

Estudio y caracterización del medio atmosférico en el área urbana de Rentería: evolución en el tiempo y determinación de fuentes.

Barrero M.A.; Cantón L.

Facultad de Ciencias Químicas. Universidad del País Vasco.

1. Introducción y objetivos

En la actualidad, el mundo científico que investiga y analiza la problemática atmosférica y, en consecuencia, su repercusión en el medio ambiente, demanda una mayor “masa de datos” químicos, físicos, meteorológicos, etc. Es decir, solicita información acerca del tipo y cantidad de componentes presentes en la atmósfera, de su comportamiento, de su incidencia sobre la población, de las variables ambientales a las que se encuentran sometidos, con el fin de poder disponer de un conocimiento real del entorno atmosférico que nos rodea.

La obtención de esta información sólo puede ser lograda a partir de un control periódico y continuado, a lo largo del tiempo, de todas las variables implicadas en la dinámica atmosférica. Se hace necesario un seguimiento de los contaminantes más importantes presentes en la atmósfera, mediante la identificación de sus fuentes originarias y de las variaciones observadas a lo largo del tiempo. Los fenómenos de dispersión y difusión sufridos por estos contaminantes, su interacción entre sí y con los distintos elementos atmosféricos y las alteraciones que se registran en las fuentes de emisión, son los principales protagonistas de la caracterización del aire urbano que respiramos.

El estudio de todos estos procesos y de las concentraciones de contaminantes en el aire urbano puede permitir, a posteriori, evaluar sus efectos sobre la población, detectar tendencias, y se puede llegar a modelar el comportamiento de estos compuestos, lo que permitiría llegar a poder predecir episodios de contaminación y, en consecuencia, tomar las medidas de control más oportunas.

Dentro de este marco, el trabajo que se presenta se centró, fundamentalmente, en el estudio de compuestos orgánicos, hidrocarburos, de gran relevancia desde el punto de vista toxicológico, localizados en una zona urbana.

Entre los objetivos que se plantearon en la realización del estudio se encontraban los siguientes:

1. Determinar las concentraciones de compuestos orgánicos en una atmósfera urbana con influencia de tráfico, que permitiera obtener una visión más completa de la calidad del aire ambiente que la obtenida mediante analizadores automáticos.
2. Evaluar las distintas fuentes que dan origen a los microcontaminantes analizados en los aerosoles urbanos.
3. Analizar la evolución temporal de los contaminantes en la atmósfera urbana y su relación con la meteorología y las actividades de la población.
4. Obtener expresiones que permitieran estimar las concentraciones atmosféricas de contaminantes considerados peligrosos para la salud a partir de variables que fueran más fáciles de determinar.

2. Descripción del área de estudio

El área de estudio se localizó en el centro urbano de Rentería, una población de unos 41000 habitantes situada en la costa cantábrica ($43^{\circ}18' N$ $1^{\circ}54' O$), al NE de la provincia de Gipuzkoa. Rentería limita al N con el Monte Jaizkibel (alt. 600 m); hacia el NO se encuentra una ensenada natural que acoge el Puerto de Pasajes, un importante puerto mercante. En el entorno de la población existen varias industrias, de alimentación, carpintería, papeleras, metalurgia, algunas de las cuales se encuentran dentro del casco urbano. El núcleo urbano de Rentería está atravesado por una carretera nacional (N-1), con una alta densidad de tráfico (~39000 veh/d). Próxima a la población, hacia el S, discurre una autopista (A8) también muy transitada (~90000 veh/d).

El clima es suave a lo largo de todo el año. Se encuadra dentro del tipo oceánico-atlántico húmedo, sin grandes oscilaciones térmicas. La pluviometría de la zona oscila entre 1500 y 1700 mm anuales.

La zona urbana de Rentería ofrece unas características interesantes para el estudio de la contaminación atmosférica. Es un área con elevada densidad de población, influenciada por emisiones de vehículos e industriales, en la que la población y las emisiones están próximas. Por este motivo, dentro del núcleo urbano de Rentería hay instalada una cabina de la red de control de calidad ambiental del Gobierno Vasco, que recoge de forma automática y continua datos de concentraciones de contaminantes

(monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, ozono y partículas en suspensión) y meteorológicos (dirección y velocidad del viento, temperatura, humedad relativa y precipitación). El sistema de muestreo se colocó sobre la cabina del Gobierno Vasco, a una altura de 2,5-3 m sobre el suelo.

El punto de muestreo está situado a unos 30 m de la carretera N-1, junto al río Oiartzun. Es una zona abierta, sin edificios elevados alrededor, al lado de un pequeño parque. En la Figura 2.1 se muestra la situación del punto de muestreo, en el entorno geográfico y en el urbano.

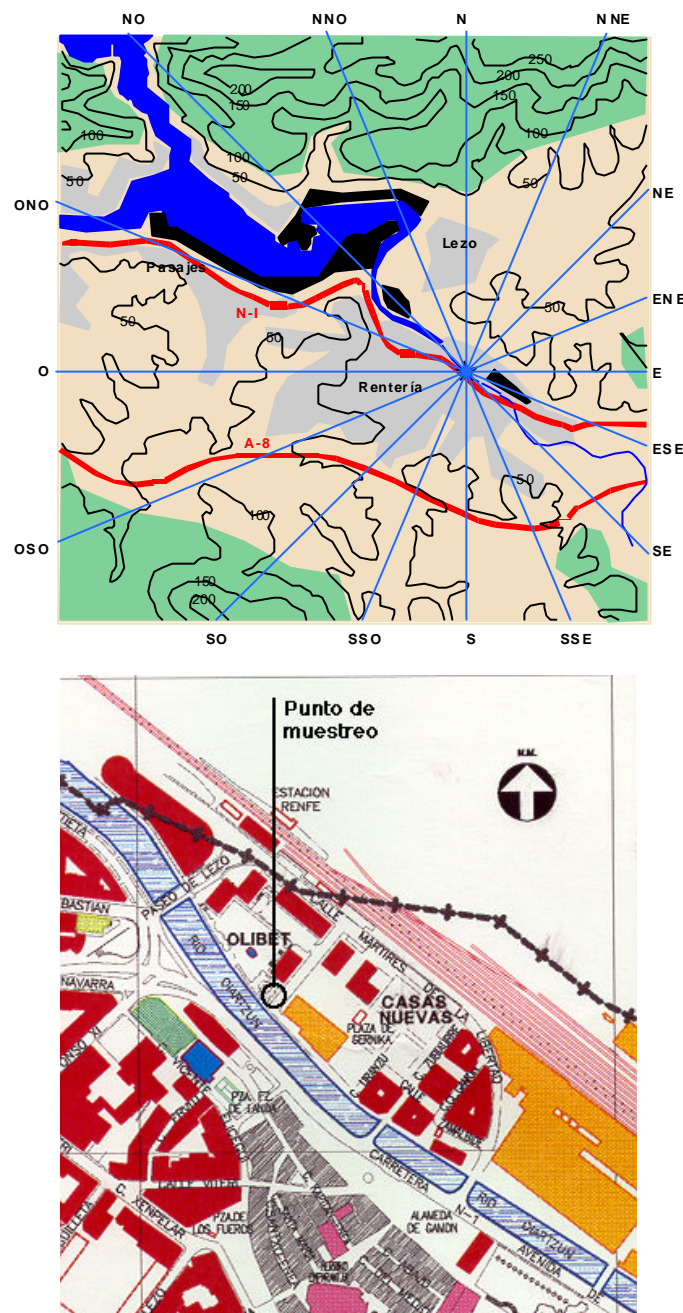


Figura 2.1. Localización de Rentería dentro de su entorno y del punto de muestreo dentro del núcleo urbano de Rentería.

2.1. Caracterización meteorológica

Los datos meteorológicos constituyen una importante información a la hora de conocer las condiciones atmosféricas. Estas condiciones tienen una gran influencia en las concentraciones de los contaminantes, tal como se ha mostrado en numerosos estudios (Colucci y Begeman, 1969¹; Liu y col., 1994²; Ziomas y col., 1995³, Chung y col., 1999⁴). Algunas investigaciones previas han mostrado que la velocidad del viento y la altura de la capa de mezcla son dos de las variables meteorológicas más importantes, cuyo efecto sobre las concentraciones es directo. Dichas variables a menudo están bastante correlacionadas (Annand y Hudson, 1981⁵). La importancia del viento viene determinada por su influencia en las condiciones de dispersión de la atmósfera, ya que actúa como agente de dilución. Los vientos flojos o nulos están asociados con condiciones de mezcla pobres que favorecen la acumulación de los contaminantes. Por su parte, la altura de la capa de mezcla determina el volumen de la masa de aire donde se van a dispersar los contaminantes. Durante la noche, la altura de la capa de mezcla es menor y los vientos son flojos, con lo que la dispersión es mala y se propicia la acumulación de contaminantes. A medida que avanza el día, la capacidad dispersiva de la atmósfera va en aumento al ir elevándose la altura de la capa de mezcla y creciendo la velocidad del viento. Otras variables como la temperatura o la radiación solar tienen efectos indirectos sobre las concentraciones, favoreciendo la evaporación o la desaparición y generación de contaminantes. De todas las condiciones atmosféricas, las más favorables a la acumulación de contaminantes se producen durante los períodos de estabilidad atmosférica, con inversión térmica y vientos flojos.

En la Figura 2.2 se aprecia que la velocidad del viento en Rentería es menor durante la noche y va en aumento a medida que avanza el día, hasta alcanzar el máximo sobre las 13-14 h (GMT). Se puede comprobar que la velocidad del viento en horas diurnas disminuye en la forma primavera ~ verano > otoño ~ invierno. En la Figura también se muestra la evolución de la dirección del viento a lo largo del día para las distintas épocas del año, mediante la representación de la moda de la dirección para cada hora del día. Durante las horas diurnas el viento generalmente sopla desde el mar (el agua se calienta más despacio que la tierra y se produce un desplazamiento de la masa de aire sobre el mar hacia la tierra), con una dirección de unos 315° (NW). Esta situación se invierte por la noche, el viento sopla desde la tierra hacia el mar (el agua se enfría más lentamente que la tierra y la masa de aire más frío sobre la tierra desplaza a

la masa sobre el mar) con una dirección de unos 135° (SE). En verano, el cambio de sentido se produce sobre las 06 h (GMT), algo más avanzada la mañana en primavera y otoño (08 h (GMT)), y alrededor de las 09 h (GMT) en invierno. Por la tarde, el cambio de sentido sucede sobre las 17 h (GMT) en invierno y otoño y se retrasa hasta las 20 h (GMT) en primavera y las 21 h (GMT) en verano. De esta forma, durante el invierno la frecuencia de vientos del SE y SSE es mayor que la de los vientos del NW, situación contraria a la del verano, en el que los vientos predominantes son del NW.

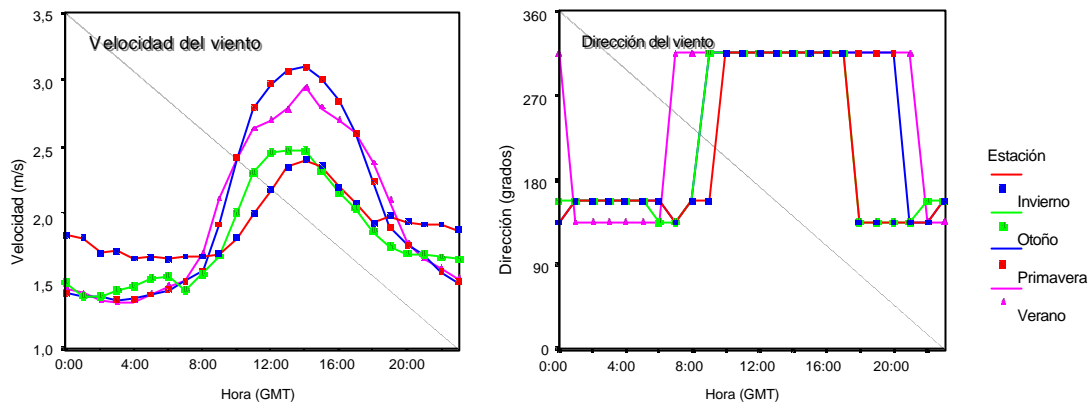


Figura 2.2. Evolución de la velocidad y dirección del viento a lo largo del día en función de la época del año. (Las direcciones corresponden a $0^\circ = 360^\circ = \text{N}$; $90^\circ = \text{E}$; $180^\circ = \text{S}$; $270^\circ = \text{O}$).

En la Figura 2.3 se muestra la distribución de la dirección del viento - dividida en 16 sectores - durante todo el año 1997 (medias horarias) y la velocidad media para cada uno de los sectores. Se puede observar que hay una dirección preferente, la NW-SE, dirección en la que la velocidad media es máxima, y que es la de circulación de las brisas mar-tierra.

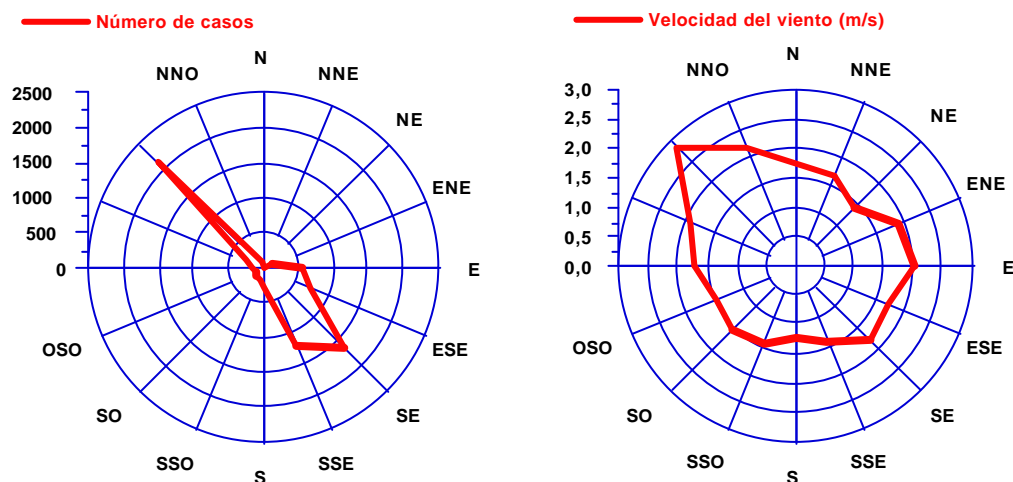


Figura 2.3. Distribución de la dirección y velocidad del viento en función de la dirección.

3. Variaciones diurnas de los contaminantes inorgánicos

A partir de los datos medios diarios de concentración de contaminantes (CO, NO, NO₂, SO₂, O₃ y partículas en suspensión) se calcularon las concentraciones medias anuales (Tabla 3.1) que permiten tener una visión general de la calidad atmosférica de Rentería, durante el año 1997. Estos valores se pueden considerar moderados al compararlos con otras áreas urbanas.

Tabla 3.1. Valores mínimo, máximo, media anual y desviación estándar ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), de las concentraciones medias diarias obtenidas en el año 1997. n es el número de días válidos.

	Mín.	Máx.	Media	Desv.	n
CO	136	2550	753	377	359
NO	2,83	275	48,7	36,5	361
NO ₂	6,35	75,8	38,3	13,9	362
SO ₂	3,00	24,8	8,34	3,92	360
O ₃	0,83	85,3	30,5	15,1	362
PS	9,83	145	50,1	25,9	359

Los datos horarios permitieron obtener la variación a lo largo del día de los diferentes contaminantes, que se muestran en la Figura 3.1, junto con la variación diaria del número de vehículos. Hay que indicar que los datos horarios están referidos a la hora del Meridiano de Greenwich (GMT) y que en verano el desfase horario respecto a la hora local (LT) es de 2 horas ($\text{LT} = \text{GMT} + 2$) y en invierno de una ($\text{LT} = \text{GMT} + 1$).

En general, los contaminantes presentan dos máximos bien definidos a lo largo del día, uno por la mañana, entre las 7 y las 8 h, y otro por la tarde, entre las 19 y las 20 h, normalmente de menor intensidad. Estos máximos coinciden con horas punta de tráfico, hecho que confirma la importancia de los vehículos como fuente de contaminantes al aerosol de Rentería. La primera hora de la mañana, además de ser una hora punta de tráfico, se asocia a condiciones de dispersión pobres, debido a los vientos más flojos y a la altura de la capa de mezcla menor, con lo que se favorece el aumento de las concentraciones. A medida que avanza la mañana, las condiciones de dispersión aumentan y las concentraciones sufren un descenso. El ozono, por el contrario, tiene un comportamiento opuesto, con un máximo entre las 14 y las 15 h y un mínimo sobre las 06 h. Este comportamiento está relacionado con las reacciones del ozono y los óxidos de nitrógeno. Durante el día se favorecen las reacciones de formación de NO₂, por

reacción de hidrocarburos o CO. Este NO₂, se descompone con la luz solar y da ozono. Así, durante el día, se produce un aumento de ozono, propiciado por las emisiones de NO y la radiación solar, que alcanza el máximo sobre las 14 h. El aumento diurno de ozono facilita la desaparición de NO y la generación de NO₂. Por la noche, la concentración disminuye debido a la reacción con NO y alcanza un valor mínimo sobre las 06 h, coincidiendo con el aumento de las emisiones de NO.

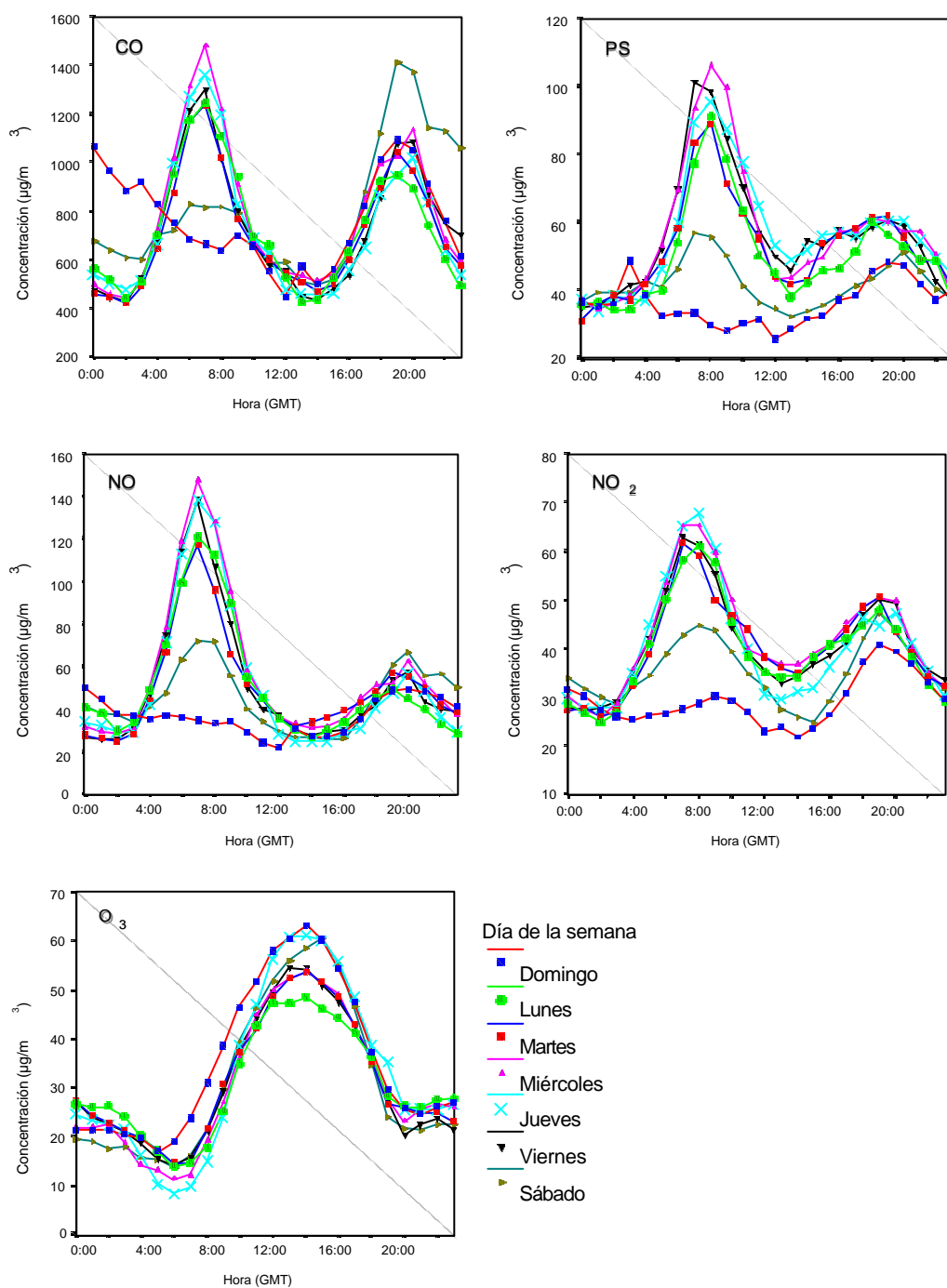


Figura 3.1. Variaciones diarias de monóxido de carbono, partículas en suspensión, óxidos de nitrógeno y ozono en función del día de la semana.

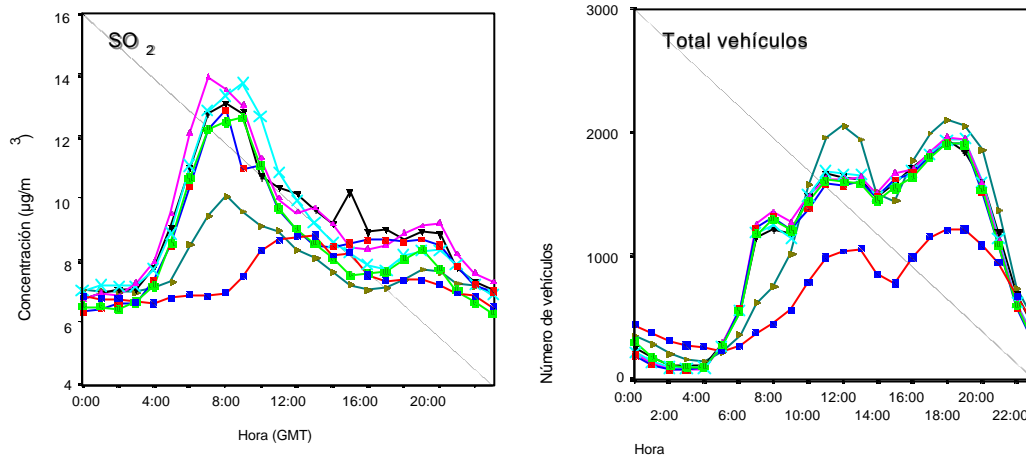


Figura 3.1 (cont.). Variaciones diarias de dióxido de azufre y paso de vehículos en función del día de la semana. La hora en el total de vehículos se refiere a hora local (LT).

4. Análisis de partículas en suspensión y compuestos orgánicos volátiles

Se tomaron dos muestras por semana en días fijos, martes y miércoles, de 9h a 9h del día siguiente, de partículas en suspensión (desde enero de 1995 hasta diciembre de 1997) y de compuestos orgánicos volátiles (desde mayo de 1996 hasta mayo de 1998). Las partículas en suspensión se recogieron con la ayuda de un captador de alto volumen, en filtros de fibra de vidrio, y los compuestos orgánicos volátiles en tubos de carbón activo, mediante un captador de pequeño volumen. La representatividad de esta estrategia de muestreo se evaluó, con buenos resultados, utilizando los datos de partículas en suspensión proporcionados por el analizador automático (ver Figura 4.1). Para ello se utilizaron los promedios diarios calculados a partir de los datos horarios recogidos por el analizador de radiación β y se comparó la media de todos los valores con la media de los valores de los días en que se realizó la toma de muestras con el captador de alto volumen. La media de todos los valores es de $43,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que la calculada tomando únicamente los días en que se efectuó muestreo es de $46,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, un 5,7% superior. Esto está asociado al hecho de que se tomaron las muestras en días laborables, nunca en fin de semana, y que los días de fin de semana presentan concentraciones medias inferiores a los de labor. Por otra parte, como se puede observar en la Figura, la distribución de los valores es muy parecida en ambos casos. Así, la estimación de la media anual realizada a partir de los datos de los días de muestreo se puede considerar satisfactoria.

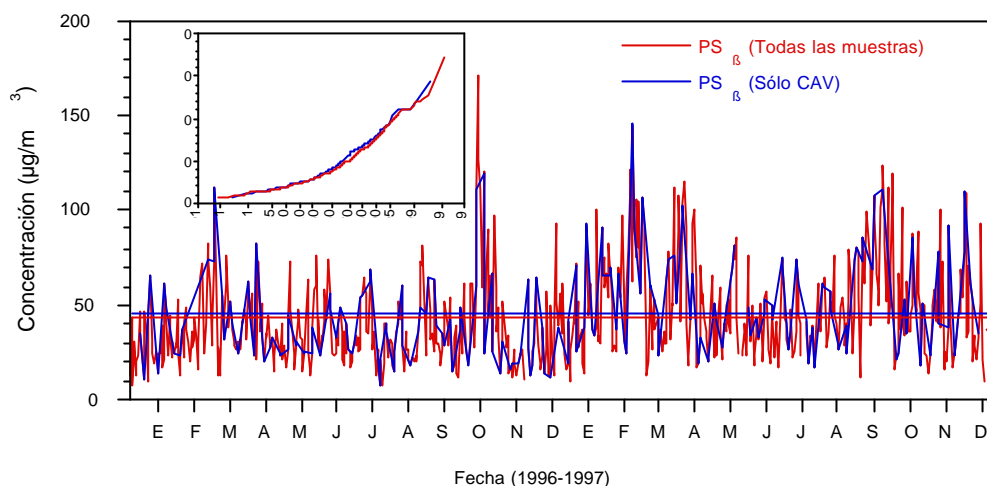


Figura 4.1. Comparación de las medias y las distribuciones obtenidas realizando un muestreo continuo (todas las muestras, $n = 723$) y un muestreo sistemático (sólo CAV: días en los que se han tomado muestras con el captador de alto volumen, $n = 166$) de partículas en suspensión determinadas por radiación β .

El elevado número de muestras recogidas permitió llevar a cabo una comparación entre dos técnicas de determinación del total de partículas en suspensión. Los valores medios obtenidos a partir de los datos por radiación β son inferiores a los obtenidos por gravimetría, y presentan una elevada correlación con éstos, como se puede comprobar en la Figura 4.2.

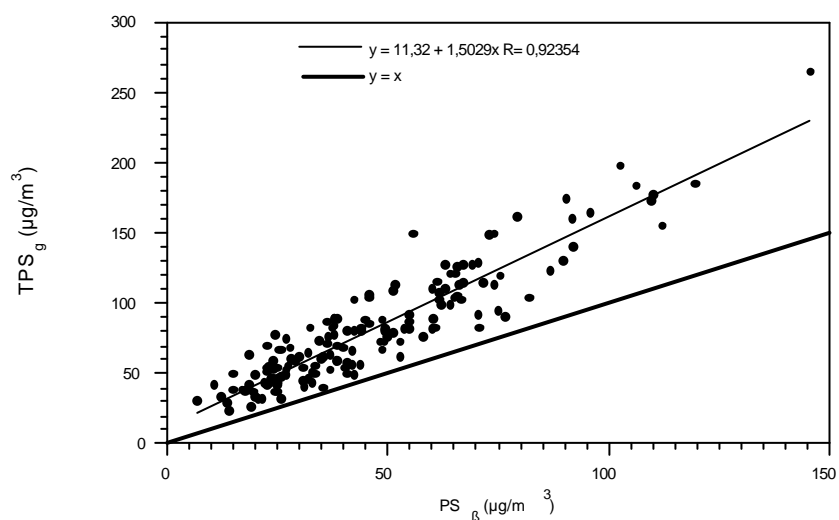


Figura 4.2. Comparación entre las medidas de partículas en suspensión por gravimetría (TPS_g) y por radiación β (PS_β). $n = 158$.

4.1. Distribución del tamaño de partícula

El empleo periódico de un impactador en cascada permitió la obtención de la distribución de tamaños de partícula, y de los parámetros de interés toxicológico PM_{10} y $PM_{2.5}$. La Figura 4.3 muestra una representación de la distribución de tamaños de partícula obtenida en los períodos correspondientes a invierno y a verano. Tanto en un período como en otro se observa una distribución bimodal con dos máximos, uno entre 0,08 y 0,61 μm y otro entre 4,9 y 10 μm . Este tipo de distribuciones ha sido observado en otros aerosoles urbanos (Aceves y Grimalt, 1993⁶; Zou y Hooper, 1997⁷) que distinguen entre el modo de acumulación ($< 2 \mu m$) y partículas gruesas ($> 2 \mu m$). En el aire urbano de Rentería, la distribución está dominada por las partículas pequeñas ($< 0,61 \mu m$), que constituyen alrededor de un 40% de la masa total.

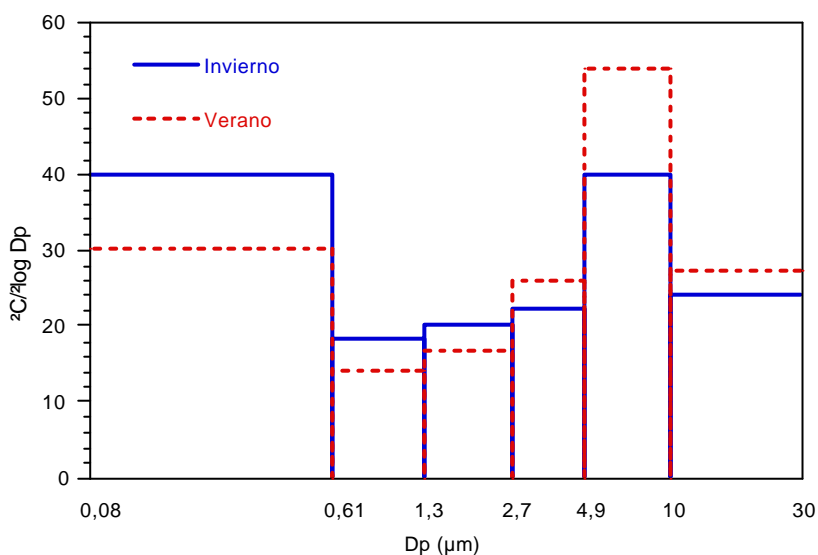


Figura 4.3. Comparación de la distribución de tamaños de partículas en dos épocas extremas del año: verano e invierno.

4.2. Composición orgánica de las partículas en suspensión

La composición orgánica de las partículas en suspensión se analizó mediante extracción en disolvente orgánico, fraccionamiento y posterior análisis por cromatografía de gases con detectores de ionización de llama y espectrometría de masas (GC-FID y GC/MS). El análisis de los hidrocarburos permitió evaluar las fuentes mayoritarias de estos compuestos a la atmósfera de Rentería: uso de combustibles

fósiles (revelado por la presencia de marcadores moleculares de petróleo), emisiones derivadas de procesos de combustión (presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos, HAPs), y emisiones de la vegetación terrestre (marcadores moleculares).

Un ejemplo de la utilización de la técnica GC/MS como herramienta para el **diagnóstico de fuentes** se muestra en la Figura 4.4. Se llevó a cabo una extracción de los cromatogramas de masas de los iones característicos de una serie de compuestos y marcadores moleculares. De esta forma se identificaron los n-alcenos ($m/z=99$), los hidrocarburos nafténicos (UCM) ($m/z=95$), los alquilciclohexanos ($m/z=82$), los triterpenoides ($m/z=191$), y los esteranos ($m/z=217$ y $m/z=218$).

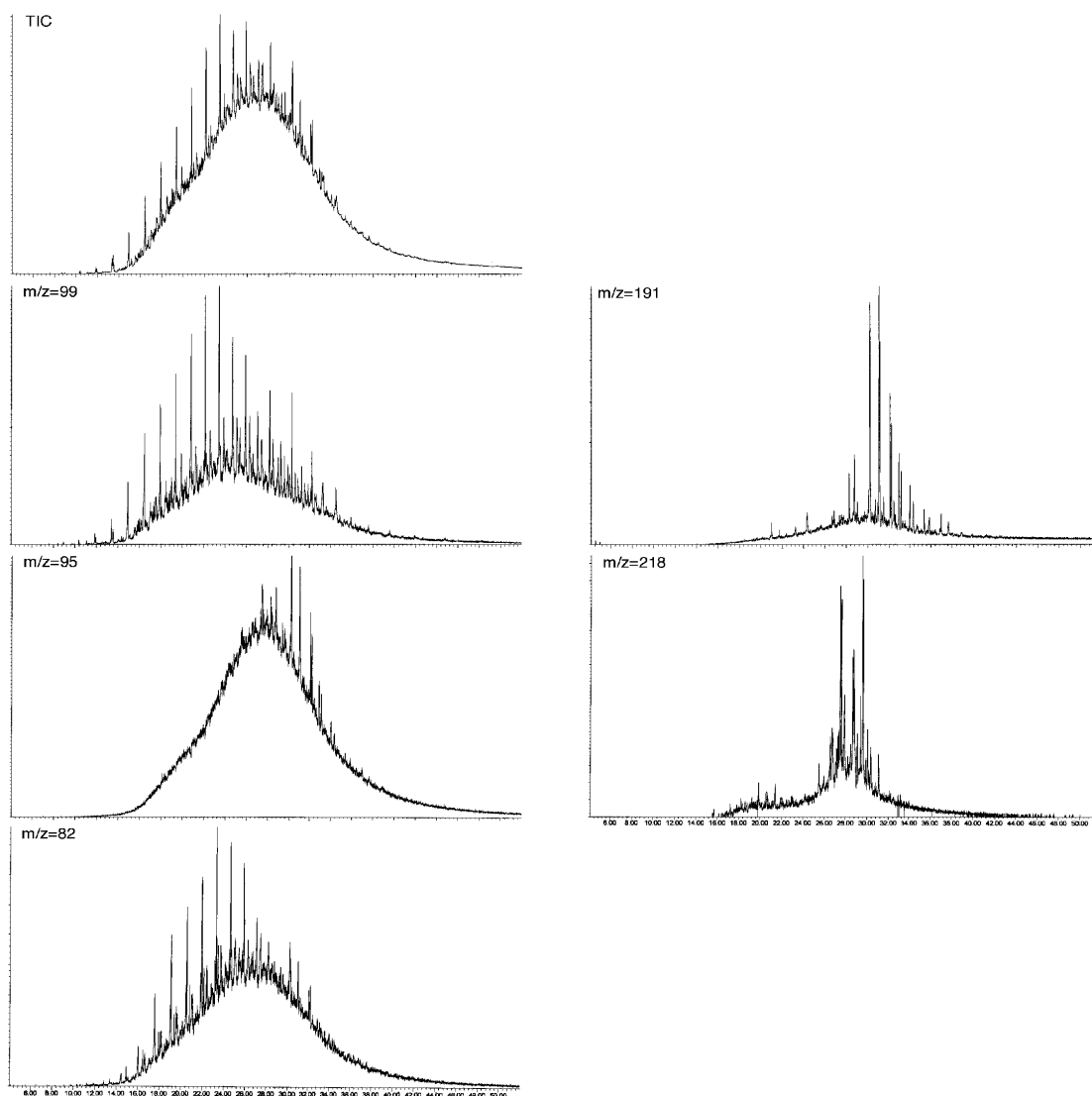


Figura 4.4. Perfiles cromatográficos obtenidos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para diferentes iones característicos de marcadores moleculares. TIC: cromatograma total; $m/z=99$: alcanos; $m/z=95$: UCM; $m/z=82$: alquilciclohexanos; $m/z=191$: triterpanos y terpanos tricíclicos extendidos; $m/z=218$: esteranos.

La presencia de alquilciclohexanos en el aire ambiente de Rentería queda patente en el cromatograma de masas $m/z=82$ mostrado en la Figura. Los alquilciclohexanos se encuentran en el petróleo y sus destilados. Se han referido como productos abundantes en las emisiones de escape de vehículos de gasolina y sólo como trazas en las emisiones de vehículos diesel (Simoneit, 1985⁸). Los triterpanos y terpanos tricíclicos extendidos así como los esteranos, indicadores de contaminación por productos petrolíferos también fueron hallados en la atmósfera urbana de Rentería. Las distribuciones de estos compuestos son características y constituyen una especie de "huella digital" del crudo de origen.

La **evolución** de estos contaminantes a lo largo de dos años de muestreo (1996-1997) se muestra en la Figura 4.5. Se tomaron las medias mensuales de los valores de la suma de las concentraciones de todos los HAPs identificados y la suma de las concentraciones de 6 HAPs de interés (BaA, CriTri, BeP, BaP, IP, BghiP). Se observa un marcado ciclo estacional, con valores máximos en invierno (16-24 ng/m^3 para la suma de todos los HAPs y 5-9 ng/m^3 para los 6 HAPs) y mínimos en verano (3-4 ng/m^3 y 1,5-3 ng/m^3 , respectivamente).

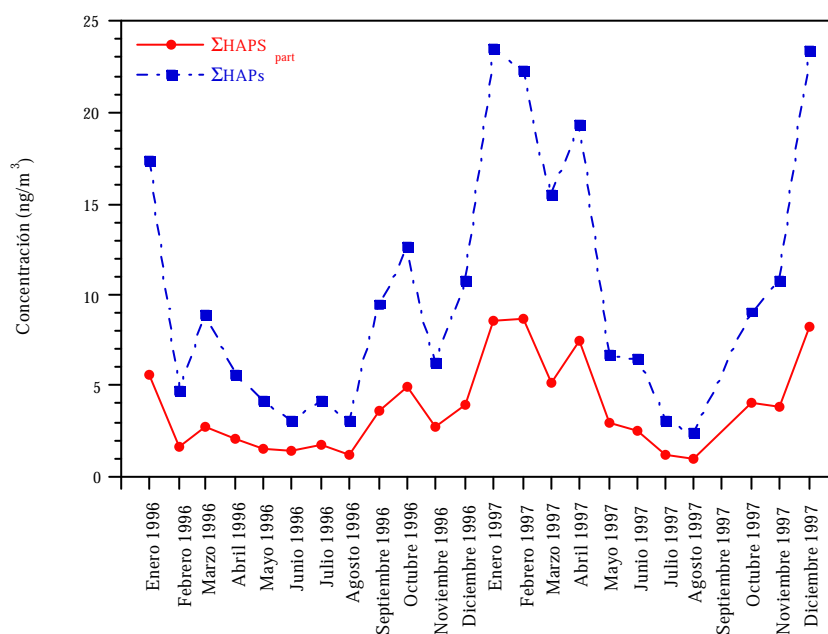


Figura 4.5. Representación de la evolución de las medias mensuales de la suma de las concentraciones (ng/m^3) de los HAPs determinados en las partículas en suspensión en Rentería (ΣHAPs) y de los HAPs que se encuentran en su mayor parte en las partículas ($\Sigma\text{HAPs}_{\text{part}}$).

Las razones de este comportamiento son varias. Por un lado, las emisiones de HAPs son mayores en invierno, ya que a las de los vehículos y de la industria, prácticamente constantes durante el año, se suman las emisiones de las calefacciones. Este incremento en las emisiones de combustión produce un aumento en las concentraciones de HAPs en la atmósfera urbana. Por otro lado, las condiciones atmosféricas son diferentes en invierno que en verano y pueden favorecer el incremento de las concentraciones por tres vías:

- 1- Las menores temperaturas invernales favorecen la condensación de los HAPs semivolátiles y su adsorción a las partículas en suspensión (Yamasaki y col., 1982⁹).
- 2- En verano, con mayor radiación solar, temperatura y concentración de ozono, se favorecen las reacciones de algunos HAPs y como consecuencia desaparecen de las partículas.
- 3- Un tercer mecanismo de desaparición de los HAPs en verano es la capacidad dispersiva de la atmósfera, que en verano es mayor ya que la capa de mezcla se eleva y se produce una mayor dispersión por convección.

4.3. Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

La importancia del estudio de los compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera viene dada por su participación en reacciones en presencia de óxidos de nitrógeno (NO_x, también emitidos por vehículos a motor) para producir ozono troposférico. El ozono interviene en reacciones de oxidación en el medio atmosférico y es perjudicial para la salud de plantas, animales y seres humanos. Es un fuerte irritante de los pulmones que causa malestar, reducción de la función pulmonar y enfermedades respiratorias (Bascomb y col., 1996¹⁰). Por ello, y por contribuir a la formación fotoquímica de monóxido de carbono, de la lluvia ácida y al calentamiento global de la atmósfera, se consideró el ozono como compuesto prioritario en el control atmosférico, en el artículo 8 de la Directiva 97/72/CEE de la Comunidad Europea.

Otro aspecto a tener en cuenta en el estudio de los COVs es su importancia desde la perspectiva de la toxicidad de algunos de ellos, tales como tri y tetracloroetileno, benceno, 1,2,3-trimetilbenceno, estireno o formaldehído (Tancrède y col., 1987¹¹).

El análisis de los COVs en el aire ambiente de Rentería, permitió identificar las fuentes mediante el estudio de los perfiles de composición y su comparación con los procedentes de fuentes de emisión. En la Figura 4.6 se muestra la comparación del perfil de Rentería con el de las emisiones de vehículos de gasolina con y sin catalizador (Duffy y col., 1999¹²). Como se puede comprobar, los perfiles obtenidos son muy parecidos, lo que parece indicar que las emisiones de vehículos eran la fuente más importante de estos compuestos en Rentería.

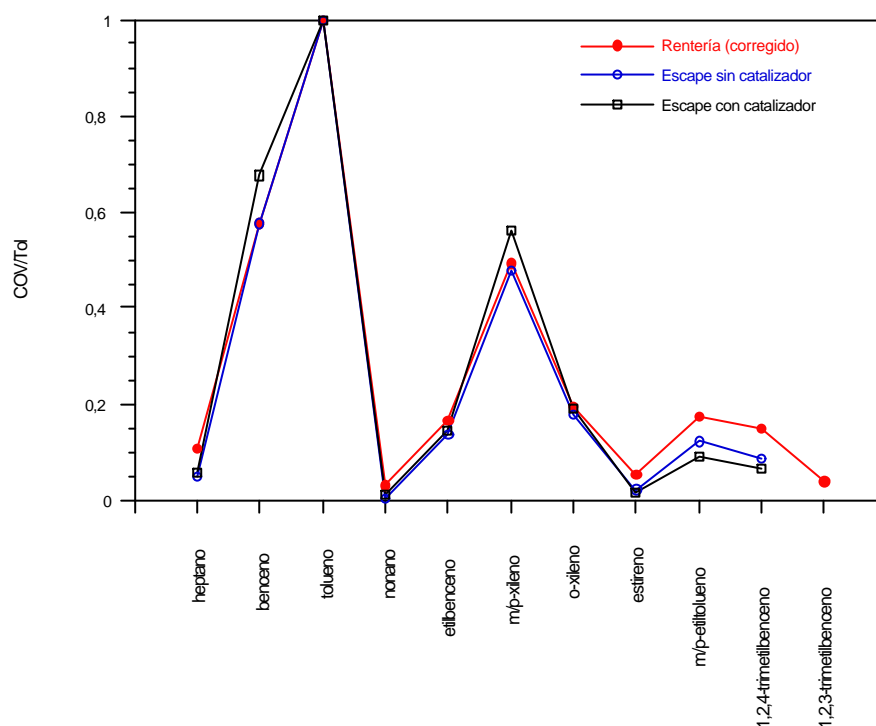


Figura 4.6. Comparación de los perfiles obtenidos para el aire ambiente de Rentería y las referidas para emisiones de escape de vehículos.

La variación de dichos compuestos a lo largo del ciclo anual se puede observar en la Figura 4.7 donde se representa la evolución de las concentraciones medias mensuales de los compuestos oxigenados (pentanal, hexanal, óxido de mesitilo, 3-heptanona, 2-etil-1-hexanol, nonanal) y de los hidrocarburos (tolueno, etilbenceno, m-+p-xileno y 1,2,4-trimetilbenceno). En el caso de los compuestos oxigenados se aprecia un ciclo estacional muy claro, con un máximo marcado en verano y un mínimo en invierno. Las concentraciones de los hidrocarburos, sin embargo, no presentan un ciclo tan marcado, con una variación más errática a lo largo del año.

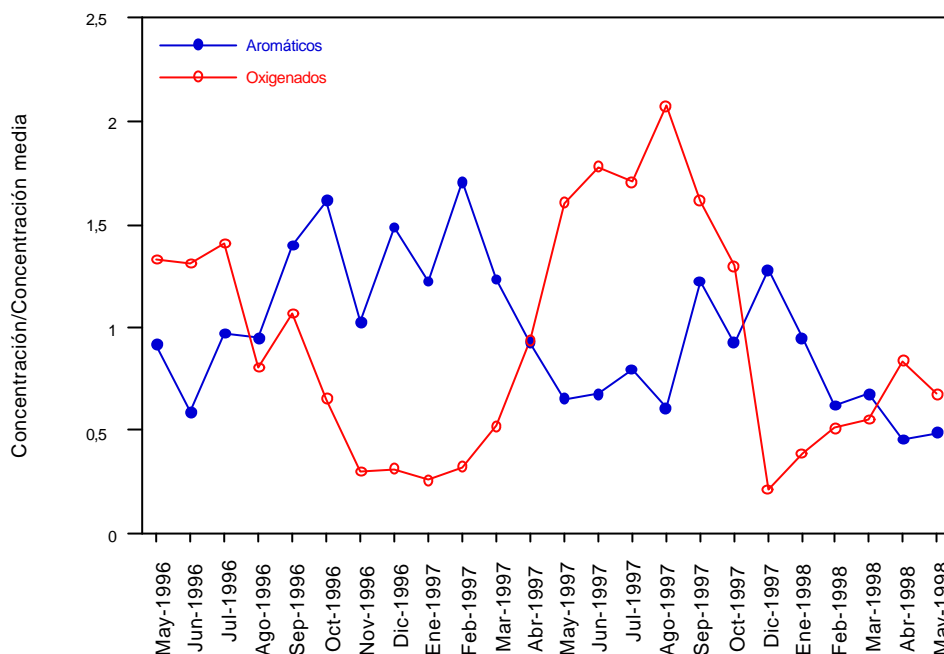


Figura 4.7. Comparación entre la evolución de las medias mensuales de compuestos aromáticos (tolueno, etilbenceno, m+p-xileno y 1,2,4-trimetilbenceno) y compuestos oxigenados (pentanal, hexanal, óxido de mesitilo, 3-heptanona, 2-etil-1-hexanol, nonanal).

En el caso de los compuestos oxigenados, su comportamiento temporal difiere, como se ha visto, del de los hidrocarburos, lo que sugiere diferentes fuentes para estos dos grupos de compuestos. Se realizó un análisis de regresión lineal múltiple de las concentraciones de los compuestos oxigenados con las variables fisicoquímicas y meteorológicas, en un intento de esclarecer su origen y su relación con fenómenos estacionales. Las variables utilizadas en el análisis fueron las concentraciones de monóxido de carbono, monóxido y dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre, ozono, partículas en suspensión y Aromáticos (tolueno + etilbenceno + m/p-xileno + 1,2,4-trimetilbenceno), y temperatura, velocidad del viento, humedad relativa y radiación solar. La expresión del modelo resultante fue:

$$\text{Oxigenados} = -32873 + 2813 \cdot T + 134,4 \cdot \text{Rad} \quad R = 0,756$$

Donde: Oxigenados = suma de las concentraciones (ng/m³) de pentanal, hexanal, óxido de mesitilo, 3-heptanona, 2-etil-1-hexanol y nonanal,

T = temperatura (°C)

Rad = radiación solar (W/m²)

Como se puede comprobar, las variables que más influyen son la temperatura y la radiación solar, lo que puede indicar una procedencia secundaria de estos compuestos. En la Figura 4.8 se compara la evolución de las medias mensuales de los compuestos oxigenados con la evolución de las medias mensuales de las concentraciones predichas por la ecuación. A la vista de la figura se puede decir que se consigue un buen ajuste de las medias mensuales utilizando variables relativamente sencillas de medir como la temperatura y la radiación solar.

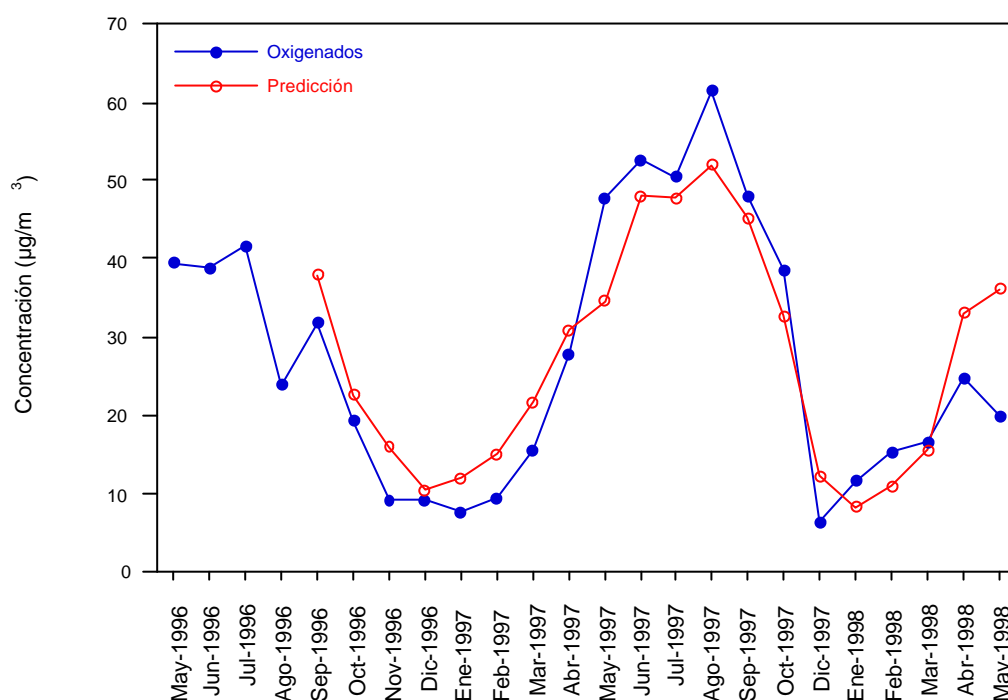


Figura 4.8. Comparación entre la evolución de las medias mensuales de las concentraciones de compuestos oxigenados y de las concentraciones predichas por la ecuación obtenida por el análisis de regresión lineal múltiple.

De la misma manera se obtuvo un modelo que permite estimar las concentraciones de un compuesto importante desde el punto de vista toxicológico, como el benceno. La expresión obtenida incluye las concentraciones de monóxido de carbono y de dióxido de nitrógeno como únicas variables, con un $R^2 = 0,682$ y un RMSE = 2149:

$$\text{Benceno} = 5806 + 8,164 \cdot \text{CO} - 116,384 \cdot \text{NO}_2$$

Esta expresión explica casi un 70% de la varianza de las concentraciones de benceno, con lo que se puede emplear para estimar dicha concentración de forma sencilla en la época invernal. Dado el carácter cíclico de las concentraciones de benceno, con máximos en invierno, a priori es en esta época cuando se van a superar con mayor probabilidad los límites de la legislación y cuando va a ser más interesante poder conocer los niveles atmosféricos de benceno con cierta rapidez.

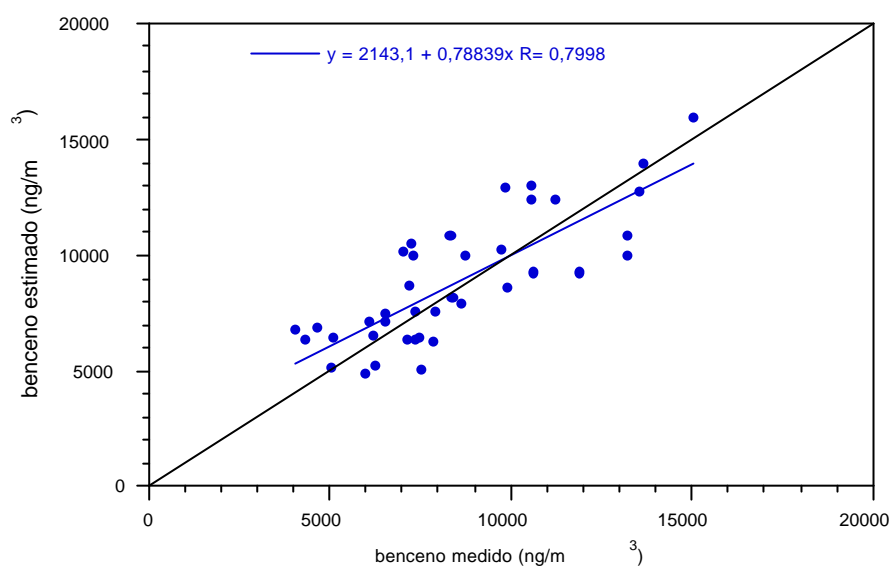


Figura 4.9. Comparación entre las concentraciones de benceno predichas por el modelo y las medidas.

5. Evaluación de fuentes

La aplicación de técnicas estadísticas a la matriz de datos permitió la confirmación de las fuentes identificadas mediante los análisis previos. Para ello se utilizaron el análisis factorial y el análisis de conglomerados jerárquicos. Ambos análisis dieron resultados muy parecidos, y se contrastaron con los encontrados en la bibliografía para otras áreas urbanas.

El análisis factorial permitió extraer 6 factores con autovalores superiores a 1, que explican un 88,8% de la varianza total, tal y como se presenta en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Resumen de la extracción de factores y varianza explicada.

Factor	Autovalores iniciales			Saturaciones al cuadrado de la rotación		
	Total	%	% acumulado	Total	%	% acumulado
	varianza			varianza		
1	28,060	53,961	53,961	19,015	36,568	36,568
2	8,998	17,303	71,264	9,853	18,947	55,515
3	4,043	7,775	79,039	7,297	14,034	69,549
4	2,521	4,849	83,888	7,040	13,539	83,088
5	1,498	2,881	86,769	1,598	3,073	86,161
6	1,059	2,037	88,805	1,375	2,645	88,805

A continuación se muestran las representaciones gráficas de las cargas de los factores a partir de las que se procede a la interpretación de cada factor.

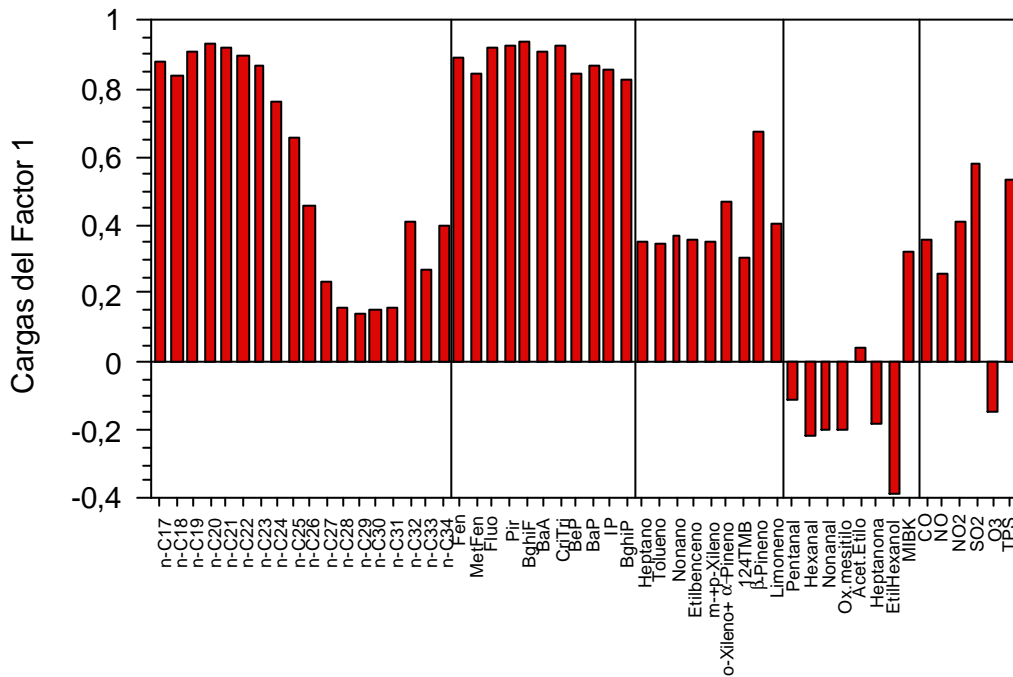


Figura 5.1. Representación de las cargas del Factor 1.

A la vista de la Figura 5.1, el Factor 1 incluye los n-alcános de entre 17 y 25 átomos de carbono, todos los HAPs, β -pineno, SO_2 y TPS. También se correlaciona, en menor medida, con los hidrocarburos volátiles, MIBK, CO y NO_2 . Como ya se ha mencionado en secciones anteriores, los HAPs son compuestos característicos de emisiones de combustión, y en el medio urbano su fuente principal es el tráfico de vehículos, a cuya incidencia se puede achacar la presencia en este factor de los hidrocarburos volátiles y la MIBK. Los n-alcános entre $n\text{C}_{17}$ y $n\text{C}_{25}$ pueden proceder de emisiones de gasóleo, tanto de automoción como de calefacciones o de uso industrial, lo que iría ligado a la presencia de SO_2 en este factor. Con todo esto, este factor se ha interpretado como "combustiones", procedentes tanto del tráfico de vehículos como de calefacciones. La aparición de β -pineno en este factor, compuesto de origen biogénico, puede estar relacionado con la combustión de madera.

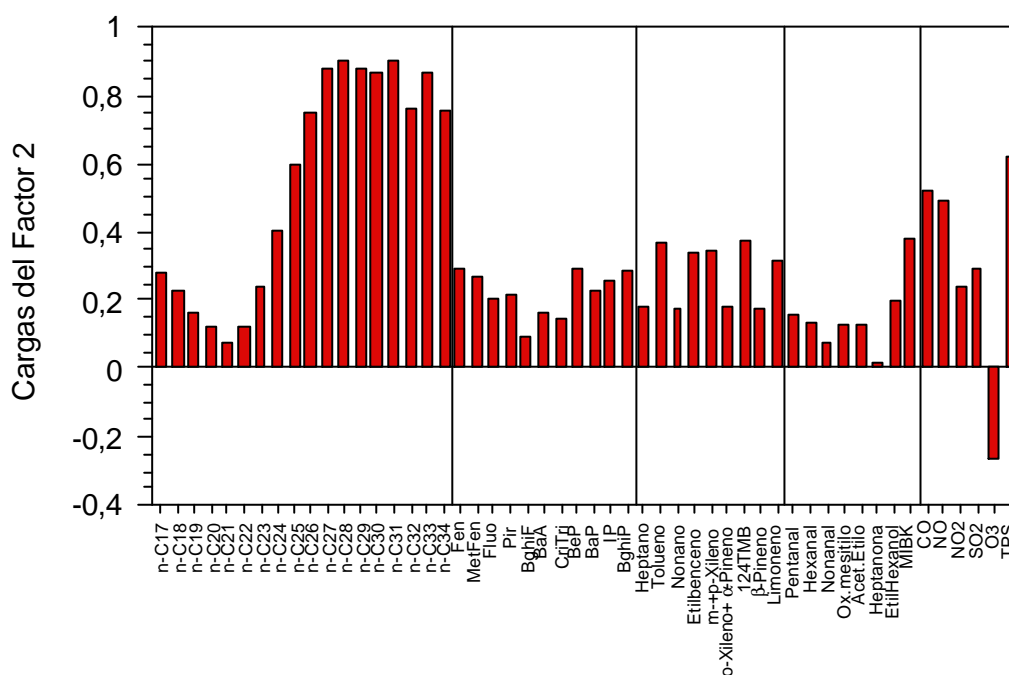


Figura 5.2. Representación de las cargas del Factor 2.

El segundo factor está asociado con los n-alcános de alto peso molecular, de $n\text{C}_{25}$ a $n\text{C}_{34}$, con CO, NO y TPS. Este factor se ha interpretado como emisiones de aceites lubricantes (n-alcános pesados) por parte del tráfico rodado, lo que estaría de acuerdo con la asociación con los monóxidos de carbono y de nitrógeno.

El Factor 3 engloba la mayor parte de los hidrocarburos volátiles (con cargas más bajas para o-xileno+ α -pineno, β -pineno y limoneno), la MIBK y el ozono (con valor negativo). Este componente se ha atribuido a emisiones de vehículos en fase gaseosa, tanto a través del tubo de escape como por evaporación. Los monóxidos de carbono y de nitrógeno, así como los metilfenantrenos, con valores algo más bajos pueden ser indicativos de tráfico. Por otro lado, el comportamiento opuesto del ozono estaría relacionado con las complejas reacciones fotoquímicas en las que intervienen los COVs y el ozono.

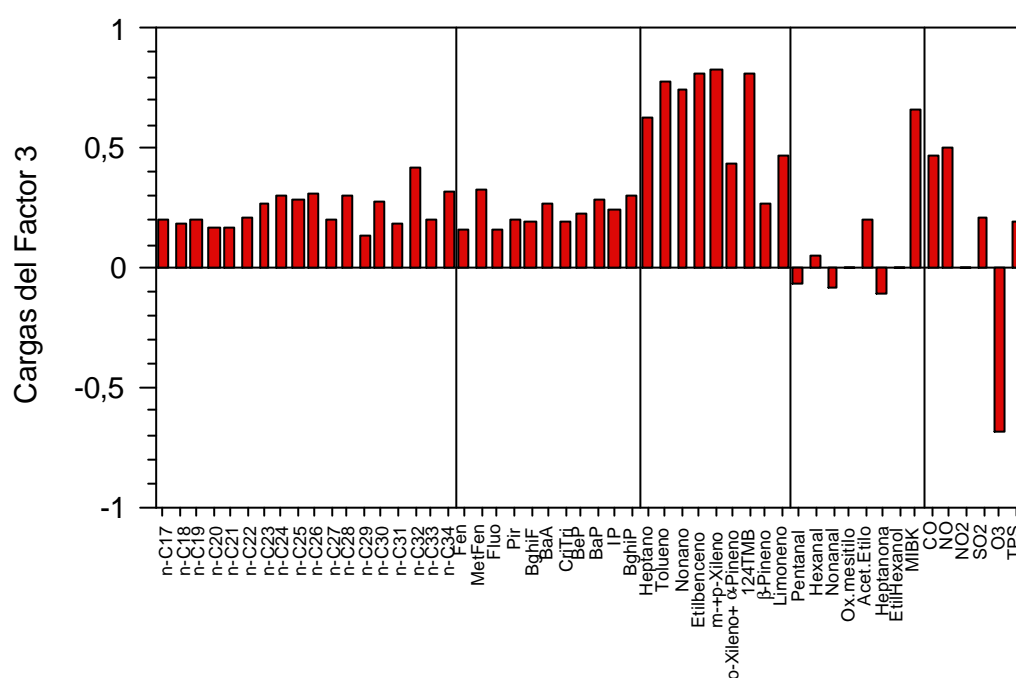


Figura 5.3. Representación de las cargas del Factor 3.

En cuanto al cuarto factor, asocia a los compuestos oxigenados (excepto la MIBK) y a o-xileno+ α -pineno y limoneno. De modo que se ha interpretado como una mezcla de fuentes biogénicas y productos de reacciones fotoquímicas. Las cargas correspondientes a los contaminantes primarios de origen antropogénico son bajas, y se observa cierta relación con NO₂ y O₃, de origen secundario.

El Factor 5 se asocia al NO₂, con lo que se puede interpretar como "aerosol secundario" o "envejecido". Por último, el sexto factor, no se correlaciona de manera especial con ningún compuesto, todos ellos con cargas inferiores a 0,5.

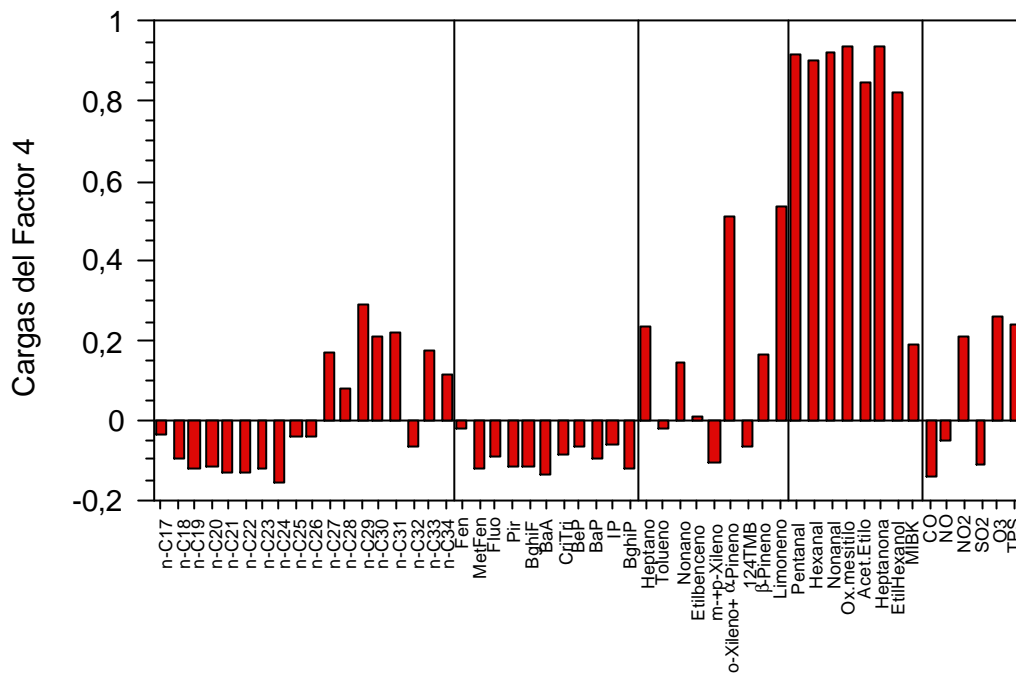


Figura 5.4. Representación de las cargas del Factor 4.

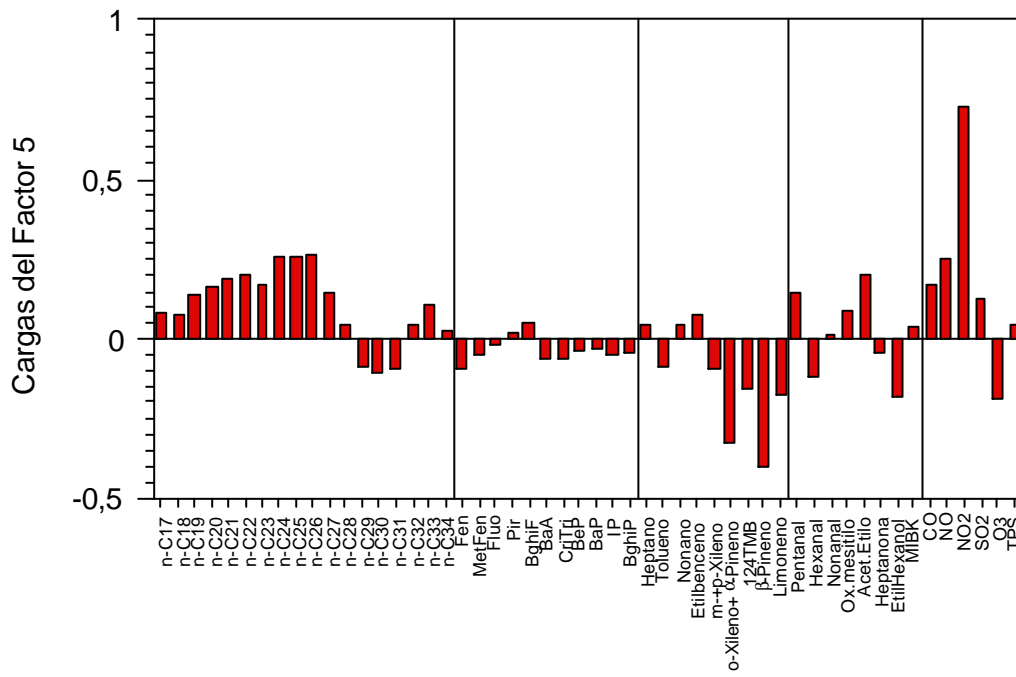


Figura 5.5. Representación de las cargas del Factor 5.

Resumiendo estos resultados, las fuentes mayoritarias de contaminantes a la atmósfera urbana de Rentería parecen ser las relacionadas con el tráfico de vehículos y los procesos de combustión tanto domésticos como industriales. Además, existen aportes biogénicos y de origen fotoquímico cuya contribución es más importante en épocas cálidas.

6. Modelo de predicción de las concentraciones máximas de ozono

Existe a nivel internacional una creciente preocupación sobre los efectos nocivos del ozono en la salud humana y la vegetación (Spektor y col., 1991¹³; Kinney y col., 1996¹⁴; WHO, 2000¹⁵). Este hecho ha llevado a la Comunidad Europea, en su directiva 92/72/EEC, a establecer niveles de información (media de una hora 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, y 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ media de 24 h) y de alerta (360 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ media de una hora) a la población. De manera que resulta interesante conocer las concentraciones de ozono y más aún poder llegar a predecir concentraciones elevadas de este contaminante, con anterioridad a que se produzcan. A este respecto, existen trabajos que se centran en predecir las concentraciones máximas diarias de ozono (Jorquera y col., 1998¹⁶; Davis y Speckman, 1999¹⁷; Soja y Soja, 1999¹⁸). Para ello recurren a técnicas diversas, como el análisis de regresión lineal múltiple, el análisis de series temporales o la utilización de redes neuronales. En este trabajo se ha intentado predecir las concentraciones máximas diarias de ozono, de forma que se puedan conocer con una antelación de varias horas.

Se disponía de una serie de más de cuatro años de datos, desde el 1 de septiembre de 1996 hasta el 31 de diciembre de 2000, en forma de promedios horarios. A partir de ellos se extrajeron las concentraciones máximas diarias y se completaron con concentraciones de otros contaminantes y datos meteorológicos. En la Figura 6.1 se representa la serie completa de la concentración máxima diaria de ozono. Se observa una gran estacionalidad, que se intentó simular, en una primera aproximación, mediante una función periódica obtenida mediante regresión no lineal: $\text{día} = -\cos((2\pi d/365) + 0,44)$, donde d es el número del día correspondiente al calendario juliano (1 = 1 de enero).

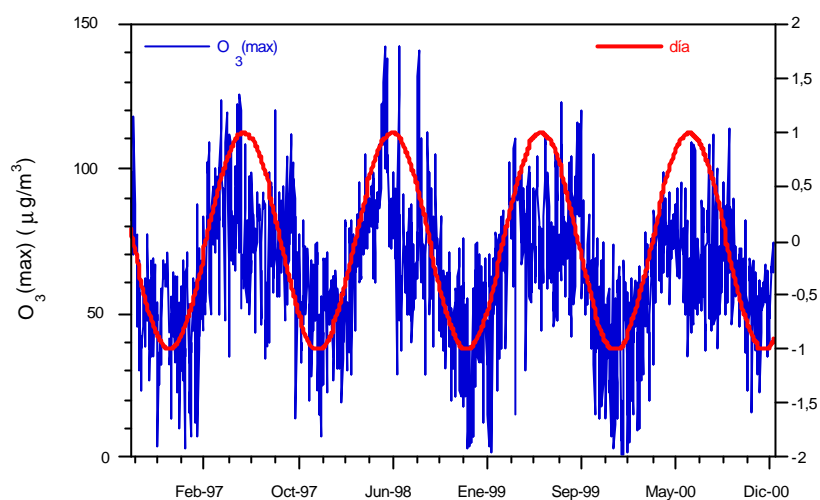


Figura 61. Representación de la serie de la concentración máxima diaria de ozono y de la función periódica $\text{día} = -\cos((2\pi d/365)+0,44)$.

Como variables predictoras se eligieron aquellas que tuvieran en cuenta tanto las condiciones meteorológicas como las concentraciones de contaminantes en la atmósfera. Se incluyeron las concentraciones y las variables meteorológicas de las primeras horas de cada día y las medias del día anterior, con el fin de reflejar las condiciones atmosféricas previas.

Se utilizaron las concentraciones de contaminantes a las 4h y a las 7h. Se eligieron estas horas del día por ser sobre las 4h cuando se producen los mínimos nocturnos de contaminantes, como valores "de partida" de cada día, y alrededor de las 7h cuando se produce el pico matinal de contaminantes primarios.

Respecto a las condiciones meteorológicas, no se producen grandes cambios entre las 4h y las 7h, ya que los mayores cambios se producen generalmente alrededor de las 8h, fuera del "límite" que nos impusimos para la predicción, y se incluyeron las correspondientes a las 7h. Hay que señalar que los datos de temperatura, velocidad de viento y humedad se tomaron en el mismo punto de muestreo, mientras que los datos de visibilidad, presión, nubosidad e insolación fueron proporcionados por el Instituto Meteorológico, recogidos en el observatorio situado en el monte Igueldo, a unos 15 km del punto de muestreo.

Previamente a su selección se examinaron las correlaciones de estas variables con la concentración máxima de ozono. En la Tabla 6.1, se muestran los coeficientes de correlación de Pearson obtenidos.

Tabla 6.1. Variables utilizadas en el análisis de regresión múltiple de la concentración máxima diaria de ozono, junto con el coeficiente de correlación obtenido para la concentración máxima diaria de ozono.

Variable	Descripción	Correlación	Unidades
LagO ₃ (max)	Concentración máxima de O ₃ del día anterior	0,696 ^{**}	μg/m ³
O ₃ (7h)	Concentración de O ₃ a las 7h	0,346 ^{**}	μg/m ³
O ₃ (4h)	Concentración de O ₃ a las 4h	0,269 ^{**}	μg/m ³
LagO ₃	Concentración media de O ₃ del día anterior	0,562 ^{**}	μg/m ³
NO(7h)	Concentración de NO a las 7h	-0,301 ^{**}	μg/m ³
NO(4h)	Concentración de NO a las 4h	-0,173 ^{**}	μg/m ³
LagNO	Concentración media de NO del día anterior	-0,344 ^{**}	μg/m ³
NO ₂ (7h)	Concentración de NO ₂ a las 7h	0,077 ^{**}	μg/m ³
NO ₂ (4h)	Concentración de NO ₂ a las 4h	0,113 ^{**}	μg/m ³
LagNO ₂	Concentración media de NO ₂ del día anterior	-0,050 [*]	μg/m ³
T(7h)	Temperatura a las 7h	0,427 ^{**}	°C
LagT	Temperatura media del día anterior	0,399 ^{**}	°C
LagT(max)	Temperatura máxima del día anterior	0,369 ^{**}	°C
V(7h)	Velocidad del viento a las 7h	0,126 ^{**}	m/s
LagV	Velocidad del viento media del día anterior	0,227 ^{**}	m/s
Hum(7h)	Humedad relativa a las 7h	-0,301 ^{**}	%
LagHum	Humedad relativa media del día anterior	-0,197 ^{**}	%
Vis(7h)	Visibilidad a las 7h	-0,007	m
Pres(7h)	Presión a las 7h	-0,161 ^{**}	mb
LagP(18h)	Presión a las 18h del día anterior	-0,166 ^{**}	mb
Nub(7h)	Nubosidad a las 7h	-0,143 ^{**}	1/8 cielo
LagN(18h)	Nubosidad a las 18h del día anterior	-0,110 ^{**}	1/8 cielo
Ins(7h)	Insolación a las 7h	0,295 ^{**}	1/10 hora
LagIns	Insolación del día anterior	0,290 ^{**}	1/10 hora
día	Transformación del día del año: día = -cos((2πd/365)+0,44)	0,554 ^{**}	

^{**} La correlación es muy significativa, p<0,01

^{*} La correlación es significativa, p<0,05

Como se puede observar en la Tabla, la variable que presenta un mayor coeficiente de correlación con la concentración máxima diaria de ozono es la concentración máxima de ozono del día anterior. Este hecho es un indicio de la presencia de autocorrelación. En efecto, si se examinan los correlogramas de las funciones de autocorrelación y de autocorrelación parcial, representados en la Figura 6.2, sugieren un modelo autorregresivo de primer orden.

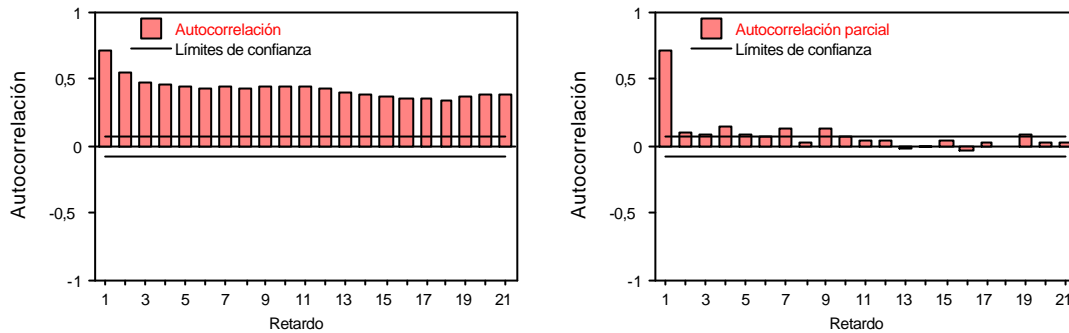


Figura 62. Correlogramas de las funciones de autocorrelación y autocorrelación parcial de la concentración máxima diaria de ozono.

En la Tabla 6.1 también se pueden observar correlaciones elevadas con las concentraciones de ozono previas (media del día anterior y a las 7h), indicativo de que cuanto mayores sean las concentraciones previas es esperable una concentración mayor. Con respecto a los óxidos de nitrógeno, las correlaciones tienen signos contrarios si se trata de NO (negativas) o de NO₂ (positivas), indicativo de un comportamiento opuesto. De entre ellos, el mayor coeficiente en valor absoluto corresponde a la concentración media de NO del día anterior, que se puede relacionar con el consumo nocturno de ozono por reacción con el monóxido de nitrógeno.

Por lo que respecta a las variables meteorológicas, las que tienen mayores correlaciones son la temperatura y la insolación, con coeficientes positivos, y la humedad, con coeficiente negativo. La producción de ozono se asocia principalmente a condiciones de elevadas temperatura e insolación.

En lo que respecta a la función que tiene en cuenta el día del año, presenta una elevada correlación, ya que simula el comportamiento estacional, como se ha podido comprobar en la Figura 6.1.

Con los datos disponibles se fraccionó la matriz de forma que se utilizaron tres años completos, del 1 de septiembre de 1996 hasta el 31 de agosto de 1999, para

obtener los modelos de regresión lineal múltiple. Con el período restante, desde el 1 de septiembre de 1999 hasta el 31 de diciembre de 2000, se verificó la validez de los modelos obtenidos. Se utilizaron como variables predictoras las 25 mostradas en la Tabla 6.1. Al final de todo el proceso de selección de variables, el modelo resultante:

$$O_3(\text{max}) = 19,789 + 0,429 * \text{Lag}O_3(\text{max}) + 5,257 * \text{día} + 0,289 * \text{Ins}(7\text{h}) + \\ + 0,266 * O_3(7\text{h}) - 4,822 * 10^{-2} * \text{NO}(7\text{h}) + 0,195 * \text{NO}_2(7\text{h})$$

Con un coeficiente de determinación $R^2 = 0,654$ y un RMSE = 14, inferior a la desviación estándar de la concentración máxima diaria de ozono en el mismo período (desv = 23,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

En la Tabla 6.2 se resumen los coeficientes y los parámetros utilizados para medir la bondad de ajuste para los dos modelos. Los coeficientes estandarizados β y el estadístico t dan una idea de la contribución de cada variable al modelo, mientras que los valores de R^2 , RMSE y el índice de concordancia (I.C.), son medidas del ajuste de los modelos. Los residuos obtenidos presentan una distribución cercana a la normal, con una media de 0,04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabla 6.2. Resumen de los coeficientes (B y β) y parámetros de ajuste del modelos obtenido mediante regresión lineal múltiple.

Variable	Modelo		
	B	β	t
(Constante)	19,789		11,020
LagO ₃ (max)	0,429	0,431	18,085
día	5,257	0,156	6,732
Ins(7h)	0,289	0,281	14,549
NO(7h)	-4,822*10 ⁻²	-0,224	-8,636
NO ₂ (7h)	0,195	0,218	8,558
O ₃ (7h)	0,266	0,230	10,120
Regresión	R^2	0,654	
	RMSE	14,0	
	I.C.	0,89	
Predicción	R^2	0,582	
	RMSE	14,4	
	I.C.	0,85	

En la Figura 6.3 se presenta la comparación entre la serie de la concentración máxima diaria de ozono y los valores predichos por el modelo, tanto en el período utilizado para la regresión como en el usado para la verificación del modelo. Se observa que el modelo sigue bien el comportamiento estacional. También se señala en la Figura los valores del coeficiente R^2 , que sufre una pequeña disminución al considerar los datos no utilizados en la regresión. La gráfica inferior es un detalle del ajuste del modelo entre el 1 de septiembre de 1999 y el 31 de diciembre de 1999.

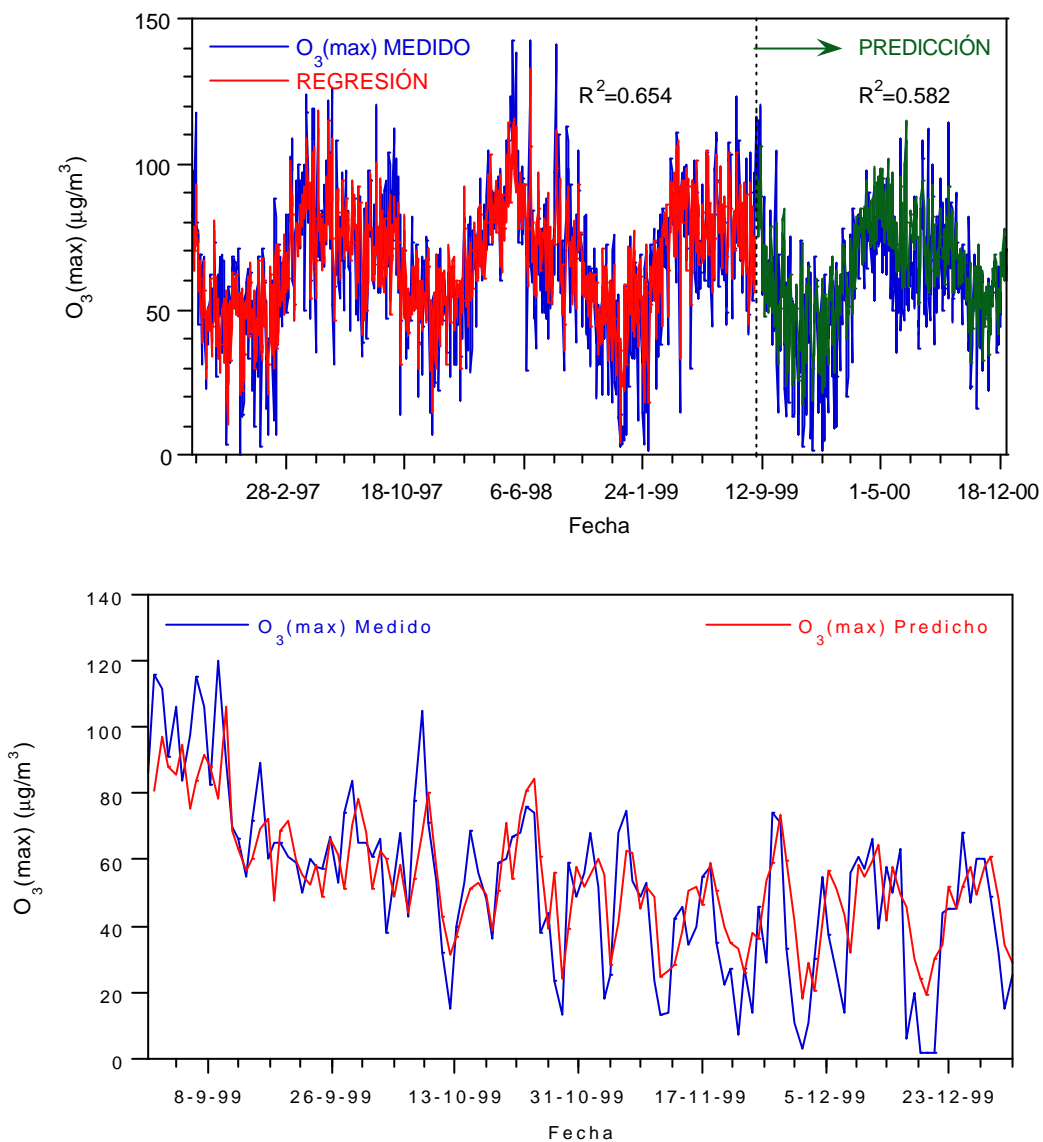


Figura 6.3. Representación de las series de concentración máxima diaria de ozono medida y obtenida mediante regresión lineal múltiple. Se señala el punto a partir del cual no se han utilizado los datos para la regresión (1-sep-1999).

A la vista del modelo, se puede comprobar que las variables más importantes en la predicción de la concentración máxima diaria de ozono son la concentración máxima de ozono del día anterior, y la insolación y las concentraciones de ozono y óxidos de nitrógeno a las 7h.

7. Conclusiones

* Se comprobó que una estrategia de toma de muestras sistemática en días fijos de la semana es adecuada a la hora de evaluar la evolución de las concentraciones de contaminantes atmosféricos en el medio urbano. Las curvas de función de distribución acumulada y los valores medios obtenidos son representativos de la población.

* Se describió la evolución diurna de las concentraciones de contaminantes en la atmósfera urbana y se relacionó con la evolución de las condiciones meteorológicas y con las actividades de la población. En particular, se ha podido relacionar el tráfico de vehículos con la evolución diurna de las concentraciones de CO y NO_x.

* Las medidas de concentración de partículas en suspensión han revelado la ausencia de una estacionalidad clara. Los distintos métodos de medida de partículas en suspensión utilizados están altamente correlacionados. Sin embargo, la medida por radiación β no es equivalente a la obtenida por gravimetría.

* La distribución de tamaños de partículas en suspensión está dominada por las partículas pequeñas (<0,61 μm), que suponen del orden de un 40% de la masa total. La distribución es bimodal, con máximos sobre 0,50 y 9,0 μm . Ambos modos se separan en dos factores en el análisis factorial, lo que puede reflejar aportes distintos. Las partículas pequeñas se correlacionan mejor con el monóxido de carbono indicando fuentes de combustión.

* Se pudo relacionar las concentraciones de compuestos oxigenados volátiles con la temperatura y la radiación solar, lo que puede indicar un origen secundario de estos compuestos. Esta "fuente" atmosférica de compuestos es más importante en épocas cálidas, cuando las reacciones fotoquímicas están más favorecidas.

* Se identificaron un total de 246 compuestos orgánicos entre los presentes en las partículas en suspensión y en la fase gaseosa del aerosol urbano, procedentes de tres grandes grupos de fuentes de emisión: la utilización de combustibles fósiles, la vegetación y la oxidación atmosférica. Entre ellos, el tráfico de vehículos se reveló

como la principal fuente de contaminantes orgánicos, tanto por emisiones de combustión como por evaporación del combustible.

* Se observó una gran similitud en los perfiles de composición de hidrocarburos volátiles con el perfil de emisión de vehículos, indicando un aporte mayoritario de esta fuente.

* Se detectaron ciclos estacionales en la evolución temporal de las concentraciones de los contaminantes. Una gran parte de los contaminantes, particularmente los asociados a fuentes de combustión, sigue un comportamiento caracterizado por máximos en invierno y mínimos en verano, asociados a un incremento de las emisiones y una disminución de la capacidad dispersiva de la atmósfera durante el período invernal. Otro grupo de contaminantes, los compuestos oxigenados, siguen una evolución con máximos de concentración en verano y mínimos en invierno.

* Respecto a las concentraciones medias registradas en el ambiente de estudio, la comparación con otras zonas urbanas reflejó unos niveles de bajos a moderados, tanto de contaminantes inorgánicos como de contaminantes orgánicos.

* Se consiguió obtener modelos que permiten la estimación de las concentraciones atmosféricas de algunos contaminantes tóxicos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos y el benceno a partir de otras variables de medida más sencilla, como el monóxido de carbono - que refleja la incidencia de las fuentes de combustión -. Estas expresiones se pueden utilizar para la estimación inmediata de los niveles de dichos contaminantes, lo que puede servir para poder prevenir a la población en el caso de que se superen los umbrales de aviso.

* Por otro lado, se logró la predicción de la concentración máxima diaria de ozono con resultados aceptables. Las variables más importantes en la predicción de ozono son la concentración del día anterior, y la insolación, la concentración de ozono y la de óxidos de nitrógeno en las horas previas. El modelo permite predecir la concentración máxima de ozono con una antelación de unas ocho horas, lo que puede servir para avisar a la población.

* Por último, la realización de este estudio ha permitido crear una importante base de datos que puede ser utilizada como base en estudios posteriores.

¹ Colucci J.M.; Begeman C.R. (1969). Carbon monoxide in Detroit, New York and Los Angeles air. *Environ. Sci. Technol.*, 3, 41-47.

² Liu C.M.; Huang C.Y.; Shieh S.L.; Wu C.C. (1994). Important meteorological parameters for ozone episodes experienced in the Taipei Basin. *Atmos. Environ.*, 28, 159-173.

³ Ziomas I.C.; Melas D.; Zerefos C.S.; Bais A.F. (1995). Forecasting peak pollutant levels from meteorological variables. *Atmos. Environ.*, 29, 3703-3711.

-
- ⁴ Chung K.K.; Chan J.C.L.; Ng C.N.; Lam K.S.; Wang T. (1999). Synoptic conditions associated with high carbon monoxide episodes at a coastal station in Hong Kong. *Atmos. Environ.*, 33, 3087-3095.
- ⁵ Annand W.J.D.; Hudson A.M. (1981). Meteorological effects on smoke and sulphur dioxide in the Manchester Area. *Atmos. Environ.*, 15, 799-806.
- ⁶ Aceves M.; Grimalt J.O. (1993a). Seasonally dependent size distributions of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2896-2908.
- ⁷ Zou L.Y.; Hooper M.A. (1997). Size-resolved airborne particles and their morphology in Central Jakarta. *Atmos. Environ.*, 31, 1167-1172.
- ⁸ Simoneit B.R.T. (1985). Application of molecular marker analysis to vehicular exhausts for source reconciliations. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 22, 203-233.
- ⁹ Yamasaki H.; Kuwata K.; Miyamoto H. (1982). Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 16, 189-194.
- ¹⁰ Bascomb R.; Bromberg P.A.; Costa D.L.; Devlin R.; Dockery D.W.; Frampton M.W.; Lambert W.; Samet J.M.; Speizer F.E.; Utell M. (1996). Health effects of outdoor air pollution. *American Journal of Respiration and Critical Care in Medicine*, 153, 477-498.
- ¹¹ Tancrede M.; Wilson R.; Zeise L.; Crouch E.A.C. (1987). The carcinogenic risk of some organic vapors indoors: a theoretical survey. *Atmos. Environ.* 21, 2187-2205.
- ¹² Duffy B.L.; Nelson P.F.; Ye Y.; Weeks I.A. (1999). Speciated hydrocarbon profiles and calculated reactivities of exhaust and evaporative emissions from 82 in-use light-duty Australian vehicles. *Atmos. Environ.*, 33, 291-307.
- ¹³ Spektor D.M.; Thurston G.D.; Mao J.; He D.; Hayes C.; Lippman M. (1991). Effects of single and multiday ozone exposures on respiratory function in active normal children. *Environmental Research*, 55, 107-122.
- ¹⁴ Kinney P.L.; Thurston G.D.; Raizenne M. (1996). The effects of ambient ozone on lung function in children: a reanalysis of six summer camp studies. *Environmental Health Perspectives*, 104, 170-174.
- ¹⁵ WHO (2000). *Air Quality Guidelines for Europe Second Edition*. WHO Regional Publications, European Series, No. 91. ISBN 1358 3. ISSN 0378-2255
- ¹⁶ Jorquera H.; Pérez R.; Cipriano A.; Espejo A.; Letelier M.V.; Acuña G. (1998). Forecasting ozone daily maximum levels at Santiago, Chile. *Atmos. Environ.*, 32, 3415-3424.
- ¹⁷ Davis J.M.; Speckman P. (1999). A model for predicting maximum and 8h average ozone in Houston. *Atmos. Environ.*, 33, 2487-2500.
- ¹⁸ Soja G.; Soja A.M. (1999). Ozone indices based on simple meteorological parameters: potentials and limitations of regression and neural network models. *Atmos. Environ.*, 33, 4299-4307.