1,277 ng/m³	84,2 %

CONCLUSIONES OBTENIDAS EN EL ESTUDIO:

- A) No se superan los valores límite, umbrales y/o valores objetivo que la normativa de aplicación establece tanto para partículas PM₁₀, como para la fracción de PM_{2,5} o los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs), estando estos últimos incluso por debajo del umbral inferior de evaluación.
- B) Las concentraciones de PM₁₀ y PM_{2,5} presentan una excelente correlación lineal en todo el rango de datos, lo que hace prever que la mayor parte de la contribución a los niveles detectados para estos contaminantes sea de origen natural.
- C) Los equipos para la determinación en continuo de PM₁₀ y PM_{2,5} dispuestos en la estación de Toledo presentan una buena correlación lineal con los datos experimentados en el muestreo gravimétrico de partículas, lo que permite garantizar un funcionamiento correcto de los equipos de medida en continuo y una buena función de corrección.
- D) Los niveles detectados de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) son de origen antropogénico y no se correlacionan necesariamente con los niveles detectados de partículas, fundamentalmente de origen natural.
- E) Las mayores concentraciones de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en la estación de Toledo se detectan, esencialmente, en los meses de invierno, de lo que se deduce que las fuentes de emisión principales serán las de tráfico y calefacción, siendo las concentraciones mínimas en verano, cuando además las condiciones climatológicas propias de esta época permiten la dispersión natural de estos compuestos.
- F) Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) presentan una mayor tendencia a su fijación en la fracción de material particulado de PM_{2,5}, sobre el que se encuentran en mayor proporción (próxima al 85%), lo que es especialmente significativo si se tiene en cuenta su potencial acceso a las vías respiratorias.
- G) El Benzo (a) pireno, si bien no es el Hidrocarburo Aromático Policíclico con mayor presencia en el aire de la zona, se desvela como un indicador muy adecuado de este tipo de contaminación dada su buena correlación con el total de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos determinados.

DETERMINACIÓN DE PARTÍCULAS Y HAPS

Centro de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de Castilla-La Mancha
& Laboratorio de Medio Ambiente de Castilla-La Mancha

Servicio de Medio Ambiente Industrial

C/ San Pedro El Verde, nº49.
45.071 - Toledo

Tlf: 925 24 85 36
Fax: 925 24 85 34
ccalaire@jccm.es