

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular

Niveles y fuentes de elementos traza e hidrocarburos aromáticos policíclicos en depósitos atmosféricos en Cantabria

Levels and sources of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric deposition in Cantabria

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al Título de Doctor por la Universidad de Cantabria en el Programa de Doctorado en Ingeniería Química, de la Energía y de Procesos

Director de Tesis:

Mariano Puente García

Dr. Ignacio Fernández Olmo

Enero, 2017



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular



Niveles y fuentes de elementos traza e hidrocarburos aromáticos policíclicos en depósitos atmosféricos en Cantabria

Levels and sources of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric deposition in Cantabria

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al Título de Doctor por la Universidad de Cantabria

Programa de Doctorado en Ingeniería Química, de la Energía y de Procesos (BOE núm.16, de 19 de enero de 2015. RUCT: 5601000)

Mariano Puente García

Director de Tesis: Dr. Ignacio Fernández Olmo

Enero, 2017

Agradecimientos

En primer lugar y de todo corazón me gustaría destacar la figura del Dr. Ignacio Fernández Olmo, "Iñaki". Gracias por la confianza que depositaste en mí y por darme la oportunidad de trabajar contigo. Por todo lo que me has enseñado desde que comenzamos a trabajar juntos, con aquella beca de iniciación a la investigación (hace casi 10 años) hasta la realización de este trabajo. Tu metodología, esfuerzo y trabajo han sido claves en todos los trabajos que hemos llevado a cabo juntos y especialmente en este.

A mis padres, Angelines y Mariano. Me habéis marcado el camino a seguir y me habéis dado todo para recorrerlo. Los valores que me habéis inculcado han sido la clave para poder sacar este trabajo hacia adelante. Sois mi referencia y mi ejemplo. A mi hermana Loida, que sin hacer ruido siempre has estado ahí, apoyándome, escuchándome y mostrándome tu amor y cariño. Cualquier palabra hacia vosotros se queda pequeña.

Me gustaría también mostrar mi agradecimiento a todos los compañeros con los que he compartido esta etapa de mi vida, en especial a Isa, María, Soto, Marta, Esther, Keko, Sonia, Óscar, Ángela, Alfredo, Pilar y por supuesto a todos con los que compartí laboratorio 623, así como a los profesores y personal del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular.

Sería injusto olvidarme de esas personas que formaron parte de este trabajo en las etapas de muestreo, tratamiento analítico y análisis: Pili y José Alberto en Bárcena Mayor; Guillermo Plaza (Ayuntamiento de Camargo); Pili, Fonso y Charly en Cabezón; Félix "el Meracho" en Santander y Maliaño; Beatriz y Óscar con sus equipos siempre a punto; y especialmente Germán, sin su desinteresada colaboración este trabajo no habría visto la luz.

Un sincero ringraziamento alla prof.ssa Silvia Canepari e al suo gruppo di ricerca: Daniele, Melissa, Carmela, Moreno, Angelo, Giulietta, Irene, Chiara e Elisabetta, per avermi dato l'opportunità di lavorare insieme e passare tre mesi indimenticabili. Grazie mille. Ragazzi, torno subito!

Y por supuesto a Isa, porque siempre me has mostrado tu apoyo, tanto en los momentos buenos como en los no tan buenos y por todo lo que me has enseñado y hemos aprendido juntos, no sólo en este trabajo; y cómo no, a toda la pandilla de mi pequeño gran pueblo, que fuimos formando desde niños alrededor de un balón que nos ha convertido en inseparables, porque me habéis hecho todo esto más fácil, gracias a: Guiller, Jorge, Maestegui, Gorri, Gonzalo, Charpi, Isaac, Vieco, Ernestín, Juancar, Manu, Javi, Edu, Aitor y Lillo.

Y para concluir, a todas las personas que piensen que las tengo que estar agradecido, porque seguro que las que tengo que estar agradecido.

A todos: ¡MUCHAS GRACIAS!

Índice de contenidos

Resu	men A	bstract	i
Capít	ulo 1. P	lanteamiento	1
1.1.	Deposi	ción atmosférica: concepto y generalidades	3
1.2.	Muestr	eo de la deposición atmosférica	4
1.3.	Deposi	ción atmosférica de contaminantes mayoritarios	9
1.4.	Deposio y micro	ción atmosférica de contaminantes minoritarios: elementos traza contaminantes orgánicos	10
1.5.	Hipótes	sis de partida y objetivos	16
1.6.	Bibliog	afía	18
Capít Canta	ulo 2. N abria	liveles de elementos traza en depósitos atmosféricos en	27
2.1.	Introdu	cción	29
2.2.	Metodo	blogía	31
	2.2.1.	Áreas de estudio	31
	2.2.2.	Muestreo de deposición atmosférica de elementos traza	36
	2.2.3.	Procedimiento de análisis	38
2.3.	Niveles	de elementos traza	41
2.4.	Compa	ración entre áreas urbana, rural, industrial γ de tráfico	57
2.5.	Estudio de enri	preliminar del origen de los elementos traza en base a factores quecimiento	62
2.6.	Influen traza ei	cia del tráfico rodado en la deposición atmosférica de elementos n una estación de tráfico	66
2.7.	Conclus	siones	69
2.8.	Bibliog	afía	71
Capít depo	ulo 3. E sición a	studio de identificación de fuentes de elementos traza en tmosférica en un área urbana: Santander	77
3.1.	Introdu	cción	79
3.2.	Metodo	blogía	82
	3.2.1.	Datos de partida	83

	3.2.2.	Bases teóricas de la técnica Factorización Positiva de la Matriz (PMF)	86
	3.2.3.	Aplicación del PMF al caso de estudio	90
3.3.	Identifi	cación de fuentes mediante PMF en Santander	92
3.4.	Conclus	siones	106
3.5.	Bibliog	rafía	107
Capít la fra	ulo 4. ľ cción so	Niveles de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en pluble de la deposición atmosférica bruta en Cantabria	113
4.1.	Introdu	icción	115
4.2.	Metodo	blogía	120
	4.2.1.	Áreas de estudio	120
	4.2.2.	Muestreo de deposición atmosférica de HAPs	121
	4.2.3.	Procedimiento de análisis	122
4.3.	Niveles en Cant	de HAPs en la fracción soluble de la deposición atmosférica bruta tabria	124
4.4.	Compa	ración entre áreas urbana, rural e industrial	133
4.5.	Estudio	preliminar del origen en base a ratios de diagnóstico	141
4.6.	Conclus	siones	155
4.7.	Bibliog	rafía	157
Capít	ulo 5. C	onclusiones generales Chapter 5. General conclusions	165
Anex	o I. Difu	isión de resultados	173
A1.1.	Comu	nicaciones a congresos	175
A1.2.	Public	aciones	176
	A.1.2.1	Publicaciones en revistas científicas indexadas (JCR)	176
	A.1.2.2	Publicaciones en revistas científicas no indexadas	176

A.1.2.3. Otras publicaciones

177

Listado de figuras

Capítulo 1. Planteamiento

Figura 1.1.	Clasificación de los componentes atmosféricos en función de su	
	tamaño y estado físico respecto a los fenómenos relacionados con la	5
	deposición atmosférica (adaptada de Dämmgen y col., 2005).	

Capítulo 2. Niveles de elementos traza en depósitos atmosféricos en Cantabria

Figura 2.1.	Puntos de muestreo de la deposición atmosférica.	32
Figura 2.2.	Punto de muestreo SANT sobre el tejado de la ETSIIT y captador de deposición bruta.	33
Figura 2.3.	Punto de muestreo MAL sobre el tejado de "Casa El Botiquín".	34
Figura 2.4.	Punto de muestreo BAR. Invierno 2012.	35
Figura 2.5.	Punto de muestreo BAR. Primavera 2012.	35
Figura 2.6.	Punto de muestreo CAB junto a la autopista A8.	36
Figura 2.7.	Detalle del equipo de muestreo de deposición atmosférica de elementos traza.	37
Figura 2.8.	Deposición atmosférica bruta de elementos traza (µg·m ⁻² ·día ⁻¹) en los diferentes puntos de muestreo: Cabezón de la Sal (N=13), Bárcena Mayor (N=16), Maliaño (N=13), y Santander (N=40). Las barras indican los valores máximo y mínimo; las cajas representan el percentil 75, la mediana y el percentil 25.	41
Figura 2.9.	Niveles de metales traza (mg·kg ⁻¹) en suelos próximos a los puntos de muestreo de deposición atmosférica: Cabezón de la Sal (N=3), Bárcena Mayor (N=4), Maliaño (N=4) y Santander (N=3). Las barras indican los valores máximo y mínimo; las cajas representan el percentil 75, la mediana y el percentil 25.	42
Figura 2.10.	Variación estacional de la fracción soluble de la deposición atmosférica de elementos traza (µg·m ⁻² ·día ⁻¹) y la cantidad de precipitación (l·m ⁻²) en los cuatro puntos de muestreo.	44
Figura 2.11.	Contribución de la fracción soluble a la deposición atmosférica bruta en los cuatro puntos de muestreo (media y desviación estándar, %).	50
Figura 2.12.	Rosas de viento. A: Bárcena Mayor, de Septiembre de 2011 a Febrero de 2013. B: Maliaño, de Enero de 2012 a Febrero de 2013.	56
Figura 2.13.	Diagrama ternario para la comparación de la deposición atmosférica bruta entre los puntos de muestreo urbano, rural e industrial.	60
Figura 2.14.	Diagrama ternario para la comparación de la fracción soluble de la deposición atmosférica bruta entre los puntos de muestreo urbano, rural e industrial.	61

Figura 2.15.	Diagrama ternario para la comparación de la composición del suelo local entre los puntos de muestreo urbano, rural e industrial.	61
Figura 2.16.	Factores de enriquecimiento en deposición atmosférica bruta. A) zona rural; B) zona de tráfico; C) zona industrial; D) zona urbana.	64-65
Figura 2.17	Relación entre los flujos de deposición atmosférica bruta (fracción insoluble) y la intensidad de tráfico diaria en Cabezón de la Sal (zona tráfico): A) Ti, Zn, Mn; B) Cu, Cr, Ni, Pb, V; C) As, Cd, Mo.	68-69

Capítulo 3. Estudio de identificación de fuentes de elementos traza en deposición atmosférica en un área urbana: Santander

Figura 3.1.	Actividades industriales potencialmente emisoras de metales pesados en las proximidades del punto de muestreo representativo de fondo urbano (SANT).	82
Figura 3.2.	Series temporales para los valores de flujo de As en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.	93
Figura 3.3.	Series temporales para los valores de flujo de Cd en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.	93
Figura 3.4.	Series temporales para los valores de flujo de Cu en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.	94
Figura 3.5.	Series temporales para los valores de flujo de Cr en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.	94
Figura 3.6.	Series temporales para los valores de flujo de Ti en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.	95
Figura 3.7.	Series temporales para los valores de flujo de Mn en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.	95
Figura 3.8.	Series temporales para los valores de flujo de Ni en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.	96
Figura 3.9.	Series temporales para los valores de flujo de Pb en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.	96
Figura 3.10.	Series temporales para los valores de flujo de V en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.	97
Figura 3.11.	Series temporales para los valores de flujo de Mo en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.	97

Figura 3.12.	Series temporales para los valores de flujo de Zn en la fracción soluble	98
	de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el	
	modelo PMF.	

- Figura 3.13. Factores obtenidos a través del análisis PMF en Santander. 99
- Figura 3.14.Series temporales de las contribuciones de cada factor obtenidas a
partir del análisis PMF en Santander.101
- Figura 3.15.Comparación entre los perfiles de los factores obtenidos a través de
PMF en Santander y los perfiles de las fuentes de emisión calculados a
partir de las fuentes identificadas: A) Factor 1 vs Fuente Industrial 1,
B) Factor 2 vs Fuente Industrial 2, C) Factor 3 vs Combustible, Aceite
lubricante y Desgaste del motor y D) Factor 4 vs Tráfico Marítimo.103

Capítulo 4. Niveles de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en la fracción soluble de la deposición atmosférica bruta en Cantabria

Figura 4.1.	Detalle del equipo de muestreo de deposición atmosférica bruta de HAPs.	121
Figura 4.2.	Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de tres anillos obtenidos de la bibliografía para todos los sectores y las medias aritméticas de los cuatro sectores estudiados en Cantabria.	131
Figura 4.3.	Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de cuatro anillos obtenidos de la bibliografía para todos los sectores y las medias aritméticas de los cuatro sectores estudiados en Cantabria.	131
Figura 4.4.	Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de cinco y seis anillos obtenidos de la bibliografía para todos los sectores y las medias aritméticas de los cuatro sectores estudiados en Cantabria.	132
Figura 4.5.	Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de tres anillos obtenidos de la bibliografía para el sector urbano y la media aritmética y la mediana calculadas en la estación urbana SANT.	133
Figura 4.6.	Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de cuatro anillos obtenidos de la bibliografía para el sector urbano y la media aritmética y la mediana calculadas en la estación urbana SANT.	134
Figura 4.7.	Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de cinco y seis anillos obtenidos de la bibliografía para el sector urbano y la media aritmética y la mediana calculadas en la estación urbana SANT.	134
Figura 4.8.	Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de tres anillos obtenidos de la bibliografía para el sector rural y la media aritmética y la mediana calculadas en la estación rural BAR.	136
Figura 4.9.	Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de cuatro anillos obtenidos de la bibliografía para el sector rural y la media aritmética y la mediana calculadas en la estación rural BAR.	136
Figura 4.10.	Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de cinco y seis anillos obtenidos de la bibliografía para el sector rural y la media aritmética y la mediana calculadas en la estación rural BAR.	137

Figura 4.11.	Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de tres anillos obtenidos de la bibliografía para el sector industrial y la media aritmética y la mediana calculadas en la estación industrial MAL.	139
Figura 4.12.	Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de cuatro anillos obtenidos de la bibliografía para el sector industrial y la media aritmética y la mediana calculadas en la estación industrial MAL.	139
Figura 4.13.	Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de cinco y seis anillos obtenidos de la bibliografía para el sector industrial y la media aritmética y la mediana calculadas en la estación industrial MAL.	140
Figura 4.14.	Contribución de las distintas fuentes de emisión de HAPs a la atmósfera en Cantabria, año 2012.	143
Figura 4.15.	Diagrama de caja del ratio de diagnóstico BaA/(BaA+CRI) en SANT.	147
Figura 4.16.	Diagrama de caja del ratio de diagnóstico FLA/(FLA+PIR) en SANT.	148
Figura 4.17.	Diagrama de caja del ratio de diagnóstico BaA/(BaA+CRI) en BAR.	149
Figura 4.18.	Diagrama de caja del ratio de diagnóstico FLA/(FLA+PIR) en BAR.	150
Figura 4.19.	Diagrama de caja del ratio de diagnóstico BaA/(BaA+CRI) en MAL.	151
Figura 4.20.	Diagrama de caja del ratio de diagnóstico FLA/(FLA+PIR) en MAL.	152
Figura 4.21.	Diagrama de caja del ratio de diagnóstico BaA/(BaA+CRI) en CAB.	153
Figura 4.22.	Diagrama de caja del ratio de diagnóstico FLA/(FLA+PIR) en CAB.	154

Listado de tablas

Capítulo 2. Niveles de elementos traza en depósitos atmosféricos en Cantabria

Tabla 2.1.	Límites de detección del método para el análisis de la fracción insoluble de la deposición atmosférica.	40
Tabla 2.2.	Límites de detección para el análisis de la fracción soluble de la deposición atmosférica.	40
Tabla 2.3.	Niveles de elementos traza en deposición atmosférica en el mundo $(\mu g \cdot m^{-2} \cdot dia^{-1})$ en zonas urbanas (U), industriales (I), de tráfico (T), y rurales/regionales (R).	46-49
Tabla 2.4.	Matriz de coeficientes de correlación de los elementos traza en la fracción soluble de la deposición atmosférica para los cuatro puntos de muestreo estudiados.	51-52
Tabla 2.5.	Matriz de coeficientes de correlación de los elementos traza en la fracción insoluble de la deposición atmosférica para los cuatro puntos de muestreo estudiados.	53-54
Tabla 2.6.	Coeficientes de correlación entre los diferentes puntos de muestreo para todos los elementos traza evaluados.	58-59

Capítulo 3. Estudio de identificación de fuentes de elementos traza en deposición atmosférica en un área urbana: Santander

Tabla 3.1.	Matriz de datos de entrada al modelo PMF: flujos de los elementos	84-85
	estudiados en la fracción soluble de la deposición bruta (μ g·m ⁻² ·día ⁻¹).	

Capítulo 4. Niveles de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en la fracción soluble de la deposición atmosférica bruta en Cantabria

Tabla 4.1.	Listado de los HAPs presentes en el estudio.	117
Tabla 4.2.	Niveles de HAPs en la fracción soluble de la deposición atmosférica bruta expresados como flujo de deposición (ng·m ⁻² ·día ⁻¹) en los diferentes puntos de muestreo.	125
Tabla 4.3.	Niveles de HAPs en deposición atmosférica en el mundo (ng·m ⁻² ·día ⁻¹) clasificados en diferentes tipos de zona.	126- 129
Tabla 4.4.	Clasificación de los distintos HAPs estudiados en función del número de anillos	130
Tabla 4.5.	Fuentes de emisión de HAPs en Cantabria y cantidad emitida (kg·año ⁻¹).	142
Tabla 4.6.	Ratios de diagnóstico de isómeros para las principales fuentes de emisión de HAPs identificadas en Cantabria.	145

Resumen | Abstract



Resumen

La deposición atmosférica es un mecanismo de aporte de sustancias desde la atmósfera hacia la superficie, concretamente su destino es el medio ambiente terrestre y las aguas superficiales. Entre estas sustancias se incluyen contaminantes como pueden ser entre otros, elementos traza o hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). La deposición de estas sustancias sucede básicamente de dos maneras: seca y húmeda. La deposición seca tiene lugar en períodos de muestreo secos; concretamente en este caso las sustancias están asociadas a las partículas que se depositan por impacto directo y sedimentación gravitacional. Por otra parte, la deposición húmeda es el resultado del muestreo en períodos húmedos; en este caso se recoge agua de lluvia y las sustancias llegan de dos maneras: asociadas a las partículas que son arrastradas por el agua de lluvia y disueltas en las gotas de lluvia. Por otro lado, la deposición atmosférica bruta, global o total, tiene lugar cuando se alternan períodos secos y húmedos, que es lo más habitual y se define como la suma de ambos procesos anteriores.

Por tanto, un muestreo adecuado permite poder llevar a cabo la posterior caracterización de elementos traza y HAPs en la deposición atmosférica, y puede emplearse para realizar la evaluación y la posterior identificación de las fuentes de emisión con el objetivo de evaluar los efectos sobre la salud humana y sobre los ecosistemas presentes en suelos, aguas continentales y aguas oceánicas. Por ello, el presente estudio aborda dos grandes objetivos:

- Muestreo, caracterización y evaluación de la deposición atmosférica bruta de elementos traza en la Comunidad Autónoma de Cantabria, recogida en zonas urbanas, industriales, rurales y de tráfico; e identificación de las principales fuentes de emisión de estos elementos en la mayor área urbana de Cantabria sobre la fracción soluble de la deposición atmosférica mediante el modelado de receptor multivariable, concretamente mediante la factorización positiva de la matriz (PMF).
- Muestreo, caracterización y evaluación de la fracción soluble de la deposición atmosférica bruta de HAPs recogida también en zonas rurales, industriales, urbanas y de tráfico en la Comunidad Autónoma de Cantabria y comparativa con los niveles encontrados en la bibliografía para cada zona; y realización de un estudio preliminar de las fuentes de emisión de estos compuestos para las cuatro zonas de estudio en base a ratios de diagnóstico.

El documento está estructurado en cuatro capítulos más unas conclusiones generales. El capítulo 1 aborda la problemática general de la deposición atmosférica de contaminantes traza (inorgánicos y orgánicos) en cuanto al muestreo, análisis y evaluación de los niveles de dichos contaminantes tras una exhaustiva revisión del estado del arte.

Los capítulos 2 y 3 se centran en la deposición atmosférica de elementos traza. En particular, el capítulo 2 describe el muestreo, caracterización y evaluación de la deposición atmosférica bruta de elementos traza en la Comunidad Autónoma de Cantabria, recogida en zonas urbanas, industriales, rurales y de tráfico. El muestreo se realizó entre los años 2009-2013 en diferentes puntos de la región. El muestreo en Santander (SANT), punto representativo de fondo urbano, tuvo lugar entre Septiembre de 2009 y Febrero de 2013. Por su parte, el muestreo en el punto representativo de zona rural, localizado en Bárcena Mayor (BAR), se llevó a cabo entre Noviembre de 2011 y Febrero de 2013. Finalmente, en cuanto a los puntos característicos de zonas industriales y de tráfico, localizados respectivamente en Maliaño (MAL) y Cabezón de la Sal (CAB), las muestras fueron tomadas entre Enero de 2012 y Febrero de 2013. Las muestras se separaron mediante un sistema de filtración a vacío, en fracción soluble e insoluble. El procedimiento analítico que se desarrolló para analizar As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, Zn y V en la fracción insoluble de la deposición atmosférica se basó en la norma UNE-EN 14902:2006. Por su parte, la fracción soluble fue acidificada hasta pH=1 y almacenada hasta su análisis. Los niveles de los elementos traza mostraron un comportamiento similar en los puntos de muestreo representativos de fondo urbano, rural y de tráfico: Zn> Mn>> Cu≈ Ti> Pb> V≈ Cr> Ni>> As≈ Mo> Cd, con la excepción de un flujo mayor de Cr en lugar de Pb en SANT. Por su parte se realizó el cálculo de los factores de enriquecimiento, identificándose Cd, Zn y Cu como los elementos más enriquecidos y V, Ni y Cr como los menos. En el punto influenciado por las actividades industriales (Maliaño) se encontraron valores de deposición de Mn muy elevados. Estos valores fueron corroborados con altos factores de enriguecimiento y con la disposición de dicho metal en diagramas ternarios, estando situado el Mn muy próximo al vértice industrial.

En el capítulo 2 también se aborda de forma preliminar la identificación de fuentes. En este sentido, se llevó a cabo la identificación de fuentes comunes y locales a partir del coeficiente de correlación para cada elemento entre los diferentes puntos de muestreo. Así, los puntos representativos de zona rural y de tráfico estuvieron afectados por fuentes comunes, probablemente tráfico, ya que presentaron los mayores coeficientes de correlación entre puntos para As, Cd, Cr, Ti, Ni, V, Mo y Zn. Por el contrario, el punto de muestreo industrial y el punto de muestreo rural presentaron los menores coeficientes de correlación debido a la alta influencia de las fuentes locales

industriales identificadas en Maliaño. Por otro lado, también se debe destacar la buena correlación entre la intensidad de tráfico diaria y los flujos de los elementos estudiados en la fracción insoluble de la deposición atmosférica en el punto de muestreo de tipo tráfico (CAB).

En el capítulo 3 se desarrolló más a fondo la identificación de las principales fuentes de emisión en el área urbana de Santander, influenciada de manera moderada por diferentes actividades industriales, mediante un modelo de receptor, concretamente la factorización positiva de la matriz (PMF). El modelo PMF desarrollado que describió correctamente las series temporales de los flujos de la mayoría de los elementos estudiados consta de cuatro factores. El primer factor fue asociado a las tres plantas industriales potencialmente emisoras de metales pesados localizadas al suroeste del punto de muestreo: una planta de producción de ferromanganeso y silicomanganeso, una planta de producción de acero no integrada y una fundición de hierro. El segundo factor fue asociado con una fundición de hierro situada a 7 km al oeste del punto de muestreo. Por otro lado, el tercer factor fue asociado a un factor urbano basado en las emisiones de combustible, aceite lubricante y desgaste del motor para automóviles, camiones y motocicletas. Finalmente el último y cuarto factor fue asociado al tráfico marítimo. Se consideraron tanto el Zn como el Mn los principales trazadores antropogénicos de la zona, puesto que el primer factor, que presentó las mayores cargas de estos dos elementos, contribuyó a un 62,5% del flujo de deposición total de los elementos estudiados.

El capítulo 4 recoge el muestreo de la deposición atmosférica de HAPs, la caracterización y evaluación de estos compuestos en la fracción soluble y el estudio preliminar de fuentes de emisión en base a ratios de diagnóstico. El muestreo se llevó a cabo entre Enero de 2011 y Febrero de 2013 dependiendo del punto de muestreo en SANT, MAL, CAB y BAR. Por otro lado, el procedimiento analítico desarrollado para la determinación de estos compuestos en la fracción soluble se basó en la norma UNE-EN 15980:2011. De este modo, se identificaron los niveles más elevados en el punto industrial (MAL), seguido del urbano (SANT), tráfico (CAB) y rural (BAR), siendo los perfiles encontrados dependientes de la zona a evaluar. Finalmente, para llevar a cabo el estudio preliminar de fuentes de emisión se emplearon los ratios fluoranteno / (fluoranteno + pireno) y benzo(a)antraceno / (benzo(a)antraceno + criseno), los cuales indicaron que los HAPs en la zona urbana tuvieron su origen en la combustión de combustibles líquidos (gasolina y gasóleo) y sólidos (carbón o coque). La combustión de combustibles sólidos fue relacionada tanto con el empleo de coque en las fundiciones de hierro localizadas en la bahía como con el uso de electrodos de grafito en la fabricación de acero en hornos eléctricos. Con respecto a la zona industrial, se identificó a partir de los ratios anteriores que las principales fuentes de emisión estaban relacionadas con la fabricación de acero en hornos eléctricos, la fundición de hierro y acero y la fabricación de silicomanganeso. Además, estos ratios permitieron identificar la combustión de combustibles líquidos (carburantes de automoción) y de combustibles sólidos (madera) como fuentes predominantes en la zona de tráfico y la combustión de combustibles sólidos (madera) como fuente principal en la zona rural.

Abstract

Atmospheric deposition is the transfer of atmospheric substances from the atmosphere to the surface; specifically its destination is the terrestrial and aquatic ecosystems. These substances include pollutants such as trace elements or polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The deposition of these substances occurs basically in two ways: dry and wet. On one hand, dry deposition occurs in dry sampling periods; specifically in this case the substances are associated with the particles that are deposited by direct impact and gravitational sedimentation. On the other hand, wet deposition is the result of sampling in wet periods; in this case rainwater is collected and the substances input occurs in two ways: associated with particles that are washed out by rainwater and dissolved in raindrops. Furthermore, bulk atmospheric deposition occurs when wet and dry sampling periods are combined, which is the most common and is defined as the sum of both previous processes.

Therefore, an adequate sampling allows the subsequent characterization of trace elements and PAHs in atmospheric deposition and can be used to carry out the evaluation and subsequent identification of pollution sources and its contribution in order to assess the effects on terrestrial and aquatic ecosystems. Thus, the present study involves two main goals:

- Sampling, characterization and evaluation of the bulk atmospheric deposition of trace elements to the Cantabria region, collected in urban, industrial, rural and traffic sites; and identification of the main pollution sources of these elements in the largest urban area of Cantabria in the soluble fraction of atmospheric deposition by means of multivariate receptor modelling, specifically through positive matrix factorization (PMF).
- Sampling, characterization and evaluation of the soluble fraction of bulk atmospheric deposition of PAHs collected also in rural, industrial, urban and traffic sites in the Cantabria region and the comparison with the levels found in the bibliography for each area; and carrying out a preliminary study of the pollution sources of these compounds for the four studied sites based on diagnostic ratios.

The present study is structured in four chapters and general conclusions. Chapter 1 discusses the general problem of atmospheric deposition of trace (inorganic and organic) contaminants in terms of sampling, analysis and evaluation of the levels of these pollutants through an exhaustive review of the state of the art.

Chapters 2 and 3 are focused on the atmospheric deposition of trace elements. In particular, Chapter 2 describes the sampling, characterization and evaluation of bulk atmospheric deposition of trace elements to the Cantabria region, collected in urban, industrial, rural and traffic sites. Sampling was performed between the years 2009-2013 at different sites in the region. Sampling in Santander (SANT), which is a representative site of urban background, was carried out between September 2009 and February 2013. Moreover, sampling in Bárcena Mayor (BAR), which is a representative site of rural area, was carried out between November 2011 and February 2013. Finally, samples were collected between January 2012 and February 2013 at the representative sites of industrial and traffic areas, located in Maliaño (MAL) and Cabezón de la Sal (CAB) respectively.

Samples were filtered by a vacuum filtration system obtaining water soluble and insoluble fractions. The analytical procedure developed to analyze As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, Zn and V in the insoluble fraction of the atmospheric deposition was based on the standard UNE-EN 14902:2006. The water soluble fraction was acidified to pH=1 and stored prior to analysis. Levels of trace elements showed a similar behaviour at the representative sampling sites of urban background, rural and traffic: Zn> Mn>> Cu \approx Ti> Pb> V \approx Cr> Ni>> As \approx Mo> Cd, except Cr instead of Pb in SANT. Enrichment factors calculation was performed and Cd, Zn and Cu were identified as the most enriched elements and V, Ni and Cr as the least. Furthermore, very high Mn deposition values were found at the industrial site located in Maliaño. These values leaded to high enrichment factors for Mn and to the position of this metal in ternary diagrams, where it was located very close to the industrial corner.

Chapter 2 is also focused on the sources identification in a preliminary way. In this sense, the common and local sources identification was carried out from the inter-site correlation coefficient for each element. Thus, sampling sites representative of rural and traffic areas were affected by common sources, probably traffic, as the highest inter-site correlation coefficients for As, Cd, Cr, Ti, Ni, V, Mo and Zn were obtained for these sites. In contrast, industrial and rural sites showed the lowest inter-site correlation coefficients due to the high influence of local industrial sources identified in Maliaño. In addition, the good correlation between the daily traffic volume and the fluxes of the elements analyzed in the insoluble fraction of the atmospheric deposition at the traffic site (CAB) should also be noted.

Chapter 3 describes the identification of the main pollution sources in the urban area of Santander, moderately influenced by different industrial activities, by means of a receptor model. Positive matrix factorization (PMF) was the technique employed for source apportionment. A PMF model with four factors described the time series for

most of the studied elements. The first factor matched with three industrial plants which potentially emit heavy metals, which were located at the southwest of the sampling site: a ferromanganese and silicomanganese plant, a non-integrated steel plant and an iron foundry and casting facility. The second factor matched with an iron foundry located 7 km to the west of the sampling site. The third factor matched with an urban factor that included fuel, lube oil and engine wear emissions. The last and fourth factor agrees reasonably well with a navigation emission profile. Finally, because the first factor contributes 62.5% of the total deposition flux of the studied elements and because it shows high loadings of Zn and Mn, both elements are considered as the most characteristic anthropogenic tracers of the studied area.

Chapter 4 describes the sampling of atmospheric deposition of PAHs, the characterization and evaluation of these compounds in the water soluble fraction and the preliminary assessment of their pollution sources based on diagnostic ratios. Sampling was carried out between January 2011 and February 2013 depending on the sites at SANT, MAL, CAB and BAR. The analytical procedure developed for the determination of these compounds in the water soluble fraction was based on the standard UNE-EN 15980: 2011. The highest levels were identified at the industrial site (MAL), followed by urban (SANT), traffic (CAB) and rural (BAR) sites, depending the PAHs profiles on the area to be evaluated. Finally, fluoranthene / (fluoranthene + pyrene) and benzo(a)anthracene / (benzo(a)anthracene + chrysene) ratios were calculated with the aim of performing a preliminary study of pollution sources; the analysis of these ratios indicated that PAHs in the urban area were originated by the combustion of liquid (gasoline and diesel) and solid fuels (coal or coke). Solid fuel combustion was related to the use of coke in the iron foundries located in the bay and the use of graphite electrodes in the manufacture of steel in electric furnaces. Regarding the industrial area, the previous ratios showed that the main pollution sources were related to the manufacture of steel in electric furnaces, the iron foundry process and the manufacture of silicomanganese. Furthermore, these ratios allow for identifying the combustion of liquid fuels (automotive fuels) and solid fuels (wood) as predominant sources in the traffic area and the combustion of solid fuels (wood) as the main source in the rural area.



Planteamiento

La atmósfera es una gran vía de transporte de compuestos químicos orgánicos e inorgánicos tanto de origen natural como antropogénico. Dentro de ella, tienen lugar los procesos de deposición seca y deposición húmeda que son los más importantes a la hora de eliminar estos compuestos, siendo depositados en suelos y aguas. La deposición atmosférica es en definitiva una transferencia de sustancias contaminantes desde la atmósfera hacia la superficie. Estas sustancias incluyen entre otros, metales, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), dioxinas (PCDDs) y furanos (PCDFs). La cuantificación de estas sustancias en la deposición atmosférica es necesaria para la evaluación de los riesgos sobre el medio ambiente y la salud humana.

1.1. Deposición atmosférica: concepto y generalidades

La deposición atmosférica es un mecanismo importante de aporte de sustancias al medio ambiente terrestre y a las aguas continentales y marítimas. Este término se define según el Real Decreto 812/2007, de 22 de junio (BOE 150 2007) como la masa total de contaminantes transferida desde la atmósfera a la superficie (suelo, vegetación, agua, edificios...) en un área determinada y durante un período de tiempo determinado.

A su vez, este término se puede clasificar en tres categorías diferentes en función de cómo se lleve a cabo la etapa de muestreo:

- **Deposición atmosférica seca:** tiene lugar cuando el muestreo se lleva a cabo en un período de tiempo seco. En este caso las partículas se depositan por impacto directo y por sedimentación gravitacional (Azimi y col., 2003).
- Deposición atmosférica húmeda: es el resultado de realizar el muestreo única y exclusivamente en períodos húmedos. En este caso se recoge agua de lluvia y las sustancias contaminantes llegan asociadas de dos maneras posibles: o bien disueltas en las gotas de lluvia o bien asociadas a las partículas que son arrastradas por la lluvia (Motelay-Massey y col., 2005).
- Deposición atmosférica bruta, global o total: tiene lugar siempre y cuando en la etapa de toma de muestras se alternen períodos secos y húmedos, que por otro lado suele ser lo más habitual. La deposición atmosférica bruta, global o total se define como la suma de ambos procesos anteriores. Por tanto, se recoge en este caso tanto agua de lluvia como partículas sedimentables.

El término deposición atmosférica es descrito también en la Norma UNE-EN 15841:2010, *Método normalizado para la determinación de arsénico, cadmio, plomo y*

níquel en la deposición atmosférica. En este estándar se define la deposición atmosférica seca como la suma de la deposición de partículas secas que sedimentan, partículas que no sedimentan y gases. Se entienden como procesos de deposición seca la difusión turbulenta atmosférica, adsorción, absorción e impactación gravitacional. En cuanto a la deposición húmeda, se define como la suma de deposiciones de partículas húmedas que sedimentan y agua de lluvia. Finalmente, la deposición global se define como la suma de deposición de partículas húmedas y secas que sedimentan.

Por otro lado, en la Norma UNE-EN 15980:2011, Determinación de la deposición de benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno, aparece también el concepto de deposición global, definido en este caso como la suma de la deposición de partículas húmedas y secas que sedimentan, destacándose que la deposición global no contiene gases ni partículas que no sedimentan y que la deposición global de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) se considera sustancialmente equivalente a la deposición total.

De acuerdo a la bibliografía, la deposición atmosférica también puede tener lugar por un tercer mecanismo, la deposición oculta (Dollard y col., 1983; Seinfeld y Pandis, 2006). Este término se emplea para tener en cuenta las gotas de agua depositadas a causa de la niebla o de las nubes y que tiene una contribución significativa en zonas muy nubosas y con gran cantidad de niebla y sin embargo despreciable habitualmente en zonas urbanas.

1.2. Muestreo de la deposición atmosférica

El muestreo de la deposición atmosférica es el paso previo a la caracterización de la misma, y por tanto es una fase que se debe llevar a cabo con garantías. En muchos casos, los mayores errores que se cometen a la hora de realizar la evaluación de contaminantes en la deposición atmosférica pueden proceder de propiedades inadecuadas de los equipos de muestreo (geometría y material) y de un mal planteamiento en la estrategia de muestreo.

En primer lugar se debe destacar que al realizar el muestreo de la deposición atmosférica se pueden recoger gases y partículas finas, entendiendo por partículas finas aquellas que presentan un diámetro aerodinámico de entre 0,002 μ m y 2,5 μ m. También se pueden recoger en este caso partículas gruesas, que serían todas aquellas que presentan un diámetro aerodinámico superior a 2,5 μ m (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986; Gallagher y col., 1997). Las partículas en este caso pueden ser sólidas y líquidas e incluyen lluvia y gotas de agua procedentes de la niebla y las nubes. El flujo de gases

está dominado por los procesos de difusión y las reacciones en la superficie, mientras que el flujo de las partículas más gruesas, que son aquellas que presentan un diámetro aerodinámico superior a 100 μ m, está dominado por las fuerzas gravitacionales. Sin embargo, el flujo de las partículas que permanecen suspendidas (diámetros menores a 100 μ m) es más complejo y puede tener su influencia la difusión, la gravedad y los efectos inerciales (interceptación, incluida la impactación y los efectos inerciales turbulentos), dependiendo del tamaño de partícula y la densidad (Slinn, 1982; Grünhage y col., 1998). En este sentido, la Figura 1.1 muestra cómo se comportan los diferentes componentes atmosféricos respecto a los fenómenos relacionados con la deposición atmosférica (tamaño de partícula y estado).



Figura 1.1. Clasificación de los componentes atmosféricos en función de su tamaño y estado físico respecto a los fenómenos relacionados con la deposición atmosférica (adaptada de Dämmgen y col., 2005).

En principio, la deposición atmosférica bruta se define como el resultado de la suma de la deposición húmeda y de la deposición seca de partículas en un equipo de muestreo. En la práctica esta suma se puede alterar parcialmente por la deposición simultánea de gases y aerosoles finos hacia el equipo de muestreo. En consecuencia, la deposición atmosférica bruta se define como la deposición atmosférica total de material hacia un equipo de muestreo que está abierto y muestreando continuamente. Cualquier

definición anterior puede ser usada, pero se debe tener en cuenta que la deposición atmosférica bruta forma parte de la deposición atmosférica total y que debido a la deposición turbulenta de gases y partículas, la deposición atmosférica total en general es ligeramente superior a la deposición atmosférica bruta (Dämmgen y col., 2005). En ocasiones, la deposición atmosférica bruta puede también incluir partículas sedimentables procedentes del suelo y de la vegetación que han sido resuspendidas por el viento. Este tipo de partículas resuspendidas no suponen una entrada neta al ecosistema, por lo que el equipo de muestreo debe estar diseñado y ubicado correctamente con el fin de minimizar este tipo de flujo.

Según Erisman y col. (1994) los flujos hacia la superficie de los distintos constituyentes del aire ambiente, ya sean gases o partículas, pueden evaluarse mediante tres aproximaciones diferentes:

 Aproximación de la tasa de flujo: la densidad de flujo se determina como el producto de la concentración del componente en el aire y el flujo de aire a través del área de la unidad.

$$F_{A} = \frac{1}{a} \cdot \frac{dV}{dt} \cdot \frac{m_{A}}{V} = \frac{1}{a} \cdot \frac{dV}{dt} \cdot \rho_{A}$$
 (ec.1.1)

Donde F_A es la densidad de flujo del componente A en el aire, V es el volumen de aire, t es el tiempo, m_A es la masa del componente A y a es el área de la unidad. Esta aproximación se lleva a cabo en el método de la covarianza turbulenta micrometeorológica, la cual se aplica para evaluar flujos de gases traza y aerosoles (Erisman y col., 2005).

 Aproximación de gradiente: en este caso la densidad de flujo se obtiene a partir de un gradiente de fuerza impulsora y su constante de proporcionalidad por unidad de área, que genéricamente recibe el nombre de difusividad, por analogía con las leyes de Ohm, Darcy y Fick:

$$F_{A} = \frac{d\rho_{A}}{dz} \cdot \lambda_{A}$$
 (ec.1.2)

Donde ρ_A es la concentración del componente A, z es la altura sobre el nivel del suelo y λ_A es la constante de proporcionalidad o difusividad en régimen laminar, turbulento y difusivo. Este enfoque es la base del método del gradiente aerodinámico micrometeorológico que se aplica a gases traza y

aerosoles y sirve como base para el modelado inferencial (Dämmgen y col., 1997).

 Aproximación de la superficie sustituta: la densidad de flujo en el receptor es igual a la densidad de flujo de la superficie sustituta. En la práctica las densidades de flujo son evaluadas de la siguiente manera:

$$F_{\text{receptor, A}} = F_{\text{superficie sustituta, A}} = \frac{1}{t} \cdot \frac{m_{\text{A}}}{a}$$
 (ec.1.3)

Donde t es el tiempo de exposición de la superficie sustituta, m_A es la masa del componente A recogida en el sistema sustituto y a es el área de recogida de la superficie sustituta.

Este enfoque es sobre todo adecuado para partículas sedimentables, es decir aquellas partículas cuyo caída vertical depende únicamente de las fuerzas gravitacionales. Este tipo de partículas, que pueden ser sólidas o líquidas, presentan diámetros aerodinámicos superiores a 100 µm. De este modo se pueden diferenciar dos tipos de superficies sustitutas:

Superficies sustitutas que recogen partículas sedimentables sólidas y líquidas como son los captadores de deposición atmosférica bruta, global o total.

Superficies sustitutas, que recogen únicamente partículas sedimentables durante los eventos de precipitación, como los captadores de deposición atmosférica húmeda. Este tipo de enfoque puede incluir una contribución de gotas de agua depositadas a causa de la niebla o de las nubes, llamada comúnmente deposición oculta.

Hay que destacar que ambos tipos de captadores también recogen alguna cantidad de material depositado por procesos de difusión turbulenta, como gases y pequeñas partículas, antes que por caída gravitacional. Con respecto a los gases, los procesos de adsorción y absorción son los predominantes en este tipo de enfoques. Con respecto a los aerosoles, la impactación, la intercepción y la precipitación causada por pequeños remolinos originados a partir de obstáculos agudos son los principales fenómenos que contribuyen a la deposición global. Por otro lado, los dispositivos diseñados a modo de placas de recogida como los que se indican en el método normalizado alemán VD1 2119:1997 y superficies biológicamente activas como musgos, césped y otras plantas no pueden ser clasificadas como sistemas sustitutos, ya que las propiedades mecánicas, químicas y biológicas de estas superficies no reflejan las propiedades del sistema receptor, aunque podrían ser tenidas en cuenta como sistemas indicadores. Además se podrían emplear estos sistemas para cuantificar entradas siempre y cuando se conozcan las funciones de transferencia que relacionan las propiedades de este tipo de sistemas y las propiedades del sistema receptor.

La determinación experimental de los flujos de materia entre la atmósfera y la superficie tiene que tener en cuenta todas las rutas que siguen los materiales sólidos, líquidos y gaseosos. El muestreo de deposición atmosférica bruta proporciona una medida cuantitativa de la deposición de partículas sedimentables (sólidas y líquidas). Los equipos que se emplean en este caso tienen la ventaja de que no emplean electricidad, ni presentan sensores ni tapas móviles, por tanto se pueden instalar grandes redes de muestreo de deposición atmosférica húmeda minimiza la influencia de gases y aerosoles ya que no existe muestreo en períodos secos, pero por el contrario los equipos son más costosos, precisan de energía eléctrica para su funcionamiento y necesitan un mayor mantenimiento.

En general, los captadores de deposición atmosférica bruta, global o total deben cumplir una serie de requisitos para que el muestreo se lleve a cabo con las máximas garantías posibles (Dämmgen y col., 2005):

- Deben recoger tanto las partículas sedimentables sólidas como las líquidas.
- El material recogido no debe ser responsable de pérdidas posteriores debido a resuspensión o transformación química o biológica.
- Los gases y aerosoles finos no deben depositarse en el equipo de muestreo en cantidades significativas.

Además los materiales de los que están construidos tanto los recipientes de recogida como los embudos de captación deben ser inertes con respecto a los compuestos que se vayan a analizar. Los captadores Bergerfhoff, que son utilizados en ocasiones para llevar a cabo el muestreo de la deposición atmosférica bruta y que consisten únicamente en un recipiente de recogida, presentan el riesgo de que el material recogido pueda ser arrastrado del recipiente por el viento a medida que la fase líquida recogida se vaya evaporando (Dämmgen y col., 2005). Por el contrario, la fase líquida expuesta directamente a la atmósfera puede reaccionar con gases solubles en agua como NH₃ y SO₂. Estas desventajas se minimizan si se separa la muestra del aire ambiente, como por ejemplo sucedería con un equipo de muestreo formado por recipiente de recogida y embudo. Por todo esto existen autores que no recomiendan el empleo de captadores que consistan solamente en recipientes de recogida (Köhler y Fleck, 1966; Galloway y Likens, 1978).

1.3. Deposición atmosférica de contaminantes mayoritarios

En las muestras de deposición atmosférica se pueden determinar todo tipo de contaminantes presentes en las mismas. Desde principios de la década de los 70 comenzaron a estudiarse los componentes mayoritarios de la deposición atmosférica. En particular, una gran cantidad de investigadores comenzaron a muestrear y analizar la precipitación con el objetivo de llevar a cabo una caracterización química en el contexto de "lluvia ácida" y analizar los procesos atmosféricos relacionados.

El concepto de precipitación fue definido por Krupa (2002) como productos de condensación líquidos o sólidos de vapor de agua que son depositados desde las nubes o desde la atmósfera hacia la superficie. Tanto la toma de muestras como el análisis físico-químico fue promovido por Bolin y col. (1971). Estos autores en su presentación en la Conferencia de las Naciones Unidas indicaron la evidencia del transporte de la contaminación del aire a través de las fronteras nacionales y de la existencia de lluvia ácida en Suecia. Poco tiempo después, Likens y col. (1972) describieron el predominio de la lluvia ácida como un problema ambiental a escala regional en el noreste de Estados Unidos. Estos hechos constituyeron el origen del análisis de contaminantes mayoritarios en la deposición atmosférica.

También fueron objeto de estudio los procesos atmosféricos relacionados. De este modo, apareció el concepto de "scavenging ratio" (SR), desarrollado por Engelmann (1971) y que se define como el ratio entre la concentración promedio de la especie en la precipitación y la concentración promedio de la especie en el aire ambiente. Este tipo de ratios proporcionan información acerca de la dinámica de los contaminantes en la atmósfera, siempre y cuando haya disponible tanto datos de precipitación como datos de material particulado. Son una herramienta muy útil que permite evaluar la tasa de eliminación de un contaminante de la atmósfera. Una gran cantidad de autores han empleado este tipo de ratios para evaluar el fenómeno de eliminación de los contaminantes de la atmósfera mediante la precipitación identificando también los parámetros que influyen a la hora de calcular estos ratios. De entre todos los parámetros a tener en cuenta se destaca la influencia de la distribución del tamaño de partícula y la solubilidad (Jaffrezo y Colin, 1988), de la velocidad de precipitación (Scott, 1981), y de la cantidad de precipitación (Savoie y col., 1987). Además, se han desarrollado modelos matemáticos que permiten predecir el valor de los SRs (Scott, 1978). Por otro lado, existen otros autores que cuestionan el uso de estos ratios (Barrie, 1991).

Una vez definido el origen de los antecedentes del análisis de compuestos mayoritarios en deposición atmosférica y de la evaluación de los procesos atmosféricos relacionados, comienzan a publicarse una gran cantidad de trabajos tanto a nivel internacional como a nivel nacional en los que se estudian los flujos de numerosos contaminantes mayoritarios en deposición atmosférica. A nivel internacional uno de los trabajos más completos es el desarrollado por Galloway y col. (1993) quienes analizan la variabilidad temporal y estacional de los SRs para sulfatos, nitratos, metanosulfonatos y sodio en cuatro puntos del océano atlántico. También se recoge un gran número de publicaciones sobre deposición de compuestos de azufre y de nitrógeno en el libro publicado por Erisman y Draaijers (1995).

A nivel nacional se publicaron en los años 80 los primeros trabajos en los que analizaban componentes mayoritarios en agua de lluvia y deposición atmosférica. Así, Usero y Gracia (1986a) analizaron elementos mayoritarios (Al, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻) en muestras de deposición atmosférica recogidas en Sevilla en un total de 11 puntos de muestreo durante aproximadamente 1 año. En la zona de Gibraltar, Usero y Gracia (1986b) analizaron elementos mayoritarios en la deposición atmosférica recogida en 12 puntos de muestreo diferentes también durante un año. Posteriormente, Bonet y col. (1988) analizaron sulfatos, nitratos, cloruro, amonio, calcio y magnesio en la precipitación de dos ciudades de Cantabria (Santander y Torrelavega). Y ya en los años 90, Mateu y col. (1996) determinaron cloruros, nitratos, sulfatos, calcio, magnesio, sodio y potasio en agua de lluvia en Mallorca, y Casado y col. (1996) estudiaron la deposición atmosférica de sulfato, amonio, cloruros y sodio en el País Vasco.

1.4. Deposición atmosférica de contaminantes minoritarios: elementos traza y microcontaminantes orgánicos

Con el paso del tiempo la deposición atmosférica comienza a recibir más atención por parte de la comunidad científica llegando a ser el objeto de estudio de un área de investigación específica en las ciencias ambientales. La investigación en este campo ha ido creciendo debido a su contribución significativa a la explicación de los fenómenos
de contaminación, junto con la posibilidad de evaluación de los impactos de las fuentes de emisión a larga y corta distancia y la posibilidad de llevar a cabo estudios a largo plazo con el objetivo de evaluar el impacto sobre la salud de la población, y se ha centrado fundamentalmente en el estudio de elementos traza y microcontaminantes orgánicos (Amodio y col., 2014).

Numerosas referencias bibliográficas en los años 70 y 80 han abordado el estudio de la deposición atmosférica de elementos traza, muchas de las cuales han sido recopiladas en dos revisiones bibliográficas realizadas por Galloway y col. (1982) y Schroeder y col. (1987). En estos trabajos se recopilaron análisis de elementos traza (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Mn y Zn) en deposición atmosférica en zonas remotas, rurales y urbanas. En la siguiente década, Injuk y Van Grieken (1995) elaboraron una revisión del estado del arte de la deposición atmosférica seca y húmeda en el mar del Norte, recopilando los niveles de Cd, Cr, Cu, Pb y Zn que otros autores previamente habían publicado. Además, también es destacable el trabajo realizado por Ridame y col. (1999) quienes determinaron los niveles de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn durante dos años entre 1995 y 1997 en la isla de Córcega y compararon sus niveles con los encontrados previamente en el noroeste del mar Mediterráneo en el período 1985-1987.

Un área donde se ha estudiado en profundidad la deposición atmosférica de elementos traza es la región de los Grandes Lagos situados entre Estados Unidos y Canadá. Entre otros, se destaca el estudio realizado por Sweet y col. (1997) sobre la deposición húmeda de V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd y Pb durante los años 1993 y 1994.

A nivel nacional también se publicaron en los años 80 los primeros trabajos en los que analizaban elementos traza en deposición atmosférica. En particular, Usero y Gracia (1986a; 1986b) analizaron en muestras de deposición atmosférica elementos minoritarios en una zona urbana (Sevilla) y en una zona fuertemente industrializada (Gibraltar), respectivamente.

En cuanto al muestreo y análisis de elementos traza y microcontaminantes orgánicos, hay pequeñas diferencias en cuanto al muestreo (fundamentalmente respecto al material de los recipientes de recogida), y diferencias más importantes en los procedimientos de análisis de los contaminantes.

En el caso de los metales traza los equipos de muestreo más ampliamente utilizados en la bibliografía son: captadores de deposición bruta o global, captadores de deposición húmeda y captadores tipo Bergerhoff. Los captadores de deposición bruta o global y los captadores tipo Bergerhoff son empleados a la hora de realizar el muestreo tanto de partículas sedimentables secas como húmedas, mientras que los captadores de deposición húmeda recogen única y exclusivamente partículas sedimentables húmedas (Cao y col., 2011). En cuanto a la estructura de los mismos, se debe destacar que tanto los captadores globales como los de deposición húmeda están formados habitualmente por el sistema bote-embudo, sin embargo, el captador Bergerhoff consiste en un recipiente abierto (Guerzoni y col., 2005; Soriano y col., 2012). Existen también equipos con los cuales es posible recoger la deposición atmosférica seca y húmeda por separado. Estos muestreadores están equipados con dos recipientes de polietileno y una tapa controlada por un sensor de lluvia, que se mueve en función del inicio y final del evento de precipitación (Tsitouridou y col., 2007). Los elementos de recogida, ya sean embudos o recipientes abiertos, están diseñados con una sección vertical cilíndrica lo suficientemente elevada con el objetivo de evitar pérdidas de muestreo. Además, tanto el diámetro de la zona de apertura como el volumen del recipiente de recogida deben ser seleccionados con el fin de recoger toda la precipitación durante el muestreo. Estos períodos de muestreo suelen oscilar entre 1 y 4 semanas en función del tipo de zona a estudiar y de la meteorología existente en esa zona. La altura a la cual se deben colocar los elementos de recogida (embudo o recipiente) debe ser de al menos 1,5 metros por encima del nivel del suelo con el fin de evitar la recogida de partículas resuspendidas. Por otro lado y con respecto a los materiales con los cuales se fabrican esta serie de equipos hay que destacar que deben ser siempre materiales inertes como por ejemplo el polietileno de alta densidad, evitando de este modo cualquier tipo de contaminación. Finalmente, es frecuente tras la etapa de muestreo realizar una pequeña limpieza del embudo o recipiente bien con agua destilada o bien con una disolución de ácido nítrico al 1%, teniendo como objetivo la eliminación de las partículas depositadas o adsorbidas en los dispositivos de recogida (Sakata y col., 2008; UNE-EN 15841:2010; Soriano y col., 2012).

Tras la etapa de recogida de muestras, estas se trasladan al laboratorio donde se procede al filtrado, obteniéndose dos fracciones, la fracción soluble que se analiza directamente y la fracción particulada. Generalmente esta última fracción se somete a un proceso de digestión ácida en microondas con el fin de disolver los elementos traza. La mezcla con la que se suele digerir la fracción particulada suele ser o HNO₃-H₂O₂ (Brown y col., 2006) o HNO₃-H₂O₂-HF (Rossini y col., 2009). A continuación, se procede a la etapa de análisis, tanto de la fracción soluble como de la fracción insoluble previamente digerida. Las técnicas más habituales a la hora de realizar el análisis son la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) (Aas y col., 2009; Kyllönen y col., 2009) y la espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS) (Deboudt y col., 2004; Mijić y col., 2010).

Por otro lado, con respecto a los microcontaminantes orgánicos y más concretamente a los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), los primeros trabajos que se

publicaron fueron realizados en Estados Unidos y Europa. Así, Leister y Baker (1994) y Dickhut y Gustafson (1995) analizaron estos compuestos en la deposición atmosférica en zonas rurales próximas a la bahía de Chesapeake en los años 1990-1991 y 1991, respectivamente. Posteriormente, Golomb y col. (1997) analizaron muestras en zonas urbanas próximas a la bahía de Massachusetts entre el año 1992 y 1993. A nivel europeo, entre los primeros trabajos publicados destaca el realizado por Halsall y col. (1997) en dos ciudades del Reino Unido (Manchester y Cardiff) durante los años 1991 y 1992.

A partir de ahí empiezan a publicarse trabajos sobre estudios realizados en prácticamente todos los continentes. Entre otros, Garban y col. (2002) caracterizaron HAPs en deposición atmosférica en zonas urbanas, rurales, costeras y boscosas de Francia; Wu y col. (2005) analizaron este grupo de compuestos en zonas rurales, urbanas e industriales de la región de Tianjin (China), y Pekey y col. (2007) evaluaron estos microcontaminantes en zonas urbanas e industriales de la bahía de Izmir (Turquía).

En España, existen varios trabajos sobre los niveles de HAPs en aire ambiente, pero fundamentalmente en material particulado, de los que destacan entre otros los llevados a cabo por Vera y col. (2003), Gutierrez-Dabán y col. (2005), Callén y col. (2008), y Barrado y col. (2013). Estos niveles en material particulado también han sido evaluados en la Comunidad Autónoma de Cantabria por Arruti y col. (2012) y Ruiz (2014). Sin embargo, apenas existen trabajos que evalúen los niveles de estos compuestos en la deposición atmosférica, destacándose únicamente los realizados en zonas remotas y rurales por Fernández y col. (2003) en la zona de los Pirineos y por Fernández-González y col. (2014) en Galicia.

Para llevar a cabo el muestreo de los microcontaminantes orgánicos, se pueden encontrar varios equipos con los que se puede realizar esta toma de muestras. Del mismo modo que en el caso de los elementos traza, se pueden utilizar tanto captadores de deposición bruta o global, que recogen tanto partículas sedimentables secas como partículas sedimentables húmedas, como captadores de deposición húmeda, que recogen exclusivamente partículas sedimentables húmedas. Con respecto al tipo de equipo utilizado, el más ampliamente empleado en la bibliografía es el captador de deposición global o bruta compuesto por el sistema bote y embudo, ambos construidos de vidrio ámbar (UNE-EN 15980:2010; Vassura y col., 2011; Cavalcante y col., 2012). La altura a la cual se coloca el embudo de captación debe ser de al menos 1,5 metros sobre el nivel del suelo y la duración del período de muestreo suele oscilar entre 1 y 4 semanas en función del tipo de zona a estudiar y de la meteorología existente en ella. Otro tipo de equipo de muestreo son los recipientes de acero inoxidable empleados por

Bergknut y col. (2011) para la recogida de deposición global en áreas urbanas, rurales y remotas. Otra alternativa es el empleo de platos de acero de 60-76 cm y una profundidad de 19 cm, utilizados por Esen y col. (2008) y Guo y col. (2014). También son empleados para la recogida de deposición atmosférica de HAPs embudos de acero inoxidable a los cuales se les adjunta un filtro de fibra de vidrio para separar in situ la fracción particulada de la fracción soluble (Li y col., 2009). Existen además técnicas de muestreo pasivas. Este tipo de técnicas consisten en un sistema de embudo de recogida conectado a un cartucho que contiene material adsorbente. Este sistema fue adoptado y validado en campo para la recogida de deposición atmosférica de HAPs por Gocht y col. (2007) en zonas rurales del Sur de Alemania. El sistema consiste básicamente en un embudo de vidrio de borosilicato y un gran cartucho de adsorción relleno de Amberlite[®] IRA-743, aproximadamente unos 15 gramos de material adsorbente que se fija tanto en la parte superior del cartucho como en la parte inferior con tapones de lana de vidrio. A medida que la deposición global de HAPs se recoge a partir del embudo y atraviesa el cartucho, los HAPs tanto de la fase acuosa como de la fase particulada procedentes de la deposición húmeda y de la deposición seca son recogidos mediante adsorción y filtración respectivamente. Otros autores como Bergknut y col. (2011) y Fang y col. (2011) emplearon este tipo de dispositivos para llevar a cabo muestreos a largo plazo de PCBs, PBDEs y PCDD/Fs. Alternativamente a este equipo, Hovmand y col. (2007) emplearon un embudo de vidrio de borosilicato y un cartucho relleno con Amberlite® XAD-2 para realizar el muestreo de deposición atmosférica de PCDDs/Fs y PCBs.

Tal y como se comentaba anteriormente, también se emplean para llevar a cabo el muestreo de microcontaminantes orgánicos captadores de deposición húmeda (Pekey y col., 2007). En este caso el captador presenta dos recipientes de recogida y un sensor de lluvia que hace mover una tapa al inicio y al final de un evento de precipitación. Durante los eventos de precipitación la tapa se sitúa sobre el recipiente donde se recoge la deposición seca, y cuando finaliza, la tapa se mueve y se sitúa sobre el recipiente de deposición húmeda, recogiendo de esta manera en los diferentes recipientes, deposición atmosférica seca y deposición atmosférica húmeda.

Finalmente, y en lo referente a métodos analíticos se debe destacar que existen diferentes métodos tanto de extracción como de análisis para llevar a cabo la evaluación de los 16 HAPs categorizados por la EPA como contaminantes prioritarios: naftaleno (NAF), acenaftileno (ACI), acenafteno (ACE), fluoreno (FLU), fenantreno (FEN), antraceno (ANT), fluoranteno (FLA), pireno (PIR), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (CRI), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(a)pireno (BaP), indeno(1,2,3-cd)pireno (IcdP), benzo(ghi)perileno (BghiP) y dibenzo(a,h)antraceno (DahA).

Para el análisis de estos compuestos en la fase líquida, Ollivon y col. (1999) llevaron a cabo una extracción líquido-líquido con hexano:cloruro de metileno (85:15), seguido de una etapa de concentración en rotavapor y análisis mediante cromatografía líquida de alta eficacia y detector de fluorescencia (HPLC-FD). Por su parte, Gambaro y col. (2009) emplearon en la extracción líquido-líquido, hexano:cloruro de metileno (1:1), posteriormente realizaron una etapa de purificación o clean-up con columnas de sílica y análisis mediante cromatografía gaseosa con espectrometría de masas (GC-MS). Otros autores como Binici y col. (2014) llevaron a cabo una extracción en fase sólida (SPE) empleando como eluyentes cloruro de metileno y ciclohexano:acetona (4:1) y análisis mediante GC-MS. Esen y col. (2008) emplearon otro disolvente diferente en la etapa de extracción líquido-líquido (metanol) y posteriormente análisis mediante GC-MS.

Con respecto a la fase particulada, existen varias opciones a la hora de realizar la etapa de extracción. Una de ellas es la extracción con soxhlet, variando en función del autor las condiciones de trabajo y las mezclas de disolventes empleadas. De este modo, Zhang y col. (2008) emplearon acetona:ciclohexano (1:1) en la extracción con soxhlet, seguida de una purificación o clean-up con columnas de sílica y análisis mediante GC-MS. Otra posibilidad es la extracción en baño de ultrasonidos, tal y como propusieron Gambaro y col. (2009), quienes llevaron a cabo una extracción en baño de ultrasonidos empleando como disolventes una mezcla de pentano:cloruro de metileno (2:1), a continuación una etapa de purificación o clean-up con columnas de sílica y análisis mediante GC-MS.

En cuanto a PCDDs/Fs el procedimiento más común empleado en la bibliografía para realizar la extracción, la purificación y el análisis es el método 1613 propuesto por la EPA. Este método fue desarrollado para la determinación de los isómeros de las 2, 3, 7, 8 sustituídas, dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos en matrices acuosas y sólidas mediante cromatografía de gases con columna capilar de alta resolución (HRGC) y espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) (EPA, 1994; Gocht y col., 2007; Bergknut y col., 2011; Fang y col., 2011).

Finalmente la determinación de la deposición atmosférica de PCBs es analizada mayoritariamente mediante el método 1668B desarrollado por la EPA para la determinación de todos los congéneres bifenilos policlorados en agua, suelos, sedimentos, biosólidos y tejidos mediante HRGC/HRMS (EPA, 2008; Bergknut y col., 2011).

1.5. Hipótesis de partida y objetivos

La entrada de elementos traza y HAPs desde la atmósfera hacia la superficie vía deposición atmosférica depende básicamente de la intensidad de las actividades antropogénicas desarrolladas en una determinada zona. De este modo, los niveles serán totalmente diferentes en función de la zona a evaluar, por lo que aparecerán aportes diferentes en zonas industriales, urbanas, rurales y de tráfico, y por tanto, la deposición de estos microcontaminantes podrá considerarse como un buen indicador del tipo y de la intensidad de la actividad antropogénica que se está dando en una determinada área. Estos compuestos acaban siendo depositados tanto en suelos como en aguas. Así pues, la caracterización tanto de elementos traza como de HAPs en la deposición atmosférica, es totalmente necesaria para poder llevar a cabo la evaluación y la posterior identificación de las fuentes de emisión con el objetivo de evaluar los efectos sobre la salud humana y sobre los ecosistemas presentes en suelos, aguas continentales y aguas oceánicas.

Por otro lado, la Comunidad Autónoma de Cantabria presenta en una superficie relativamente reducida (5.321 km²) una gran diversidad de zonas afectadas por la actividad antropogénica de una forma muy diferente: un gran núcleo urbano situado alrededor de la bahía de Santander, varias áreas industriales de relativamente pequeña extensión (Torrelavega, sur de la bahía de Santander), y un buen número de zonas rurales donde el impacto de la contaminación es muy reducido, como por ejemplo la comarca de Liébana y la de Saja-Besaya. Por ello, y dadas las especiales características de esta comunidad, se pueden realizar estudios en todo tipo de áreas, urbana, industrial, rural y de tráfico, que permitan comparar los flujos de microcontaminantes en la deposición atmosférica.

Por ello el presente trabajo pretender desarrollar los siguientes objetivos:

- Caracterización, evaluación y estudio de la variación estacional de la deposición atmosférica bruta de elementos traza recogida en zonas rurales, industriales, urbanas y de tráfico en la Comunidad Autónoma de Cantabria.
- Identificación de las principales fuentes de emisión de elementos traza presentes en la fracción soluble de la deposición atmosférica mediante un modelo de receptor multivariable, concretamente empleando la factorización positiva de la matriz (PMF).
- Caracterización y evaluación de la fracción soluble de la deposición atmosférica bruta de HAPs recogida en zonas rurales, industriales, urbanas y

de tráfico en la Comunidad Autónoma de Cantabria y comparativa con los niveles encontrados en la bibliografía para cada tipo de zona.

- Estudio preliminar de las fuentes de emisión de los HAPs presentes en la fracción soluble de la deposición atmosférica en las diferentes zonas de estudio en base a ratios de diagnóstico de HAPs isómeros.

1.6. Bibliografía

Aas, W., Alleman, L.Y., Bieber, E., Gladtke, D., Houdret, J.L., Karlsson, V., Monies, C., 2009. Comparison of methods for measuring atmospheric deposition of arsenic, cadmium, nickel and lead. Journal of Environmental Monitoring 11 (6), 1276-1283.

Amodio, M., Catino, S., Dambruoso, P.R., De Gennaro, G., Di Gilio, A., Giungato, P., Laiola, E., Marzocca, A., Mazzone, A., Sardaro, A., Tutino, M., 2014. Atmospheric deposition: sampling procedures, analytical methods, and main recent findings from the scientific literature. Advances in Meteorology 2014, 1-27.

Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2012. Evaluation of the urban/rural particlebound PAH and PCB levels in the northern Spain (Cantabria region). Environmental Monitoring Assessment 184 (11), 6513-6526.

Azimi, S., Ludwig, A., Thévenot, D.R., Colin, J.L., 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. Science of the Total Environment 308 (1-3), 247-256.

Barrie, L.A., 1991. Scavenging ratios: black magic or a useful scientific tool? In Proc. 5th Int. Conf. Precipitation Scavenging and Atmospheric Exchange Processes, 15-19 July (edited by Slinn G. and Schwartz S.).

Barrado, A.I., García, S., Castrillejo, Y., 2013. Exploratory data analysis of PAH, nitro-PAH and hydroxy-PAH concentrations in atmospheric PM10-bound aerosol particles. Correlations with physical and chemical factors. Atmospheric Environment 67, 385-393.

Bergknut, M., Laudon, H., Jansson, S., Larsson, A., Gocht, T., Wiberg, K., 2011. Atmospheric deposition, retention, and stream export of dioxins and PCBs in a pristine boreal catchment. Environmental Pollution 159 (6), 1592-1598.

Binici, B., Yenisoy-Karakaş, S., Bilsel, M., Durmaz-Hilmioğlu, N., 2014. Sources of polycyclic hydrocarbons and pesticides in soluble fraction of deposition samples in Kocaeli, Turkey. Environmental Science and Pollution Research 21 (4), 2907-2917.

BOE 150 (2007). Real Decreto 812/2007, de 22 junio, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Bolin, B., Ingelstam, L., Mattsson, E., Oden, S., Rodhe, H., Tamm, C.O., Granat, L., Johannessen, M., 1971. Air Pollution Across National Boundaries, the Impact on the Environment of Sulfur in Air and Precipitation: Sweden's Case Study Contribution to the United Nations Conference on the Human Environment. The Swedish Preparatory Committee for the United Nations Conference on the Human Environment, Stockholm.

Bonet, A., Villar, E., Diaz-Caneja, N., Gutierrez, I., Martinez, A., 1988. A comparative study of the ion composition of precipitation in two industrialized cities in Cantabria (Spain). Environment International 14 (3), 229-236.

Brown, R.J.C., Shaw, M.C., Roberts, M.R., 2006. Practical methodology for the solubility speciation analysis of ambient dust deposits for heavy metals: application to a 6-month measurement campaign. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 86 (6), 453-460.

Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M., 2008. Long-range atmospheric transport and local pollution sources on PAH concentrations in a South European urban area. Fulfilling of the European Directive. Water, Air, and Soil Pollution 190 (1), 271-285.

Cao, Z., Yang, Y., Lu, J., Zhang, C., 2011. Atmospheric particle characterization, distribution, and deposition in Xi'an, Shaanxi Province, Central China. Environmental Pollution 159 (2), 577-584.

Casado, H., Encinas, D., Lacaux, J.P., 1996. Relationship between the atmospheric particulate fraction and the ionic content of precipitation in an area under influence of a waste incinerator located in the Basque Country. Atmospheric Environment 30 (10-11), 1537-1542.

Cavalcante, R.M., Sousa, F.W., Nascimento, R.F., Silveira, E.R., Viana, R.B., 2012. Influence of urban activities on polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation: distribution, sources and depositional flux in a developing metropolis, Fortaleza, Brazil. Science of the Total Environment 414, 287-292.

Dämmgen, U., Grünhage, L., Jäger, H.J., 1997. Description, assessment and meaning of vertical fluxes of matter within ecotopes: a systematic consideration. Environmental Pollution 96 (2), 249-260.

Dämmgen, U., Erisman, J.W., Cape, J.N., Grünhage, L., Fowler, D., 2005. Practical considerations for addressing uncertainties in monitoring bulk deposition. Environmental Pollution 134 (3), 535-548.

Deboudt, K., Flament, P., Bertho, M.L., 2004. Cd, Cu, Pb and Zn concentrations in atmospheric wet deposition at a coastal station in Western Europe. Water, Air, and Soil Pollution 151 (1), 335-359.

Dickhut, R.M., Gustafson, K.E., 1995. Atmospheric inputs of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to southern Chesapeake Bay. Marine Pollution Bulletin 3 (6), 385-396.

Dollard, G.J., Unsworth, M.H., Harve, M.J., 1983. Pollutant transfer in upland regions by occult precipitation. Nature 302 (5905), 241-242.

Engelmann, R.J., 1971. Scavenging prediction using ratios of concentration in air and precipitation. Journal of Applied Meteorology 10, 493-497.

EPA. United States Environmental Protection Agency, 1994. Method 1613. Tetrathrough Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS.

EPA. United States Environmental Protection Agency, 2008. Method 1668B. Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS.

Erisman, J.W., Beier, C., Draaijers, G., Lindberg, S., 1994. Review of deposition monitoring methods. Tellus 46B, 79-93.

Erisman, J.W., Draaijers, G., 1995. Atmospheric deposition in relation to acidification and eutrophication. Studies in Environmental Science 63. Elsevier, Amsterdam.

Erisman, J.W., Vermeulen, A., Hensen, A., Flechard, C., Dämmgen, U., Fowler, D., Sutton, M., Grünhage, A., Tuovinen, J.P., 2005. Monitoring and modelling of biosphere/atmosphere exchange of gases and aerosols. Environmental Pollution 133 (3), 403-413.

Esen, F., Sıddık Cindoruk, S., Tasdemir, Y., 2008. Bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial site of Turkey. Environmental Pollution 152 (2), 461-467.

Fang, M., Choi, S.D., Baek, S.Y., Park, H., Chang, Y.S., 2011. Atmospheric bulk deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in the vicinity of an iron and steel making plant. Chemosphere 84 (7), 894-899.

Fernández, P., Carrera G., Grimalt, J.O., Ventura, M., Camarero, L., Catalan, J., Nickus, U., Thies, H., Psenner, R., 2003. Factors governing the atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to remote areas. Environmental Science and Technology 37 (15), 3261-3267.

Fernández-González, R., Yebra-Pientel, I., Martínez-Carballo, E., 2014. Atmospheric pollutants in fog and rain events at the northwestern mountains of the Iberian Peninsula. Science of the Total Environment 497-498, 188-199.

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., 1986. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. Wiley, New York.

Gallagher, M., Fontan, J., Wyers, P., Ruijgrok, W., Duyzer, J., Hummelshoj, P., Pilegaard, K., Fowler, D., 1997. Atmospheric particles and their interactions with natural surfaces. Biosphere-atmosphere exchange of pollutants and trace substances. Springer, Berlin.

Gutiérrez-Dabán, A., Fernández-Espinosa, A.J., Ternero-Rodríguez, M., 2005. Particlesize distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air in southern Spain. Analytical and Bioanalytical Chemistry 381 (3), 721-736.

Galloway, J.N., Thornton, J.D., Norton, S.A., Volchok, H.L., McLean, R.A.N., 1982. Trace metals in atmospheric deposition: A review and assessment. Atmospheric Environment 16 (7), 1677-1700.

Galloway, J.N., Savoie, D.L., Keene, W.C., Prospero, J.M., 1993. The temporal and spatial variability of scavenging ratios for nss sulfate, nitrate, methanesulfonate and sodium in the atmosphere over the north Atlantic Ocean. Atmospheric Environment 27 (2), 235-250.

Gambaro, A., Radaelli, M., Piazza, R., Stortini, A.M., Contini, D., Belosi, F., Zangrando, R., Cescon, P., 2009. Organic micropollutants in wet and dry depositions in the Venice Lagoon. Chemosphere 76 (8), 1017-1022.

Garban, B., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., Chevreuil, M., Ollivon, D., 2002. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. Atmospheric Environment 36 (34), 5395-5403.

Gocht, T., Klemm, O., Grathwohl, P., 2007. Long-term atmospheric bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rural areas of Southern Germany. Atmospheric Environment 41 (6), 1315-1327.

Golomb, D., Ryan, J, Underhill, J., Wade, T., Zemba, S., 1997. Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay-II. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Atmospheric Environment 31 (9), 1361-1368.

Guerzoni, S., Rampazzo, G., Molinaroli, E., Rossini, P., 2005. Atmospheric bulk deposition to the Lagoon of Venice-part II. Source apportionment analysis near the industrial zone of Porto Marghera, Italy. Environment International 31 (7), 975-982.

Guo, L.C., Bao, L.J., She, J.W., Zeng, E.Y., 2014. Significance of wet deposition to removal of atmospheric particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons: a case study in Guangzhou, China. Atmospheric Environment 83, 136-144.

Grünhage, L., Dämmgen, U., Hertstein, U., Jäger, H.J., 1993. Response of grassland ecosystem to air pollutants: I-Experimental concept and site of the braunschweig grassland investigation program. Environmental Pollution 81 (2), 163-171.

Grünhage, L., Dämmgen, U., Haenel, H.D., Jäger, H.J., 1998. Response of grassland ecosystem to air pollutants: VI-The chemical climate: concentrations and potential flux densities of relevant criteria pollutants. Environmental Pollution 101 (2), 215-220.

Halsall, C.J., Coleman, P.J., Jones, K.C., 1997. Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities. Chemosphere 35 (9), 1919-1931.

Hovmand, M.F., Vikelsøe, J., Andersen, H.V., 2007. Atmospheric bulk deposition of dioxin and furans to Danish background areas. Atmospheric Environment 41 (11), 2400-2411.

Injuk, J., Van Grieken, R., 1995. Atmospheric concentrations and deposition of heavy metals over the North Sea: A literature review. Journal of Atmospheric Chemistry 20 (2), 179-212.

Jaffrezo, J.L., Colin J.L., 1988. Rain-aerosol coupling in urban area: Scavenging ratio measurement and identification of some transfer processes. Atmospheric Environment 22 (5), 929-935.

Köhler, A., Fleck, W., 1966. Vergleichende Staubniederschlags- und Staubkonzentrationsmessungen. Staub Reinhaltung Luft 26, 105-110.

Krupa, S.V., 2002. Sampling and physico-chemical analysis of precipitation: a review. Environmental Pollution 120 (3), 565-594.

Kyllönen, K., Karlsson, V., Ruoho-Airola, T., 2009. Trace element deposition and trends during a ten year period in Finland. Science of the Total Environment 407 (7), 2260-2269.

Leister, D.L., Baker, J.E., 1994. Atmospheric deposition of organic contaminants to the Chesapeake bay. Atmospheric Environment 28 (8), 1499-1520.

Li, J., Cheng, H., Zhang, G., Qi, S., Li, X., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and exchange at the air-water interface of Luhu, an urban lake in Guangzhou, China. Environmental Pollution 157 (1), 273-279.

Likens, G.E., Bormann, F.H., Johnson, N.M., 1972. Acid rain. Environment: Science and Policy for Sustainable Development 14 (2), 33-40.

Mateu, J., Forteza, R., Cerdá, V., 1996. Major inorganic species in rain water collected in Majorca (Spain): a preliminary study. Journal of Environmental Science and Health 31 (7), 1669-1682.

Mijić, Z., Stojić, A., Perišić, M., Rajšić, S., Tasić, M., Radenković, M., Joksić, J., 2010. Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. Atmospheric Environment 44 (30), 3630-3637.

Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Tiphagne, K., Garban, B., 2005. Atmospheric bulk deposition of trace metals to the Seine river Basin, France: concentrations, sources and evolution from 1988 to 2001 in Paris. Water, Air, and Soil Pollution 164 (1), 119-135.

Ollivon, D., Blanchard, M., Garban, B., 1999. PAH fluctuations in rivers in the Paris region (France): impact of floods and rainy events. Water, Air, and Soil Pollution 115 (1), 429-444.

Pekey, B., Karakaş, D., Ayberk, S., 2007. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Izmit Bay, Turkey. Chemosphere 67 (3), 537-547.

Ridame, C., Guieu, C., Loÿe-Pilt, M.D., 1999. Trend in total atmospheric deposition fluxes of aluminium, iron, and trace metals in the northwestern Mediterranean over the past decade (1985-1997). Journal of Geophysical Research 104 (23), 30127-30138.

Rossini, P., Matteucci, G., Guerzoni, S., 2010. Atmospheric fall-out of metals around the Murano glass-making district (Venice, Italy). Environmental Science and Pollution Research 2010 (17), 40-48.

Ruiz, S., 2014. Evaluación de los niveles de metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en aire ambiente en zonas afectadas por fuentes puntuales en Cantabria. Tesis doctoral, Universidad de Cantabria, Santander.

Savoie, D.L., Prospero, J.M., Necs, R.T., 1987. Washout ratios of nitrate, non-sea-salt sulfate and seasalt on Virginia Key, Florida and on American Samoa. Atmospheric Environment 21 (1), 103-112.

Sakata, M., Tani, Y., Takagi, T., 2008. Wet and dry deposition fluxes of trace elements in Tokyo Bay. Atmospheric Environment 42 (23), 5913-5922.

Schroeder, W.H., Dobson, M., Kane, D.M., Johnson, N.D., 1987. Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: a review. JAPCA. Journal of Air Pollution Control and Hazardous Waste Management 37 (11), 1267-1285.

Scott, B.C., 1978. Parameterization of sulfate removal by precipitation. Journal of Applied Meteorology 17, 1375-1389.

Scott, B.C., 1981. Sulfate washout ratios in winter storms. Journal of Applied Meteorology 20, 619-625.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. Atmospheric Chemistry and Physics, John Wiley & Sons, Hoboken, 2nd edition, NJ, USA.

Slinn, W.G.N., 1982. Predictions for particle deposition to vegetated surfaces. Atmospheric Environment 16 (7), 1785-1794.

Sweet, C.W., Weiss, A., Vermette, S.J., 1998. Atmospheric deposition of trace metals at three sites near the Great Lakes. Water, Air, and Soil Pollution 103 (1), 423-439.

Tsitouridou, R., Anatolaki, C., 2007. On the wet and dry deposition of ionic species in the vicinity of coal-fired power plants, northwestern Greece. Atmospheric Research 83 (1), 93-105.

UNE-EN 15980:2011. Calidad del aire. Determinación de la deposición de benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno.

UNE-EN 15841:2010. Calidad del aire. Método normalizado para la determinación de arsénico, cadmio, plomo y níquel en la deposición atmosférica.

Usero, J., Gracia, I., 1986a. Chemical element balances and identification of dustfall sources from the Seville atmospheric environment. Toxicological and Environmental Chemistry 11 (1), 51-60.

Usero, J., Gracia, I., 1986b. Trace and major elements in atmospheric deposition in the "Campo de Gibraltar" region. Atmospheric Environment 20 (8), 1639-1646.

Vassura, I., Passarini, F., Ferroni, L., Bernardi, E., Morselli, L., 2011. PCDD/Fs atmospheric deposition fluxes and soil contamination close to a municipal solid waste incinerator. Chemosphere 83 (10), 1366-1373.

VDI 2119 sheet 4, 1997, German standard. Measurement of Particulate Precipitations -Microscopic differentiation and size fractionated determination of particle deposition on adhesive collection plates-Sigma-2 sampler. Beuth, Berlin.

Vera, A., López, J., Santana, P., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria. Environment International 29 (4), 475-480.

Wu, S.P., Tao, S., Xu, F.L., Dawson, R., Lan, T., Li, B.G., Cao, J., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons in dustfall in Tianjin, China. Science of the Total Environment 345 (1-3), 115-126.

Zhang, S., Zhang, W., Shen, Y., Wang, K., Hu, L., Wang, X., 2008. Dry deposition of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the southeast suburb of Beijing, China. Atmospheric Research 89 (1-2), 138-148.



Niveles de elementos traza en depósitos atmosféricos en Cantabria

2.1. Introducción

La deposición atmosférica bruta o total de elementos traza puede ser considerada como un buen indicador de la influencia de las actividades antropogénicas sobre el Medio Ambiente. Además, el análisis de todo este material atmosférico que se deposita es útil para la identificación de la variabilidad, flujos, y fuentes de contaminantes del aire (Bermudez y col., 2012). Como consecuencia de la actividad humana, la emisión de elementos traza hacia la atmósfera depende fuertemente del uso del suelo y de la intensidad de la actividad antropogénica (Styers y Chappelka, 2009); por tanto, la entrada de estos elementos hacia el Medio Ambiente vía deposición atmosférica varía ampliamente entre áreas industriales, urbanas, sub-urbanas, rurales y remotas (Shi y col., 2012). Así mismo, siempre que se evalúe la deposición atmosférica sobre una zona determinada no se debe despreciar la contribución del transporte de largo alcance de elementos traza.

Las fuentes de los elementos traza son amplias y diversas. Algunos de ellos presentan un origen natural, por ejemplo Al, Ca, Fe, Mg y Ti proceden frecuentemente del polvo del suelo, mientras que otros como Na, K, Mg y Ca se asocian al aerosol marino (Hovmand y Kystol, 2013). Sin embargo, muchos de los elementos traza que pueden potencialmente afectar a la salud humana son principalmente emitidos por actividades antropogénicas, tales como el tráfico rodado (partículas y gases de escape de vehículos, desgaste de frenos y ruedas y abrasión del asfalto (Thorpe y Harrison, 2008)); otros modos de transporte, como la navegación (Viana y col., 2009); sistemas de combustión domésticos (Kemp, 2002); y actividades industriales, como las instalaciones de combustión (Petaloti y col., 2006), producción de hierro y acero, metalurgia no férrea, industrias cerámicas o plantas petroquímicas (Querol y col., 2007). Además de todas las fuentes anteriores, existen fuentes fugitivas como pueden ser puertos marítimos y polígonos industriales que emiten gran cantidad de material particulado en el cual están asociados estos metales (Castillo y col., 2013).

La deposición atmosférica se estudia con más frecuencia en zonas rurales, regionales y remotas, con el objetivo de determinar el transporte regional y transfronterizo de contaminantes hacia estos ecosistemas (Sweet y col., 1998; Deboudt y col., 2004; Kyllönen y col., 2009; Hovmand y Kystol, 2013). Sin embargo, los estudios en zonas urbanas y zonas influenciadas por las actividades industriales son relativamente importantes en la bibliografía (Jeffries y Snyder, 1981; Tate y Bates, 1984; Usero y Gracia 1986a, b; Azimi y col., 2003, 2004, 2005a, b; Wong y col., 2003; Motelay-Massei y col., 2005; Rossini y col., 2005, 2010; Sharma y col., 2008; Mijić y col., 2010; Soriano y col., 2012; Castillo y col., 2013). En general, la entrada de metales traza vía deposición atmosférica es mucho mayor en ambientes urbanos e industriales; además, en este tipo

de zonas también se encuentran concentraciones mayores de los elementos en plantas y suelos en comparación con zonas rurales (Styers y Chappelka, 2009). En estas zonas, la contribución de la deposición seca (principalmente partículas sedimentables procedentes de fuentes puntuales locales) a la deposición total puede tener una importancia significativa (Aas y col., 2009). Algunos estudios han centrado sus investigaciones en la fracción soluble de la deposición atmosférica de metales (Tate y Bates, 1984; Usero y Gracia 1986a). El principal motivo es que la fracción soluble se transfiere de manera mucho más rápida hacia las plantas y las aguas subterráneas, representando un mayor peligro hacia el medio ambiente respecto de la fracción insoluble.

Por otro lado, la deposición atmosférica es uno de los principales caminos por los cuales los elementos traza, entre los que se encuentran los metales y metaloides, llegan a suelos, aguas continentales (superficiales y subterráneas) y al agua de mar (Soriano y col., 2012; Castillo y col., 2013; Okubo y col., 2013). La deposición de metales es una importante fuente de contaminación de suelos: los metales presentan un período de vida relativamente corto en la atmósfera, ya que se asocian a las partículas, pero una vez incorporados a los suelos vía deposición, la fracción soluble de estos elementos tiende a acumularse y puede alterar los ciclos biogeoquímicos (Pouyat y McDonnell, 1991). Además, el enriquecimiento de los suelos en metales podría afectar al crecimiento de la vegetación y podría alterar la fotosíntesis (Li y col., 2010). Así mismo, dependiendo de la movilidad de los metales y de las características físico-químicas del suelo, las aguas subterráneas y superficiales podría también llegar a ser contaminadas, ocasionando potenciales efectos perjudiciales a la salud humana y el medio ambiente.

Se pueden encontrar en la bibliografía una gran cantidad de estudios donde se ha analizado la relación entre la deposición atmosférica de elementos traza y la contaminación de suelos. Por ejemplo, Soriano y col. (2012) llevaron a cabo el estudio de la entrada de metales tóxicos hacia los suelos vía deposición atmosférica en una zona industrial en Castellón (España). Estos autores reportaron que la implementación de medidas correctoras por parte de las principales empresas de la zona, consistentes en diferentes tratamientos de las materias primas de origen mineral, ha reducido los niveles de material sedimentado y ha conducido a una menor entrada de metales hacia el suelo, principalmente de Pb, Cd y Bi. Por otro lado, Herndon y col. (2011) concluyeron que el transporte atmosférico de Mn condujo a la contaminación de suelo en una zona industrial de Pennsylvania (USA). El estudio reveló que aproximadamente el 53% de Mn en el suelo se atribuyó a la deposición atmosférica procedente de fuentes antropogénicas. También se han encontrado altos valores de Mn en suelo en el Norte de Italia (Vallecamonica), donde varias plantas de fabricación de ferroaleaciones trabajaron durante más de un siglo hasta el año 2001 (Borgese y col., 2013). Bermudez

y col. (2010) identificaron niveles distintos de metales pesados y elementos traza en capas superficiales del suelo en zonas industriales (industria cementera y minería de uranio a cielo abierto), de agricultura y residenciales en la región de Córdoba (Argentina) estableciendo una relación con las fuentes de estos metales presentes en el área de estudio. Posteriormente, Bermudez y col. (2012) establecieron la relación entre la deposición atmosférica de estos elementos y sus niveles en las capas superficiales del suelo y en el trigo en esta región de Argentina. Concluyeron que la entrada de metales pesados procedentes de la atmósfera podría llevar a riesgos potenciales para la salud procedentes del consumo de trigo.

Como se ha indicado en la introducción, Cantabria es una pequeña región en el norte de España que combina diferentes usos del suelo con diferentes intensidades de actividad antropogénica. Las zonas urbanas, industriales y de tipo rural conviven en un área de tamaño relativamente pequeño (5.321 km²). Estudios llevados a cabo previamente han mostrado grandes diferencias entre los niveles de metales en el material particulado (PM10) en zona urbana (Santander) y rural (Los Tojos) en esta región (Arruti y col., 2010, 2011). Además, se identificaron altos niveles de metales en municipios de Cantabria próximos a las fuentes puntuales industriales (Ruiz y col., 2014). Teniendo en cuenta todos los resultados descritos anteriormente, el objetivo de este capítulo es estudiar la variabilidad de elementos traza en la deposición atmosférica bruta en zonas rurales, industriales, urbanas y de tráfico en la Comunidad de Cantabria. Para abordar este estudio se tendrán en cuenta tanto la fracción soluble como la fracción insoluble de la deposición atmosférica. Además, se toma como referencia un informe que muestra los niveles de fondo de metales pesados y elementos traza en Cantabria (Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria, 2011) para llevar a cabo un análisis comparativo de los niveles de los elementos estudiados que están presentes en suelos locales y la entrada de estos elementos a través de la deposición atmosférica.

2.2. Metodología

2.2.1. Áreas de estudio

El estudio fue realizado en la Comunidad Autónoma de Cantabria (593.121 habitantes, 2011) situada en el norte de España. Esta pequeña región (5.300 km²) cuenta con diferentes tipos de paisajes: costas (aproximadamente 135 km frente al Mar Cantábrico), altas cordilleras montañosas (Picos de Europa), profundos valles, y áreas urbanas (Bahía de Santander y Torrelavega) donde se localizan los principales emplazamientos industriales, relacionados mayoritariamente con actividades químicas

y metalúrgicas. Por tanto, la heterogeneidad de esta pequeña región permite la comparación de la deposición de algunos elementos traza en función de los diferentes usos del suelo y por tanto de la intensidad de las actividades antropogénicas. Se seleccionaron cuatro puntos de muestreo en total que representan zonas urbanas, industriales, rurales y tráfico. La ubicación de los diferentes puntos de muestreo se pueden observar en la Figura 2.1.



Figura 2.1. Puntos de muestreo de la deposición atmosférica.

Las características que presentan los diferentes puntos de muestreo son las siguientes:

Santander (SANT), capital de la Comunidad Autónoma de Cantabria, es una ciudad costera de tamaño medio (179.921 habitantes, 2011) que se extiende a lo largo de una amplia bahía. Es la ciudad más poblada de la Comunidad y principalmente una ciudad comercial y residencial con un nivel de contaminación medio-bajo. Sin embargo, en los alrededores de la ciudad se encuentran zonas industriales relacionadas mayoritariamente con la producción de hierro, acero y ferroaleaciones. El punto de muestreo en Santander (SANT, 43º28'22,33''N, 3º47'52,67''O, 23 metros sobre el nivel del mar) se localiza en el campus de la Universidad de Cantabria, concretamente en el tejado de la "Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y Telecomunicación- ETSIIyT", a unos 30 metros de altura con respecto al suelo. Es un punto de muestreo representativo de fondo urbano. En la Figura 2.2 se observa en detalle el punto de muestreo.



Figura 2.2. Punto de muestreo SANT sobre el tejado de la ETSIIT y captador de deposición bruta.

Maliaño (MAL; 9.609 habitantes, 2011) es una pequeña localidad situada en la parte sur de la Bahía de Santander perteneciente al municipio de Camargo (31.556 habitantes, 2011). Maliaño está altamente influenciada por las zonas industriales cercanas, principalmente por una planta de producción de ferroaleaciones de manganeso situada a 0,66 km de distancia de la estación de muestreo en dirección sudsudeste (SSE). El punto de muestreo (MAL, 43º25'12,35"N, 3º50'30,13"O, 5 metros sobre el nivel del mar) se situó en el

tejado de un edificio municipal, "Casa El Botiquín", a unos 3 metros sobre el nivel del suelo, en el parque de Cros. A pesar de que MAL está también influenciado por el tráfico y el fondo urbano se considera como punto de muestreo de tipo industrial. En la Figura 2.3 se puede observar con claridad el punto de muestreo MAL sobre el edificio municipal.



Figura 2.3. Punto de muestreo MAL sobre el tejado de "Casa El Botiquín".

Bárcena Mayor (BAR; 434 habitantes, 2011) es un pequeño pueblo en el corazón de Cantabria localizado en el Parque Natural Saja-Besaya. El punto de muestreo (43º09'25,86"N, 4º14'21,44"O, 431 metros sobre el nivel del mar) se sitúa concretamente en una parcela entre los pueblos de Bárcena Mayor y Los Tojos rodeado de una zona boscosa y cercano a una cabaña y a una carretera con una densidad de tráfico pequeña. El punto de muestreo se localiza a unos 50 km de Santander en dirección suroeste y se considera como un punto de muestreo de tipo rural. En las Figuras 2.4 y 2.5 se muestra en detalle el punto de muestreo.



Figura 2.4. Punto de muestreo BAR. Invierno 2012.



Figura 2.5. Punto de muestreo BAR. Primavera 2012.

 El cuarto punto de muestreo se situó muy cerca de la principal autopista que atraviesa la región de Cantabria (A8). Esta estación de medida (43º19'13.46"N, 4º13'53,03"O, 201 metros sobre el nivel del mar) se localizó a 1,3 km de Cabezón de la Sal (CAB) en el punto kilométrico 248. Aunque el punto de muestreo no se localizó en el punto de máxima intensidad de tráfico de esta autopista, recibe aportaciones de elementos traza procedentes mayoritariamente de tráfico rodado. De este modo, este emplazamiento se considera como un punto de muestreo de tipo tráfico. El punto de muestreo se puede observar en la Figura 2.6.



Figura 2.6. Punto de muestreo CAB junto a la autopista A8.

2.2.2. Muestreo de deposición atmosférica de elementos traza

El muestreo de deposición atmosférica bruta en los diferentes puntos de muestreo se llevó a cabo empleando un captador de deposición atmosférica bruta global. Este tipo de equipos están formados por un recipiente de recogida de polietileno de alta densidad de 10 litros de capacidad conectado a un embudo colector de una superficie de recogida de 0,0779 m². El equipo de muestro (bote más embudo) se colocó sobre un chasis de acero. A este chasis se le añadió en la parte superior un anillo protector de policarbonato para evitar el anidamiento de pájaros y la captación de insectos y hojas. Finalmente, el chasis se fijó a unas pesadas losas mediante tornillos de gran tamaño. El equipo de muestreo de deposición atmosférica de elementos traza se detalla en la Figura 2.7.



Figura 2.7. Detalle del equipo de muestreo de deposición atmosférica de elementos traza.

El equipo de muestreo empleado se basa en el estándar UNE-EN 15841:2010 (Calidad del aire ambiente. Método normalizado para la determinación de arsénico, cadmio, plomo y níquel en depósitos atmosféricos). Se debe destacar que el Comité Europeo de Normalización (CEN) recomienda captadores de deposición atmosférica bruta de tipo bote-embudo para recoger y evaluar la deposición de metales, aunque existen estudios (Dämmgen y col., 2005) que indican que pueden existir algunos errores en la evaluación de la deposición atmosférica mediante el empleo de estos captadores que podrían resultar de un muestreo pobre y deficitario y de una estrategia de medida defectuosa. Por otro lado, Aas y col. (2009) evaluaron las incertidumbres de los distintos equipos de muestreo (captador de deposición húmeda, captador de deposición bruta, captador tipo Bergerhoff y captador de deposición bruta de bote-embudo) obteniendo la incertidumbre más pequeña para el equipo de muestreo bote-embudo. Además, este dispositivo se recomienda también para la medida de la deposición atmosférica total en zonas industriales y principalmente cuando esta deposición no se debe únicamente a la precipitación (Aas y col., 2009).

Con respecto al muestreo, un parámetro que hay que tener en cuenta es la altura sobre el nivel de suelo a la que se coloca el embudo de recogida. En nuestro caso esta altura fue de 1,7 metros con el objetivo de minimizar la recogida de partículas re-suspendidas procedentes del suelo. El muestreo fue llevado a cabo mensualmente y al final de cada período el embudo fue aclarado con 250 ml de agua ultrapura y tanto el bote como el embudo fueron remplazados por unos limpios. Finalmente, el período de muestreo en SANT estuvo comprendido entre Septiembre de 2009 y Febrero de 2013, mientras que en CAB y MAL se realizó entre Enero de 2012 y Febrero de 2013. Por último, esta etapa de muestreo en BAR se llevó a cabo entre Noviembre de 2011 y Febrero de 2013. En resumen, se recogieron las siguientes muestras: 40 muestras en SANT, 16 muestras en BAR y 13 muestras en CAB y MAL.

Con respecto a los niveles de metales pesados y elementos traza en los suelos de Cantabria, estos han sido obtenidos a partir del documento "Determinación de niveles de fondo y niveles genéricos de referencia para protección de la salud humana de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad Autónoma de Cantabria" (Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria, 2011). En este documento se pueden encontrar datos de una gran cantidad de puntos de la región y concretamente alguno de ellos se encuentra bastante próximo a los puntos de muestreo de deposición atmosférica. Las distancias promedio entre los puntos de muestreo de deposición atmosférica y los puntos de muestreo de suelos son de 2,3 km para Santander, 2,7 para Maliaño, 6,3 para Bárcena Mayor y 3,6 para Cabezón de la Sal. Se utilizan para llevar a cabo la comparación en cado punto de niveles promedio de elementos traza.

2.2.3. Procedimiento de análisis

Las diferentes muestras se recogen completando períodos de muestreo mensuales. En algunos casos, y debido a eventos con grandes precipitaciones, los recipientes de recogida de la deposición fueron reemplazados hasta dos y tres veces dentro de un mismo período, bien es cierto que este hecho fue poco común y solía tener lugar en la estación de invierno. Una vez finalizado este período las muestras de deposición atmosférica se transportan desde los diferentes puntos de muestreo hasta el laboratorio. En primer lugar se analiza la cantidad de precipitación mediante gravimetría y el pH que determina su acidez. El rango de pH obtenido depende del punto de muestreo: MAL (5,4-7,2), CAB (4,5-6,4), BAR (4,6-7,6) y SANT (5,9-6,9). Posteriormente las muestras son filtradas mediante un sistema de filtración a vacío, empleando filtros de membrana de 0,45 μ m (ésteres de celulosa, Millipore®, 47 mm de diámetro interno) con el objetivo de separar la muestra en dos fracciones, fracción

soluble y fracción insoluble. La fracción soluble se acidifica hasta pH=1 con ácido nítrico y se almacena a 4ºC hasta que se lleve a cabo el análisis.

Con respecto a la fracción insoluble, el tratamiento para el análisis de metales en esta fase se lleva a cabo de acuerdo al estándar UNE-EN 14902:2006 (Calidad del aire ambiente. Método normalizado para la medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión). Los filtros son sometidos a un programa de digestión asistida por microondas en medio ácido de 1 hora de duración, en los que se llega a alcanzar la temperatura de 185°C mediante dos rampas de temperatura. Para realizar la digestión de los filtros se emplea una mezcla ácida de 8 ml de HNO₃ 65% (Suprapur[®], Merck) y 2 ml de H₂O₂ (Suprapur[®], Merck). Tras el proceso de digestión en microondas, el extracto obtenido se filtra a través de unos filtros de jeringa de 0,45 µm de polipropileno y se aclara con agua Milli-Q el vaso de digestión.

Finalmente se lleva a cabo el análisis de As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, Zn y V mediante un equipo de plasma de acoplamiento inductivo con un espectrómetro de masas y celda de colisión/reacción (CRC-ICP-MS) operando en modo hidrógeno para evitar posibles interferencias de matriz. En esta etapa de análisis se emplea Re como patrón interno y una solución estándar multi-elemento para realizar la calibración. Además, para minimizar la contaminación de las muestras se trabaja con ICP-MS en sala limpia. Debido a que se obtiene una recuperación de Ti relativamente baja en el material de referencia NIST 1649 (68%), consecuencia de una digestión incompleta del material, se corrige el nivel de Ti en la fracción insoluble de la deposición atmosférica de acuerdo al procedimiento descrito en Fernández-Olmo y col. (2014).

Se ha evaluado también el límite de detección del método para la fracción insoluble a partir del control del contenido de elementos traza en filtros blancos de ésteres de celulosa, de acuerdo al procedimiento que establece el estándar UNE-EN 14902:2006 Calidad del aire ambiente. Método normalizado para la medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM 10 de la materia particulada en suspensión. Se analizaron un total de 20 filtros blancos para llevar a cabo el cálculo del límite de detección del método, que se recoge en la Tabla 2.1. Este valor se representa de dos maneras distintas: en primer lugar como la cantidad de analito más pequeña que es detectable (ng) y en segundo lugar teniendo en cuenta un período de muestreo promedio (30 días) y el área de recogida de nuestro equipo de muestreo (0,0779 m²) con el fin de obtener las unidades de flujo de deposición más habituales (μ g·m⁻²·día⁻¹).

Elemento	Límite de detección (ng)	Límite de detección (µg·m⁻²·día⁻¹)					
As	0,7	0,0003					
Cd	2,8	0,001					
Cu	55,4	0,024					
Cr	48,7	0,021					
Ti	15,5	0,0066					
Mn	12,1	0,0052					
Ni	89,1	0,038					
Pb	467	0,20					
v	5,3	0,0023					
Мо	2,6	0,001					
Zn	1.329	0,57					

Tabla 2.1. Límites de detección del método para el análisis de la fracción insoluble de ladeposición atmosférica.

Con respecto a la fase soluble el límite de detección del método depende única y exclusivamente del límite de detección del equipo a utilizar. En la Tabla 2.2 se recogen los valores típicos obtenidos en la medición de las muestras.

Elemento	Límite de detección (µg·l ⁻¹)					
As	0,0015					
Cd	0,0014					
Cu	0,047					
Cr	0,0037					
Ti	0,015					
Mn	0,0037					
Ni	0,015					
Pb	0,0036					
V	0,0005					
Мо	0,0023					
Zn	0,011					

 Tabla 2.2. Límites de detección para el análisis de la fracción soluble de la deposición atmosférica.

Posteriormente, este límite de detección se transforma en unidades de flujo de deposición teniendo en cuenta la precipitación y el tiempo de muestreo.

2.3. Niveles de elementos traza

Los niveles de los diferentes elementos estudiados en las cuatro estaciones de muestreo se muestran en la Figura 2.8.





La deposición atmosférica bruta se calcula como la suma de la fracción soluble y la fracción insoluble. Además, los niveles de los elementos estudiados en los suelos en Cantabria, en puntos muy cercanos a los puntos de muestreo de deposición atmosférica se muestran en la Figura 2.9. Estos valores se calculan promediando los niveles de los elementos traza en suelos de entre tres y cuatro puntos de muestreo próximos a la ubicación de los muestreadores de deposición bruta, a partir de un informe sobre los niveles de fondo de metales pesados y elementos traza en la Comunidad Autónoma de Cantabria (Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria 2011).



Figura 2.9. Niveles de metales traza (mg·kg⁻¹) en suelos próximos a los puntos de muestreo de deposición atmosférica: Cabezón de la Sal (N=3), Bárcena Mayor (N=4), Maliaño (N=4) y Santander (N=3). Las barras indican los valores máximo y mínimo; las cajas representan el percentil 75, la mediana y el percentil 25.

Los flujos de los elementos estudiados en la deposición atmosférica para las zonas rural, urbana y tráfico siguen un orden similar, Zn> Mn>> Cu \approx Ti> Pb> V \approx Cr> Ni>> As \approx Mo> Cd, con la excepción de Cr en lugar de Pb en el punto urbano (SANT). Este orden cambia para el punto de muestreo industrial, donde se identifica un flujo de deposición muy alto de Mn. Así, el orden en cuanto al flujo de elementos en MAL queda Mn>> Zn>> Ti> Cu> Pb> Cr> V> Ni>> As \approx Mo> Cd.

Los flujos de deposición atmosférica de los distintos elementos obtenidos en este estudio se comparan con valores obtenidos en todo el mundo para zonas urbanas, industriales, tráfico y rurales/regionales (Tabla 2.3). Para la elaboración de esta Tabla se ha llevado a cabo un análisis de la bibliografía teniendo en cuenta principalmente las características del punto de muestreo a analizar, los períodos de muestreo y los diferentes elementos traza analizados. Se puede observar que la mayoría de los elementos estudiados en Cantabria están dentro del rango en algunas regiones y por debajo de este rango en otras regiones, con la excepción de Mn y Zn. En particular, el flujo de deposición de Zn en Santander es uno de los más altos encontrados para zonas urbanas; con respecto a Mn, sus niveles en la deposición atmosférica en la zona urbana y principalmente industrial son mucho más altos que cualquier otro valor para este tipo de zonas a nivel mundial. El punto de muestreo industrial se localiza próximo a una planta de ferroaleaciones de manganeso y este hecho incrementa dramáticamente el valor del flujo de deposición atmosférica de Mn. Estudios previos muestran altos

niveles de Mn en material particulado (Arruti y col., 2010, 2011; Moreno y col., 2011) y en deposición atmosférica (Fernández-Olmo y col., 2014) en la parte sur de la Bahía de Santander. Ti, típico elemento crustal, muestra altos niveles en suelos urbanos y rurales; sin embargo, en la zona industrial y de tráfico es inferior a Mn y Zn. Por otro lado, se observan diferencias significativas en los perfiles de los elementos en suelos con respecto a los perfiles de los elementos en deposición atmosférica para las zonas urbana, rural y tráfico. Este hecho probablemente se debe a que la composición del suelo local "no contaminado" contribuye fuertemente a la composición del suelo final cuando la entrada de metal vía deposición no es elevada. Por ejemplo el valor medio del Zn en el suelo próximo a la estación de tráfico es relativamente alto, 632 mg kg^{-1} , especialmente si lo comparamos con el valor medio observado en Santander (133,8 mg·kg⁻¹), teniendo en cuenta que el flujo de Zn mediante deposición atmosférica es bastante mayor en Santander respecto a Cabezón de la Sal (183 frente a 75,6 µg·m ²·día⁻¹). En este caso particular, el elevado valor medio del nivel de Zn en suelo en las cercanías de la estación de tráfico es debido a un valor anormal en uno de los tres puntos de muestreo de suelo (1.830 mg·kg⁻¹). En el caso de la zona industrial, el enriquecimiento de manganeso en el suelo local es evidente (4.333 mg \cdot kg⁻¹). La relación entre el enriquecimiento de manganeso en suelos y el aporte industrial vía deposición atmosférica ha sido previamente identificada en la literatura (Herndon y col., 2011; Borgesse y col., 2013; Pavilonis y col., 2014).

Las variaciones estacionales de los flujos de deposición atmosférica de los diferentes elementos en la fracción soluble se muestran en la Figura 2.10.





La cantidad de agua de lluvia recogida mensualmente también ha sido representada para tratar de identificar cualquier posible relación entre la precipitación y los flujos de metales. Como regla general, cuando se registran altas cantidades de precipitación en las estaciones de otoño e invierno se obtienen altos flujos de los elementos en la fracción soluble de la deposición atmosférica (Figura 2.10). Con la excepción de As, Cd y Mo, los flujos más bajos se obtienen en verano, cuando a su vez la precipitación registrada es más baja. Un incremento en la precipitación podría disminuir el contenido de metales en la deposición seca (Shi y col., 2012), pero podría aumentar el flujo de metales en la deposición húmeda (Morselli y col., 2003; Lynam y col., 2014). En Santander, la variación estacional que se observa en la cantidad de precipitación es consistente con la variación del flujo de metales en la fracción soluble de la deposición atmosférica, hecho previamente demostrado por Férnandez-Olmo y col. (2014). Este comportamiento es más difícil de reconocer para Cabezón de la Sal, Maliaño y Bárcena Mayor, muy probablemente debido a la insuficiente cantidad de datos de los que disponemos para identificar una tendencia estacional (de 13 a 16 muestras) frente a las 40 muestras recogidas en Santander.

Lugar	País	Тіро	Período	As	Cd	Cu	Cr	Ті	Referencia
Santander	España	U	2009-2013	0,30	0,10	11,8	5,2	11,4	Este trabajo
Notre-Dame de Gravenchon	Francia	U	2001		0,63	14,3			Motelay-Massei y col., 2005
Paris	Francia	U	2001-2002		0,66	16,4			Motelay-Massei y col., 2005
Londres	R. Unido	U	2004		0,11				Brown y col., 2006
Belgrado	Serbia	U	2002-2006		0,60	94,5	4,5		Mijić y col., 2010
Šibenik	Croacia	U	1999-2004		0,45-0,68				Cackovic y col., 2009
Brisbane	Australia	U	2007-2008	0,97	0,32	5,5	1,8		Huston y col., 2012
Huelva	España	U	2008-2011	1,6	0,27	192	4,4		Castillo y col., 2013
Sídney	Australia	U	2007-2008			11-20			Davis y Birch, 2011
Yangtze River Delta	China	U	2006-2007	4,3	1,1	38,1	36,2		Huang y col., 2009
Varanasi	India	U	2003-2004		2,5-4,7	13,0-21,3			Sharma y col., 2008
Maliaño	España	I	2012-2013	0,60	0,20	28,6	11,6	31,9	Este trabajo
Le Havre	France	T	2001-2002		0,99	25,8			Motelay-Massei y col., 2005
Huelva	España	I	2008-2011	4,7	0,55	1770	4,9		Castillo y col., 2013
Venecia (Murano)	Italia	I	2001-2003	63,0	33,0	57,0	15,7		Rossini y col., 2010
Didouche Mourad	Argelia	I	2002-2003		15,0	395	17,0		Ali-Khodja y col., 2008
Cabezón de la Sal	España	т	2012-2013	0,40	0,24	9,4	1,8	9,1	Este trabajo
Rouen	Francia	т	2001-2002		0,52	7,7			Motelay-Massei y col., 2005
Sídney	Australia	т	2007-2008			28-246			Davis y Birch, 2011

Tabla 2.3. Niveles de elementos traza en deposición atmosférica en el mundo (μg·m⁻²·día⁻¹) en zonas urbanas (U), industriales (I), de tráfico (T), γ rurales/regionales (R).
			Turales/Te	sionales		acionj.			
Lugar	País	Тіро	Período	As	Cd	Cu	Cr	Ti	Referencia
Bárcena Mayor	España	R	2012-2013	0,20	0,09	7,5	1,3	7,3	Este trabajo
Versailles	Francia	R	2001-2002		0,13	10,7			Azimi y col., 2004
Evreux	Francia	R	2001-2002		0,55	20,5			Motelay-Massei y col., 2005
Parque Nacional Kornaty	Croacia	R	1999-2004		0,44				Cackovic y col., 2009
Parque Nacional Doñana	España	R	2008-2011	0,27	0,03	18,9	2,5		Castillo y col., 2013
Kushiro	Japón	R	2008		0,06	1,6		22,0	Okubo y col., 2013
Otsuchi	Japón	R	2008		0,14	6,1		58,0	Okubo y col., 2013
Hedo	Japón	R	2008		0,21	0,96		19,0	Okubo y col., 2013
Escandinavia meridional	Suecia	R	2002-2005	0,27	0,14	2,7			Hovman y col., 2008
Virolahti	Finlandia	R	2007	0,24	0,10	2,7	0,49		Kyllonen y col., 2009
Pallas	Finlandia	R	2007	0,04	0,03	1,6	0,12		Kyllonen y col., 2009

Tabla 2.3. Niveles de elementos traza en deposición atmosférica en el mundo (μg·m⁻²·día⁻¹) en zonas urbanas (U), industriales (I), de tráfico (T), y rurales/regionales (R) (continuación).

			rural	es/region	iales (R) (continuaciór	า).			
Lugar	País	Тіро	Período	Mn	Ni	Pb	v	Мо	Zn	Referencia
Santander	España	U	2009-2013	153	1,5	4,5	3,2	0,3	183	Este trabajo
Notre-Dame de Gravenchon	Francia	U	2001		5,5	13,2			162	Motelay-Massei y col., 2005
Paris	Francia	U	2001-2002		1,7	11,5			82,2	Motelay-Massei y col., 2005
Londres	R. Unido	U	2004		1,8	11,5			48,9	Brown y col., 2006
Belgrado	Serbia	U	2002-2006	71,8	31,0	59,5	54,0		113	Mijić y col., 2010
Šibenik	Croacia	U	1999-2004			10,2-27,1				Cackovic y col., 2009
Brisbane	Australia	U	2007-2008	16,0	1,0	5,9	0,90		46,0	Huston y col., 2012
Huelva	España	U	2008-2011	19,7	3,8	9,3	4,7			Castillo y col., 2013
Sídney	Australia	U	2007-2008			12-29			118-131	Davis y Birch, 2011
Yangtze River Delta	China	U	2006-2007		12,6	98,4			245	Huang y col., 2009
Varanasi	India	U	2003-2004			1,7-3,4			108-165	Sharma y col., 2008
Maliaño	España	I	2012-2013	2.606	3,3	18,1	5,9	0,70	136	Este trabajo
Le Havre	France	I	2001-2002		11,2	50,4			3.211	Motelay-Massei y col., 2005
Huelva	España	I	2008-2011	19,5	19,5	27,4	9,0			Castillo y col., 2013
Venecia (Murano)	Italia	I	2001-2003	81,0	43,0	52,0			1005	Rossini y col., 2010
Didouche Mourad	Argelia	I	2002-2003	202	11,0	384				Ali-Khodja y col., 2008
Cabezón de la Sal	España	т	2012-2013	37,2	1,6	6,8	2,1	0,28	75,6	Este trabajo
Rouen	Francia	т	2001-2002		1,2	8,2			74,0	Motelay-Massei y col., 2005
Sídney	Australia	т	2007-2008			38-106			238-1.354	Davis y Birch, 2011

Tabla 2.3. Niveles de elementos traza en deposición atmosférica en el mundo (μg·m⁻²·día⁻¹) en zonas urbanas (U), industriales (I), de tráfico (T), y rurales/regionales (R) (continuación).

			Turai	espregion		continuacio	, <i>.</i> ,.			
Lugar	País	Тіро	Período	Mn	Ni	Pb	v	Мо	Zn	Referencia
Bárcena Mayor	España	R	2012-2013	17,5	1,2	2,5	1,2	0,20	35,3	Este trabajo
Versailles	Francia	R	2001-2002		4,1	6,0			42,7	Azimi y col., 2004
Evreux	Francia	R	2001-2002		0,93	4,7			104	Motelay-Massei y col., 2005
Parque Nacional Kornaty	Croacia	R	1999-2004			4,0				Cackovic y col., 2009
Parque Nacional Doñana	España	R	2008-2011	19,2	0,82	1,9	3,0			Castillo y col., 2013
Kushiro	Japón	R	2008	13,0	2,0	2,7			11,0	Okubo y col., 2013
Otsuchi	Japón	R	2008	24,0	2,0	9,0			40,0	Okubo y col., 2013
Hedo	Japón	R	2008	9,0	2,2	5,9			15,0	Okubo y col., 2013
Escandinavia meridional	Suecia	R	2002-2005		0,82	2,7	1,4		18,9	Hovman y col., 2008
Virolahti	Finlandia	R	2007	6,3	0,38	3,0	0,99		10,4	Kyllonen y col., 2009
Pallas	Finlandia	R	2007	1,7	0,15	0,49	0,26		2,5	Kyllonen y col., 2009

Tabla 2.3. Niveles de elementos traza en deposición atmosférica en el mundo (μg·m⁻²·día⁻¹) en zonas urbanas (U), industriales (I), de tráfico (T), y rurales/regionales (R) (continuación).

Por otro lado se lleva a cabo el cálculo de la contribución de la fracción soluble a la deposición atmosférica bruta para todos los elementos. Como se puede observar en la Figura 2.11 existe una importante diferencia en las solubilidades de los metales entre los diferentes puntos de muestreo rural, tráfico, urbano e industrial.



Figura 2.11. Contribución de la fracción soluble a la deposición atmosférica bruta en los cuatro puntos de muestreo (media y desviación estándar, %).

Los valores de solubilidad más elevados se encuentran en las zonas de tráfico y rural (mayores al 70% excepto para el caso de Cr y Ti), el punto de muestreo urbano muestra un comportamiento intermedio y los valores más pequeños se encuentran en el punto de muestreo industrial (todos los elementos muestran valores inferiores al 51%). La proximidad del punto de muestreo MAL a un emplazamiento industrial incrementa claramente el aporte de metal vía deposición atmosférica a través de la contribución de partículas insolubles, muy probablemente partículas sedimentables. Ti y Cr son los elementos menos solubles, mientras que Zn y Cd son los más solubles. La baja solubilidad del Ti en las muestras de deposición atmosférica para todas las zonas estudiadas puede ser atribuida a su origen crustal, muy probablemente procedente de la resuspensión de polvo de la superficie. Estos resultados observados están de acuerdo con otros obtenidos a través de la bibliografía: de este modo las solubilidades más elevadas de metales en muestras de deposición atmosférica húmeda en un área urbana (Bolonia, Italia) fueron de Zn (74%) y Cd (68%), y la más baja de Cr (39%) (Morselli y col., 2003). Otros autores como Guieu y col. (1997) y Cizmecioglu y Muezzinoglu (2008) también reportaron altos valores de solubilidad de Zn en muestras de deposición húmeda.

También se analizaron los coeficientes de correlación entre los elementos estudiados en ambas fracciones de la deposición atmosférica (soluble e insoluble) para los cuatro puntos de muestreo. Estos valores se recogen en las Tablas 2.4 y 2.5.

Tabla 2.4. Matriz de coeficientes de correlación de los elementos traza en la fracción soluble dela deposición atmosférica para los cuatro puntos de muestreo estudiados.

Cabez	zón de la	a Sal								
	Cd	Cu	Cr	Ti	Mn	Ni	Pb	v	Мо	Zn
As	0,885	0,772	0,915	0,251	0,122	0,854	0,294	0,949	0,968	0,880
Cd		0,670	0,866	0,090	0,142	0,712	0,296	0,825	0,842	0,777
Cu			0,677	0,403	0,242	0,695	0,616	0,710	0,738	0,602
Cr				0,354	0,146	0,804	0,417	0,956	0,857	0,886
Ti					0,163	0,382	0,469	0,384	0,326	0,323
Mn						0,257	0,379	0,147	0,100	0,385
Ni							0,224	0,847	0,815	0,841
Pb								0,322	0,298	0,369
v									0,911	0,911
Мо										0,886

Bárce	na May	or								
	Cd	Cu	Cr	Ti	Mn	Ni	Pb	V	Мо	Zn
As	0,879	0,731	0,762	-0,038	0,344	0,691	0,431	0,964	0,963	0,770
Cd		0,798	0,671	-0,313	0,414	0,377	0,030	0,852	0,840	0,686
Cu			0,577	-0,366	0,428	0,300	0,090	0,785	0,723	0,703
Cr				0,048	0,217	0,542	0,346	0,812	0,757	0,654
Ti					-0,269	0,300	0,472	0,036	-0,024	-0,169
Mn						0,094	-0,177	0,405	0,277	0,176
Ni							0,858	0,686	0,686	0,590
Pb								0,420	0,484	0,367
v									0,930	0,772
Мо										0,740

Malia	iño									
	Cd	Cu	Cr	Ti	Mn	Ni	Pb	v	Мо	Zn
As	0,934	0,292	0,741	0,337	0,691	0,859	0,486	0,743	0,939	0,746
Cd		0,122	0,826	0,146	0,493	0,820	0,331	0,671	0,924	0,782
Cu			0,363	0,933	0,411	0,438	0,925	0,592	0,199	0,434
Cr				0,351	0,420	0,764	0,494	0,731	0,660	0,875
Ti					0,475	0,426	0,923	0,512	0,279	0,335
Mn						0,496	0,416	0,463	0,543	0,411
Ni							0,596	0,828	0,755	0,795
Pb								0,744	0,432	0,587
v									0,653	0,883
Мо										0,656

Tabla 2.4. Matriz de coeficientes de correlación de los elementos traza en la fracción soluble de
la deposición atmosférica para los cuatro puntos de muestreo estudiados (continuación).

Santa	nder									
	Cd	Cu	Cr	Ті	Mn	Ni	Pb	v	Мо	Zn
As	0,679	0,431	0,328	0,664	0,277	0,800	0,515	0,465	0,480	0,076
Cd		0,485	0,622	0,611	0,471	0,793	0,632	0,696	0,835	0,234
Cu			0,366	0,201	0,217	0,464	0,413	0,500	0,512	0,080
Cr				0,151	0,291	0,421	0,248	0,763	0,748	0,555
Ti					0,355	0,697	0,575	0,455	0,526	0,023
Mn						0,219	0,415	0,374	0,483	0,277
Ni							0,620	0,477	0,540	0,146
Pb								0,439	0,460	0,225
v									0,821	0,290
Мо										0,278

Negrita: correlación significativa al nivel 0,01

Cabe	zón de la	a Sal								
	Cd	Cu	Cr	Ti	Mn	Ni	Pb	V	Мо	Zn
As	0,909	0,794	0,963	0,936	0,855	0,923	0,781	0,945	0,891	0,817
Cd		0,766	0,839	0,797	0,812	0,770	0,749	0,812	0,758	0,889
Cu			0,788	0,667	0,822	0,630	0,878	0,623	0,734	0,887
Cr				0,963	0,882	0,933	0,697	0,922	0,952	0,720
Ti					0,832	0,951	0,567	0,976	0,905	0,621
Mn						0,791	0,711	0,778	0,791	0,766
Ni							0,621	0,961	0,923	0,603
Pb								0,610	0,635	0,890
v									0,860	0,639
Мо										0,626

 Tabla 2.5. Matriz de coeficientes de correlación de los elementos traza en la fracción insoluble de la deposición atmosférica para los cuatro puntos de muestreo estudiados.

Bárce	na May	or								
	Cd	Cu	Cr	Ті	Mn	Ni	Pb	v	Мо	Zn
As	0,644	0,386	0,398	0,761	0,119	0,317	0,353	0,623	0,224	0,442
Cd		-0,052	-0,065	0,180	0,133	0,025	0,340	0,490	0,082	0,442
Cu			0,939	0,777	0,276	0,632	0,066	0,572	0,122	0,484
Cr				0,770	0,082	0,784	0,018	0,676	0,335	0,520
Ti					0,090	0,477	-0,005	0,579	0,046	0,398
Mn						-0,029	0,230	0,130	-0,030	-0,001
Ni							0,285	0,710	0,742	0,575
Pb								0,283	0,444	0,257
v									0,553	0,660
Мо										0,386

Malia	iño									
	Cd	Cu	Cr	Ті	Mn	Ni	Pb	v	Мо	Zn
As	0,843	0,430	0,450	0,724	0,728	0,854	0,569	0,832	0,871	0,697
Cd		0,590	0,398	0,529	0,742	0,871	0,372	0,553	0,869	0,668
Cu			0,146	0,392	0,427	0,652	0,443	0,234	0,388	0,611
Cr				0,626	0,149	0,451	0,607	0,688	0,413	0,776
Ti					0,353	0,699	0,875	0,827	0,650	0,765
Mn						0,618	0,311	0,465	0,760	0,297
Ni							0,585	0,718	0,798	0,764
Pb								0,766	0,388	0,738
v									0,698	0,746
Мо										0,560

Tabla 2.5. Matriz de coeficientes de correlación de los elementos traza en la fracción insoluble de
la deposición atmosférica para los cuatro puntos de muestreo estudiados (continuación).

Santa	nder									
	Cd	Cu	Cr	Ті	Mn	Ni	Pb	v	Мо	Zn
As	0,624	-0,075	0,181	0,438	0,449	0,716	0,491	0,602	0,088	0,731
Cd		0,019	0,240	0,113	0,586	0,547	0,537	0,231	0,332	0,711
Cu			0,102	-0,040	0,108	0,001	0,414	0,018	0,081	0,006
Cr				0,027	0,605	0,385	0,470	0,428	0,665	0,053
Ti					0,145	0,407	-0,005	0,533	-0,071	0,555
Mn						0,441	0,541	0,267	0,293	0,520
Ni							0,559	0,638	0,454	0,593
Pb								0,419	0,232	0,474
v									0,172	0,417
Мо										-0,097

Negrita: correlación significativa al nivel 0,01

Las mayores correlaciones entre prácticamente todos los elementos estudiados se obtuvieron en la fase insoluble de la deposición atmosférica en el punto de muestreo de tipo tráfico. Este hecho indica un origen común de los elementos estudiados en este punto de muestreo, muy probablemente debido a la resuspensión de polvo de la superficie de la autopista, el cual presentaría una baja solubilidad. Si nos centramos en el punto de muestreo de tipo tráfico y se compara la fracción soluble con la insoluble se observa una falta de correlación en la fracción soluble entre Mn, Pb y Ti con otros elementos de la fracción soluble, lo cual podría indicar que estos elementos no son emitidos directamente por los vehículos, pero pueden proceder de manera conjunta de la resuspensión de suelo y del polvo de la superficie. Un resultado similar se observó en el punto de muestreo rural, donde Mn y Ti no se correlacionan con ningún elemento de

la fase insoluble. En la zona rural, se obtienen coeficientes de correlación bajos para la fase insoluble; las correlaciones más altas fueron obtenidas para As/Cd, As/Ti, Cu/Ti, Cr/Ti, Cr/Ni, Ni/Cr y Ni/Mo, lo cual se asume que se derivan de la resuspensión de suelo (para aquellos asociados al Ti) y del transporte de partículas de larga distancia procedentes de una central térmica de carbón situada a 60 km en dirección suroeste (aquellos asociados a Ni y Cr). La Figura 2.12 muestra que tanto el viento sur como el viento de suroeste son las direcciones de viento predominantes en Bárcena Mayor en el período de estudio. Un estudio anterior llevado a cabo en esta zona mostró que los niveles de PAHs en PM10 podrían también estar influenciados por esta central térmica (Arruti y col., 2012). Para la fase soluble se obtienen correlaciones altas en la mayoría de los elementos (con la excepción de Mn, Ti y Pb), lo cual podría estar asociado con un origen común del tráfico local procedente de una carretera adyacente y con la ya mencionada central térmica.



Figura 2.12. Rosas de viento. A: Bárcena Mayor, de Septiembre de 2011 a Febrero de 2013. B: Maliaño, de Enero de 2012 a Febrero de 2013.

Si nos centramos en el punto industrial, las mayores correlaciones tanto para la fase soluble como para la fase insoluble se obtuvieron para As/Cd, As/Ni, Cd/Ni, Pb/Ti, As/Mo y Cd/Mo. Para la fase insoluble, existe una buena correlación de Mn con Mo, As y Cd. Teniendo en cuenta que el origen del Mn en la zona de Maliaño está estrechamente relacionado con la planta de ferroaleaciones cercana, como se describió anteriormente en la bibliografía (Moreno y col., 2011; Ruiz y col., 2014) y la baja solubilidad del mismo, se asume que estos elementos son generados por esta planta, la cual se localiza a tan sólo 1 km en dirección sur del punto exacto de muestreo. A pesar de que los vientos predominantes en esta zona son el suroeste y el nordeste, la contribución del viento sur no es despreciable, tal y como se aprecia en la Figura 2.12. Este hecho, junto con la alta velocidad del viento sur observado en la Figura 2.12 y la proximidad de la planta de producción de ferroaleaciones al punto de muestreo podría explicar la buena correlación entre Mn, Mo, As y Cd en la fase insoluble. Estos tres últimos elementos también correlacionan bastante bien con otros elementos típicamente asociados a combustión (Ni y V), por lo que pueden tener un origen mixto. Se obtiene por otro lado una correlación relativamente alta en ambas fracciones entre Zn y As, Cr, Ni y V. Una importante contribución de estos elementos se asocia a las diferentes plantas metalúrgicas de la zona.

Finalmente, con respecto al emplazamiento urbano, se observa una correlación baja para todos los elementos estudiados. Sin embargo, la mayoría de las correlaciones son estadísticamente significativas debido al alto número de muestras (40). Las mayores correlaciones (r>0,7; p<0,01) se obtuvieron para As/Ni, As/Zn y Cd/Zn en la fase insoluble y para As/Ni, Cd/Mo, V/Mo, Cd/Ni, Cr/V y Cr/Mo en la fase soluble. La mayoría de estos elementos se encuentran con frecuencia en las partículas emitidas por las acerías de horno de arco eléctrico, como la planta que se encuentra a 5 km en dirección suroeste del punto de muestreo.

2.4. Comparación entre áreas urbana, rural, industrial y de tráfico

Inicialmente las diferencias entre los flujos de deposición de los distintos elementos en los diferentes puntos de muestreo fueron evaluadas para cada elemento traza a partir de los coeficientes de correlación de Pearson (Wilson y col., 2005). Este tipo de análisis permite la identificación de elementos con fuentes comunes en dos emplazamientos diferentes. Los coeficientes de correlación de Pearson entre los diferentes puntos de muestreo para todos los elementos traza se recogen en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Coeficientes de correlación entre los diferentes puntos de muestreo para todos los
elementos traza evaluados.

As			
	Maliaño	Bárcena Mayor	Santander
Cabezón de la Sal	0,387	0,645	0,572
Maliaño		0,401	0,125
Bárcena Mayor			0,680

Cd						
	Maliaño	Bárcena Mayor	Santander			
Cabezón de la Sal	0,547	0,631	0,774			
Maliaño		0,692	0,550			
Bárcena Mayor			0,698			

Cu					
	Maliaño	Bárcena Mayor	Santander		
Cabezón de la Sal	-0,034	0,406	0,387		
Maliaño		-0,251	-0,055		
Bárcena Mayor			0,419		

Cr						
	Maliaño	Bárcena Mayor	Santander			
Cabezón de la Sal	0,290	0,795	0,522			
Maliaño		-0,046	-0,148			
Bárcena Mayor			0,666			

Ті					
	Maliaño	Bárcena Mayor	Santander		
Cabezón de la Sal	0,592	0,463	-0,224		
Maliaño		-0,132	0,294		
Bárcena Mayor			-0,517		

Mn					
	Maliaño	Bárcena Mayor	Santander		
Cabezón de la Sal	-0,293	-0,179	-0,313		
Maliaño		0,196	0,477		
Bárcena Mayor			-0,208		

Ni					
	Maliaño	Bárcena Mayor	Santander		
Cabezón de la Sal	0,396	0,688	0,224		
Maliaño		0,028	-0,134		
Bárcena Mayor			0,460		

Tabla 2.6. Coeficientes de correlación entre los diferentes pur	ntos de muestreo para todos los
elementos traza evaluados (continua	ación).

Pb						
	Maliaño	Bárcena Mayor	Santander			
Cabezón de la Sal	-0,086	-0,220	0,150			
Maliaño		-0,211	0,184			
Bárcena Mayor			0,616			

V					
	Maliaño	Bárcena Mayor	Santander		
Cabezón de la Sal	0,611	0,741	0,741		
Maliaño		0,282	0,213		
Bárcena Mayor			0,930		

Мо				
	Maliaño	Bárcena Mayor	Santander	
Cabezón de la Sal	0,132	0,607	0,467	
Maliaño		0,396	0,475	
Bárcena Mayor			0,776	

Zn				
	Maliaño	Bárcena Mayor	Santander	
Cabezón de la Sal	0,583	0,553	0,650	
Maliaño		0,489	0,438	
Bárcena Mayor			0,823	

Para llevar a cabo este cálculo sólo se tuvieron en cuenta las muestras recogidas en períodos de muestreo simultáneos, es decir, desde Enero de 2012 a Febrero de 2013. Los coeficientes de correlación entre el punto de muestreo de tráfico (CAB) y el punto de muestreo rural (BAR) fueron relativamente altos para los elementos estudiados con la excepción de Cu, Mn y Pb: As (0,645), Cd (0,631), Cr (0,795), Ti (0,463), Ni (0,688), V (0,741), Mo (0,607) y Zn (0,553). Aunque el punto de muestreo en Bárcena Mayor ha sido identificado como un punto rural, existe una carretera local próxima a la estación de medida que podría ser considerada como la fuente más importante de metales y

podría explicar de esta manera la buena correlación entre el punto de muestreo de tipo tráfico (CAB) y el punto de muestreo rural (BAR).

Los coeficientes de correlación obtenidos entre los puntos de muestreo rural (BAR) e industrial (MAL) fueron bastante bajos e incluso negativos para algunos de los elementos con la excepción de Cd: As (0,401), Cu (-0,251), Cr (-0,046), Ti (-0,132), Mn (0,196), Ni (0,028), Pb (-0,211), V (0,282), Mo (0,396) y Zn (0,489). Las diferentes actividades industriales localizadas en la zona de Maliaño disminuyen los coeficientes de correlación entre la zona industrial y la zona rural de aquellos elementos generados en estas industrias cercanas al punto de muestreo.

Para llevar a cabo la comparación de los flujos de deposición entre los puntos de muestreo industrial, urbano y rural se emplearon diagramas ternarios. Este tipo de diagramas son adecuados y se pueden emplear para comparar los niveles de elementos traza de una determinada matriz ambiental en tres puntos de muestreo diferentes. Las Figuras 2.13, 2.14 y 2.15 recogen los niveles relativos (%) de los elementos estudiados en la deposición atmosférica bruta, en la fracción soluble de esta deposición y en los suelos locales respectivamente para los puntos de muestreo rural, urbano e industrial.



Figura 2.13. Diagrama ternario para la comparación de la deposición atmosférica bruta entre los puntos de muestreo urbano, rural e industrial.







Figura 2.15. Diagrama ternario para la comparación de la composición del suelo local entre los puntos de muestreo urbano, rural e industrial.

El impacto de una fuente varía en función del punto de muestreo que estemos analizando. Una concentración elevada de un elemento trazador de una fuente en una determinada zona explica el alto impacto de esta fuente y además este elemento aparece cerca del vértice de la zona representada en el diagrama ternario. La mayoría de los elementos representados en los diagramas ternarios de deposición atmosférica bruta (Figura 2.13) y composición de suelo local (Figura 2.15) están agrupados cerca del vértice industrial. No obstante, cuando se representan los elementos de la fracción soluble de la deposición atmosférica (Figura 2.14), la mayoría de los elementos se desplazan hacia el centro del triángulo. De este modo, aunque la deposición atmosférica bruta puede ser un buen indicador del aporte atmosférico total al medioambiente, los niveles de estos elementos en la fracción soluble de la deposición deben ser tenidos en cuenta en términos de transferencia hacia la vegetación y aguas superficiales. En este sentido, Pb y Cr están cerca del vértice industrial en la deposición atmosférica bruta (Figura 2.13) y se desplazan hacia el centro del diagrama en la fracción soluble de la deposición atmosférica (Figura 2.14). Por otro lado, Mn es el único elemento que siempre se localiza muy cerca del vértice industrial en todas las matrices estudiadas (deposición atmosférica bruta, fracción soluble de esta deposición y suelo) mostrando de este modo la importante aportación industrial. Este elemento es el trazador típico de las plantas de producción de ferroaleaciones de manganeso (Boudissa y col., 2006) y Maliaño está principalmente influenciado por una planta de producción de ferromanganeso/silicomanganeso localizada muy cerca de la estación de muestreo. Aunque la solubilidad de las especies de Mn es mucho más baja en la zona industrial, el flujo total de Mn en esta zona es tan alto que hace que el Mn se siga localizando muy cerca del vértice industrial cuando se representa la fracción soluble de la deposición atmosférica en el diagrama ternario. Finalmente, se puede observar un comportamiento similar en el caso del Zn en los diagramas ternarios de la deposición atmosférica bruta y de la fracción soluble de esta deposición, con una contribución ligeramente superior de la zona urbana frente a la zona industrial. Sin embargo, el diagrama de la composición de suelo local indica que la zona industrial está enriquecida en Zn. El grado de contaminación del suelo y su efecto sobre el cálculo de los factores de enriquecimiento se aborda a continuación.

2.5. Estudio preliminar del origen de los elementos traza en base a factores de enriquecimiento

El análisis en base a factores de enriquecimiento (EF) se llevó a cabo con el objetivo de evaluar el grado de acumulación de los diferentes elementos estudiados respecto de una matriz ambiental de referencia. El procedimiento se basa en la normalización de los elementos frente a un elemento de referencia (Ecuación 2.1).

$$EF_{X} = \frac{\binom{X}{Y}}{\binom{X}{Y}}_{muestra}$$
 (ec.2.1)

Tal y como se puede observar a través de la ecuación anterior, el factor de enriquecimiento de un elemento traza X (EF_x) sería el cociente entre la cantidad de este elemento (X) y un elemento de referencia (Y) en nuestra muestra, normalizándolo con respecto a las diferentes cantidades del elemento de estudio (X) y el elemento de referencia (Y) en una matriz de referencia.

Los elementos de referencia se caracterizan por su baja variabilidad y los más habitualmente empleados son Al, Ti y Fe. En este estudio se seleccionó el Ti como referencia debido a su abundancia natural, además de su distribución similar en la corteza y en los suelos de Cantabria y una influencia relativamente baja de las actividades antropogénicas sobre sus niveles. Tres tipos diferentes de matrices ambientales de referencia han sido ampliamente utilizadas en la bibliografía para llevar a cabo el cálculo de factores de enriquecimiento en muestras de deposición atmosférica: corteza terrestre (Mijić y col., 2010; Fernández-Olmo y col., 2014), suelo local y suelo de fondo (Huang y col., 2009; Bermudez y col., 2012). En este estudio se han empleado tres procedimientos diferentes para llevar a cabo el cálculo de los factores de enriquez, usando como referencia los niveles de los elementos en la corteza terrestre a partir de los valores publicados por Li y col. (2009):

I)

$$EF_{X} = \frac{\binom{X}{Y}}{\binom{X}{Y} \text{ corteza terrestre}}$$
(ec.2.2)

En segundo lugar, tomando como referencia los valores de metales de fondo en suelos de Cantabria (Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria 2011).

II)

$$EF_{X} = \frac{(X/Y)_{muestra}}{(X/Y)_{suelo de fondo de Cantabria}}$$
(ec.2.3)

Finalmente el tercer y último procedimiento tiene en cuenta únicamente aquellos valores en suelo procedentes de puntos muy próximos al punto de muestreo de deposición atmosférica (Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria, 2011).

III)

$$EF_{X} = \frac{\binom{X}{Y}}{\binom{X}{Y}}_{\text{suelo local}}$$
(ec.2.4)

Para todos los cálculos anteriores, X_{muestra}, X_{corteza terrestre}, X_{suelo de fondo de Cantabria} y X_{suelo local} hacen referencia respectivamente a la deposición atmosférica bruta, a la concentración media en la corteza terrestre y a la concentración media en suelos de Cantabria y en suelos locales para un determinado elemento X. En la Figura 2.16 se muestran los valores de los factores de enriquecimiento (EFs) promedio para todo el período de muestreo en la deposición atmosférica bruta. Estos factores han sido calculados según los tres procedimientos descritos.





Figura 2.16. Factores de enriquecimiento en deposición atmosférica bruta. A) zona rural; B) zona de tráfico; C) zona industrial; D) zona urbana.





Figura 2.16. Factores de enriquecimiento en deposición atmosférica bruta. A) zona rural; B) zona de tráfico; C) zona industrial; D) zona urbana (continuación).

Cuando se toman como referencia los valores en la corteza terrestre, los elementos pueden ser considerados como altamente enriquecidos (EF>100), medianamente enriquecidos (10<EF<100) y poco enriquecidos (EF<10; Berg y col., 1994). Sin embargo, estos resultados se deben interpretar con mayor prudencia en el caso de tener en cuenta otras matrices ambientales de referencia. Este hecho se puede comprobar claramente en el caso del As. Cuando se tiene en cuenta la composición de la corteza terrestre como matriz de referencia, el factor de enriquecimiento es aproximadamente 10 veces mayor que el factor de enriquecimiento obtenido teniendo como referencia el suelo de fondo de Cantabria y el suelo local. Este comportamiento puede ser explicado analizando los niveles de Ti y As en las diferentes matrices de referencia: de este modo, el nivel de As en la corteza terrestre es mucho menor que el nivel en los suelos de Cantabria (1,5 frente a 18,37 mg·kg⁻¹), mientras que el nivel de Ti es prácticamente similar (3.000 frente a 3.420 mg·kg⁻¹). Independientemente del procedimiento empleado, los elementos menos enriquecidos son V, Ni y Cr para todas las zonas

evaluadas, mientras que los elementos más enriquecidos son Cd, Zn y Cu. En la bibliografía se han observado altas contribuciones antropogénicas para Cu, Ni, Pb y Zn en deposición atmosférica recogida en las proximidades de una planta de fundición de metales en Ontario, Canadá (Jeffries y Snyder, 1981). También se han observado valores de factores de enriquecimiento superiores a 100 para Zn, Pb, As y Cu en Finlandia (Kyllönen y col., 2009). Lo mismo sucede para Zn, Cu, Cd y Pb en Belgrado, donde del mismo modo se obtienen valores superiores a 100 relacionándose principalmente con las actividades industriales y el tráfico de la zona (Mijić y col., 2010). Cabe destacar en nuestro caso que el Mn está altamente enriquecido en la zona industrial de Maliaño pero muy poco enriquecido en las zonas rural y tráfico.

Los factores de enriguecimiento, teniendo en cuenta el suelo local y calculado para la zona industrial son relativamente bajos, tal y como se puede observar en la Figura 2.16 (C). Estos valores tan bajos son debidos a la contaminación existente en las capas superficiales del suelo. Las actividades antropogénicas desarrolladas en la bahía de Santander desde comienzos del siglo XX, principalmente metalúrgicas y químicas han enriquecido las capas de suelo más superficiales. Este hecho ha sido demostrado claramente en la bibliografía analizando los perfiles de metales (hasta 50 cm) en los núcleos de sedimentos recogidos en la Bahía de Santander (Viguri y col., 2007). En un punto de muestreo próximo a Maliaño, encontraron un perfil de Mn, Cu, Pb, Zn y Ni de entre 0 y 20 cm que se correspondía con el rango de edad geológica entre 1900 y 2000. En el caso del Mn, se puede observar un incremento considerable en su nivel sobre 7 cm que se correspondería con la edad geológica de 1960. Los autores atribuyeron este resultado al inicio de la actividad de dos plantas de producción de ferromanganeso y silicomanganeso en las proximidades de Maliaño en 1963. De este modo y como sucede en este caso, cuando el suelo local ha sido afectado por actividades antropogénicas durante un período de tiempo considerable los valores de los factores de enriquecimiento deben ser interpretados con cautela.

2.6. Influencia del tráfico rodado en la deposición atmosférica de elementos traza en una estación de tráfico

Una variable muy importante para realizar el análisis de resultados de este apartado es la intensidad de tráfico media diaria (IMD). Se ha obtenido el valor promedio mensual de la intensidad de tráfico media diaria para un punto muy próximo a la estación de muestreo de Cabezón de la Sal (punto kilométrico 239,3 de la autovía A-8) en el mismo período que el presente estudio. Este valor permite llevar a cabo la comparación entre la variabilidad encontrada en el flujo mensual de la deposición atmosférica y el

promedio mensual de la intensidad de tráfico. De este modo, se calcularon los coeficientes de correlación de Pearson entre los flujos mensuales de la deposición atmosférica bruta de los distintos elementos y la intensidad de tráfico promedio mensual. El cálculo de estos coeficientes se llevó a cabo tanto para la deposición atmosférica bruta como para la fracción insoluble de esta deposición. En el caso de la deposición atmosférica bruta se obtuvieron coeficientes de correlación bajos (inferiores a 0,35 excepto para Ti (0,56, p<0,05) y Mn (0,58, p<0,05)). Por el contrario, Davis y Birch (2011) obtuvieron una correlación alta entre el flujo de deposición atmosférica de Zn, Cu y Pb y la intensidad de tráfico, mientras que Gunawardena y col. (2013) identificaron una correlación alta únicamente para el Zn y la intensidad de tráfico, sin embargo obtuvieron una buena correlación entre Pb, Cd, Ni y Cu y los episodios de congestión de tráfico. Puesto que la deposición atmosférica bruta incluye tanto la fracción soluble como la fracción insoluble y teniendo en cuenta la alta solubilidad de los metales en el punto de muestreo de tráfico (entre 70 y 90%, excepto para Ti) y la correlación positiva entre los flujos de la mayoría de los elementos en la fracción soluble y la cantidad de precipitación, se puede establecer que la variabilidad de la deposición atmosférica bruta de estos elementos se atribuye a la variabilidad en la cantidad de precipitación, derivando en una pobre correlación para la mayoría de los elementos entre la deposición atmosférica bruta y la intensidad de tráfico.

Sin embargo, las correlaciones obtenidas para todos los elementos estudiados en la fracción insoluble de la deposición atmosférica fueron mucho mayores, desde 0,53 (Mn) a 0,83 (As). El Mn fue el único elemento cuya correlación no fue estadísticamente significativa (p>0,05). Para los típicos trazadores de las emisiones de tráfico se obtuvieron unos coeficientes de correlación relativamente altos: Cu (0,67, p<0,01), Pb (0,78, p<0,01), Mo (0,72, p<0,01) y Zn (0,69, p<0,01). Estos resultados sugieren que la intensidad de tráfico afecta solamente a la fracción insoluble de la deposición atmosférica, muy probablemente debido a la resuspensión de partículas originadas por los vehículos. Existen estudios que reportan la concentración de elementos en capas superficiales del suelo localizadas en puntos cercanos al borde de carreteras y en el caso de Cu y Sb son significativamente mayores cuando aumenta la densidad de tráfico (Cal-Prieto y col., 2001; Hjortenkrans y col., 2006). La Figura 2.17 muestra la relación entre el flujo de elementos en la fracción insoluble de la deposición atmosférica bruta y la intensidad de tráfico en Cabezón de la Sal.



Figura 2.17. Relación entre los flujos de deposición atmosférica bruta (fracción insoluble) y la intensidad de tráfico diaria en Cabezón de la Sal (zona tráfico): A) Ti, Zn, Mn; B) Cu, Cr, Ni, Pb, V; C) As, Cd, Mo.



Figura 2.17. Relación entre los flujos de deposición atmosférica bruta (fracción insoluble) y la intensidad de tráfico diaria en Cabezón de la Sal (zona tráfico): A) Ti, Zn, Mn; B) Cu, Cr, Ni, Pb, V; C) As, Cd, Mo (continuación).

La Figura se divide en tres partes para tener en cuenta los diferentes órdenes de magnitud de los flujos de metales en el período de estudio. Los mayores flujos son de Ti, Zn y Mn (Figura 2.17-A), seguidos de Cu, Pb, Cr, V y Ni (Figura 2.17-B) y finalmente de Cd, As y Mo (Figura 2.17-C). El valor máximo en los flujos de los elementos se obtuvo en el mes de Agosto, de acuerdo con el valor máximo de intensidad de tráfico, debido al período vacacional estival, puesto que Cantabria es un destino turístico importante en el norte de España y esta autovía (A8) también conecta el País Vasco con el noroeste del país.

2.7. Conclusiones

En este capítulo se muestra un estudio comparativo de la deposición atmosférica de elementos traza en diferentes puntos de muestreo (industrial, urbano, rural y tráfico) de la Comunidad Autónoma de Cantabria. Los niveles de As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, Zn y V han sido evaluados tanto en la fracción soluble como en la fracción insoluble de la deposición atmosférica bruta. En este caso los flujos de deposición de los elementos presentan un comportamiento similar en los puntos de muestreo rural, tráfico y urbano: Zn> Mn>> Cu≈ Ti> Pb> V≈ Cr> Ni>> As≈ Mo> Cd, con la excepción de un flujo mayor de Cr en lugar de Pb en Santander (área urbana). Por otro lado se ha llevado a cabo el cálculo de los factores de enriquecimiento que permiten la identificación de los elementos mayormente enriquecidos en todas las zonas

evaluadas. Estos elementos fueron Cd, Zn y Cu. Por el contrario, los elementos menos enriquecidos fueron V, Ni y Cr. En el punto de muestreo influenciado por actividades industriales (Maliaño) se obtuvo un valor muy alto de deposición atmosférica de Mn. Este valor fue corroborado por los niveles de Mn en el suelo cercano al punto de muestreo, por la localización de Mn en los diagramas ternarios próximo al vértice industrial y por los valores de los factores de enriquecimiento de Mn, incluso cuando se considera el suelo local (claramente enriquecido en manganeso) como matriz ambiental de referencia. Los niveles de Mn en el suelo local y en la deposición atmosférica bruta parecen estar afectados por una planta de producción de ferromanganeso y silicomanganeso localizada próxima al punto de muestreo y operativa desde 1963.

Otro parámetro que se ha tenido en cuenta es la solubilidad de los diferentes elementos analizados en la deposición atmosférica. Dicha solubilidad fue mayor en las áreas de tráfico y rural y menor en las áreas urbana e industrial. Las diferencias en las solubilidades encontradas entre los puntos de muestreo conducen a una interpretación diferente de los diagramas ternarios construidos para los puntos de muestreo industrial-rural-urbano. De este modo y teniendo en cuenta la fracción soluble de la deposición atmosférica, la mayoría de los elementos evaluados tienden a desplazarse desde el vértice industrial/urbano hasta el centro del diagrama. En todos los puntos de muestreo ry Ti fueron los elementos menos solubles.

Además, se ha realizado la identificación de fuentes comunes y locales a partir del coeficiente de correlación para cada elemento entre los puntos de muestreo estudiados. En este sentido los puntos de muestreo rural y tráfico están afectados por fuentes comunes, muy probablemente el tráfico, puesto que muestran los mayores coeficientes de correlación entre puntos de muestreo para As, Cd, Cr, Ti, Ni, V, Mo y Zn. Por el contrario, el punto de muestreo industrial y el punto de muestreo rural presentan los menores coeficientes de correlación debido a la influencia de las fuentes locales industriales identificadas en Maliaño.

También se debe destacar la buena correlación existente entre la intensidad de tráfico diaria y los niveles de los elementos estudiados en la fracción insoluble de la deposición atmosférica en el punto de muestreo de tipo tráfico (Cabezón de la Sal). Sin embargo, esta correlación no se observa si se tiene en cuenta el total de la deposición atmosférica bruta. La relativamente alta solubilidad de la mayoría de los elementos y los valores elevados de flujos de elementos en la deposición atmosférica en la fracción soluble cuando se registran grandes cantidades de precipitación, tanto en otoño como en invierno, podrían explicar esta falta de correlación.

2.8. Bibliografía

Aas, W., Alleman, L.Y., Bieber, E., Gladtke, D., Houdret, J.L., Karlsson, V., Monies, C., 2009. Comparison of methods for measuring atmospheric deposition of arsenic, cadmium, nickel and lead. Journal of Environmental Monitoring 11 (6), 1276-1283.

Ali-Khodja, H., Belaala, A., Demmane-Debbih, W., Habbas, B., Boumagoura, N., 2008. Air quality and deposition of trace elements in Dodouche Mourad, Algeria. Environmental Monitoring and Assessment 138 (17), 219-231.

Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2010. Evaluation of the contribution of the local sources on trace metals levels in urban PM2.5 and PM10 in the Cantabria region (Northern Spain). Journal of Environmental Monitoring 12 (7), 1451-1458.

Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2011. Regional evaluation of particulate matter composition in an Atlantic coastal area (Cantabria region, northern Spain): spatial variations in different urban and rural environments. Atmospheric Research 101 (1-2), 280-293.

Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2012. Evaluation of the urban/rural particlebound PAH and PCB levels in the northern Spain (Cantabria region). Environmental Monitoring and Assessment 184 (11), 6513-6526.

Azimi, S., Ludwig, A., Thevenot, D.R., Colin, J.L., 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. Science of the Total Environment 308 (1-3), 247-254.

Azimi, S., Cambier, P., Lecuyer, I., Thevenot, D., 2004. Heavy metal determination in atmospheric deposition and other fluxes in northern France agrosystems. Water, Air, and Soil Pollution 157, 295-313.

Azimi, S., Rocher, V., Muller, M., Moilleron, R., Thevenot, D.R., 2005a. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France). Science of the Total Environment 337 (1-3), 223-239.

Azimi, S., Rocher, V., Garnaud, S., Varrault, G., Thevenot, D.R., 2005b. Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France). Chemosphere 61 (5), 645-651.

Berg, T., Royset, O., Steinnes, E., 1994. Trace elements in atmospheric precipitation at Norwegian background stations (1989–1990) measured by ICP-MS. Atmospheric Environment 28 (21), 3519-3536.

Bermudez, G.M.A., Moreno, M., Invernizzi, R., Plá, R., Pignata, M.L., 2010. Evaluating top soil trace element pollution in a vicinity of a cement plant and a former open-cast uranium mine in central Argentina. Journal of Soils and Sediments 10 (7), 1308-1323.

Bermudez, G.M.A., Jasan, R., Plá, R., Pignata, M.L., 2012. Heavy metals and trace elements in atmospheric fall-out: their relationship with topsoil and wheat element composition. Journal of Hazardous Materials 213-214, 447-456.

Borgesse, L., Federici, S., Zacco, A., Gianoncelli, A., Rizzo, L., Smith, D.R., Donna, F., Lucchini, R., Depero, L.E., Bontempi, E., 2013. Metal fractionation in soils and assessment of environmental contamination in Vallecamonica, Italy. Environmental Science and Pollution Research 20 (7), 5067-5075.

Boudissa, S.M., Lambert, J., Müller, C., Kennedy, G., Gareau, L., Zayed, J., 2006. Manganese concentration in the soil and air in the vicinity of a closed manganese alloy production plant. Science of the Total Environment 361 (1-3), 67-72.

Brown, R.J.C., Shaw, M.C., Roberts, M.R., 2006. Practical methodology for the solubility speciation analysis of ambient dust deposits for heavy metals: application to a 6-month measurement campaign. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 86 (6), 453-460.

Cackovic, M., Kalinic, N., Vadjic, V., Pehnec, G., 2009. Heavy metals and acidic components in total deposited matter in Sibenik and National Park Kornati, Croatia. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 56 (1), 12-20.

Cal-Prieto, M.J., Carlosena, A., Andrade, J.M., Martinez, M.L., Muniategui, S., Lopez-Mahia, P., Prada, D., 2001. Antimony as a tracer of the anthropogenic influence on soils and estuarine sediments. Water, Air, and Soil Pollution 129 (1), 333-348.

Castillo, S., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., 2013. Heavy metals deposition fluxes affecting an Atlantic coastal area in the southwest of Spain. Atmospheric Environment 77, 509-517.

Cizmecioglu, S.C., Muezzinoglu, A., 2008. Solubility of deposited airborne heavy metals. Atmospheric Research 89 (4), 396-404.

Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria, 2011. Determinación de niveles de fondo y niveles genéricos de referencia para protección de la salud humana de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad Autónoma de Cantabria.

Dämmgen, U., Erisman, J.W., Cape, J.N., Grünhage, L., Fowler, D., 2005. Practical considerations for addressing uncertainties in monitoring bulk deposition. Environmental Pollution 134 (3), 535-548.

Davis, B.S., Birch, G.F., 2011. Spatial Distribution of Bulk Atmospheric Deposition of heavy metals in metropolitan Sydney, Australia. Water, Air, and Soil Pollution 214 (1), 147-162.

Deboudt, K., Flament, P., Bertho, M.L., 2004. Cd, Cu, Pb and Zn concentrations in atmospheric wet deposition at a coastal station in Western Europe. Water, Air, and Soil Pollution 151 (1), 335-359.

Fernández-Olmo, I., Puente, M., Montecalvo, L., Irabien, A., 2014. Source contribution to the bulk atmospheric deposition of minor and trace elements in a Northern Spanish coastal urban area. Atmospheric Research 145-146, 80-91.

Guieu, C., Chester, R., Nimmo, M., Martin, J.M., Guerzoni, S., Nicolas, E., Mateu, J., Keyse, S., 1997. Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 44 (3-4), 655-674.

Gunawardena, J., Egodawatta, P., Ayoko, G.A., Goonetilleke, A., 2013. Atmospheric deposition as a source of heavy metals in urban stormwater. Atmospheric Environment 68, 235-242.

Herndon, E.M., Jin, L., Brantley, S.L., 2011. Soils reveal widespread manganese enrichment from industrial inputs. Environmental Science and Technology 45 (1), 241-247.

Hjortenkrans, D., Bergbäck, B., Häggerud, A., 2006. New metal emission patterns in road traffic environments. Environmental Monitoring and Assessment 117 (1), 85-98.

Hovmand, M.F., Kystol, J., 2013. Atmospheric element deposition in southern Scandinavia. Atmospheric Environment 77, 482-489.

Hovmand, M.F., Kemp, K., Kystol, J., Johnsen, I., Riis-Nielsen, T., Pacyna, J.M., 2008. Atmospheric heavy metal deposition accumulated in rural forest soils of southern Scandinavia. Atmospheric Environment 155 (3), 537-541.

Huang, S., Tu, J., Liu, H., Hua, M., Liao, Q., Feng, J., Weng, Z., Huang, G., 2009. Multivariate analysis of trace element concentrations in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, East China. Atmospheric Environment 43 (36), 5781-5790.

Huston, R., Chan, Y.C., Chapman, H., Gardner, T., Shaw, G., 2012. Source apportionment of heavy metals and ionic contaminants in rainwater tanks in a subtropical urban area in Australia. Water Research 46 (4), 1121-1132.

Jeffries, D.D., Snyder, W.R., 1981. Atmospheric deposition of heavy metals in Central Ontario. Water, Air, and Soil Pollution 15 (2), 127-152.

Kemp, K., 2002. Trends and sources for heavy metals in urban atmosphere. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 189 (1-4), 227-232.

Kyllönen, K., Karlsson, V., Ruoho-Airola, T., 2009. Trace element deposition and trends during a ten year period in Finland. Science of the Total Environment 407 (7), 2260-2269.

Li, C., Kang, S., Zhang, Q., 2009. Elemental composition of Tibetan Plateau top soils and its effect on evaluating atmospheric pollution transport. Environmental Pollution 157 (8-9), 2261-2265.

Li, Q., Cai, S., Mo, C., Chu, B., Peng, L., Yang, F., 2010. Toxic effects of heavy metals and their accumulation in vegetables grown in a saline soil. Ecotoxicology and Environmental Safety 73 (1), 84-88.

Lynam, M.M., Dvonch, J.T., Hall, N.L., Morishita, M., Barres, J.A., 2014. Spatial patterns in wet and dry deposition of atmospheric mercury and trace elements in central Illinois, USA. Environmental Science and Pollution Research 21 (6), 4032-4043.

Mijić, Z., Stojić, A., Perišić, M., Rajšić, S., Tasić, M., Radenković, M., Joksić, J., 2010. Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. Atmospheric Environment 44 (30), 3630-3637.

Moreno, T., Pandolfi, M., Querol, X., Lavín, J., Alastuey, A., Viana, M., Gibbons, W., 2011. Manganese in the urban atmosphere: identifying anomalous concentrations and sources. Environmental Science and Pollution Research 18 (2), 173-183.

Morselli, L., Olivieri, P., Brusori, B., Passarini, F., 2003. Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in Bologna, Italy. Environmental Pollution 124 (3), 457-469.

Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Tiphagne, K., Garban, B., 2005. Atmospheric bulk deposition of trace metals to the Seine river Basin, France: concentrations, sources and evolution from 1988 to 2001 in Paris. Water, Air, and Soil Pollution 164 (1), 119-135.

Okubo, A., Takeda, S., Obata, H., 2013. Atmospheric deposition of trace metals to the western North Pacific Ocean observed at coastal station in Japan. Atmospheric Research 129-130, 20-32.

Pavilonis, B.T., Lioy, P.J., Guazzetti, S., Bostick, B.C., Donna, F., Peli, M., Zimmerman, N.J., Bertrand, P., Lucas, E., Smith, D.R., Georgopoulos, P.G., Mi, Z., Royce, S.G., Lucchini, R.G., 2014. Manganese concentrations in soil and settled dust in an area with historic ferroalloy production. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology 25 (4), 443-450.

Petaloti, C., Triantafyllou, A., Kouimtzis, T., Samara, C., 2006. Trace elements in atmospheric particulate matter over a coal burning power production area of western Macedonia, Greece. Chemosphere 65 (11), 2233-2243.

Pouyat, R.V., McDonnell, M.J., 1991. Heavy metal accumulations in forest soils along an urban–rural gradient in Southeastern New York, USA. Water, Air, and Soil Pollution 57 (1), 797-807.

Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artiñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negra, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Gi, J.I., Inza, A., Ortega, L.A., Santamaría, J.M., Zabalza, J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, regional and industrial sites of Spain. Atmospheric Environment 41 (34), 7219-7231.

Rossini, P., Guerzoni, S., Molinaroli, E., Rampazzo, G., De Lazzari, A., Zancanaro, A., 2005. Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice: part I. Fluxes of metals, nutrients and organic contaminants. Environmental International 31 (7), 959-974.

Rossini, P., Matteucci, G., Guerzoni, S., 2010. Atmospheric fall-out of metals around the Murano glass-making district (Venice, Italy). Environmental Science and Pollution Research 2010 (17), 40-48.

Ruiz, S., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2014. Discussion on graphical methods to identify point sources from wind and particulate matter-bound metal data. Urban Climate 10 (4), 671-681.

Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, M.F., 2008. Atmospheric deposition of heavy metals (Cu, Zn, Cd and Pb) in Varanasi City, India. Environmental Monitoring and Assessment 142 (1), 269-278.

Shi, G., Chen, Z., Teng, J., Bi, C., Zhou, D., Sun, C., Li, Y., Xu, S., 2012. Fluxes, variability and sources of cadmium, lead, arsenic and mercury in dry atmospheric depositions in urban, suburban and rural areas. Environmental Research 113, 28-32.

Soriano, A., Pallarés, S., Pardo, F., Vicente, A.B., Sanfeliu, T., Bech, J., 2012. Deposition of heavy metals from particulate settleable matter in soils of an industrialised area. Journal of Geochemical Exploration 113, 36-44.

Styers, D.M., Chappelka, A.H., 2009. Urbanization and atmospheric deposition: use of bioindicators in determining patterns of land-use change in west Georgia. Water, Air, and Soil Pollution 200 (1), 371-386.

Sweet, C.W., Weiss, A., Vermette, S.J., 1998. Atmospheric deposition of trace metals at three sites near the Great Lakes. Water, Air, and Soil Pollution 103 (1), 423-439.

Tate, M.B., Bates, M.H., 1984. Bulk deposition of metals in Tulsa, Oklahoma. Water, Air and Soil Pollution 22 (1), 15-26.

Thorpe, A., Harrison, R.M., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. Science of the Total Environment 400 (1-3), 270-282.

Usero, J., Gracia, I., 1986a. Trace and major elements in atmospheric deposition in the "Campo de Gibraltar" region. Atmospheric Environment 20 (8), 1639-1646.

Usero, J., Gracia, I., 1986b. Chemical element balances and identification of dustfall sources from the Seville atmospheric environment. Toxicological and Environmental Chemistry 11 (1), 51-60.

Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., García dos Santos, S., Herce, M.D., Fernández-Patier, R., 2009. Chemical tracers of particulate emissions from commercial shipping. Environmental Science and Technology 43 (19), 7472-7477.

Viguri, J.R., Irabien, M.J., Yusta, I., Soto, J., Gómez, J., Rodriguez, P., Martinez-Madrid, M., Irabien, J.A., Coz, A., 2007. Physico-chemical and toxicological characterization of the historic estuarine sediments: a multidisciplinary approach. Environmental International 33 (4), 436-444.

Wilson, J.G., Kingham, S., Pearce, J., Sturman, A.P., 2005. A review of intraurban variations in particulate air pollution: implications for epidemiological research. Atmospheric Environment 39 (34), 6444-6462.

Wong, C.S.C., Li, X.D., Zhang, G., Qi, S.H., Peng, X.Z., 2003. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China. Atmospheric Environment 37 (6), 767-776.



Estudio de identificación de fuentes de elementos traza en deposición atmosférica en un área urbana: Santander

En este capítulo se va a llevar a cabo la identificación de las fuentes de emisión de elementos traza que se han determinado en las muestras de deposición atmosférica. Para llevar a cabo la relación entre la fuente de emisión y la deposición atmosférica se empleó un modelo receptor. Este tipo de herramienta es ampliamente utilizada en la gestión de la calidad del aire, siempre y cuando se cuente con una amplia base de datos de caracterización química de la zona a estudiar. Por este motivo se ha empleado un análisis mediante modelos de receptor únicamente en el punto de muestreo de Santander, representativo de fondo urbano, ya que se dispone en este punto de datos correspondientes a más de tres años de muestreo.

3.1. Introducción

La relación entre la emisión de determinados contaminantes atmosféricos desde fuentes de emisión y los niveles que pueden alcanzar estos contaminantes en diferentes matrices ambientales se puede analizar empleando dos enfoques diferenciados. En primer lugar, teniendo en cuenta toda la información sobre las fuentes, así como las características del entorno con el objetivo de identificar el transporte y la distribución de los contaminantes en la atmósfera y en la superficie del suelo. El segundo enfoque consiste en analizar las concentraciones de los diferentes contaminantes atmosféricos en distintos puntos (puntos receptores) con el objetivo de identificar las causas, obviamente asociadas a las fuentes de dichos contaminantes. Este enfoque es posible llevarlo a cabo a la práctica mediante el análisis de receptor o modelos de receptor. Los modelos de receptor multivariante son técnicas matemáticas estadísticas utilizadas ampliamente por la comunidad científica cuyo principal uso es la contribución de fuentes, es decir la identificación de las principales fuentes de emisión de contaminantes así como la contribución de dichas fuentes a los niveles medios de los contaminantes estudiados en una determinada matriz ambiental. Este tipo de modelos se caracteriza por la obtención de diferentes factores que presentan unas características determinadas de acuerdo con las concentraciones observadas. Cuanto más preciso es un modelo, los factores representan de mejor manera la realidad. Finalmente, esos factores se asociarán con unas fuentes probables de los contaminantes estudiados.

Los modelos de receptor más ampliamente utilizados son el análisis de componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés), el balance de la composición química (CMB, por sus siglas en inglés) y la factorización positiva de la matriz (PMF, por sus siglas en inglés). Thurston y Spengler (1985) fueron los pioneros a la hora de utilizar técnicas de análisis factorial para realizar estudios de contribución de fuentes utilizando PCA. Esta técnica se basa en una descomposición de valores singulares, seleccionando los autovectores que explican la mayor parte de la varianza de los datos de caracterización

química. Por otro lado, cuando se conoce a fondo la composición química de las principales fuentes es muy útil la aplicación del balance de la composición química (CMB). Se puede considerar este modelo como un modelo mixto que combina las características físico-químicas de los elementos medidos tanto en las fuentes como en los receptores. Finalmente la factorización positiva de la matriz (PMF) es una herramienta de análisis factorial multivariante que también descompone una matriz de datos en dos matrices: las contribuciones de los factores y los perfiles de los factores, pero que aporta algunas mejoras respecto al PCA. Los perfiles de los factores necesitan ser interpretados por el usuario para identificar los tipos de fuentes que pueden estar contribuyendo a la matriz de datos de partida.

Todas estas técnicas han sido ampliamente aplicadas en la bibliografía sobre diferentes matrices ambientales, y a diferentes contaminantes presentes en dichas matrices, con el objetivo de identificar las diferentes fuentes de emisión de los contaminantes estudiados. Así, Polissar y col. (1998), Chueinta y col. (2000), Pandolfi y col. (2008) y Viana y col. (2008) emplearon estas técnicas sobre partículas atmosféricas en suspensión. Otras matrices sobre las cuales se aplicaron estas técnicas son el agua de lluvia (Kessler y col., 1992; Juntto y Paatero, 1994; Calvo y col., 2010) y deposición atmosférica bruta (Azimi y col., 2005a; Huang y col., 2009; Huston y col., 2012). Con respecto a la precipitación, inicialmente se emplearon estos métodos multivariantes para identificar las fuentes de componentes mayoritarios, tal y como recogieron Crawley y Sievering (1986), Ezcurra y col. (1988), Kessler y col. (1992) y Calvo y col. (2010) en sus trabajos. Thomas (1986) aplicó este tipo de herramientas, más concretamente PCA, con el objetivo de identificar las fuentes de elementos traza sobre el agua de lluvia. Otros autores como Azimi y col. (2005), Huang y col. (2009), Rossini y col. (2005), Cackovic y col. (2009), Castillo y col. (2013), Okubo y col. (2013) obtuvieron la contribución de fuentes para diferentes elementos traza sobre deposición atmosférica bruta.

En este trabajo se selecciona PMF como la técnica a emplear para llevar a cabo la identificación de fuentes de elementos traza en muestras de deposición atmosférica bruta. Esta técnica fue desarrollada por Paatero y Tapper (1994) como una alternativa a otras técnicas de análisis factorial. La principal mejora de esta técnica respecto a PCA consiste en obligar a todos los valores en los perfiles de los factores y las contribuciones de los factores a ser no negativos, lo cual es más realista que el tratamiento que se lleva a cabo en PCA. La segunda diferencia consiste en incorporar la incertidumbre de las medidas en la definición de la función objetivo o error a minimizar. Otra diferencia a nivel matemático entre ambas técnicas es que PMF se basa en el método de la varianza común (CMV), es decir, explica cómo el modelo refleja las diferencias y semejanzas entre las muestras. Esta varianza junto con la varianza residual forma la varianza total.

Sin embargo, PCA no distingue entre la varianza común y la varianza residual, pero sí que evalúa la varianza total. Por esta razón, los factores que se obtienen empleando PMF muestran las variaciones comunes a todas las variables y las correlaciones, mientras que los factores obtenidos mediante PCA reproducen cada variación.

En cuanto a la aplicación de PMF en la bibliografía, Juntto y Paatero (1994) y Anttila y col. (1995) fueron los pioneros en emplear esta técnica sobre una matriz de datos de precipitación y de deposición atmosférica bruta respectivamente, con el objetivo de obtener la distribución de fuentes de iones y elementos mayoritarios. Más tarde, numerosos autores ampliaron el rango de utilización del PMF a partículas en suspensión en aire ambiente (Polissar y col., 1998; Chuentia y col., 2000; Kim y col., 2003), tal como se refleja en algunos artículos de revisión sobre el empleo de modelos de receptor (Reff y col., 2007; Viana y col., 2008; Hopke, 2016). En estos estudios se llevó a cabo la identificación de fuentes de emisión para metales y compuestos mayoritarios. Desde entonces, PMF ha sido una herramienta ampliamente utilizada en la identificación y reparto de fuentes de material particulado presente en aire ambiente en numerosos lugares de Estados Unidos, como por ejemplo Washington (Kim y Hopke, 2004), Nueva York (Ito y col., 2004; Li y col., 2004), Seattle (Maykut y col., 2003) o Alaska (Polissar y col., 1998) y del resto del planeta como Tailandia (Chueinta y col., 2000), Región Ártica (Gong y Barrie, 2005), Chile (Hedberg y col., 2005), Pekín (Lei y col., 2004; Sun y col., 2004), España (Prendes y col., 1999) o Nueva Zelanda (Wang y Shooter, 2005). Sin embargo, no son muchos los estudios que utilizan esta técnica para llevar a cabo la identificación de fuentes de elementos traza sobre deposición atmosférica bruta. De entre estos trabajos se destacan los realizados por Tasic y col. (2009), Huston y col. (2012) y Huang y col. (2014), quienes realizaron el estudio de contribución de fuentes de emisión de elementos traza.

Basándonos en el trabajo realizado en el capítulo anterior en cuanto a la evaluación de los flujos y la variación estacional de la deposición atmosférica de diferentes elementos traza (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V y Zn) en el área urbana de Santander, influenciada de manera moderada por las diferentes actividades industriales que tienen lugar en la zona, el objetivo de este capítulo es llevar a cabo la posterior identificación de las principales fuentes de emisión sobre la fracción soluble de la deposición atmosférica mediante el empleo de PMF. En este caso la matriz de estudio ha sido únicamente la fracción soluble de la deposición bruta, puesto que esta fracción se considera de mayor importancia a la hora de evaluar los efectos sobre la salud humana, y sobre los ecosistemas presentes en suelos, y aguas continentales y oceánicas.

3.2. Metodología

Como se ha descrito en el capítulo 2, el período de muestreo en el punto representativo de fondo urbano (SANT) se llevó a cabo desde Septiembre de 2009 hasta Febrero de 2013. Del total del período muestreado en SANT se ha elegido para el análisis mediante PMF un período de tres años entre Septiembre de 2009 y Octubre de 2012. En total han sido evaluadas 36 muestras de deposición atmosférica bruta. Tal como se describió en el capítulo 2, para llevar a cabo el muestreo se empleó un captador de deposición atmosférica bruta compuesto por bote y embudo. Cabe destacar que el punto de muestreo SANT se encuentra influenciado por la actividad industrial de una planta de producción de ferroaleaciones de manganeso, una fundición de hierro y una acería en dirección sudsudoeste (SSO) y por otra fundición de hierro en dirección oeste (O) respectivamente respecto del punto de muestreo, tal y como se observa en la Figura 3.1.



Figura 3.1. Actividades industriales potencialmente emisoras de metales pesados en las proximidades del punto de muestreo representativo de fondo urbano (SANT).
3.2.1. Datos de partida

Los datos de partida que fueron analizados mediante el modelo de receptor PMF se corresponden con los valores de la deposición de los elementos estudiados en la fase soluble de la deposición atmosférica bruta. Estos valores se recogen en la Tabla 3.1. La muestra número 23 no fue tenida en cuenta a la hora de realizar este análisis ya que apareció un problema durante el período de muestreo en el captador y se decidió no incluir los resultados de esta muestra para no distorsionar el análisis.

Muestra	Fecha	Código	As	Cd	Cu	Cr	Ti	Mn	Ni	Pb	v	Мо	Zn
1	07/09/09-08/10/09	Sep´09	< L.D.	< L.D.	4,40	0,220	< L.D.	43,6	0,588	2,65	1,72	< L.D.	104,6
2	08/10/09-06/11/09	Oct´09	< L.D.	< L.D.	1,67	0,323	< L.D.	49,1	0,333	0,457	1,03	< L.D.	426,6
3	09/11/09-04/12/09	Nov'09	< L.D.	< L.D.	0,725	0,295	< L.D.	66,7	0,474	< L.D.	0,677	< L.D.	231,8
4	09/12/09-08/01/10	Dic'09	< L.D.	< L.D.	3,96	0,347	0,186	45,6	0,492	3,24	0,845	< L.D.	283,4
5	11/01/10-05/02/10	Ene´10	< L.D.	< L.D.	3,89	1,19	0,264	43,7	0,601	0,831	1,32	< L.D.	382,0
6	08/02/10-10/03/10	Feb´10	0,034	0,020	1,84	1,28	0,223	65,2	0,494	0,145	0,506	0,060	224,2
7	10/03/10-09/04/10	Mar'10	0,091	0,021	1,30	< L.D.	< L.D.	49,4	0,696	0,167	0,482	< L.D.	187,6
8	12/04/10-12/05/10	Abr´10	0,166	0,111	2,85	< L.D.	< L.D.	69,6	1,11	1,61	0,765	< L.D.	196,5
9	13/05/10-14/06/10	May'10	0,086	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	56,5	0,834	0,590	< L.D.	< L.D.	118,7
10	14/06/10-14/07/10	Jun´10	0,115	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	7,03	1,05	0,214	0,912	< L.D.	197,8
11	14/07/10-13/08/10	Jul´10	0,025	< L.D.	1,44	< L.D.	< L.D.	61,0	0,989	0,246	0,513	0,053	231,5
12	13/08/10-13/09/10	Ago´10	0,046	0,026	0,264	0,201	0,090	7,02	0,424	< L.D.	0,754	< L.D.	15,9
13	13/09/10-13/10/10	Sep´10	0,084	0,073	0,453	1,60	0,417	21,7	1,19	< L.D.	1,39	0,125	93,3
14	13/10/10-09/11/10	Oct´10	0,136	0,127	< L.D.	3,15	0,244	38,5	0,952	< L.D.	2,77	0,182	165,5
15	10/11/10-09/12/10	Nov'10	0,281	0,265	1,26	1,34	2,64	117,1	2,39	4,13	2,87	0,447	212,0
16	09/12/10-10/01/11	Dic'10	0,065	0,079	0,404	0,480	0,220	63,8	0,396	< L.D.	0,584	0,084	67,8
17	10/01/11-09/02/11	Ene´11	< L.D.	< L.D.	2,88	0,162	0,142	105,2	< L.D.	1,34	1,04	0,070	95,1
18	09/02/11-11/03/11	Feb´11	0,038	0,027	3,81	0,843	0,529	82,5	0,491	1,27	1,94	0,020	119,8
19	11/03/11-11/04/11	Mar'11	< L.D.	< L.D.	0,943	0,495	0,266	45,6	0,208	0,119	1,55	0,108	61,5
20	11/04/11-10/05/11	Abr'11	0,012	0,020	4,45	0,259	0,269	80,8	0,676	1,01	1,19	0,061	77,1

Tabla 3.1. Matriz de datos de entrada al modelo PMF: flujos de los elementos estudiados en la fracción soluble de la deposición bruta (µg·m⁻²·día⁻¹).

Muestra	Fecha	Código	As	Cd	Cu	Cr	Ti	Mn	Ni	Pb	v	Мо	Zn
21	10/05/11-13/06/11	May´11	0,024	< L.D.	6,38	0,246	1,17	29,7	0,677	0,133	2,45	0,081	78,7
22	13/06/11-11/07/11	Jun´11	0,023	0,004	3,89	0,324	0,664	54,3	0,816	1,109	1,34	0,049	47,8
23	11/07/11-17/08/11												
24	17/08/11-16/09/11	Sep'11	0,686	0,038	5,15	0,371	1,27	56,4	1,44	0,314	1,81	0,067	78,8
25	16/09/11-17/10/11	Oct'11	0,005	< L.D.	3,51	0,314	0,582	38,5	1,04	0,261	1,56	0,058	60,5
26	18/10/11-22/11/11	Nov'11	0,984	0,221	12,7	1,01	2,07	70,9	3,81	4,09	1,43	0,146	147,1
27	22/11/11-22/12/11	Dic´11	0,536	0,127	6,96	1,69	0,937	88,9	1,08	1,49	3,37	0,261	184,3
28	22/12/11-26/01/12	Ene´12	0,138	0,075	8,71	0,775	0,317	31,5	0,914	1,48	1,43	0,079	73,3
29	26/01/12-24/02/12	Feb´12	0,300	0,104	12,7	0,852	0,523	26,1	1,37	2,93	2,35	0,146	105,7
30	24/02/12-26/03/12	Mar'12	0,124	0,042	12,6	0,297	0,444	34,8	0,564	0,220	0,948	0,263	57,9
31	26/03/12-20/04/12	Abr´12	0,276	0,166	19,4	0,870	0,632	47,3	2,60	1,65	1,95	0,143	68,1
32	23/04/12-23/05/12	May´12	0,168	0,064	28,4	0,648	0,329	66,5	1,01	1,68	1,74	0,165	153,1
33	23/05/12-22/06/12	Jun´12	0,153	0,068	3,84	0,212	0,131	52,7	1,04	0,465	1,46	0,092	54,2
34	22/06/12-23/07/12	Jul´12	0,099	0,047	2,67	0,170	0,102	34,6	0,803	0,385	1,02	0,068	39,8
35	23/07/12-22/08/12	Agoʻ12	0,051	0,038	4,71	0,122	0,125	32,8	0,635	0,361	0,537	0,053	34,4
36	22/08/12-20/09/12	Sep'12	0,117	0,060	13,5	0,220	0,242	69,5	0,706	0,430	1,47	0,074	75,2
37	20/09/12-16/10/12	Oct´12	0,160	0,058	7,34	0,470	0,151	88,5	0,818	0,536	1,69	0,096	114,6

Tabla 3.1. Matriz de datos de entrada al modelo PMF: flujos de los elementos estudiados en la fracción soluble de la deposición bruta (μg·m⁻²·día⁻¹) (continuación)

L.D.-límite de detección

3.2.2. Bases teóricas de la técnica Factorización Positiva de la Matriz (PMF)

La factorización positiva de la matriz (PMF) es un modelo de análisis de factores, el cual asocia un efecto, como por ejemplo la deposición atmosférica de elementos traza o cualquier otro contaminante, con una causa, tales como las emisiones procedentes de actividades industriales o de sistemas de calefacción domésticos.

Este modelo presenta dos características principales. En primer lugar, considera la incertidumbre de la medida, y en segundo lugar establece que la solución sea no negativa. Esta última característica es una condición muy importante sobre todo en cuanto a problemas ambientales se refiere, ya que fuerza a todos los valores en la solución, como puede ser la deposición atmosférica, a ser no negativos, ofreciendo una aproximación más realista que otros modelos.

PMF es un modelo receptor que analiza los efectos con el fin de conocer las causas que los originan. Debido al gran número de condiciones de contorno como pueden ser la dirección y la velocidad del viento, la temperatura, la humedad o la intensidad y el pH de la precipitación, la identificación de las fuentes exactas de emisión no es fácil, por este motivo se utiliza una aproximación de las causas físicas, denominada factores.

Si las variables presentan un patrón común de comportamiento se establece que están correlacionadas y de este modo comparten un factor común del cual dependen. El conjunto de variables da lugar a unas determinadas características del factor, obteniéndose de este modo un perfil determinado.

El flujo de la deposición atmosférica medido en cada muestra es el resultado de la contribución de diversos factores. Esta contribución de cada factor en el flujo de la deposición atmosférica no es constante, varía a lo largo del tiempo, por tanto se observa una variación temporal para cada uno de ellos obteniéndose de este modo diferentes series temporales. Además, todos los elementos traza contenidos en una muestra son generados a partir de uno o varios factores. Asimismo, el flujo de cada elemento en la deposición se divide entre las distintas causas de las cuales depende por medio de determinados coeficientes o pesos.

De este modo, cada variable depende de uno o más factores. La combinación de las diferentes variables que presentan correlación da lugar a un factor. Los factores varían a lo largo del tiempo y a cada uno de ellos se le asocia un perfil y una serie temporal.

Desde el punto de vista matemático, se puede enfocar el análisis PMF como la resolución a un problema formado por un sistema de m ecuaciones con p variables. Las m ecuaciones representan las medidas de cada contaminante para cada período de tiempo, mientras que las p variables desconocidas son el número de factores que describen el modelo. Aunque p<m, el problema es indeterminado puesto que se desconoce el número de factores p y la contribución de cada factor a la emisión de cada contaminante.

El modelo trata de solucionar a través de iteraciones matemáticas la siguiente ecuación:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{kj} + e_{ij}, \qquad \text{ donde } i \in [1,n]; j \in [1,m]; k \in [1,p] \qquad \text{ (ec.3.1)}$$

Donde x_{ij} es el valor medido de cada especie o contaminante determinado en la matriz ambiental estudiada, en el cual i representa el número de muestras y j las diferentes especies químicas. Todo el conjunto de valores muestreados forman la matriz de datos X de dimensiones i por j. Por otro lado, p es el número de factores, f_{kj} es el valor de la especie química j en el factor k y g_{ik} es la contribución relativa del factor k en la muestra i. Por lo tanto, la matriz G=(g₁₁, ..., g_{np}) incluye los pesos para cada muestra de cada factor, y se denomina matriz de contribución, mientras que la matriz F=(f₁₁, ..., f_{pm}) representa la contribución de cada especie en cada factor, y se denomina matriz de perfiles de los factores. Finalmente los coeficientes e_{ij} en la matriz E representan la diferencia entre el valor experimental y el valor calculado a partir del modelo para las j especies medidas en la muestra i, por lo que se denomina matriz error. En forma matricial, la ecuación que debe solucionar el modelo sería la Ecuación 3.2:

La solución de la ecuación requiere el cálculo de los coeficientes de las nuevas matrices, F y G, para un determinado número de factores p. En definitiva es un problema de optimización donde la función objetivo a minimizar (Ecuación 3.3) es una matriz de errores modificada (Q), la cual tiene en cuenta la incertidumbre en cada muestra i para cada especie j (σ_{ij}) con la restricción de que cada coeficiente de las matrices G y F tiene que ser no negativo (Hopke, 2000).

$$Q = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{kj}}{\sigma_{ij}} \right]^{2}$$
(ec.3.3)

A partir del cálculo iterativo empleando diferentes valores de los coeficientes de las matrices, se podrían obtener diferentes soluciones. Se pueden encontrar muchos mínimos locales de la matriz Q, pero sólo el mínimo global que se corresponde con el valor más pequeño de Q es la solución real (Juntto y Paatero, 1994). Para encontrar el mínimo global se debe ejecutar más de una iteración.

Además, en cualquier caso la solución podría no ser única. Matemáticamente, un par de matrices (G y F) que pueden ser transformadas en otro par de matrices (G' y F') con el mismo valor de Q, se dice que pueden ser rotadas. La transformación se lleva a cabo como se muestra en las ecuaciones 3.4 y 3.5:

$$F'=T^{-1}\cdot F$$
 (ec.3.5)

Donde T, es la matriz de rotación, de dimensiones p x p, y p es el número de factores. De este modo resulta la Ecuación 3.6:

$$X=G'\cdot F'+E=(G\cdot T)\cdot (T^{-1}\cdot F)+E=G\cdot F+E$$
 (ec.3.6)

En PMF, esto no es estrictamente una rotación, sino más bien una transformación lineal de las matrices G y F. Debido a las restricciones de no negatividad existentes en PMF, una rotación pura solamente es posible si ninguno de los elementos de las nuevas matrices son menores que 0. Si la rotación no es posible, la solución es única. Por lo tanto, las rotaciones que permiten un pequeño incremento en el valor de Q y que evitan que cualquier elemento en la solución se convierta en negativo son útiles en el modelo PMF.

Para llevar a cabo la solución al problema debemos conocer el número de factores p. Este número en general no está estrictamente determinado pero mediante el parámetro $Q_{teórico}$ podemos alcanzar un valor indicativo del número de factores necesario. El valor de $Q_{teórico}$ se puede calcular mediante la Ecuación 3.7:

$$Q_{teórico} = n \cdot m \cdot (n+m) \cdot p$$
 (ec.3.7)

De este modo el número de factores que describiría el sistema sería aquel que proporcionase un valor de $Q_{teórico}$, calculado mediante la Ecuación 3.7, más próximo al valor de Q obtenido del PMF (Reff y col., 2007). Aunque a medida que se incrementa el número de factores se reduce la distancia entre el Q teórico y el calculado por PMF, se puede perder el significado físico de algunos de los factores, e incluso puede

incrementarse el p valor, perdiendo la solución significación estadística, por lo que debe elegirse con mucho cuidado el número de factores empleado en un modelo PMF.

Debido a que la solución en algunos casos puede estar distorsionada por algunos valores que no presenten un buen ajuste, los resultados deben ser generados con el fin de verificar valores atípicos a posteriori. De este modo, a cada dato se le aplica un análisis residual, que consiste en una técnica de ponderación iterativa según la formulación de mínimos cuadrados, conocida como factorización robusta y basada en la función de Huber, Ecuación 3.8 (Huber, 1981):

$$Q = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \left[\frac{e_{ij}}{h_{ij}\sigma_{ij}} \right]^{2}$$
 (ec.3.8)

Donde:

$$h_{ij}^2 = 1$$
 si $\left| \frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right| \le \alpha$ (ec.3.9)

$$h_{ij}^{2} = \frac{\left|\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}}\right|}{\alpha} \quad \text{si} \qquad \left|\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}}\right| > \alpha \qquad (ec.3.10)$$

El parámetro α se denomina distancia del valor atípico y su valor en la mayoría de los análisis de PMF es α =4.

En este punto, se deben distinguir dos tipos de matrices Q: Por un lado, Q_{verdadera}, que contiene los datos originales sin analizar y por otro, Q_{robusta}, que presenta una mayor incertidumbre debido a los valores atípicos. De este modo, se obtiene que Q_{robusta}<Q_{verdadera} y por tanto la influencia de los valores atípicos está limitada. Así pues, Q_{robusta} ofrece una mejor solución al sistema y por tanto se convierte en la función objetivo que debe ser minimizada (Hopke, 2000).

Con el fin de evaluar el buen ajuste de los datos del modelo se puede examinar el indicador residual e_{ij}/σ_{ij} . De acuerdo con la bibliografía relacionada con PMF, la mayoría de estos indicadores se sitúan en el intervalo [-2, 2] (Juntto y Paatero, 1994). Los valores que se sitúan fuera de este rango pueden ser atribuidos a:

- Fluctuación natural de los procesos que representan
- Número de factores incorrecto

- Desviaciones estándar demasiado grandes/pequeñas
- Valores atípicos

Una herramienta muy útil y ampliamente aplicada son los gráficos de dispersión que muestran los datos observados frentes a los calculados. Si los valores calculados se corresponden con los observados, los puntos se situarán en la diagonal del gráfico. En caso de que representemos en el eje de abscisas la distribución temporal ambas líneas deberían coincidir en el gráfico.

Por último dentro de este apartado se debe destacar que gracias a la propiedad que presentan las matrices para ser transformadas linealmente o rotadas, existe una matriz de rotación específica que puede ser aplicada para alcanzar una mejor solución. Esta técnica es conocida como F_{peak}. En general, esta técnica produce cambios pequeños y en ocasiones no es posible aplicarla ya que conduce a valores negativos de las matrices G y F (Juntto y Paatero, 1994).

Finalmente, el análisis de PMF termina cuando se atribuye un significado cualitativo a cada uno de los factores. En la fase de interpretación de los resultados, el conocimiento del entorno es fundamental. Se deben considerar las fuentes potenciales de emisión, su localización geográfica y las especies químicas potencialmente asociadas a esas fuentes. Alternativamente se pueden emplear para su comparación con los perfiles de los factores obtenidos mediante PMF, aquellos perfiles recogidos en bases de datos para multitud de fuentes de contaminantes atmosféricos. En Estados Unidos, se dispone de la base de datos US-EPA-SPECIATE, con la versión 4.5 lanzada en Septiembre de 2016 (EPA, 2016), y en Europa de la base de datos SPECIEUROPE (CE, 2014; Pernigotti y col., 2016). Además, la dirección y la velocidad del viento y las variaciones estacionales influyen sobre el sistema, así que pueden ser estudiadas como condiciones de contorno (Lei y col., 2004; Wang y Shooter, 2005; Friend y col., 2012).

3.2.3. Aplicación del PMF al caso de estudio

Antes de llevar a cabo el análisis de PMF para los diferentes elementos traza presentes en la fracción soluble de la deposición atmosférica, se debe llevar a cabo tanto el cálculo de las incertidumbres de los datos de partida (recogidos en la Tabla 3.1), como la identificación de valores atípicos a priori. Con respecto al cálculo de las incertidumbres de los datos de partida, se puede comprobar que existe una gran cantidad de métodos diferentes empleados en la bibliografía los cuales han sido resumidos por Reff y col. (2007). En este trabajo, las incertidumbres para los valores por debajo del límite de detección del método (MDL) fueron calculadas según la Ecuación 3.11:

$$\sigma_{ij} = \frac{5}{6} \cdot \text{MDL}$$
 (ec.3.11)

Por otro lado, las incertidumbres para los valores atípicos se obtuvieron a partir de la Ecuación 3.12:

$$\sigma_{ij}=4\cdot\overline{x_{ij}}$$
 (ec.3.12)

Para los valores por encima del límite de detección del método (MDL), la incertidumbre se calculó mediante la Ecuación 3.13:

$$\sigma_{ij} = \left(MDL_j^2 + (d_j x_{ij})^2\right)^{1/2}$$
 (ec.3.13)

Se debe destacar que para la fase soluble el límite de detección del método depende única y exclusivamente del límite de detección del equipo de análisis, transformándose posteriormente en unidades de flujo de deposición teniendo en cuenta la cantidad de precipitación y la duración del tiempo de muestreo.

La Ecuación 3.13 fue empleada por primera vez por Anttila y col. (1995) en muestras de deposición atmosférica bruta. Además, esta misma ecuación es la que propone el software EPA PMF 3.0 (EPA, 2008), empleado en este estudio, donde d_j es la fracción del error calculada a partir de la media geométrica de la desviación estándar relativa (RSD) para cada metal, el cual se corresponde con el error instrumental asociado a las medidas.

Los valores experimentales por debajo del límite de detección del método fueron reemplazados por la mitad de este límite de detección. Además, los valores atípicos y la ausencia de datos (muestra 23 de la Tabla 3.1) fueron substituidos por la media geométrica.

Los valores atípicos fueron identificados a priori cuando se cumplían los requisitos de las siguientes desigualdades:

 $\sigma_{ij} > \overline{\sigma_{ij}} + SD_{ij}$

También fueron identificados valores atípicos a posteriori. Inicialmente, para realizar esta detección se utilizó la función propuesta por Huber (1981) y que se detalla en el apartado anterior (Ecuación 3.8). Esta función está incluida en el software EPA PMF 3.0 y emplea un valor del parámetro distancia del valor atípico (α) igual a 4. En segundo lugar, se empleó también la técnica del indicador residual (e_{ij}/σ_{ij}) donde e_{ij} es la diferencia entre el valor experimental y el valor calculado y σ_{ij} el valor de la incertidumbre. En este caso, se identifica un valor atípico cuando el indicador residual está fuera del rango [-6, 6].

En la evaluación de los modelos se testaron diferentes números de factores. Finalmente, se eligió un total de 4 factores puesto que se obtuvo con ellos la mejor combinación entre el valor de Q y la significación estadística (p valor). Se realizaron en total 100 ejecuciones aleatorias para asegurar que no se obtenía un mínimo local. Además se intentó mejorar el modelo aplicando la rotación de los factores mediante la técnica F_{peak} , pero no se obtuvo ninguna mejora, por lo que se empleó un valor de $F_{peak}=0$ en los diferentes modelos que se desarrollaron.

Los mejores modelos se seleccionaron en función de la comparación entre los datos calculados y observados a través de las series temporales, de los gráficos de paridad, del test de significación estadística (p valor), de la distancia entre el valor de $Q_{robusto}$ y el $Q_{teórico}$ y del significado físico de los perfiles de los factores.

3.3. Identificación de fuentes mediante PMF en Santander

Tal y como se ha comentado anteriormente, se seleccionaron un total de 4 factores con el objetivo de llevar a cabo la identificación de fuentes de emisión en el punto de muestreo de fondo urbano localizado en Santander.

El comportamiento de los modelos desarrollados se puede comprobar en las Figuras 3.2 a 3.12. Estas Figuras muestran las series temporales para los elementos traza evaluados (As, Cd, Cu, Cr, Ti, Mn, Ni, Pb, V, Mo y Zn) comparando los valores observados y los valores calculados a partir del modelo PMF, con 4 factores y aplicando el procedimiento descrito en el apartado 3.2.3.



Figura 3.2. Series temporales para los valores de flujo de As en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.



Figura 3.3. Series temporales para los valores de flujo de Cd en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.



Figura 3.4. Series temporales para los valores de flujo de Cu en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.



Figura 3.5. Series temporales para los valores de flujo de Cr en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.



Figura 3.6. Series temporales para los valores de flujo de Ti en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.



Figura 3.7. Series temporales para los valores de flujo de Mn en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.



Figura 3.8. Series temporales para los valores de flujo de Ni en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.



Figura 3.9. Series temporales para los valores de flujo de Pb en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.



Figura 3.10. Series temporales para los valores de flujo de V en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.



Figura 3.11. Series temporales para los valores de flujo de Mo en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.



Figura 3.12. Series temporales para los valores de flujo de Zn en la fracción soluble de la deposición atmosférica observado y calculado mediante el modelo PMF.

A partir de las series temporales obtenidas en el desarrollo del modelo PMF, comparando el valor real observado con el valor que predice el modelo, se puede observar una muy buena descripción de la tendencia que siguen As (Figura 3.2), Cd (Figura 3.3), Mn (Figura 3.7), Ni (Figura 3.8) y Pb (Figura 3.9). Sin embargo, esta descripción no es tan buena en el caso de Cu (Figura 3.4), V (Figura 3.10), Mo (Figura 3.11) y Zn (Figura 3.12), donde se observan pequeñas diferencias en alguna parte de la serie temporal. Finalmente, estas diferencias son más acusadas para Cr (Figura 3.5) y Ti (Figura 3.6) en la gran mayoría de la serie temporal evaluada.

Por otro lado, a partir del análisis PMF se obtuvieron los diferentes perfiles de los cuatro factores, que se recogen en la Figura 3.13.



Figura 3.13. Factores obtenidos a través del análisis PMF en Santander.

Por un lado, se representan los porcentajes de las especies en cada factor, mediante un cuadrado de color rojo con su correspondiente eje de ordenadas situado a la derecha del gráfico. Por otro lado, se representan mediante barras las contribuciones de cada

especie al flujo de deposición en cada factor con su correspondiente eje de ordenadas situado a la izquierda del gráfico. Los factores se ordenaron según la cantidad de flujo descrita por el modelo. El primer factor (F1) describe el 62,5% del flujo total de los elementos traza analizados, mientras que los valores para el resto de factores son 10,6% para el segundo factor (F2), 6,6% para el tercer factor (F3) y 2,6% para el cuarto factor (F4). De manera global y de acuerdo a los valores anteriores el modelo describe el 82,26% del flujo total. Estos porcentajes muestran cuanto contribuye cada fuente a la contaminación urbana para el conjunto de los elementos traza determinados.

El primer factor se compone fundamentalmente de Zn y Mn, con una pequeña contribución de Cr y V. El segundo factor se compone principalmente de Cu y Pb, sin embargo, Zn y Mn, asociados mayoritariamente con el primer factor, presentan valores apreciables de flujo en este factor. El tercer factor se compone mayormente de As, Cd, Ni, V y Mo mientras que el último factor se compone básicamente de Cu, Ni, Ti y Mo. Por otro lado, según las series temporales que se muestran en la Figura 3.14, se debe destacar que no existe un patrón bien definido de comportamiento estacional para los cuatro factores, si bien el segundo y el tercer factor presentan algunos picos en los períodos de otoño-invierno.



Figura 3.14. Series temporales de las contribuciones de cada factor obtenidas a partir del análisis PMF en Santander.

Inicialmente y con el objetivo de asociar los factores obtenidos a partir del análisis de PMF con las fuentes de emisión de metales conocidas de la Bahía de Santander, se llevó a cabo un análisis preliminar basado en los perfiles de los factores que aparecen en la Figura 3.13 y en los perfiles de las fuentes de emisión de metales de la Bahía de Santander calculados a partir de datos de emisiones y de la bibliografía. De este modo, los flujos de deposición de los elementos para cada factor mostrados en la Figura 3.13 se expresaron en porcentajes en la Figura 3.15 y se compararon con la contribución de cada elemento a la emisión total de cada fuente identificada.



Figura 3.15. Comparación entre los perfiles de los factores obtenidos a través de PMF en
Santander y los perfiles de las fuentes de emisión calculados a partir de las fuentes identificadas:
A) Factor 1 vs Fuente Industrial 1, B) Factor 2 vs Fuente Industrial 2, C) Factor 3 vs Combustible,
Aceite lubricante y Desgaste del motor y D) Factor 4 vs Tráfico Marítimo.

Los perfiles de emisión de los factores 1 y 2 para la mayoría de los elementos se calcularon a partir de los datos de emisión anuales de fuentes puntuales localizadas en la bahía de Santander obtenidos del Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR). Con respecto al Mn, no existen datos de emisión de estas fuentes puntuales en el Registro PRTR, por lo que fueron calculados a partir de factores de emisión (EPA, 1984) aplicados a las principales actividades industriales localizadas en la Bahía de Santander: producción de ferromanganeso y silicomanganeso, producción de acero mediante hornos de arco eléctrico y fundición de hierro. Los perfiles de emisión de los factores 3 y 4 que se asociaron al tráfico urbano y al tráfico marítimo se crearon a partir de factores de emisión obtenidos de la bibliografía.

El primer factor describe la mayor contribución de la contaminación atmosférica de metales en el punto de muestreo de Santander. Este factor representa la contaminación provocada por el área industrial localizada al suroeste de la Bahía de Santander, siendo tanto el Mn como el Zn los indicadores que condujeron a esta relación. En esta área industrial, aproximadamente a 5-10 km al suroeste del punto de muestreo SANT y por tanto del punto de localización del receptor, se localiza una planta de producción de ferromanganeso y silicomanganeso, una planta de producción de acero no integrada y una fundición de hierro. Todas sus emisiones se adicionan y se clasifican en una única categoría homogénea denominada Industrial 1. La Figura 3.15-A muestra la contribución relativa de cada elemento estudiado del factor 1 y la obtenida a partir de la suma de las emisiones de las tres fuentes puntuales identificadas.

Las emisiones de As y Cd asociadas a esta área industrial son inferiores a las asociadas a otras fuentes de emisión. Por lo tanto, el modelo no atribuye ninguna concentración para estos elementos en el primer factor. Los perfiles de Cr, Mn, Ni y Zn son similares en ambos casos. Si observamos de nuevo la totalidad del perfil del factor 1 (Figura 3.13), se puede apreciar la descripción de una importante cantidad de Ti y V, sin embargo, no aparecen valores de emisión de estos dos elementos en el registro PRTR, por lo que no se han podido incluir en la Figura 3.15-A.

La Figura 3.15-B muestra también una buena correspondencia entre la contribución relativa de los elementos estudiados del factor 2 y los obtenidos a partir de las emisiones de una fundición de hierro localizada a 7 km al oeste del punto de muestreo. Este factor se denomina Industrial 2. El Pb es el principal elemento trazador de esta actividad, junto con Mn y Zn, tal y como se observa en la Figura 3.13. Finalmente hay que destacar que As, Cd y Ni no se aprecian en este factor, muy probablemente debido a que figuran en mucha mayor proporción en los otros factores.

Para llevar a cabo la interpretación del factor 3, se creó un perfil basado en las emisiones de combustible, aceite lubricante y desgaste del motor para automóviles, camiones y motocicletas en la zona urbana de Santander. Estos cálculos se realizaron a partir de las guías EMEP/EEA (EMEP/EEA, 2009) empleando los factores de emisión para As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, el número de vehículos en las diferentes categorías en Santander y un kilometraje de 12 km·día⁻¹. En la Figura 3.15-C se muestra la comparación entre el perfil que se obtiene tras el cálculo de las emisiones de los distintos vehículos y el factor 3. Ambos perfiles se caracterizan por un alto porcentaje de Cd, Cr, Ni y Zn. También fueron claramente identificados en el factor 3, V y Mo, sin embargo, las guías EMEP/EEA no incluyen factores de emisión para estos dos elementos traza, con lo cual no pudieron ser incorporados en el perfil de la Figura 3.15-C. V es comúnmente considerado como trazador de la combustión diesel junto con Ni (Fabretti y col., 2009), mientras que Mo es un elemento muy frecuente en los lubricantes empleados en los motores, como es el caso del MoS₂ (Spada y col., 2012). Además, en un trabajo anterior llevado a cabo en Santander sobre los niveles y composición de PM10 por Arruti y col. (2011), se identificó una alta correlación entre Mo y carbono total (TC) indicando que ambos elementos fueron trazadores de tráfico. Otro elemento frecuentemente caracterizado como trazador de tráfico es Cu, sin embargo, no fue identificado en el factor 3. En este caso, Fabretti y col. (2009) establecieron que la mayoría de las emisiones de Cu asociadas al tráfico proceden de la abrasión y el desgaste de frenos, mientras que el perfil del factor 3 en la Figura 3.13 describe un comportamiento basado en emisiones de combustible, aceite lubricante y desgaste de motores.

Finalmente, el factor 4, que representa menos del 3% de la contaminación atmosférica de elementos traza en la fracción soluble de la deposición, fue comparado con las emisiones procedentes del transporte marítimo. A nivel de transporte marítimo se puede considerar a Santander como un puerto importante en el norte de España, ya que contó con un tráfico de 1400 buques en 2011, lo que supuso aproximadamente unos 5,1 millones de toneladas de mercancía. Con respecto a los factores de emisión hay que tener en cuenta que dependen fuertemente del tipo de combustible a emplear. De este modo, el fueloil contiene importantes cantidades de Ni y V y su perfil químico característico es diferente al obtenido en el factor 4. Por otro lado, los perfiles del gasóleo diesel (MDO) y el gasóleo para navegación (MGO) encajan mejor en este factor, tal y como se puede observar en la Figura 3.15-D. Este hecho es razonable ya que el tráfico marítimo dentro de la Bahía de Santander debe emplear como combustible fracciones del petróleo de bajo contenido en azufre (MDO/MGO). El perfil para el transporte marítimo y para este tipo de combustible se obtuvo a partir de la aplicación de los factores de emisión propuestos por Cooper y Gustafsson (2004), puesto que la guía EMEP/EEA no incluye factores de emisión para V. En la Figura 3.15-D se puede observar una clara analogía entre el perfil estimado y el calculado, ya que elementos como As, Cu, Cr, Ni y V se corresponden bastante bien. Sin embargo, otros elementos como Pb, Zn y Cd no fueron identificados en este factor, por lo que se debería llevar a cabo un análisis más extenso para explicar la ausencia de estos elementos en este factor.

3.4. Conclusiones

Tras la evaluación de los flujos y la variación estacional de la deposición atmosférica en el área urbana de Santander realizada en el capítulo anterior, se llevó a cabo en este capítulo la identificación de fuentes de emisión mediante la técnica PMF sobre la fracción soluble de la deposición atmosférica muestreada en Santander. De acuerdo a esta herramienta, y tras aplicar el procedimiento descrito en el presente capítulo se consiguió desarrollar un modelo PMF con cuatro factores que describió correctamente las series temporales de los flujos de la mayoría de los elementos estudiados en la deposición bruta.

Según el perfil de los factores obtenidos y las características de las potenciales fuentes de emisión el mejor emparejamiento fue obtenido para el primer factor y la suma de las tres plantas industriales potencialmente emisoras de metales pesados localizadas al suroeste del punto de muestreo: una planta de producción de ferromanganeso y silicomanganeso, una planta de producción de acero no integrada y una fundición de hierro. El segundo factor fue asociado con una fundición de hierro situada a 7 km al oeste del punto de muestreo, mientras que el tercer factor fue asociado a un factor urbano basado en las emisiones de combustible, aceite lubricante y desgaste del motor para automóviles, camiones y motocicletas. El cuarto factor y el perfil basado en las emisiones del tráfico marítimo también tuvieron una correspondencia aceptable.

Finalmente, se consideran Zn y Mn como los principales trazadores antropogénicos de la zona, puesto que el primer factor, caracterizado claramente por las altas cargas de estos dos metales, contribuye a un 62,5% del flujo de deposición total de los elementos estudiados.

3.5. Bibliografía

Anttila, P., Paatero, P., Tapper, U., Jarvinen, O., 1995. Source identification of bulk wet deposition in Finland by positive matrix factorization. Atmospheric Environment 29 (14), 1705-1718.

Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2011. Regional evaluation of particulate matter composition in an Atlantic coastal area (Cantabria region, northern Spain): spatial variations in different urban and rural environments. Atmospheric Research 101 (1-2), 280-293.

Azimi, S., Rocher, V., Muller, M., Moilleron, R., Thevenot, D.R., 2005. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France). Science of the Total Environment 337 (1-3), 223-239.

Cackovic, M., Kalinic, N., Vadjic, V., Pehnec, G., 2009. Heavy metals and acidic components in total deposited matter in Sibenik and National Park Kornati, Croatia. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 56 (1), 12-20.

Calvo, A.I., Olmo, F.J., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., Castro, A., Fernández-Raga, M., Fraile, R., 2010. Chemical composition of wet precipitation at the background EMEP station in Víznar (Granada, Spain) (2002-2006). Atmospheric Research 96 (2-3), 408-420.

Castillo, S., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., 2013. Heavy metals deposition fluxes affecting an Atlantic coastal area in the southwest of Spain. Atmospheric Environment 77, 509-517.

CE, 2014. JRC Reference Reports. European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models. European Commission.

Chueinta, W., Hopke, P.K., Paatero, P., 2000. Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization. Atmospheric Environment 34 (20), 3319-3329.

Cooper, D., Gustafsson, T. 2004. Methodology for calculating emissions from ships. 1. Update of emission factors. Report series for SMED and SMED&SLU. SMHI Swedish Meteorological and Hydrological Institute.

Crawley, J., Sievering, H., 1986. Factor analysis of the MAP3S/RAINE precipitation chemistry network: 1976–1980. Atmospheric Environment 20 (5), 1001-1013.

EMEP/EEA, 2009. EMEP/EEA emission inventory guidebook, updated Mar 2011. European Environment Agency.

EPA. United States Environmental Protection Agency, 1984. Locating and estimating air emission from sources of manganese. EPA Office of air and radiation Office of air quality planning and standards.

EPA. United States Environmental Protection Agency, 2008. EPA Positive Matrix Factorisation (PMF) 3.0 Fundamentals and User Guide. US EPA Office of Research and Development.

EPA. United States Environmental Protection Agency, 2016. SPECIATE Version 4.5 Database Development Documentation.

Ezcurra, A., Casado, H., Lacaux, J.P., García, C., 1988. Relationships between meteorological situations and acid rain in Spanish Basque Country. Atmospheric Environment 22 (12), 2779-2786.

Fabretti, J.F., Sauret, N., Gal, J.F., Maria, P.C., Schärer, U., 2009. Elemental characterization and source identification of PM2.5 using Positive Matrix Factorization: The Malraux road tunnel, Nice, France. Atmospheric Research 94 (2), 320-329.

Friend, A.J., Ayoko, G.A., Jayaratne, E.R., Jamriska, M., Hopke, P.K., Morawska, L., 2012. Source apportionment of ultrafine and fine particle concentrations in Brisbane, Australia. Environmental Science and Pollution Research 19 (7), 2942-2950.

Gong, S.L., Barrie, L.A., 2005. Trends of heavy metal components in the Arctic aerosols and their relationship to the emissions in the Northern Hemisphere. Science of the Total Environment 342 (1-3), 175-183.

Hedberg, E., Gidhagen, L., Johansson, C, 2005. Source contributions to PM10 and arsenic concentrations in Central Chile using positive matrix factorization. Atmospheric Environment 39 (3), 549-561.

Hopke P.K., 2000. A guide to positive matrix factorization. Department of Chemistry, Clarckson University, Postdam, NY 13699-5810. 1-16.

Hopke P.K., 2016. Review of receptor modeling methods for source apportionment. Journal of the Air & Waste Management Association 66 (3), 237-259.

Huang, S., Tu, J., Liu, H., Hua, M., Liao, Q., Feng, J., Weng, Z., Huang, G., 2009. Multivariate analysis of trace element concentrations in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, East China. Atmospheric Environment 43 (36), 5781-5790.

Huang, W., Duan, D., Zhang, Y., Cheng, H., Ran, Y., 2014. Heavy metals in particulate and colloidal matter from atmospheric deposition of urban Guangzhou, South China. Marine Pollution Bulletin 85 (2), 720-726.

Huber, P. J., 1981. Robust Statistics, John Wiley, New York.

Huston, R., Chan, Y.C., Chapman, H., Gardner, T., Shaw, G., 2012. Source apportionment of heavy metals and ionic contaminants in rainwater tanks in a subtropical urban area in Australia. Water Research 46 (4), 1121-1132.

Ito, K., Xue, N., Thurston, G., 2004. Spatial variation of PM2.5 chemical species and source-apportioned mass concentrations in New York City. Atmospheric Environment 38 (31), 5269-5282.

Juntto, S., Paatero, P., 1994. Analysis of daily precipitation data by positive matrix factorization. Environmetrics 5 (2), 127-144.

Kessler, C.J., Porter, T.H., Firth, D., Sager, T.W., Hemphill, M.W., 1992. Factor analysis of trends in Texas acidic deposition. Atmospheric Environment 26 (6), 1137-1146.

Kim, E., Hopke, P.K., Edgerton, E.S., 2003. Source identification of Atlanta aerosol by Positive Matrix Factorization. The International Journal of Air Pollution Control and Hazardous Waste Management 53 (6), 731-739.

Kim, E., Hopke, P.K., 2004. Source apportionment of fine particles in Washington D.C., utilizing temperature-resolved carbon fractions. The International Journal of Air Pollution Control and Hazardous Waste Management 54, 773-785.

Lei, C., Landsberger, S., Basunia, S., Tao, Y., 2004. Study of PM 2.5 in Beijing suburban site by neutron activation analysis and source apportionment. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 261 (1), 87-94.

Li, Z., Hopke, P.K., Husain, L., Qureshi, S., Dutkiewicz, V.A., Schwab, J.J., Drewnick, F., Demerjian, K.L., 2004. Sources of fine particle composition in New York city. Atmospheric Environment 38 (38), 6521-6529.

Maykut, N.N., Lewtas, J., Kim, E., Larson, T.V., 2003. Source apportionment of PM2.5 at an urban IMPROVE site in Seattle, Washington. Environmental Science and Technology 37 (22), 5135-5142.

Okubo, A., Takeda, S., Obata, H., 2013. Atmospheric deposition of trace metals to the western North Pacific Ocean observed at coastal station in Japan. Atmospheric Research 129-130, 20-32.

Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. Environmetrics 5 (2), 111-126.

Pandolfi, M., Viana, M., Minguillón, M.C., Querol, X., Alastuey, A., Amato, F., Celades, I., Escrig, A., Monfort, E., 2008. Receptor models application to multi-year ambient PM10 measurement in an industrialized area: comparison of source apportionment results. Atmospheric Environment 42 (40), 9007-9017.

Pernigotti, D., Belis, C.A., Spanò, L., 2016. SPECIEUROPE: The European data base for PM source profiles. Atmospheric Pollution Research 7 (2), 307-314.

Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F., 1998. Atmospheric aerosol over Alaska 2. Elemental Composition and Sources. Journal of Geophysical Research 103 (15), 19045-19057.

Prendes, P., Andrade, J.M., Lopez-Mahia, P., Prada, D., 1999. Source apportionment of inorganic ions in airborne urban particles from Coruña city (N.W. of Spain) using positive matrix factorization. Talanta 49 (1), 165-178.

Reff, A., Eberly, S.I., Bhave, P.V., 2007. Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: review of existing methods. The Journal of the Air & Waste Management Association 57 (2), 146-154.

Rossini, P., Guerzoni, S., Molinaroli, E., Rampazzo, G., De Lazzari, A., Zancanaro, A., 2005. Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice: part I. Fluxes of metals, nutrients and organic contaminants. Environmental International 31 (7), 959-974.

Spada, N., Bozlakera, A., Chellama, S., 2012. Multi-elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cell-quadrupole-inductively

coupled plasma–mass spectrometry: Evidence for the release of platinum group and anthropogenic metals from motor vehicles. Analytica Chimica Acta 735, 1-8.

Sun, Y., Zhuang, G., Wang, Y., Han, L., Guo, J., Dan, M., Zhang, W., Wang, Z., Hao, Z., 2004. The air-borne particulate pollution in Beijing concentration, composition, distribution and sources. Atmospheric Environment 38 (35), 5991-6004.

Tasic, M., Mijic, Z., Rajsic, S., Stojic, A., Radenkovic, M., Joksic, J., 2009. Source apportionment of atmospheric bulk deposition in the Belgrade urban area using Positive Matrix Factorization. Journal of Physics 162, 1-12.

Thomas, W., 1986. Principal component analysis of trace substance concentrations in rainwater samples. Atmospheric Environment 20 (5), 995-1000.

Thurston, G.D., Spengler, J.D., 1985. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. Atmospheric Environment 19 (1), 9-25.

Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wahlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzenberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. Journal of Aerosol Science 39 (10), 827-849.

Wang, H., Shooter, D., 2005. Source apportionment of fine and coarse atmospheric particles in Auckland, New Zealand. Science of the Total Environment 340, 189-198.

Niveles de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en la fracción soluble de la deposición atmosférica bruta en Cantabria

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son compuestos orgánicos semivolátiles que se encuentran en la atmósfera en las fases gaseosa y particulada. Una de las vías de entrada de estos contaminantes a los ecosistemas es a través de la fracción soluble de la deposición atmosférica.

En los últimos años, estos compuestos han tenido una gran relevancia en la comunidad científica debido a que algunos HAPs han sido catalogados como contaminantes prioritarios por la EPA (EPA, 1985) y clasificados, por la Organización Mundial de la Salud, como perjudiciales para la salud por su efecto cancerígeno y mutagénico (OMS, 2000).

La gran escasez de estudios sobre los niveles de estos compuestos en deposición atmosférica en España, especialmente en áreas urbanas, industriales y rurales, y en particular en Cantabria, ha conducido a llevar a cabo un primer estudio sobre la evaluación de los niveles de HAPs en diferentes puntos de la Comunidad de Cantabria y la comparación de estos niveles con los encontrados en la bibliografía. Posteriormente, el cálculo y el análisis de los ratios de diagnóstico de algunos isómeros permiten realizar una primera identificación de las fuentes de emisión de estos compuestos en las zonas estudiadas.

4.1. Introducción

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), considerados contaminantes orgánicos persistentes (COPs), son un grupo de compuestos orgánicos formados únicamente por carbono e hidrógeno constituyendo dos o más anillos aromáticos fusionados (Baek y col., 1991). Este tipo de compuestos presentan valores de presión de vapor distintos en función del peso molecular, lo cual indica que son compuestos con volatilidades muy variables dependiendo del compuesto considerado (Liu y col., 2007).

Los HAPs son emitidos a la atmósfera por evaporación parcial de combustibles fósiles y como subproductos en los procesos de combustión incompleta de combustibles fósiles o de materia orgánica. Su origen es principalmente antropogénico, a través del tráfico, de los sistemas de calefacción domésticos, de centrales térmicas y de las emisiones industriales (Motelay-Massey y col., 2003), aunque bien es cierto que pueden ser también originados a partir de fuentes naturales como erupciones volcánicas e incendios forestales (Wang y col., 2007).

De este modo, en función del origen, se pueden distinguir dos tipos de HAPs: petrogénicos o pirogénicos. Los HAPs petrogénicos son aquellos que se forman a través

de un proceso lento por evaporación a temperaturas moderadas (Bohem y Saba, 2008). Están asociados directamente con petróleo no quemado, el carbón y sus derivados. Estos HAPs son principalmente compuestos ligeros de dos y tres anillos con bajas concentraciones de compuestos con mayor peso molecular (Abrajano y col., 2007). La presencia en el aire ambiente de este tipo de compuestos se relaciona habitualmente con la existencia de refinerías y plantas petroquímicas (Gambaro y col., 2007). Por otra parte, los HAPs de origen pirogénico se forman a través de reacciones de combustión muy rápidas a altas temperaturas (Bohem y Saba, 2008). Están asociados fundamentalmente a la combustión incompleta de combustible fósil de origen antropogénico, como la combustión en centrales de generación de energía y la quema de madera (Dabesti e Ivanov, 1999; Guo y col., 2003; Esen y col., 2008). También pueden tener un origen natural, como pueden ser las erupciones volcánicas o los incendios forestales no intencionados.

Estos compuestos orgánicos son de gran preocupación para la salud. La Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) ha clasificado alguno de estos compuestos como posibles cancerígenos y mutagénicos en humanos, siendo el benzo(a)pireno el que presenta mayor carácter cancerígeno (EPA, 1985; Menzie y col., 1992; OMS, 2000; Ravindra y col., 2001). Por otro lado, los HAPs pueden incorporarse al organismo por ingestión, inhalación o absorción dérmica y debido a sus propiedades físicas y químicas, se acumulan en los organismos, en la materia orgánica y en los sedimentos. Además, debido a la lentitud con la que son degradados, hace que se acumulen en plantas, peces e invertebrados acuáticos y terrestres, incorporándose a la cadena trófica (Glaser y col., 1981).

Aunque existen más de 100 clases diferentes de HAPs (ASTDR, 1995), la Agencia de Protección Ambiental Americana (EPA) ha clasificado a 16 de ellos como contaminantes prioritarios.

HAPs	Abreviatura	Fórmula	EPA (Contaminante prioritario)		
Naftaleno	NAF	C ₁₀ H ₈	+		
Acenaftileno	ACI	C ₁₂ H ₈	+		
Acenafteno	ACE	$C_{12}H_{10}$	+		
Fluoreno	FLU	$C_{12}H_{10}$	+		
Fenantreno	FEN	$C_{14}H_{10}$	+		
Antraceno	ANT	C ₁₄ H ₁₀	+		
Fluoranteno	FLA	$C_{16}H_{10}$	+		
Pireno	PIR	$C_{16}H_{10}$	+		
Benzo(a)Antraceno	BaA	C ₁₈ H ₁₂	+		
Criseno	CRI	C ₁₈ H ₁₂	+		
Benzo(b)Fluoranteno	BbF	$C_{20}H_{12}$	+		
Benzo(j)Fluoranteno	BjF	$C_{20}H_{12}$	-		
Benzo(k)Fluoranteno	BkF	C ₂₀ H ₁₂	+		
Benzo(a)Pireno	BaP	C ₂₀ H ₁₂	+		
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	IcdP	C ₂₂ H ₁₂	+		
Benzo(g,h,i)Perileno	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	+		
Dibenzo(a,h)Antraceno	DBahA	C ₂₂ H ₁₂	+		

Tabla 4.1. Listado de los HAPs presentes en el estudio.

Los compuestos que se estudian en este capítulo y que son los que se muestran en la Tabla 4.1, incluyen los 16 compuestos propuestos por la EPA como contaminantes prioritarios junto con el benzo(j)fluoranteno.

Los HAPs son emitidos a la atmósfera tanto en fase gaseosa como en fase particulada (Guo y col., 2003; Ollivela y col., 2006). El reparto entre estas fases depende de la presión de vapor de cada HAP, o de la constante de reparto (K_p). El reparto para compuestos del mismo peso molecular (isómeros) es a priori similar.

La transferencia de estos contaminantes desde la atmósfera hasta la superficie puede ocurrir en cuanto a deposición de dos maneras. En primer lugar mediante deposición húmeda, es en el fondo un arrastre mediante agua de lluvia, nieve o niebla. En segundo lugar mediante deposición seca. En este punto distinguiríamos la sedimentación gravitacional de partículas que contienen HAPs, la adsorción de HAPs en fase gas sobre sólidos y la absorción de HAPs en fase gas en aguas oceánicas y continentales, e incluso en el agua recogida en los captadores de deposición bruta y húmeda (Farmer y Wade, 1986; Bidleman, 1988; Hoff y col., 1996). De cara a la recogida de muestras de deposición bruta en captadores conviene analizar qué implicaciones tiene la deposición húmeda y seca de HAPs en cuanto a la concentración final que tengan estos HAPs en la fase acuosa. Durante el proceso de deposición húmeda, los HAPs en fase gas se absorben parcialmente en las gotas de lluvia y se produce un efecto de lavado de las partículas que contienen estos compuestos:

- Fase gas: el parámetro clave es el coeficiente de reparto aire-agua (K_{aw}). Los HAPs se disuelven parcialmente en agua de acuerdo a este coeficiente (Galarneau, 2008). Existen isómeros con diferente valor de K_{aw}, como es el caso del benzo(a)antraceno y del criseno, por lo que el efecto de lavado será diferente para ambos casos.
- Fase particulada: el efecto de lavado de partículas en suspensión es más eficaz para partículas gruesas que para partículas finas; en este caso los HAPs más pesados se asocian a partículas más finas y los más ligeros a las más gruesas (Galarneau, 2008). Cuando las partículas son arrastradas por el agua, se produce un contacto líquido-sólido. La cantidad de cada HAP que se transfiere del material particulado (PM) al agua de lluvia dependerá de la constante de reparto agua-material particulado. Si el equilibrio no se alcanza durante la fase de deposición, es decir, antes de que el material particulado y el agua de lluvia lleguen al captador, se alcanzará posteriormente una vez se haya producido la deposición y por tanto este reparto estará afectado por la cantidad de HAPs presente en el agua de lluvia recogida en el captador.

Con respecto a la deposición seca, tanto los HAPs que están en fase gas como en fase particulada pueden acabar en el recipiente de recogida de la deposición.

- Fase gas: este fenómeno podría suceder cuando una masa de aire que contiene HAPs en fase gas al ponerse en contacto con el agua de lluvia recogida en el captador se disuelve de acuerdo a un intercambio difusivo aireagua, dependiente de K_{aw}.
- Fase particulada: las partículas de mayor tamaño sedimentan más rápido y las partículas más finas podrían llegar a alcanzar el recipiente por impacto. Una vez que las partículas llegan al recipiente de recogida, y tras un período de contacto, se produce un equilibrio estableciendo un reparto sólido-agua para cada HAP, tal y como se ha comentado anteriormente.
En definitiva, la cantidad de cada HAP medido en la fracción soluble de la deposición atmosférica bruta será el resultado de la suma de la cantidad de HAP que estaba en fase gas y se transfiere al agua de lluvia, y de la cantidad de HAP que estaba asociado al material particulado presente en aire ambiente y se transfiere al agua de lluvia.

Con respecto a los métodos para la evaluación de fuentes de HAPs, del mismo modo que para elementos traza, existen métodos orientados a la fuente o al receptor (Zhang y col., 2005). De entre los métodos orientados al receptor el uso de ratios de diagnóstico se considera la herramienta más habitual para la identificación y caracterización preliminar de las fuentes de emisión (Ravindra y col., 2006). Existen también métodos más avanzados como el análisis de componentes principales (PCA), la factorización positiva de la matriz (PMF) y el balance de la composición química (CMB).

El empleo de ratios de diagnóstico se basa en muchas presunciones que en algunas ocasiones pueden resultar problemáticas para el tratamiento de los HAPs (Galarneau, 2008). En primer lugar, los ratios se han descrito para muestras dominadas por una única fuente, a pesar de que la mayoría de las muestras medioambientales contienen HAPs derivados de la mezcla de fuentes, ninguna de las cuales resulta dominante (Rehwagen y col., 2005). Además, se considera que cada tipo de fuente está asociado a un perfil de HAPs característico (Galarneau, 2008; Tobiszewski y Namiesnik, 2012); sin embargo, estos HAPs, presentan algún grado de similitud y solapamiento entre las distintas categorías de fuentes (Ravindra y col., 2006).

Por otra parte, se asume que la cantidad de HAPs se mantiene invariable entre la fuente de emisión y el punto de medida (Galarneau, 2008; Amodio y col., 2009) pero se puede ver alterada debido a la reactividad de algunos HAPs con otras especies atmosféricas (Mantis y col., 2005), al tiempo de residencia en el aire atmosférico (Katsoyiannis y col., 2009), a la temperatura, y a la volatilidad y la solubilidad de las especies.

A pesar de que estas limitaciones han sido expresadas en la comunidad científica, continúan apareciendo estudios en la literatura donde no son tenidas en cuenta (Ravindra y col., 2006; Esen y col., 2008). Yunker y col. (2002) y Ravindra y col. (2008) aconsejan el uso de varios ratios y su comparación para una mejor interpretación ya que un solo ratio, en muchas ocasiones resulta ser insuficiente.

Por tanto, una vez descritas las limitaciones, los ratios de diagnóstico se deben emplear con cautela debido a la dificultad de diferenciar entre las distintas fuentes de emisión (Galarneau, 2008).

De este modo, una vez descrita la importancia de los HAPs, sus principales características y vías de entrada a los ecosistemas a través de la deposición así como los métodos de evaluación de fuentes, el objetivo en primer lugar es el desarrollo de un procedimiento analítico que permita la caracterización de HAPs en la fracción soluble de la deposición atmosférica para posteriormente evaluar los niveles de estos compuestos en zonas rurales, industriales, urbanas y de tráfico en la Comunidad de Cantabria. A continuación, se llevará a cabo una comparativa de estos niveles con los encontrados en la bibliografía para los cuatro tipos de zonas diferentes a estudiar, para finalizar con un estudio preliminar del origen de HAPs en el área de estudio en base a ratios de diagnóstico.

4.2. Metodología

4.2.1. Áreas de estudio

Tal y como se explica en detalle en el punto 2.2.1 de esta Tesis Doctoral, el estudio fue llevado a cabo en la Comunidad Autónoma de Cantabria, situada en el norte de España. Debido a la gran heterogeneidad de esta Comunidad se puede realizar la comparación de la deposición de HAPs en función de los distintos usos del suelo y por tanto de la intensidad de las actividades antropogénicas. Se seleccionaron un total de cuatro puntos de muestreo representativos de zonas urbanas, industriales, rurales y tráfico.

Los puntos de muestreo utilizados para el estudio sobre la evaluación de los niveles de HAPs en la deposición atmosférica bruta son los mismos que los empleados para la evaluación de los flujos de elementos traza en la deposición atmosférica, y han sido descritos en detalle en el capítulo 2. En particular, se ha seleccionado la ciudad de Santander (SANT) como punto representativo de fondo urbano. La localidad de Maliaño (MAL), en el sur de la bahía de Santander, fue seleccionada como punto de muestreo industrial, debido a la proximidad de numerosas actividades industriales relacionadas con la fabricación de ferroaleaciones de manganeso, hierro y acero. Una ubicación próxima a la pequeña localidad de Bárcena Mayor (BAR) fue seleccionada como punto de muestreo de tipo rural. Finalmente, el cuarto y último punto de muestreo, ubicado en las proximidades de Cabezón de la Sal (CAB) y representativo de tipo tráfico, se localizó en el punto kilométrico 248 de la principal autopista que atraviesa la región de Cantabria (A8).

4.2.2. Muestreo de deposición atmosférica de HAPs

El muestreo de la deposición atmosférica de HAPs se llevó a cabo empleando un captador de deposición atmosférica bruta. El diseño de este equipo de muestreo está basado en la Norma UNE-EN 15980:2011 (Calidad del aire. Determinación de la deposición atmosférica de benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno). El equipo está construido en vidrio topacio y se compone de bote y embudo. En la Figura 4.1 se pueden observar más a fondo sus características.



Figura 4.1. Detalle del equipo de muestreo de deposición atmosférica bruta de HAPs.

El embudo colector, de 165 mm de diámetro, lo que supone un área de captación de 0,0021 m², se coloca sobre un recipiente de recogida de aproximadamente 4 litros de capacidad. Ambos elementos se unen mediante una conexión de vidrio esmerilado que permite instalar y desinstalar con facilidad el equipo al inicio y al final de cada muestreo. El conjunto bote-embudo presenta una altura de 0,7 m y se coloca sobre un chasis de acero, situándose el embudo de recogida a 1,7 m sobre la superficie y minimizándose de esta manera la recogida de partículas resuspendidas del suelo. Por último, hay que destacar que el equipo de muestreo se protegió mediante una caperuza protectora de acero, situada entre el chasis y el conjunto bote-embudo y que el chasis se fijó a unas pesadas losas mediante tornillos de gran tamaño para evitar cualquier tipo de caída.

El Comité Europeo de Normalización recomienda este tipo de captadores, ya que tras realizar varios análisis simultáneos con otros dos equipos de muestreo diferentes, como son el captador cilíndrico tipo Bergerhoff y el captador sólo húmedo, se obtuvieron en la mayoría de los casos los valores de flujo de deposición global de HAPs más elevados

con el captador elegido. Siendo además, la incertidumbre entre captadores en la etapa de muestreo la más baja para este tipo de equipos.

La duración del período de muestreo de la deposición atmosférica de HAPs fue mensual. Al final de cada período el embudo fue aclarado con 250 ml de agua ultrapura y tanto el bote como el embudo fueron remplazados por unos limpios. Finalmente, el período de muestreo en SANT estuvo comprendido entre Enero de 2011 y Febrero de 2013, mientras que en CAB y MAL se realizó entre Enero de 2012 y Febrero de 2013. Por último, esta etapa de muestreo en BAR se llevó a cabo entre Noviembre de 2011 y Febrero de 2013. En resumen, se recogieron las siguientes muestras: 25 muestras en SANT, 16 muestras en BAR y 13 muestras en CAB y MAL.

4.2.3. Procedimiento de análisis

Una vez recogidas las muestras en los diferentes puntos de muestreo y transportadas al laboratorio, el primer paso fue la separación de la muestra en dos fracciones, fracción soluble y fracción insoluble, mediante un proceso de filtración a vacío. En este proceso se emplearon filtros de fibra de vidrio de 47 mm de diámetro interno (Whatman[®]). La fracción soluble que se estudia en este capítulo, fue almacenada a 4ºC en frascos de vidrio de color topacio antes de la preparación de la muestra y de su posterior análisis.

El procedimiento de análisis está compuesto por la preparación de la muestra y por el análisis propiamente dicho. Este procedimiento analítico para la determinación de HAPs en la fracción soluble de la deposición atmosférica bruta se basa en el estándar UNE-EN 15980:2011 (Calidad del aire. Determinación de la deposición atmosférica de benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno).

El objetivo de la etapa de preparación de la muestra es la transferencia de los HAPs de la fracción acuosa de la deposición atmosférica a una fase orgánica. Esta etapa está compuesta de: extracción liquido-líquido, concentración-cambio de disolvente, purificación y concentración previa al análisis.

La extracción líquido-líquido se llevó a cabo en 3 etapas con diclorometano (ACS, Panreac). Justo antes de llevar a cabo la etapa de extracción, cada muestra fue dopada con 10 µl de benzo(a)pireno-d-12 (BaP-d12) de una concentración de 10 ng/µl (AccuStandard®). La adición del patrón sucedáneo (BaP-d12) nos permitirá evaluar la recuperación de los HAPs tras todo el proceso experimental. Para llevar a cabo la extracción se utilizó un embudo de decantación de 2 litros, al que se añadió 1 litro de muestra ya dopada con el BaP-d12 y la cantidad de diclorometano correspondiente por

cada etapa (aproximadamente 70 ml) y se agitó durante 20 minutos. A continuación, tras producirse la separación de ambas fases mediante decantación, se recogió por la parte inferior del embudo la fase orgánica de interés. Posteriormente se realizaron dos extracciones más con diclorometano. Se juntaron los volúmenes procedentes de las 3 extracciones obteniendo un volumen total de extracción de aproximadamente 200 ml. Una vez realizada la etapa de extracción se eliminaron las posibles trazas de agua mediante sulfato de sodio anhidro.

A continuación se llevó a cabo la etapa de concentración-cambio de disolvente. Esta etapa de concentración se realizó mediante rotavapor (modelo R-210, Buchi®) trabajando con una temperatura de baño de 35ºC y una presión de vacío de 500 mbar, hasta obtener un volumen de unos 3-5 ml. A continuación se realizó un cambio de disolvente mediante la adición de 10 ml de n-hexano (Pestinorm, VWR®) y se concentró de nuevo la muestra hasta unos 2-3 ml en un evaporador/concentrador (Zymark Turbovap LV) mediante corriente de nitrógeno en un baño de agua a 20ºC y con una presión de nitrógeno de 2-3 psi. En esta etapa el cambio de disolvente fue fundamental y necesario para poder realizar la siguiente etapa de purificación, la cual requería que los compuestos orgánicos de interés, en este caso los HAPs, estuviesen presentes en n-hexano para poder llevar a cabo con éxito la purificación.

La etapa de purificación de la muestra tiene como objetivo la eliminación de interferencias de otras sustancias que no son de interés en la etapa de análisis. En este caso se empleó un equipo automático Power Prep (FMS®) con columnas de 10 g de sílica desactivada al 10%. Los HAPs son eluidos mediante 30 ml de n-hexano/diclorometano (60:40).

El extracto purificado se concentró de nuevo empleando el evaporador Zymark Turbovap LV bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente hasta casi sequedad. Hay que destacar que en este paso no debe llevarse la muestra hasta sequedad, ya que puede afectar negativamente a la recuperación de los HAPs, sobre todo de aquellos más volátiles. Finalmente, el extracto fue re-disuelto en 100 μ l de nhexano y se llevó a un vial de máxima recuperación, al cual se añadieron los patrones internos necesarios para el análisis: 10 μ l de antraceno-d10 (A-d10) de una disolución comercial de 10 ng/ μ l (AccuStandard[®]) y 10 μ l de benzo(a)antraceno-d12 (BaA-d12) de una disolución comercial de 10 ng/ μ l (AccuStandard[®]).

Finalmente, se llevó a cabo la etapa de análisis. Para realizar la determinación cuantitativa de los HAPs objeto de este estudio se empleó un cromatógrafo de gases con detector de masas (GC/MS) (QP-2010, Shimadzu®). Los HAPs analizados en este estudio fueron los siguientes: naftaleno (NAF), acenaftileno (ACI), acenafteno (ACE),

fluoreno (FLU), fenantreno (FEN), antraceno (ANT), fluoranteno (FLA), pireno (PIR), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (CRI), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(j)fluoranteno (BjF), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(a)pireno (BaP), indeno(1,2,3-cd)pireno (IcdP), benzo(ghi)perileno (BghiP) y dibenzo(a,h)antraceno (DahA). Aunque el naftaleno fue analizado en las muestras, se descartó su inclusión en el análisis de resultados debido a que al ser el HAP más volátil se evapora parcialmente de las muestras y no puede garantizarse la fiabilidad de los niveles detectados del mismo. Por otro lado la familia de los benzo-fluorantenos se indicará en los resultados como suma del benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno, debido a que la resolución de los cromatogramas en el tiempo de salida de los tres compuestos no permite una cuantificación individual de los mismos.

Por otro lado y debido a problemas técnicos en algunos de los equipos empleados para el pretratamiento y determinación de HAPs, se hizo necesario recurrir al análisis por un laboratorio externo de determinadas muestras de HAPs. En particular, BAR (11 muestras), CAB (6 muestras), MAL (7 muestras) y SANT (13 muestras). Estas muestras fueron enviadas concretamente a la Unidad de Técnicas Cromatográficas (UTC) de la Universidad de La Coruña y el procedimiento experimental empleado fue similar al recientemente descrito por lo que se incluirán para su análisis y discusión.

4.3. Niveles de HAPs en la fracción soluble de la deposición atmosférica bruta en Cantabria

En la Tabla 4.2 se muestran los niveles de HAPs en la fracción soluble de la deposición atmosférica bruta expresados como flujo de deposición (ng·m⁻²·día⁻¹) obtenidos para los diferentes puntos de muestreo evaluados en Cantabria. Esta Tabla consta de media aritmética (M), mediana (Me), desviación estándar (σ) y valor máximo (Max) y mínimo (Min).

En general se puede observar que los mayores niveles encontrados se corresponden con el punto de muestreo industrial situado en MAL, seguido de SANT (urbano) y de los puntos de tráfico y rural (CAB y BAR).

Todos los valores obtenidos en la Tabla 4.2 se encuentran dentro de la franja de aquellos valores encontrados en la bibliografía para diferentes puntos de muestreo en distintos países del mundo y que han sido recogidos en la Tabla 4.3. Los datos de flujo de deposición de HAPs indicados en numerosas referencias estaban expresados originalmente en diferentes unidades por lo que los valores han sido modificados para expresarlos en ng·m⁻²·día⁻¹.

			SANT			MAL							САВ			BAR					
	М	Me	σ	Min	Max	М	Me	σ	Min	Max	М	Me	σ	Min	Max	М	Me	σ	Min	Max	
ACI	1,9	1,8	1,4	0,48	5,0	3,8	1,8	5,7	0,62	19,4	2,6	1,4	2,5	0,59	8,4	2,2	1,8	1,4	0,45	4,8	
ACE	9,8	2,3	26,1	0,70	119,5	4,3	4,1	2,9	0,80	8,6	2,9	2,9	1,1	1,4	4,4	5,2	3,1	4,5	0,91	14,3	
FLU	3,4	2,3	4,7	0,48	19,8	115,4	81,1	112,4	2,8	289,1	43,4	19,3	47,1	5,4	141,3	2,5	2,3	1,7	0,45	5,2	
FEN	62,9	43,0	71,0	5,4	312,2	190,8	135,5	166,7	8,2	483,8	32,3	16,1	39,4	0,19	93,3	104,0	28,3	147,0	7,3	451,8	
ANT	5,6	0,85	14,4	0,14	59,2	125,9	45,1	150,4	0,37	439,8	43,4	26,8	53,8	1,1	150,6	0,89	0,92	0,60	0,14	2,1	
FLA	60,5	33,7	67,3	1,6	276,3	279,0	172,3	343,6	2,4	1.200	32,9	19,9	31,0	0,18	103,0	96,0	27,7	128,3	8,9	399,9	
PIR	32,5	23,7	34,6	0,23	142,8	181,1	89,0	214,0	5,9	620,4	74,5	19,0	148,2	8,7	488,8	49,1	16,7	66,5	1,4	206,7	
BaA	44,4	14,7	62,0	0,11	219,3	229,9	159,5	293,5	0,39	952,4	18,0	10,1	21,6	1,2	69,0	71,3	15,3	105,2	0,95	317,3	
CRI	19,0	14,8	20,1	0,11	71,4	75,5	43,6	89,6	2,0	298,2	23,0	10,3	31,6	0,18	105,8	27,3	17,2	30,7	0,95	99,3	
BbF+BkF +BjF	24,6	12,7	32,4	1,8	143,9	54,7	36,3	61,6	6,4	215,3	16,4	9,0	16,1	0,37	40,2	20,5	11,9	20,9	1,3	67,2	
BaP	7,7	6,8	6,4	0,21	27,1	20,0	10,3	21,8	0,42	57,3	2,8	0,27	5,6	0,12	18,1	9,6	5,0	12,5	0,13	39,2	
IcdP	3,8	0,58	8,2	0,10	35,2	0,89	0,42	1,5	0,12	5,2	5,5	0,27	11,5	0,12	35,8	1,5	0,67	1,9	0,09	5,1	
BghiP	6,3	3,3	9,0	0,13	39,5	14,6	5,1	19,7	0,13	51,1	5,0	1,8	6,2	0,12	18,0	12,8	3,7	18,8	0,27	57,2	
DBahA	4,3	0,46	9,9	0,10	43,3	10,3	1,8	17,3	0,12	51,6	12,1	3,3	23,4	0,13	78,3	1,7	0,46	3,4	0,09	12,8	

Tabla 4.2. Niveles de HAPs en la fracción soluble de la deposición atmosférica bruta expresados como flujo de deposición (ng·m⁻²·día⁻¹) en los diferentes

puntos de muestreo.

Ref	Zona	País	Тіро	Tipo de deposición	Período de muestreo	∑HAPs	NAF	ACI	ACE	FLU	FEN	ANT	FLA	PIR	BaA	CRI	BbF+ BkF+ BjF	BaP	IcdP	BghiP	DBahA
1	Fortaleza	Brasil	Urbano	Bruta	Feb´05-Jul´05	188,3	< L.D.	< L.D.	< L.D.	12,3	23	< L.D.	29	23	< L.D.	22,3	29,7	13,3	19,3	16,3	< L.D.
2	Shanghai	China	Industrial	Húmeda	May'09-Sep'09	1.083	216,7	83,3	58,3	200,0	150,0	166,7	51,7	36,7	16,7	30,0	63,3	10,0			
3	Daeyeon-dong	Korea	Urbano	Bruta	Ene'02-Dic'04	810,0	23,4	3,6	1,9	5,7	61,9	4,9	75,9	103,0	18,4	79,7	112,1	63,3	99,2	138,4	18,7
3	Gijang-gun	Korea	Suburbano	Bruta	Ene´02-Dic´05	507,0	25,0	2,7	2,1	5,6	49,3	3,6	54,8	70,7	10,6	52,1	74,8	29,3	52,3	67,1	7,0
4	Seebach	Alemania	Rural	Bruta	2001-2002	414,4		3,9	12,9	19,8	90,2	4,7	82,2	45,6	15,9	27,6	45,8	16,8	23,2	22,8	3,0
4	Schönbuch	Alemania	Rural	Bruta	2001-2002	552,4		5,8	18,2	35,7	159,3	17,1	100,3	52,9	17,8	31,0	60,0	13,7	20,2	18,3	2,0
4	Waldstein	Alemania	Rural	Bruta	2001-2002	976,7		8,1	21,1	36,9	224,1	9,4	198,3	103,0	100,6	56,9	100,6	30,1	47,0	34,7	5,9
5	Kocalei	Turquía	Urbano- Industrial	Wet	Mar'06-Mar'07	7.438		686,0		739,0	521,0	573,0	579,0	678,0	3.259	189,0	214,0				
6	México D.F.	México	Urbano- Industrial	Agua de Iluvia (Bruta)	Jul´09-Sep´09	1.142	190,8	42,3	9,5	37,3	178,1	17,1	187,0	199,6	25,9	60,6	71,4	18,3	46,1	48,01	10,7
6	México D.F.	México	Urbano	Agua de Iluvia (Bruta)	Jul'09-Sep'09	1.094	154,8	30,8	14,3	35,1	154,1	15,1	172,7	182,8	27,2	71,0	98,2	29,4	37,3	51,6	19,4
7	Beijing-Tianjin	China	Rural	Bruta	Jun´07-May´08	5.220		20,0	10,0	110,0	1.840	110,0	1.080	610,0	150,0	370,0	520,0	120,0	150,0	100,0	30,0
8	Massachusetts	EEUU	Urbano	Bruta	Sep'92-Sep'93	818,7	< L.D.	9,7		5,3	4,3	12,3	3,3	53,3	39,7	75,0	375,3	1,7	184,7	< L.D.	54,0
9	Bursa	Turquía	Industrial	Bruta	Jul'04-May'05	4.616	< L.D.	255,0		110,0	1.000	78,0	1.100	660,0	95,0	600,0	198,0	85,0	100,0	280,0	55,0
10	Tihany	Hungría	Rural	Bruta	Ene'95-Mar'96	346,7				25,3	111,0	3,3	63,3	73,3	4,3	12,0	25,3	10,0		13,3	5,3
11	Alberta(Sur)	Canadá	Rural	Bruta	Ene'12-Mar'12	60,0	10,0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	10,0	< L.D.	< L.D.	10,0	10,0	20,0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
11	Alberta (Norte)	Canadá	Rural	Bruta	Ene'12-Mar'12	180,0	10,0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	30,0	< L.D.	10,0	10,0	10,0	40,0	20,0	10,0	20,0	10,0	10,0
12	Hong Kong (sureste)	China	Urbano- Industrial	Bruta	Dic'03-Dic'04	256,7		1,9	4,2	27,0	120,0	11,0	23,0	10,0	4,3	6,5	30,4	5,5	4,5	4,3	4,1
13	Izmir	Turquía	Urbano- Industrial	Húmeda	Sep´02-Jul´03	5.197		136,4	1333,3	72,7	651,5	1.318	706,1	197,0	103,0	93,9	372,7	48,5	81,8	30,3	51,5

Tabla 4.3. Niveles de HAPs en deposición atmosférica en el mundo (ng·m⁻²·día⁻¹) clasificados en diferentes tipos de zona.

Ref	Zona	País	Тіро	Tipo de deposición	Período de muestreo	∑HAPs	NAF	ACI	ACE	FLU	FEN	ANT	FLA	PIR	BaA	CRI	BbF+ BkF+ BjF	BaP	IcdP	BghiP	DBahA
14	Ontario	Canadá	Rural	Bruta	Oct'01-Dic'02	407,8				18,1	99,2		80,6	111,2	8,8	22,1	34,1	11,3	9,8	11,2	1,4
14	Ontario	Canadá	Rural	Bruta	Oct'01-Dic'02	68,7				1,4	8,6		13,2	24,2	1,2	3,3	8,2	2,9	2,3	3,3	0,19
15	Jersey City, New Jersey	EEUU	Urbano- Industrial	Húmeda	Oct´97-May´01	480,4				23,0	118,0	11,0	98,0	69,0	23,0	41,0		25,0	42,0	24,0	6,4
15	Camden, New Jersey	EEUU	Urbano- Industrial	Húmeda	Oct´97-May´01	339,8				14,0	83,0	6,5	71,0	47,0	15,0	32,0		17,0	32,0	18,0	4,3
12	Hong Kong (sureste)	China	Urbano- Industrial	Bruta	Dic'03-Dic'04	256,7		1,9	4,2	27,0	120,0	11,0	23,0	10,0	4,3	6,5	30,4	5,5	4,5	4,3	4,1
13	Izmir	Turquía	Urbano- Industrial	Húmeda	Sep'02-Jul'03	5197		136,4	1.333	72,7	651,5	1.318	706,1	197,0	103,0	93,9	372,7	48,5	81,8	30,3	51,5
15	New Brunswick, New Jersey	EEUU	Suburbano	Húmeda	Oct´97-May´01	230,3				10,0	54,0	4,1	51,0	31,0	8,7	23,0		11,0	22,0	13,0	2,5
15	Sandy Hook, New Jersey	EEUU	Suburbano	Húmeda	Oct´97-May´01	118,9				7,3	27,0	3,2	23,0	15,0	4,8	11,0		6,0	13,0	7,3	1,3
15	Chester, New Jersey	EEUU	Suburbano	Húmeda	Oct [′] 97-May [′] 01	177,1				7,1	36,0	2,8	44,0	26,0	5,6	18,0		8,7	19,0	8,4	1,5
15	Tuckerton, New Jersey	EEUU	Urbano	Húmeda	Oct [′] 97-May [′] 01	239,5				11,0	52,0	4,1	71,0	41,0	9,1	26,0		6,6	12,0	5,6	1,1
15	Alloway Creek, New Jersey	EEUU	Rural	Húmeda	Oct [′] 97-May [′] 01	153,7				6,4	31,0	3,7	41,0	21,0	3,3	19,0		7,1	9,6	10,0	1,6
15	Pinelands, New Jersey	EEUU	Rural	Húmeda	Oct´97-May´01	70,6				3,9	12,0	0,71	15,0	10,0	2,5	7,0		4,4	8,8	5,5	0,77
16	Le Havre	Francia	Industrial	Bruta	Mar'01-Mar'02	443,7			9,1	11,8	67,4	2,8	76,4	72,3	18,5	48,2	55,4	21,5	20,8	36,9	2,6
16	Rouen	Francia	Urbano	Bruta	Mar'01-Mar'02	204,3			4,4	6,4	30,4	1,4	34,0	29,0	11,0	26,3	25,7	12,1	10,3	12,2	1,0
17	Paris	Francia	Urbano	Bruta	Jul'00	212,3			8,3	21,1	51,0	0,40	43,1	32,8	5,4	13,3	14,5	6,6	6,2	8,3	1,2
17	Paris	Francia	Urbano	Bruta	Oct´00	568,0			7,0	33,5	105,5	3,5	116,4	106,7	30,4	55,7	48,7	19,5	16,4	20,2	4,7
18	Venecia	Italia	Urbano- Industrial	Húmeda	May'05-Nov'05	307,0		5,7	18,0	14,0	43,0	2,0	31,0	21,0	8,3	22,0	47,0	28,0	36,0	13,0	18,0
19	Trento	Italia	Urbano- Industrial	Húmeda	Oct'11-Dic'11	1.344		95,0	4,0	42,0	319,0	27,0	391,0	316,0	21,0	93,0	20,5	8,0	4,0	3,0	0,5

Tabla 4.3. Niveles de HAPs en deposición atmosférica en el mundo (ng·m⁻²·día⁻¹) clasificados en diferentes tipos de zona (continuación).

Ref	Zona	País	Тіро	Tipo de deposición	Período de muestreo	∑HAPs	NAF	ACI	ACE	FLU	FEN	ANT	FLA	PIR	BaA	CRI	BbF+ BkF+ BjF	BaP	IcdP	BghiP	DBahA
20	Taranto	Italia	Industrial	Bruta	Oct´07-Feb´08	736,1									116,1		261,0	114,5	94,0	122,5	28,0
20	Mottola	Italia	Urbano	Bruta	Oct´07-Feb´08	162,7									12,8		61,1	14,7	23,9	41,7	8,4
21	Guangzhou	China	Urbano	Bruta	Abr'01-May'02	1.035				23,7	246,8	21,5	169,8	115,9	30,4	119,7	137,6	32,7	59,2	77,7	
22	Mestre	Italia	Urbano	Bruta	Abr'02-Dic'04	804,5	262,0	10,0	5,4	8,8	82,0	6,2	94,0	80,0	25,0	59,0	84,0	24,0	25,0	34,0	5,1
22	Porto Marguera	Italia	Industrial	Bruta	Abr'02-Dic'04	3011,0	215,0	11,0	23,0	23,0	278,0	37,0	396,0	353,0	175,0	313,0	470,0	229,0	179,0	256,0	53 <i>,</i> 0
22	Venecia	Italia	Urbano	Bruta	Abr'02-Dic'04	916,7	242,0	5,8	13,0	13,0	93,0	3,4	146,0	100,0	27,0	75,0	107,0	30,0	29,0	28,0	4,5
23	Guangzhou	China	Suburbano	Bruta	Mar'05- Ago'05	10.892		564,5	175,6	1.159	3.083	3.299	1.074	460,1	262,7	375,5	292,4	84,3	31,2	30,4	
24	Le Havre	Francia	Industrial	Bruta	Mar'01-Dic'01	276,6			8,1	11,6	56,1	2,1	57,1	5,1	12,1	33,9	36,7	13,5	13,2	24,9	2,3
24	Rouen	Francia	Suburbano	Bruta	Mar'01-Dic'01	115,3			2,0	8,0	30,6	0,90	21,7	16,4	3,0	9,4	10,2	2,9	4,0	5,3	0,7
24	Notre-Dame de Gravenchon	Francia	Urbano	Bruta	Mar'01-Dic'01	207,8			5,0	8,7	34,1	1,4	36,7	29,4	9,8	25,6	24,5	10,6	9,3	11,9	1,0
24	Evreux	Francia	Urbano	Bruta	Mar'01-Dic'01	179,9			1,5	7,0	43,6	1,3	39,0	28,3	4,8	11,2	18,0	5,8	8,2	10,2	1,1
25	Mont-Gaillard	Francia	Urbano	Bruta	Abr'02-Abr'03	572,2			11,4	40,3	131	9,14	101	76,7	20,3	48,7	48,1	22,4	30,1	30,1	2,97
26	Imathia	Grecia	Rural	Bruta	Sep´96- May´97	230,3	83,3				66,7	3,3	25,0	13,3	5,0	13,0	5,3	1,7	6,0	6,7	1,0
27	Bertiz	España	Rural	Bruta	Jun'10-May'11	182,2					80,1	15,3		36,2			33,4	17,2			
28	Evreux	Francia	Suburbano	Bruta	Mar´01-Mar´02	132,2		1,2		4,7	30,2	0,90	29,0	20,5	3,7	8,6	14,0	4,4	6,0	8,0	0,90
29	Manchester	Inglaterra	Urbano	Bruta	1991-1992	5.039			189,0	251,0	872,0	65,0	1.400	625,0	204,0	323,0	266,0	300,0		272,0	272,0
30	Brno	República Checa	Suburbano	Húmeda	May'06-Jun'08	17,9		0,27	0,23	0,56	4,0	0,76	5,1	3,9	0,59	0,57	1,3	0,20	0,05	0,07	0,33
31	Estany Redó	España	Remoto	Bruta	Mar'97-Oct'98	41,9			0,52	1,0	9,9	0,78	6,2	5,7	1,0		9,1	1,3	2,6	2,6	1,04

Tabla 4.3. Niveles de HAPs en deposición atmosférica en el mundo (ng·m⁻²·día⁻¹) clasificados en diferentes tipos de zona (continuación).

Ref	Zona	País	Тіро	Tipo de deposición	Período de muestreo	∑HAPs	NAF	ACI	ACE	FLU	FEN	ANT	FLA	PIR	BaA	CRI	BbF+ BkF+ BjF	BaP	IcdP	BghiP	DBahA
32	Tianjin	China	Urbano- Industrial	Bruta	Mar'02-Mar'03	5.902	1.480	70,8	188,6	500,9	1.335	41,1	658,5	309,6	93,5	446,9	284,8	187,3	77,6	130,2	97,0
33	Butal	Turquía	Urbano	Húmeda	Sep´08-Jun´09	9.060					3.700	200	2.200	1.700	400,0	400,0	200,0	90,0	30,0	60,0	80,0
34	Kejimkujik	Canadá	Rural	Húmeda	Oct'80-Ago'01	259,2	84,9		3,8	30,1	35,6	54,8	13,2	12,9	1,9		5,2	2,5	11,5	2,5	0,30
35	Chesapeake	EEUU	Rural	Húmeda	1991	78,9				5,5	21,9	1,1	13,7	11,0	2,7		8,2	2,7	5,5	5,5	1,1
36	Chesapeake	EEUU	Rural	Húmeda	1990-1991	189,0				5,5	24,7	2,7	41,1	54,8	5,5		35,6	5,5	5,5	5,5	2,7
37	Creta	Grecia	Costa	Húmeda	Nov´00-Jul´02	310,1				4,1	80,5	10,7	78,4	41,4	10,7	61,6	1,6	6,0	8,2	6,6	0,3
38	Bértiz	España	Rural	Bruta	Jun'10-May'11	267,0					25,0	30,0		45,0			107,0	60,0			
39	Pearl River Delta	China	Rural	Bruta	Dic'03-Nov'04	472,7		11,2	2,2	15,9	224,7	7,1	54,8	30,1	10,1	27,4	38,6	9,6	18,6	17,8	4,4
40	Maofengshan Forest Park	China	Urbano	Húmeda	Mar'05-Ago'05	564,4					131,8	107,7	81,6	74,2	26,3	38,4	70,4	34			
41	Providence	EEUU	Urbano	Bruta	May'11-Abr'14	5.330	190,0	10,0	60,0	300,0	600,0	60,0	830,0	700,0	300,0	630,0	900,0	200,0	300,0	250,0	

Tabla 4.3. Niveles de HAPs en deposición atmosférica en el mundo (ng·m⁻²·día⁻¹) clasificados en diferentes tipos de zona (continuación).

1-Cavalcante y col. (2012); 2-Yan y col. (2012); 3-Moon y col. (2006); 4-Gocht y col. (2007); 5-Binici y col. (2014); 6-Ponce de León y col. (2014); 7-Wang y col. (2011); 8-Golomb y col. (1997); 9-Esen y col. (2008); 10-Kiss y col. (2001); 11-Bari y col. (2014); 12-Liu y col. (2013); 13-Pekey y col. (2007); 14-Su y col. (2007); 15-Gigliotti y col. (2005); 16-Motelay-Massei y col. (2007b); 17-Ollivon y col. (2002); 18-Gambaro y col. (2009); 19-Argiriadis y col. (2014); 20-Amodio y col. (2014); 21-Li y col. (2009); 22-Rossini y col. (2007); 23-Huang y col. (2009); 24-Motelay-Massei y col. (2007a); 25-Motelay-Massei y col. (2006); 26-Manoli y col. (2000); 27-Foan y col. (2012); 28-Motelay-Massei y col. (2003); 29-Halsall y col. (1997); 30-Skrdlíková y col. (2011); 31-Fernández y col. (2003); 32-Wu y col. (2005); 33-Birgül y col. (2011); 34-Brun y col. (2004); 35-Dickhut y Gustafson (1995); 36-Leister y Baker (1994); 37-Tsapakis y col. (2006); 38-Foan y col. (2015); 39-Li y col. (2010); 40-Chen y col. (2015); 41-Schifman y Boving (2015).

Todos los valores mostrados anteriormente en las Tablas, se pueden agrupar y mostrar de manera gráfica mediante diagramas de caja, que son una herramienta estadística descriptiva. Para llevar a cabo la realización de los distintos gráficos, en primer lugar se clasifican los HAPs en función del número de anillos, tal y como se muestra en la Tabla 4.4.

Número de anillos aromáticos	Compuesto
	Acenaftileno (ACI)
	Acenafteno (ACE)
3	Fluoreno (FLU)
	Fenantreno (FEN)
	Antraceno (ANT)
	Fluoranteno (FLA)
4	Pireno (PIR)
4	Benzo(a)Antraceno (BaA)
	Criseno (CRI)
	Benzo(b)Fluoranteno (BbF)
	Benzo(k)Fluoranteno (BkF)
	Benzo(j)Fluoranteno (BjF)
5 y 6	Benzo(a)Pireno (BaP)
	Indeno(1,2,3-cd)Pireno (IcdP)
	Dibenzo(a,h)Antraceno (DBahA)
	Benzo(ghi)Perileno (BghiP)

 Tabla 4.4. Clasificación de los distintos HAPs estudiados en función del número de anillos aromáticos.

Los diagramas de caja permiten obtener una visión general de la distribución de los HAPs encontrados en la bibliografía y su comparación con los valores obtenidos en los distintos puntos de muestreo en Cantabria. Para ello se representan para los valores obtenidos de la bibliografía: media, mediana, primer y tercer cuartil y máximo y mínimo. Además, se representan los valores atípicos y extremadamente atípicos del conjunto de datos analizados. Dentro de este diagrama de cajas se utilizan cuatro marcadores puntuales para cada compuesto que representan el valor medio obtenido en los diferentes puntos de muestreo.



Figura 4.2. Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de tres anillos obtenidos de la bibliografía para todos los sectores y las medias aritméticas de los cuatro sectores estudiados en Cantabria.



Figura 4.3. Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de cuatro anillos obtenidos de la bibliografía para todos los sectores y las medias aritméticas de los cuatro sectores estudiados en Cantabria.



Figura 4.4. Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de cinco y seis anillos obtenidos de la bibliografía para todos los sectores y las medias aritméticas de los cuatro sectores estudiados en Cantabria.

A partir de las Figuras 4.2 a 4.4 se puede observar que el rango de los flujos de HAPs en la deposición atmosférica obtenidos a partir de la bibliografía es muy amplio. Los compuestos que presentan una mayor diferencia entre valor máximo y mínimo son FEN (de 3.700 a 4,03 ng·m⁻²·día⁻¹), BaA (de 3.259 a 0,59 ng·m⁻²·día⁻¹) e IcdP (de 3.259 a 0,59 ng·m⁻²·día⁻¹).

Además, dentro de todos los datos que se analizaron de la bibliografía se observaron numerosos valores atípicos y extremadamente atípicos. De este modo se destacan en la Figura 4.2 unos valores extremadamente atípicos de 3.700 ng·m⁻²·día⁻¹ de FEN en Butal, Turquía (Birgül y col., 2011) y 3.299 ng·m⁻²·día⁻¹ de ANT en Guangzhou, China (Huang y col., 2009). Algo similar se observa en la Figura 4.3 para FLA y BaA, encontrándose 2.200 ng·m⁻²·día⁻¹ en Butal, Turquía (Birgül y col., 2011) y 3.259 ng·m⁻²·día⁻¹ en Kocalei, Turquía (Binici y col., 2014), respectivamente. Por último, se observa la misma tendencia en la Figura 4.4 para B(b)F+B(j)F+B(k)F, 900 ng·m⁻²·día⁻¹ en Providence, EEUU (Schifman y Boving, 2015) y para BaP, 300 ng·m⁻²·día⁻¹ en Manchester, Inglaterra (Halsall y col., 1997).

Finalmente, con respecto a los niveles de HAPs de Cantabria, se observa en las tres Figuras 4.2, 4.3 y 4.4 que la media aritmética de los diferentes puntos de muestreo analizados en Cantabria se encuentran por debajo de la media obtenida a partir de la bibliografía, excepto para el punto de muestreo industrial (MAL), donde los compuestos FLU, FEN, ANT, FLA, BaA, PIR y CRI presentan medias muy próximas o ligeramente superiores a la media bibliográfica.

4.4. Comparación entre áreas urbana, rural e industrial

Otro análisis de resultados que se lleva a cabo es la comparación de los niveles obtenidos en este estudio con los niveles encontrados en la bibliografía en función del tipo de punto de muestreo: urbano, industrial y rural. Este análisis no ha sido realizado para el punto de muestreo de tipo tráfico (CAB) debido a la escasez de datos bibliográficos sobre los niveles de HAPs para este tipo de zonas.

• Área urbana

En este caso se representan mediante diagramas de caja los valores obtenidos en SANT y los valores obtenidos de la bibliografía para este tipo de zonas urbanas. Esta información se recoge en las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7 para los compuestos con 3, 4 y 5/6 anillos respectivamente.



Figura 4.5. Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de tres anillos obtenidos de la bibliografía para el sector urbano y la media aritmética y la mediana calculadas en la estación urbana SANT.



Figura 4.6. Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de cuatro anillos obtenidos de la bibliografía para el sector urbano y la media aritmética y la mediana calculadas en la estación urbana SANT.



◆ Media O Atípico X Extremadamente Atípico ▲ Media SANT ■ Mediana SANT

Figura 4.7. Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de cinco y seis anillos obtenidos de la bibliografía para el sector urbano y la media aritmética y la mediana calculadas en la estación urbana SANT.

En el sector urbano y para todos los compuestos que se recogen en las Figuras anteriores se observa un rango de flujos de deposición de HAPs muy amplio. Con respecto a los compuestos de 3 anillos, se observa en primer lugar que en la bibliografía hay numerosos valores atípicos y extremadamente atípicos que hacen que la media sea muy superior a la mediana, mientras que en SANT la distancia entre media y mediana es bastante menor. Por ello, el valor medio obtenido en SANT se encuentra en todos los casos bastante por debajo del valor medio obtenido en la bibliografía e incluso se puede apreciar más concretamente para ACI y FLU que el valor medio en SANT es próximo al valor mínimo de la bibliografía. No sucede lo mismo en el caso de ACE y FEN, en el cual el valor medio experimental en SANT y el valor medio de la bibliografía están algo más próximos. También se debe destacar en este diagrama de caja el valor extremadamente atípico para este último compuesto, reportado por Birgül y col. (2011) de 3.700 ng·m⁻²·día⁻¹.

En relación a los compuestos de 4 anillos que se describen en la Figura 4.6 los valores medios experimentales en SANT están más próximos a los valores medios de la bibliografía, especialmente para el BaA. Para este compuesto, la mediana en SANT es incluso ligeramente superior a la obtenida en la bibliografía. Por otro lado, este diagrama de caja presenta un gran número de datos calificados como extremadamente atípicos siendo el valor de 2.200 ng·m⁻²·día⁻¹ para FLA reportado por Birgül y col. (2011) el más elevado.

Con respecto al último grupo formado por los compuestos de 5 y 6 anillos volvemos a tener un comportamiento similar al obtenido en el grupo de los compuestos de 3 anillos, los valores medios obtenidos experimentalmente se sitúan próximos a los valores mínimos extraídos de la bibliografía y por tanto son bastante inferiores a los valores medios bibliográficos.

Finalmente, el perfil que siguen los HAPs en la bibliografía es FEN> FLA> PIR> ANT, mientras que el perfil obtenido experimentalmente para el punto de muestreo urbano es FEN>FLA>BaA>PIR.

• Área rural

Los diagramas de caja de las Figuras 4.8, 4.9 y 4.10 representan los valores obtenidos en BAR con respecto a los valores obtenidos en la bibliografía para las zonas rurales.



Figura 4.8. Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de tres anillos obtenidos de la bibliografía para el sector rural y la media aritmética y la mediana calculadas en la estación rural BAR.



♦ Media O Atípico 🗶 Extremadamente Atípico 🔺 Media BAR 🔳 Mediana BAR

Figura 4.9. Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de cuatro anillos obtenidos de la bibliografía para el sector rural y la media aritmética y la mediana calculadas en la estación rural BAR.



Figura 4.10. Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de cinco y seis anillos obtenidos de la bibliografía para el sector rural y la media aritmética y la mediana calculadas en la estación rural BAR.

Con respecto al área rural existe un comportamiento muy variable para los diferentes HAPs. Si nos centramos en los compuestos más ligeros, que son aquellos formados por 3 anillos, se puede observar en la Figura 4.8 que existen dos patrones de comportamiento: aquellos compuestos cuya media experimental en BAR está próxima al valor medio bibliográfico, como es el caso de ACE y FEN y aquellos compuestos que presentan un valor medio inferior y bastante alejado del valor medio bibliográfico, como es el caso de de ACI, FLU y ANT. Además, en este diagrama de caja representado en la Figura 4.8 se puede identificar un valor extremadamente atípico obtenido a partir del trabajo realizado por Wang y col. (2011), concretamente para FEN, con 1.840 $ng \cdot m^2 \cdot día^{-1}$.

Si nos centramos en los compuestos con 4 anillos aromáticos representados mediante el diagrama de caja de la Figura 4.9 se puede observar que la media obtenida en BAR es similar al valor medio obtenido de la bibliografía para los compuestos FLA, PIR y CRI. Sin embargo, el BaA presenta un valor medio experimental bastante superior al valor medio bibliográfico, situándose cerca de los valores extremadamente atípicos encontrados en la bibliografía para este compuesto. Así mismo, la mediana obtenida para el BaA en BAR también es superior a la calculada a partir de la bibliografía en zonas rurales. Además, en este diagrama de caja representado en la Figura 4.9 se puede identificar un valor extremadamente atípico para el FLA (1.080 en ng m⁻² día⁻¹) obtenido a partir del trabajo realizado por Wang y col. (2011).

Finalmente, en el caso de los HAPs más pesados, aquellos que cuentan con 5 y 6 anillos aromáticos, se puede observar en el diagrama de caja representado mediante la Figura 4.10 que el valor medio obtenido experimentalmente es inferior al valor medio obtenido a partir del análisis bibliográfico para los compuestos BbF+BkF+BjF, BaP, IcdP y DBahA. Más aún, el valor medio experimental obtenido para el IcdP en BAR se sitúa por debajo del valor mínimo bibliográfico. Este comportamiento es debido a que prácticamente la totalidad de las mediciones de este compuesto están por debajo del límite de detección. En cuanto al BghiP, se observa que el valor medio experimental es prácticamente similar al valor medio obtenido a partir de la bibliografía. En esta Figura se debe destacar un valor extremadamente atípico para BbF+BkF+BjF de 250 ng·m⁻²·día⁻¹, obtenido a partir del trabajo realizado por Wang y col. (2011).

En estaciones de muestreo de zona rural, el perfil que presentan los compuestos analizados a partir de la bibliografía sería de FEN>FLA>PIR>CRI, mientras que el perfil de los compuestos analizados experimentalmente en BAR sería similar al perfil descrito en el área urbana: FEN>FLA>BA>PIR.

• Área industrial

Finalmente los diagramas de caja representados en las Figuras 4.11, 4.12 y 4.13 describen el comportamiento de los diferentes compuestos estudiados en el área industrial.



Figura 4.11. Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de tres anillos obtenidos de la bibliografía para el sector industrial y la media aritmética y la mediana calculadas en la estación industrial MAL.





Figura 4.12. Diagrama de cajas de los flujos de deposición de los HAPs de cuatro anillos obtenidos de la bibliografía para el sector industrial y la media aritmética y la mediana calculadas en la estación industrial MAL.







En el sector industrial se vuelve a observar un amplio rango de valores entre los que se sitúan los niveles de los diferentes HAPs. En el caso de los HAPs con 3 anillos aromáticos, representados en la Figura 4.11, los dos compuestos más ligeros de este grupo, ACE y ACI, presentan niveles muy por debajo de los valores medios y muy próximos a los valores mínimos obtenidos a partir de la bibliografía. En el caso de FLU, FEN y ANT el valor medio experimental es muy similar al valor medio bibliografía. Además, la mediana obtenida en MAL para FLU y ANT es superior a la de la bibliografía. Hay que destacar en este diagrama de caja un valor extremadamente atípico para el ACE de 1.333 ng·m⁻²·dia⁻¹ obtenido a partir del trabajo realizado por Pekey y col. (2007).

Los HAPs de 4 anillos están representados en la Figura 4.12. En este caso, el valor medio experimental y el valor medio bibliográfico son similares para FLA, PIR y BaA. La mediana es incluso superior en MAL para el FLA y especialmente para el BaA. En la bibliografía hay una gran diferencia entre la media y la mediana del BaA debido a un valor extremadamente atípico publicado por Binici y col. (2014) de 3.259 ng·m⁻²·dia⁻¹. Sin embargo, en MAL la media y la mediana del BaA son similares. En el caso del CRI el valor medio experimental es ligeramente inferior al valor medio obtenido a partir de la bibliografía. En el caso de los HAPs de 5 y 6 anillos, representados en la Figura 4.13, se

observa que el valor medio experimental para todos los compuestos es inferior al valor medio obtenido a partir de la bibliografía. Destaca especialmente el caso del IcdP, cuyo valor medio se encuentra muy por debajo del valor medio encontrado en la bibliografía, siendo este comportamiento debido a que la mayor parte de las mediciones de este compuesto se encuentran por debajo del límite de detección.

Con respecto a los perfiles de los compuestos, el perfil obtenido a partir de la bibliografía en este sector es de FEN>FLA>BaA>PIR, mientras que el perfil experimental obtenido en esta zona es de FLA>BaA> FEN>PIR.

Finalmente en este apartado se puede apreciar desde un punto de vista general, que los niveles correspondientes a las zonas industriales son generalmente más elevados, seguidos de las zonas urbanas y rurales. Este comportamiento es observado tanto para el análisis realizado a partir de la bibliografía como para los valores experimentales obtenidos en los diferentes puntos de muestreo de la Comunidad Autónoma de Cantabria.

4.5. Estudio preliminar del origen en base a ratios de diagnóstico

Una de las técnicas más ampliamente utilizadas en la bibliografía con el objetivo de llevar a cabo la determinación de fuentes de emisión de HAPs es el análisis de los ratios de diagnóstico de determinados HAPs isómeros. Debido a las propiedades fisicoquímicas de los HAPs y a sus posibles transformaciones desde la fuente al receptor, el empleo de estos ratios ha estado más orientado hacia partículas atmosféricas y no tanto hacia deposición atmosférica y precipitación, aunque es cierto que existen estudios que los emplean (Zhang y col., 2008). Además, la identificación de las posibles fuentes de emisión a partir del empleo de ratios de diagnóstico, tiene que ser siempre considerada como una tendencia y estimación aproximada, siendo siempre contrastada con el conocimiento previo de las zonas de estudio (Ponce de León y col., 2014). De este modo, tanto las fuentes de emisión características de una zona como los parámetros meteorológicos tienen una gran importancia sobre los niveles en aire ambiente (Ravindra y col., 2006).

En primer lugar, a partir del inventario nacional de emisiones se identifican todos los sectores que contribuyen a las emisiones de HAPs en Cantabria. Para ello, se utilizó el inventario anual de Emisiones Contaminantes a la Atmósfera del año 2012 para la Comunidad Autónoma de Cantabria, elaborado por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente.

En la Tabla 4.5 se muestran las principales fuentes de emisión de HAPs en Cantabria clasificadas de acuerdo al código SNAP (Selected Nomenclature for Air Pollution) y la cantidad emitida (kg·año⁻¹) para cada fuente en el año 2012, que se corresponde con la mayor parte del período de los muestreos de deposición realizados. La última columna de la Tabla 4.5 refleja si las distintas fuentes son tenidas en cuenta por la Agencia de Protección Ambiental Americana (EPA) para la estimación de emisiones de HAPs (EPA, 1998).

SNAP	Fuentes	kg∙año ⁻¹	EPA
2	PLANTAS DE COMBUSTIÓN NO INDUSTRIAL	522	
02 02	Plantas de combustión residencial		
02 02 02	Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	522	SI
3	PLANTAS DE COMBUSTIÓN INDUSTRIAL	1.288	
03 03	Procesos con contacto		
03 03 03	Fundición de hierro	1.288	SI
4	PROCESOS INDUSTRIALES SIN COMBUSTIÓN	1.230	
04 02	Procesos en la industria del hierro y el acero y en las coquerías		
04 02 07	Hornos eléctricos de las acerías	19	NO
04 03	Procesos en la industria de metales no férreos		
04 03 02	Ferroaleaciones	1.210	SI
04 04	Procesos en la industria química inorgánica		
04 04 09	Negro de humo	0	SI
7	TRANSPORTE POR CARRETERA	26,0	
07 01	Turismos	137,6	SI
07 02	Vehículos ligeros < 3,5 t	12,7	SI
07 03	Vehículos pesados > 3,5 t y autobuses	12,6	SI
07 05	Motos > 50 cm3	0,7	SI
11	OTRAS FUENTES Y SUMIDEROS (NATURALEZA)	700	
11 03	Incendios forestales y de otra vegetación		
11 03 01	Incendios forestales y de otra vegetación producidos por el hombre	700	SI
	OTROS	137,0	
	TOTAL	4.039,7	

Tabla 4.5. Fuentes de emisión de HAPs en Cantabria y cantidad emitida (kg·año⁻¹).

 Fuente: Inventario anual de Emisiones Contaminantes a la Atmósfera 2012.

Tal y como indica la Tabla 4.5 todas las fuentes consideradas potencialmente emisoras de HAPs por el inventario anual de emisiones son consideradas a su vez potencialmente emisoras por la Agencia de Protección Ambiental Americana (EPA), excepto los hornos eléctricos de las acerías. Este sector, tal y como se observa en la Figura 4.14 donde se

representa la contribución de las distintas fuentes, presenta un aporte muy pequeño al total de las emisiones de HAPs en Cantabria (0,48%). Por otro lado, sucede lo contrario con respecto a la fabricación de negro de carbono, ya que está incluida entre las potenciales fuentes de emisión de HAPs según EPA pero no consta entre las fuentes consideradas en el inventario, a pesar de la existencia de una planta próxima a la bahía de Santander.



Figura 4.14. Contribución de las distintas fuentes de emisión de HAPs a la atmósfera en Cantabria, año 2012.

Finalmente, se debe destacar según la Figura 4.14 que los sectores ferroaleaciones y fundición de hierro representan casi dos terceras partes de la emisión total de HAPs en la Comunidad Autónoma de Cantabria. En particular, en las proximidades de la estación de MAL, considerada como industrial en este estudio, se encuentra la única instalación de fabricación de ferroaleaciones en Cantabria, así como una de las tres fundiciones de hierro que emplea hornos de cubilote.

En cuanto a la selección de ratios de isómeros de HAPs se debe destacar que son seleccionados en función de las distintas fuentes de emisión que se quieran identificar. Existe una gran variedad de ratios publicados en la bibliografía para los distintos compuestos, e incluso algunas veces se identifican para los mismos compuestos valores diferentes de los ratios en función del autor.

La aplicación de ratios de diagnóstico para la identificación de fuentes a partir de la fracción soluble de la deposición atmosférica puede tener algunas limitaciones. Ravindra y col. (2008) destacan que la diferencia en la reactividad química, la solubilidad y la volatilidad de los HAPs puede conducir a errores. Debido a este hecho y

con el objetivo de minimizar la posibilidad de errores la mayoría de los ratios emplean pares de HAPs con similar masa molecular y propiedades físico-químicas (Tobiszewski y Namiesnik, 2012). De este modo, se asume la hipótesis de que los pares de isómeros se diluyen de manera similar y de que los ratios permanecen constantes en el tránsito desde la fuente al receptor, aunque bien es cierta que esta última afirmación se ha probado en algunos casos que no es del todo cierta (Galarneau, 2008; Amodio y col., 2009).

En este trabajo se emplean inicialmente cuatro pares de isómeros para llevar a cabo la identificación de fuentes. Los pares de isómeros analizados son: FEN y ANT, FLA y PIR, BaA y CRI e IcdP y BghiP. Una vez definidos los ratios se deben establecer los valores o rangos de valores característicos de cada fuente de emisión de HAPs identificada en Cantabria para cada uno de ellos. Además, con el objetivo de minimizar el posible error a la hora de realizar la aplicación de los ratios, únicamente se aplicarán aquellos ratios obtenidos a partir de referencias que indican que se han calculado mediante datos de emisión. Toda esta información se recoge en la Tabla 4.6.

Fuente	FEN/(FEN+ANT)	FLA/(FLA+PIR)	BaA/(BaA+CRI)	IcdP/(IcdP+BghiP)	Referencia
Producción de ferromanganeso		0,99		0,81	EPA, 1998
Producción de silicomanganeso		0,52			EPA, 1998
Fundiciones de hierro y acero	0,91	0,58	0,67	0,50	EPA, 1998
Negro de carbón: proceso global		0,40	0,33		EPA, 1998
Negro de carbón: chimenea	0,01	0,70	0,33	0,48	Tsai y col., 2001
Negro de carbón: producto	0,04	0,43	1,00	0,10	Tsai y col., 2001
Producción de acero en hornos eléctricos	0,07	0,56	0,59	0,39	Yang y col., 2002
Tráfico	0,86	0,50	0,40	0,33	EPA, 1998
Tráfico: vehículos diesel	0,73	0,4	0,65	0,19	Galarneau., 2008
Tráfico: vehículos de gasolina	0,77	0,52	0,5	0,32	Galarneau., 2008
Calefacción residencial: estufas convencionales	0,85	0,29	0,63		EPA, 1998
Calefacción residencial: chimeneas		0,50			EPA, 1998
Combustión de madera	0,84	0,51	0,59	0,42	Galarneau., 2008
Combustión de carbón	0,85	0,57	0,46	0,48	Galarneau., 2008
Combustión: combustible sólido (hierba, madera, carbón)		> 0,5		> 0,5	Yunker y col., 2002
Combustión: combustibles líquidos		0,4-0,5		0,2-0,5	Yunker y col., 2002
Combustión (genérico)	< 0,9		>0,35		Yunker y col., 2002
Fuentes mixtas			0,2-0,35		Yunker y col., 2002
Petrogénico	> 0,9	< 0,4	< 0,2	< 0,2	Yunker y col., 2002

Tabla 4.6. Ratios de diagnóstico de isómeros para las principales fuentes de emisión de HAPs identificadas en Cantabria.

Inicialmente, se comenzó calculando los cuatros ratios de isómeros para cada una de las distintas zonas evaluadas. Sin embargo, puesto que los niveles de ANT detectados en todas las zonas se sitúan por debajo del límite de detección prácticamente en la totalidad de las muestras, no se ha considerado este ratio (FEN/(FEN+ANT)) como identificador de fuentes de emisión en ninguna de las zonas puesto que estos ratios podrían estar sobreestimados. Sucede lo mismo en el caso del IcdP; se detectaron una gran cantidad de muestras en las cuatro zonas de estudio con niveles por debajo del límite de detección. Por tanto, el ratio IcdP/(IcdP+BghiP) no se ha tenido en cuenta para llevar a cabo la identificación de fuentes.

Excluyendo los ratios anteriores, se han considerado como identificadores de fuentes de emisión los ratios FLA/(FLA+PIR) y BaA/(BaA+CRI), ya que todos los compuestos que intervienen en estos ratios presentan cantidades detectables en la gran mayoría de las muestras. Bien es cierto que se debe destacar que tanto BaA como CRI, aunque sean isómeros, presentan un reparto diferente entre la fase gas y la fase acuosa, motivado por un valor diferente del coeficiente de reparto. El logaritmo de este coeficiente de reparto entre fase gas y fase acuosa (log K_{aw}) es de -3,7 para BaA y de -4,6 para CRI. Esta diferencia podría ocasionar una pequeña distorsión en el ratio BaA/(BaA+CRI) entre la emisión y la fracción soluble de la deposición atmosférica. Sin embargo, dado que ambos compuestos están mayoritariamente presentes en la fase particulada, apenas les afectaría esta diferencia de reparto aire-agua, por lo que se ha decidido utilizar los ratios calculados entre estos isómeros para el análisis de las fuentes de HAPs en Cantabria.

Los resultados de los diferentes ratios de diagnóstico se muestran a continuación para los cuatro puntos de muestreo. Estos resultados se muestran de manera descriptiva a partir de gráficos tipo diagrama de caja. En este tipo de gráfico se representan por tanto además de las distribuciones de los ratios de diagnóstico, el valor medio del ratio en el punto de muestreo y el valor del ratio asociado a las diferentes fuentes de emisión características de las áreas urbanas, rurales e industriales por separado, y que se habían mostrado en la Tabla 4.6.

• Área urbana

Para el área urbana se han representado en los diagramas de caja los ratios para las actividades de fabricación de hierro y acero, y fabricación de acero en hornos eléctricos, ya que existen dos instalaciones (fundición de hierro en horno cubilote y fabricación de acero en horno de arco eléctrico) en las proximidades de SANT (a menos de 5 km al suroeste del punto de muestreo). Además se representan los intervalos de los ratios estudiados para origen petrogénico y pirogénico (combustión),

distinguiéndose en este último caso entre combustibles sólidos y líquidos para el ratio FLA/(FLA+PIR). En la Figura 4.15 se muestra el diagrama de caja para el ratio BaA/(BaA+CRI).



Figura 4.15. Diagrama de caja del ratio de diagnóstico BaA/(BaA+CRI) en SANT.

En este caso se observa que la mayor parte de la distribución se sitúa próxima al ratio de combustión genérico. Además, el valor medio para este ratio es bastante similar al ratio asociado a la fabricación de acero en hornos eléctricos y ligeramente inferior al ratio asociado a la fundición de hierro y acero, que como ya se ha indicado son actividades industriales situadas en dirección suroeste al punto de muestreo SANT a menos de 5 km de distancia.

El siguiente ratio evaluado fue FLA/(FLA+PIR) y se representa en la Figura 4.16.



Figura 4.16. Diagrama de caja del ratio de diagnóstico FLA/(FLA+PIR) en SANT.

Para este ratio se puede observar que la distribución obtenida para la zona urbana está prácticamente localizada en el intervalo del ratio asociado a las fuentes de combustión de combustibles sólidos y en menor medida en el intervalo del ratio asociado a las fuentes de combustión de combustibles líquidos (gasolina y gasóleo). Además, se muestran en esta Figura dos valores atípicos de la distribución. En la parte superior del gráfico aparece un valor extremadamente atípico que se corresponde con un valor del PIR por debajo del límite de detección, mientras que en la parte inferior se localizan dos valores atípicos que se corresponde con un valor del el valor medio de la distribución se sitúa ligeramente por encima del valor del ratio asociado a la fabricación de acero en hornos eléctricos y a la fundición de hierro y acero. En el caso de las fundiciones de hierro se debe destacar que la principal causa de la emisión de HAPs es el empleo de carbón o coque en los hornos de cubilote, tratándose por tanto de una combustión parcial de un combustible sólido de la que se deriva un ratio mayor de 0,5.

• Área rural

Para el área rural se han representado en los diagramas de caja los intervalos de los ratios estudiados para origen petrogénico y pirogénico (combustión), distinguiéndose en este último caso entre combustibles sólidos y líquidos para el ratio FLA/(FLA+PIR). Además, se ha incluido expresamente el valor para combustión de madera para ambos ratios. La distribución del ratio BaA/(BaA+CRI) en la zona rural se muestra en la Figura 4.17.



Figura 4.17. Diagrama de caja del ratio de diagnóstico BaA/(BaA+CRI) en BAR.

La distribución de este ratio para esta zona de muestreo se encuentra en el intervalo asociado a las principales fuentes de emisión, predominando en mayor medida el ratio asociado a combustión (genérico). En este punto de muestreo el valor medio experimental es prácticamente idéntico al ratio asociado a la combustión de madera. En esta zona la mayoría de las viviendas emplean la combustión de leña como medio de calefacción en las épocas más frías del año, lo que podría explicar este comportamiento. Así mismo, la quema de rastrojos es una práctica habitual en la zona de estudio.



Por otro lado, el ratio FLA/(FLA+PIR) se describe en la Figura 4.18.

Figura 4.18. Diagrama de caja del ratio de diagnóstico FLA/(FLA+PIR) en BAR.

Concretamente en este caso toda la distribución del ratio se localiza en el intervalo asociado a la combustión de combustibles sólidos. Pese a que el ratio de FLA/(FLA+PIR) publicado por Galarneau (2008) queda ligeramente por debajo de la media, los valores obtenidos se asociarían a la quema de rastrojos y de leña en ese entorno.

• Área industrial

Para el área industrial se han representado en los diagramas de caja los ratios para las actividades de fabricación de hierro y acero, de acero en hornos eléctricos, de negro de carbono, de ferromanganeso y de silicomanganeso, ya que existen este tipo de instalaciones en las proximidades del punto de muestreo industrial, MAL. Además se representan los intervalos de los ratios estudiados para origen petrogénico y pirogénico (combustión), distinguiéndose en este último caso entre combustibles sólidos y líquidos para el ratio FLA/(FLA+PIR). Se representa en primer lugar en la Figura 4.19 el ratio para BaA/(BaA+CRI).



■ Fundiciones de Hierro y Acero ■ Acero en Hornos Eléctricos ■ Negro de carbono ◆ Media

Figura 4.19. Diagrama de caja del ratio de diagnóstico BaA/(BaA+CRI) en MAL.

En la Figura 4.19 se observa que la distribución obtenida para este ratio se sitúa entre los rangos de ratios asociados a las principales fuentes de emisión (petrogénico, fuentes mixtas y combustión genérico), aunque la mayor parte de la distribución se sitúa próxima al intervalo del ratio asociado a la combustión (genérico). Con respecto a los ratios asociados a las diferentes fuentes industriales se observa que hay una pequeña parte de la distribución que se asocia a la fabricación de negro de carbono, mientras que el valor medio y la mediana están muy próximos a los ratios asociados a la fabricación de acero en hornos eléctricos y a la fundición de hierro y acero respectivamente. Para este ratio no se dispone de información para la fabricación de ferroaleaciones.

El siguiente ratio evaluado en esta zona fue FLA/(FLA+PIR) y se representa en el diagrama de caja de la Figura 4.20.



En este caso, una gran parte de la distribución se sitúa próxima a los ratios asociados a la combustión tanto de combustibles líquidos como sólidos. El valor medio se sitúa muy próximo al ratio asociado a la fabricación de acero en hornos eléctricos y a la fundición de hierro y ligeramente por encima del ratio característico de la fabricación de silicomanganeso. Se debe destacar que en las proximidades al punto de muestreo se sitúa una planta de fabricación de ferroaleaciones de manganeso (silicomanganeso y ferromanganeso). Por otro lado se observa que los ratios asociados a la producción de ferromanganeso y a la fabricación de negro de carbono se localizan muy por encima de los datos experimentales obtenidos en este estudio. Sin embargo, con respecto a la planta de fabricación de ferroaleaciones, en el año 2012 el 72% de su producción correspondió a ferroaleaciones de silicomanganeso y el 28% restante a aleaciones de ferromanganeso, lo que conduciría a un valor de ratio ponderado de 0,65, próximo aunque ligeramente superior al valor medio obtenido para este ratio en el punto de muestreo.

• Área tráfico

Para el área tipo tráfico se han representado en los diagramas de caja los ratios para la combustión de gasolina y diesel. También se ha incluido la combustión de madera, ya que en el área donde se ubicó el captador (CAB) también se encuentran viviendas deslocalizadas que emplean leña como medio de calefacción. Además se representan los intervalos de los ratios estudiados para origen petrogénico y pirogénico (combustión), distinguiéndose en este último caso entre combustibles sólidos y líquidos para el ratio FLA/(FLA+PIR). Los dos ratios calculados para la estación de tráfico (CAB) se representan en las Figuras 4.21 y 4.22.



Figura 4.21. Diagrama de caja del ratio de diagnóstico BaA/(BaA+CRI) en CAB.

La distribución del ratio BaA/(BaA+CRI) se recoge en la Figura 4.21. Este ratio se distribuye en las tres principales fuentes de emisión predominando en gran medida el intervalo asociado a combustión (genérico). Tanto la media como la mediana presentan un valor muy similar situado al mismo nivel que el ratio asociado a las emisiones de HAPs procedentes de vehículos propulsados con gasolina. Por otro lado el tercer cuartil se sitúa entre los ratios asociados a la combustión de madera y los vehículos diesel.

El ratio FLA/(FLA+PIR) también fue evaluado en esta zona y se representa en la Figura 4.22.



Figura 4.22. Diagrama de caja del ratio de diagnóstico FLA/(FLA+PIR) en CAB.

La distribución de este ratio se sitúa en el intervalo asociado a la combustión de combustibles sólidos y líquidos, quedando fuera el intervalo asociado a la fuente petrogénica, donde aparece únicamente un valor considerado como valor extremo. El primer cuartil de esta distribución y que hace referencia al 25% de los datos se relaciona claramente con el intervalo asociado a la combustión de combustibles líquidos y con el ratio asociado a la combustión de vehículos diesel. El valor medio experimental y la mediana se sitúan al mismo nivel que el ratio asociado a la combustión de vehículos de gasolina y a la combustión de madera. Como se ha indicado, en las cercanías del punto de muestreo junto a la autovía A8, también existen ciertas viviendas que emplean leña como combustible. Como consecuencia de la emisión de HAPs en la combustión de madera en este punto de muestreo, y aun existiendo en Cantabria una flota de vehículos diesel superior a la flota de vehículos de gasolina, se elevaría el ratio FLA/(FLA+PIR) alejándolo del ratio característico de la combustión de vehículos diesel (0,40) y acercándolo al de vehículos gasolina (0,52).
4.6. Conclusiones

En este capítulo se lleva a cabo la determinación de HAPs en la fracción soluble de la deposición atmosférica bruta en cuatro puntos diferentes de la Comunidad Autónoma de Cantabria representativos de zona urbana, rural, industrial y de tráfico. Los niveles de HAPs más elevados fueron encontrados para el punto de muestreo industrial (MAL), seguido del punto de muestreo urbano (SANT) y de los puntos representativas de zona de tráfico (CAB) y rural (BAR), siendo bastante similares en estos dos últimos casos. Comparando los niveles obtenidos en este trabajo con los niveles encontrados en la bibliografía se observó que los niveles referentes a los sectores urbano, tráfico y rural fueron en general bastante inferiores a los encontrados en la bibliografía, tanto para los compuestos más volátiles como para los compuestos más pesados, con algunas excepciones como el ACE y el BaA en la estación urbana, el FEN, FLA, PIR, BaA y el BghiP en la zona rural. En el caso de la zona industrial, los niveles obtenidos son en general similares a los encontrados en la bibliografía, especialmente para los HAPs de 4 anillos; en el caso particular del BaA, la mediana fue claramente superior a la obtenida en la bibliografía.

Los perfiles de los HAPs encontrados dependen del tipo de zona a evaluar. En el caso de la zona urbana y rural los perfiles siguen el comportamiento FEN>FLA>BaA>PIR. Para la zona industrial el perfil obtenido fue FLA>BaA>FEN>PIR, mientras que en el caso de la zona de tráfico el perfil siguió el comportamiento PIR>ANT>FLU>FLA.

Por otro lado, el análisis de los ratios de diagnóstico de HAPs isómeros fueron empleados con el objetivo de llevar a cabo un análisis preliminar de las fuentes de emisión. En este sentido, los ratios FLA/(FLA+PIR) y BaA/(BaA+CRI) fueron seleccionados como ratios de diagnóstico de fuentes de emisión de las diferentes zonas evaluadas. Así, estos ratios indicaron que los HAPs analizados en la zona urbana tienen su origen en la combustión de combustibles líquidos (gasolina y gasóleo) y sólidos (carbón o coque). En el caso particular de la combustión de combustibles sólidos se relaciona tanto con el empleo de coque en las fundiciones de hierro localizadas en la bahía como con el empleo de electrodos de grafito en la fabricación de acero en hornos eléctricos. Con respecto a los ratios calculados para el área industrial, se identificó a partir de ellos que las principales fuentes de emisión fueron de tipo industrial y concretamente relacionadas con la fabricación de acero en hornos eléctricos, la fundición de hierro y acero y la fabricación de silicomanganeso. Con respecto a la zona representativa de tráfico, los ratios permitieron diagnosticar la combustión de combustibles líquidos (carburantes de automoción) y de combustibles sólidos (madera) como fuentes predominantes. Finalmente, en el caso de la zona rural, la principal

fuente de emisión determinada a partir de los ratios obtenidos en la zona fue la combustión de combustibles sólidos (madera).

4.7. Bibliografía

Abrajano, T.A., Yan, B., O'Malley, V., 2003. High molecular weight petrogenic and pyrogenic hydrocarbons in aquatic environments. In B. Sherwood Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry, Treatise on Geochemistry. Elsevier.

Amodio, M., Caselli, M., De Gennaro, G., 2009. Particulate PAHs in two urban areas of Southern Italy: impact of the sources, meteorological and background conditions on air quality. Environmental Research 109 (7), 812-820.

Amodio, M., De Gennaro, G., Di Gilio A., 2014. Monitoring of the deposition of PAHs and metals produced by a steel plant in Taranto (Italy). Advances in Meteorology 2014, 1-10.

Argiriadis, E., Rada, E.C., Vecchiato, M., 2014. Assessing the influence of local sources on POPs in atmospheric depositions and sediments near Trento (Italy). Atmospheric Environment 98, 32-40.

ATSDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades), 1995. Resumen de salud pública. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Departamento de salud pública y servicios humanos de los EEUU, Servicio de salud pública.

Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E. 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. Water, Air, and Soil Pollution 60 (3), 279-300.

Bari, M.A., Kindzierski, W.B., Cho, S., 2014. A wintertime investigation of atmospheric deposition of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Athabasca Oil Sands Region, Canada. Science of the Total Environment 485-486, 180-192.

Bidleman, T.F., 1988. Atmospheric processes. Environmental Science and Technology 22 (4), 361-367.

Binici, B., Yenisoy-Karakas, Y., Bilsel, M., 2014. Sources of polycyclic hydrocarbons and pesticides in soluble fraction of deposition samples in Kocaeli, Turkey. Environmental Science and Pollution Research 21 (4), 2907-2017.

Birgül, A., Tasdemir, Y., Cindoruk, S.S., 2011. Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler. Atmospheric Research 101 (1-2), 341-353.

Bohem, P., Saba, T., 2008. Identification and allocation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Environmental Forensics Notes 4, 1-5.

Brun, G., Vaidya, O.C., Léger, M.G., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons to Atlantic Canada: geographic and temporal distributions and trends 1980-2001. Environmental Science and Technology 38 (7), 1941-1948.

Cavalcante, R.M., Sousa, F.R., Nascimento, R.F., 2012. Influence of urban activities on polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation: Distribution, sources and depositional flux in a developing metropolis, Fortaleza, Brazil. Science of the Total Environment 414, 287-292.

Chen, B., Pei, N., Huang, J., 2015. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from precipitation in an urban forest of Guangzhou, South China. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 95 (2), 240-245.

Dabestani, R., Ivanov, I.N., 1999. A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. Photochemistry and Photobiology 70 (1), 10-34.

Dickhut, R.M., Gustafson, K.E., 1995. Atmospheric inputs of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to southern Chesapeake Bay. Marine Pollution Bulletin 30 (6), 385-396.

EPA. United States Environmental Protection Agency, 1985. Evaluation and estimation of potential carcinogenic risks of polynuclear aromatic hydrocarbons: carcinogen assessment group. Washington DC: Office and Health and Environmental Assessment.

EPA. United States Environmental Protection Agency, 1998. Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter. Washington DC: Office of Air Quality Planning and Standards Research Triangle Park.

Esen, F., Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y., 2008. Bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial site of Turkey. Environmental Pollution 152 (2), 461-467.

Farmer, C., Wade, T., 1986. Relationship of ambient atmospheric hydrocarbon (C12–C32) concentrations to deposition. Water, Air, and Soil Pollution 29 (4), 439-452.

Fernández, P., Carrera, G., Grimalt, J.O., 2003. Factors governing the atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to remote areas. Environmental Science and Technology 37 (15), 3261-3267.

Foan, L., Domerq, M., Bermejo, R., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in remote bulk and throughfall deposition: seasonal and spatial trends. Environmental Engineering and Management Journal 11 (6), 1101-1110.

Foan, L., Domerq, M., Bermejo, R., 2015. Mosses as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: Comparison with total deposition and evaluation of bioconcentration factors. A year-long case study. Chemosphere 119, 452-458.

Galarneau, E., 2008. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment. Atmospheric Environment 42 (35), 8139-8149.

Gambaro, A., Manodori, L., Toscano, G., Contini, D., Donateo, A., Belosi, F., Prodi, F., Cescon, P., 2007. PAHs and trace elements in PM(2.5) at the Venice Lagoon. Annali di Chimica 97 (5-6), 343-358.

Gambaro, A., Radaelli, M., Piazza, R., 2009. Organic micropollutants in wet and dry depositions in the Venice Lagoon. Chemosphere 76 (8), 1017-1022.

Gigliotti, C.L., Totten, L.A., Offenberg, J.H., 2005. Atmospheric concentrations and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to the Mid-Atlantic East Coast region. Environmental Science and Technology 39 (15), 5550-5559.

Glaser, J.A., Foerst, D.L., McKee, G.D., Quave, S.A., Budde, W.I., 1981. Trace analyses for wastewaters. Environmental Science and Technology 15 (12), 1426-1435.

Gocht, T., Klemm, O., Grathwohl, P., 2007. Long-term atmospheric bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rural areas of Southern Germany. Atmospheric Environment 41 (6), 1315-1327.

Golomb, D., Ryan, D., Underhill, J., 1997. Atmospheric deposition of toxic onto Massachusetts Bay-II. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Atmospheric Environment 31 (9), 1361-1368.

Guo, H., Lee, S.C., Ho, K.F., Wang, X.M., Zou, S.C., 2003. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. Atmospheric Environment 37 (38), 5307-5317.

Halsall, C.J., Coleman, P.J., Jones, K.C., 1997. Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities. Chemosphere 35 (9), 1919-1931.

Hoff, R.M., Strachan, W.M.J., Sweet, C.W., 1996. Atmospheric deposition of toxic chemicals to the Great Lakes: a review of data through 1994. Atmospheric Environment 30 (20), 3505-3527.

Huang, D., Peng, P., Xu, Y., 2009. Distribution and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation in Guangzhou, South China. Journal of Environmental Sciences 21 (5), 654-660.

Katsoyiannis, A., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2011. PAH Molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK. Environmental Science and Technology 45 (20), 8897-8906.

Kiss, G., Varga-Puchony, Z., Tolnai, B., 2001. The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton, Hungary. Environmental Pollution 114 (1), 55-61.

Leister, D.L., Baker, J.E., 1994. Atmospheric deposition of organic contaminants to the Chesapeake Bay. Atmospheric Environment 28 (8), 1499-1520.

Li, J., Cheng, H., Zhang, G., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and exchange at the air–water interface of Luhu, an urban lake in Guangzhou, China. Envionmental Pollution 157 (1), 273-279.

Li, J., Liu, X., Zhang, G., 2010. Particle deposition fluxes of BDE-209, PAHs, DDTs and chlordane in the Pearl River Delta, South China. Science of the Total Environment 408 (17), 3664-3670.

Liu, L.B., Liu, Y., Lin, J.M. Tang, N., Hayakawa, K., Maeda, T., 2007. Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review. Journal of Environmental Sciences 19 (1), 1-11.

Liu, F., Xu, Y., Liu, J., 2013. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to a coastal site of Hong Kong, South China. Atmospheric Environment 69, 265-272.

Manoli, E., Samara, C., Konstantiou, I., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. Chemosphere 41 (12), 1845-1855.

Mantis, J., Chaloulakou, A., Samara, C., 2005. PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the greater area of Athens, Greece. Chemosphere 59 (5), 593-604.

Menzie, C.A., Potocki, B.B., Santodonato, J., 1992. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. Environmental Science and Technology 26 (7), 1278-1284.

Moon, H.B., Kannan, K., Lee, S.J., 2006. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban and a suburban area of Korea from 2002 to 2004. Environmental Contamination and Toxicology 51 (4), 494-502.

Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters. Atmospheric Environment 37 (22), 3135-3146.

Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., 2006. Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France): Transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet. Water Research 40 (10), 1995-2006.

Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., 2007a. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Seine estuary, France: mass balance and role of atmospheric deposition. Hydrobiologia 588 (1), 145-157.

Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., 2007b. PAHs in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy. Chemosphere 67 (2), 312-321.

Olivella, M.A., 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and surface waters of Lake Maggiore, a subalpine lake in northern Italy. Chemosphere 63 (1), 116-131.

Ollivon, D., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., 2002. Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France. Atmospheric Environment 36 (17), 2891-2900.

OMS (Organización Mundial de la Salud), 2000. Air quality guidelines for Europe. Second edition. WHO Regional Publications, European Series. №91.

Pekey, B., Karakas, D., Ayberk, S., 2007. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Izmir Bay, Turkey. Chemosphere 67 (3), 537-547.

Ponce de León, C., Huerta, R., Sommer, I., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater collected in a tropical polluted urban area. Polycyclic Aromatic Compounds 34, 69-88.

Ravindra, K., Mittal, A.K., Van Grieken, R., 2001. Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. Reviews on Environmental Health 16 (3), 169-189.

Ravindra, K., Mittal, A.K., Van Grieken, R., 2006. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. Atmospheric Environment 40 (4), 771-785.

Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. Atmospheric Environment 42 (13), 2895-2921.

Rehwagen, M., Müller, A., Massolo, L., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air form urban and industrial areas. Science of the Total Environment 348 (1-3), 199-210.

Rossini, P., Matteucci, G., Raccanelli, S., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric depositions around the Venice Lagoon. Polycyclic Aromatic Compounds 27 (3), 197-210.

Schifman, L.A., Boving, T.B., 2015. Spatial and seasonal atmospheric PAH deposition patterns and sources in Rhode Island. Atmospheric Environment 120, 253-261.

Skrdlíková, L., Landlová, L., Klánová, J., 2011. Wet deposition and scavenging efficiency of gaseous and particulate phase polycyclic aromatic compounds at a central European suburban site. Atmospheric Environment 45 (25), 4305-4312.

Su, Y., Wania, F., Harner, T., 2007. Deposition of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, and polycyclic aromatic hydrocarbons to a Boreal Deciduous Forest. Environmental Science and Technology 41 (2), 534-540.

Tobiszewki, M., Namiesnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. Environmental Pollution 162, 110-119.

Tsai, P.J., Shieh, H.Y., Lee, W.J., 2001. Health-risk assessment for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a carbon black manufacturing industry. Science of the total Environment 278 (1-3), 137-150.

Tsapakis, M., Apostolaki, M., Eisenreich, S., 2006. Atmospheric deposition and marine sedimentation fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the eastern Mediterranean Basin. Environmental Science and Technology 40 (16), 4922-4927.

Wang, W., Massey-Simonich, S.L., Giri, B., 2011. Spatial distribution and seasonal variation of atmospheric bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in Beijing-Tianjin region, North China. Environmental Pollution 159 (1), 287-293.

Wu, S.P., Tao, S., Xu, F.L., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons in dustfall in Tianjin, China. Science of the Total Environment 345 (1-3), 115-126.

Yan, L., Li, X., Chen, J., 2012. Source and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Shanghai, China. Journal of Environmental Sciences 24 (1), 116-123.

Yang, H.H., Lai, S.O., Hsueh, H.J., 2002. Profiles of PAH emission from steel and iron industries. Chemosphere 48 (10), 1061-1074.

Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. Organic Geochemistry 33 (4), 489–515.

Zhang, X.L., Tao, S., Liu, W.X., 2005. Source diagnostics of polycylic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach. Environmental Science and Technology 39 (23), 9109-9114.

Conclusiones generales | General conclusions



Conclusiones generales

El principal objetivo de esta Tesis Doctoral ha sido la caracterización de la deposición atmosférica bruta de contaminantes minoritarios, concretamente de elementos traza y de HAPs, en la Comunidad Autónoma de Cantabria. Los cuatros puntos de muestreo seleccionados fueron puntos representativos de fondo urbano, industrial, rural y de tráfico localizados en Santander, Maliaño, Bárcena Mayor y Cabezón de la Sal respectivamente. Tras la determinación de los niveles de estos contaminantes en la deposición atmosférica bruta, se ha estudiado su variabilidad temporal, estacional y espacial y la identificación de las principales fuentes de emisión, y se han podido establecer las siguientes conclusiones:

- Los flujos de la deposición atmosférica bruta de elementos traza presentan un comportamiento similar en los puntos de muestreo rural, tráfico y urbano: Zn> Mn>> Cu≈ Ti> Pb> V≈ Cr> Ni>> As≈ Mo> Cd, con la excepción de un flujo mayor de Cr en lugar de Pb en la zona urbana. En el punto de muestreo influenciado por actividades industriales se obtuvo un flujo de deposición atmosférica de Mn muy elevado. Este valor fue corroborado por los altos niveles de Mn en el suelo cercano al punto de muestreo, por la localización del Mn cercana al vértice industrial en los diagramas ternarios, y por los elevados valores de los factores de enriquecimiento de Mn. Los niveles de Mn, tanto en el suelo local como en la deposición atmosférica bruta, parecen estar afectados por una planta de producción de ferromanganeso y silicomanganeso localizada en las proximidades del punto de muestreo y operativa desde 1963.
- 2. La solubilidad de los elementos traza varía en función del punto de muestreo evaluado. De este modo, la solubilidad fue mayor en las áreas de tráfico y rural y menor en las áreas urbana e industrial. En todos los puntos de muestreo evaluados los elementos más solubles fueron Zn y Cd, mientras que Cr y Ti fueron los elementos menos solubles. Las diferencias en la solubilidad permiten un enfoque diferente de los diagramas ternarios elaborados para los puntos de muestreo industrial/tráfico/urbano. De este modo cuando se evalúa la fracción soluble, la mayoría de los elementos tienden a desplazarse desde el vértice industrial/urbano hasta el centro del diagrama.
- 3. El empleo del coeficiente de correlación para cada elemento entre distintos puntos de muestreo permite realizar la identificación de fuentes comunes y locales en los cuatro puntos de muestreo evaluados. Los puntos de muestreo rural y tráfico muestran los mayores coeficientes de correlación entre puntos de muestreo para As, Cd, Cr, Ti, Ni, V, Mo y Zn, por lo que están afectados por

fuentes comunes, muy probablemente el tráfico. Por el contrario, el punto de muestreo industrial y el punto de muestreo rural presentan los menores coeficientes de correlación debido a la influencia de las fuentes locales industriales identificadas en Maliaño. Por otro lado, existe una buena correlación entre la intensidad de tráfico y los niveles de los elementos traza estudiados en la fracción insoluble de la deposición atmosférica en el punto de muestreo de tipo tráfico (Cabezón de la Sal). No obstante, no se observa esta correlación con respecto al total de la deposición atmosférica bruta, probablemente debido a la alta solubilidad de la mayoría de los elementos y a los elevados valores de flujo de elementos en la fracción soluble cuando se registran grandes cantidades de precipitación.

- 4. Para la identificación de las fuentes de emisión en la fracción soluble de la deposición atmosférica para el punto de muestreo representativo de fondo urbano (Santander), se desarrolla un modelo PMF con cuatro factores que describe correctamente las series temporales de los flujos de la mayoría de los elementos estudiados. El mejor emparejamiento se obtiene para el primer factor y la suma de las tres actividades industriales potencialmente emisoras de metales pesados localizadas al suroeste del punto de muestreo: una planta de producción de ferromanganeso y silicomanganeso, una planta de producción de acero no integrada y una fundición de hierro. El segundo factor se asocia con una fundición de hierro situada a 7 km al oeste del punto de muestreo. El tercer factor se asocia a un factor urbano basado en las emisiones de combustible, aceite lubricante y desgaste del motor para automóviles, camiones y motocicletas. Y el cuarto factor presenta una correspondencia bastante aceptable con las emisiones procedentes del tráfico marítimo.
- 5. Tanto el Zn como el Mn se consideran los principales trazadores antropogénicos del punto de muestreo localizado en Santander, debido a que el primer factor obtenido en el análisis PMF, el cual presentó los mayores aportes de estos dos elementos, contribuye a un 62,5% del flujo de deposición total de los elementos estudiados.
- 6. A partir de la determinación de HAPs en la fracción soluble de la deposición atmosférica se obtiene que los niveles más elevados para estos compuestos se encuentran en el punto de muestreo industrial, seguido del punto de muestreo urbano y de los puntos representativos de zona de tráfico y rural, siendo en estos dos últimos casos bastante similares.

- 7. Al comparar los niveles de HAPs obtenidos en este trabajo con los niveles encontrados en la bibliografía se observa que los niveles correspondientes a los sectores urbano, tráfico y rural son en general bastante inferiores a los encontrados en la bibliografía, tanto para los compuestos más volátiles como para los más pesados. Existen algunas excepciones, como es el caso del ACE y el BaA en la zona urbana y el FEN, FLA, PIR, BaA y el BghiP en la zona rural. Los niveles obtenidos en la zona industrial son similares a los encontrados en la bibliografía, en particular para los HAPs de 4 anillos. Sin embargo, el BaA muestra una mediana claramente superior a la obtenida en la bibliografía.
- Los perfiles de los HAPs dependen de la zona a evaluar. Para las zonas urbana y rural muestran el comportamiento FEN>FLA>BaA>PIR. Con respecto a la zona industrial el perfil que se obtiene es FLA>BaA>FEN>PIR, mientras que en la zona de tráfico el perfil sigue el comportamiento PIR>ANT>FLU>FLA.
- 9. La evaluación de los ratios de diagnóstico de HAPs isómeros permite un análisis preliminar de las fuentes de emisión. Los ratios seleccionados (FLA/(FLA+PIR) y BaA/(BaA+CRI)) indican que los HAPs analizados en la zona urbana proceden de la combustión de combustibles líquidos (gasolina y gasóleo) y sólidos (carbón o coque). La combustión de combustibles sólidos está relacionada tanto con el empleo de coque en las fundiciones de hierro como con el uso de electrodos de grafito en la fabricación de acero en hornos eléctricos, localizándose en la bahía ambos tipos de instalaciones. Los ratios en la zona industrial permiten identificar como principales fuentes de emisión la fabricación de acero en hornos eléctricos, la fundición de hierro y acero y la fabricación de silicomanganeso. En cuanto a la zona representativa de tráfico los ratios indican que tanto la combustión de combustibles líquidos (carburantes de automoción) y de combustibles sólidos (madera) son las fuentes de emisión predominantes. Con respecto a la zona rural, la principal fuente de emisión de HAPs identificada es la combustión de combustibles sólidos (madera).

General conclusions

The main goal of the present study has been the characterization of bulk atmospheric deposition of minor pollutants, specifically trace elements and PAHs, to the Cantabria region. The four selected sampling sites were representative of urban, industrial, rural and traffic areas located in Santander, Maliaño, Bárcena Mayor and Cabezón de la Sal, respectively. Temporal, seasonal and spatial variability and identification of the main pollution sources have been studied after determining the levels of these pollutants in the bulk atmospheric deposition and the following conclusions have been established:

- Fluxes of bulk atmospheric deposition of trace elements present a similar behaviour at the rural, traffic and urban sampling sites: Zn> Mn >> Cu≈ Ti> Pb> V≈ Cr> Ni >> As≈ Mo> Cd, except Cr instead of Pb in the urban area. A very high atmospheric deposition value of Mn was obtained at the industrial site. This high value was confirmed by the levels of Mn in the soil near the sampling site, by the location of Mn in the ternary diagrams near the industrial corner and by the high Mn enrichment factor. Mn levels, both in local soil and in bulk atmospheric deposition, seem to be affected by a ferromanganese and silicomanganese plant located near the sampling site and in operation since 1963.
- 2. Trace elements solubility varies according to the sampling site. Thus, solubility was higher in traffic and rural areas and lower in urban and industrial areas. The most soluble elements were Zn and Cd while Cr and Ti were the least soluble elements in all the sampling sites evaluated. According to the different element solubilities found among the studied sites, the levels of these elements in the soluble fraction of the atmospheric deposition are relatively similar, as it can be observed in urban/industrial/rural ternary diagrams.
- 3. The analysis of inter-site correlation coefficients for each element leads to the identification of common and local sources at the four sampling sites. Rural and traffic sites show the highest inter-site correlation coefficients for As, Cd, Cr, Ti, Ni, V, Mo and Zn, so these sites are affected by common sources, probably traffic. In contrast, industrial and rural sites show the lowest intersite correlation coefficients due to the high influence of local industrial sources identified in Maliaño. In addition, there is a good correlation between the daily traffic volume and the levels of the studied elements in the insoluble fraction of the atmospheric deposition at the traffic site located in Cabezón de la Sal. However, this behaviour is not observed regarding the bulk atmospheric deposition, probably due to high solubility of most elements in the traffic site

and high element fluxes in the soluble fraction when large amounts of precipitation are collected.

- 4. A PMF model with four factors is developed with the aim of performing the identification of pollution sources in the soluble fraction of the atmospheric deposition at the urban background site located in Santander. The model describes correctly the time series for most of the elements. The best matching is obtained for the first factor and the sum of the three industrial activities that potentially emit heavy metals located at the southwest of the sampling site: a ferromanganese and silicomanganese plant, a non-integrated steel plant and an iron foundry and casting facility. The second factor is matched with an iron foundry located 7 km to the west of the sampling site. The third factor is matched with an urban factor that included fuel, lube oil and engine wear emissions. And the fourth factor presents an acceptable matching with navigation emissions.
- 5. Zn and Mn are considered as the most characteristic anthropogenic tracers of the urban background sampling site located in Santander, because the factor with the highest contribution to the total deposition flux of the studied elements (62.5%) showed the highest loadings of these two elements.
- 6. The highest **levels of PAHs in the water soluble fraction** of bulk atmospheric deposition are identified at the industrial site (MAL), followed by the urban site (SANT); traffic (CAB) and rural (BAR) sites showed similar levels of PAHs.
- 7. Comparing the **levels of PAHs** obtained in this work with the levels found in the bibliography it is observed that the levels corresponding to the urban, traffic and rural areas are generally much lower than those found in the bibliography, not only for the most volatile compounds but also for the heaviest. There are some exceptions, such as ACE and BaA in the urban area and FEN, FLA, PIR, BaA and BghiP in the rural area. The levels obtained at the industrial site are similar to those found in the literature; in particular for 4 ring PAHs. However, BaA shows a median clearly higher than that obtained in the bibliography.
- 8. PAHs profiles depend on the area to be evaluated. These profiles show the following trend for urban and rural areas: FEN> FLA> BaA> PIR. Regarding the industrial area the profile obtained is FLA> BaA> FEN> PIR, while the profile in the traffic site is: PIR> ANT> FLU> FLA.

9. The evaluation of diagnostic ratios of PAHs presents a preliminary analysis of pollution sources. The values of the selected ratios (FLA + (FLA + PIR) and BaA / (BaA + CRI)) indicate that PAHs in the urban area come from the combustion of liquid fuels (gasoline and diesel) and solid fuels (coal or coke). Fuel combustion is related to the use of coke in iron foundries and the use of graphite electrodes in the manufacture of steel in electric furnaces; both types of industrial plants are located in the Santander bay. These ratios allow for identifying as main pollution sources in the industrial site the manufacture of steel in electric furnaces. Regarding the traffic site, the studied ratios indicate that combustion of liquid fuels (automotive fuels) and solid fuels (wood) are the predominant pollution sources. Finally, the main source of PAHs emissions in the rural area is the combustion of solid fuels (wood).

Anexo I. Difusión de resultados



A1.1. Comunicaciones a congresos

A1.1.1. Congresos nacionales

- **Puente, M.**, Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2010. Metodología para la determinación de metales traza en depósitos atmosféricos. CONAMA 10. Comunicación escrita.
- **Puente, M.**, Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2011. Determination of the atmospheric deposition of some regulated and unregulated POPs from standarized samplers. III Reunión Nacional de Dioxinas, Furanos y Compuestos Orgánicos Persistentes Relacionados. Comunicación tipo póster.
- Díaz, J., Fernández, J.A., Alonso, S., Laso, S., Ruiz, S., Puente, M., Fernández-Olmo, I., 2011. Improvement in estimating air emissions from diffuse sources with importance in urban environment. 5^o CONAMA local. Comunicación tipo póster.

A1.1.2. Congresos internacionales

- **Puente, M.**, Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2012. Particle-bound trace metals levels and deposition fluxes in an urban site of the Northern Spain. Air Quality 2012. Comunicación tipo póster.
- **Puente, M.**, Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2012. Scavenging of manganese in an urban area close to a ferro-manganese alloy plant. Urban Environmental Pollution 2012. Comunicación tipo póster.
- Puente, M., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2013. Variability in metal deposition among industrial, rural and urban areas in the Cantabria Region (Northern Spain). Air Pollution 2013. Comunicación oral.
- Fernández-Olmo, I., Laita, C., Hernández-Pellón, A., **Puente, M.**, 2016. Levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soluble fraction of the atmospheric deposition in Cantabria (northern Spain). DUST 2016. Comunicación tipo póster.

A1.2. Publicaciones

A1.2.1. Publicaciones en revistas científicas indexadas (JCR)



Fernández-Olmo, I., **Puente, M.**, Montecalvo, L., Irabien, A., 2014. Source contribution to the bulk atmospheric deposition of minor and trace elements in a Northern Spanish coastal urban area. Atmospheric Research 145-146, 80-91.



Fernández-Olmo, I., **Puente, M.**, Irabien, A., 2015. A comparative study between the fluxes of trace elements in bulk atmospheric deposition at industrial, urban, traffic, and rural sites. Environmental Science and Pollution Research 22, 13427-13441.

A1.2.2. Publicaciones en revistas científicas no indexadas



Puente M., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2013. Variability in metal deposition among industrial, rural and urban areas in the Cantabria Region (Northern Spain). WIT Transactions on Ecology and the Environment, 174, 245-254.



Fernández-Olmo, I., Laita, C., Hernández-Pellón, A., Puente, M., 2016. Levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soluble fraction of the atmospheric deposition in Cantabria (northern Spain). ProScience, 3, 44-49.

A1.2.3. Otras Publicaciones

 Ruiz, S., Arruti, A., Puente, M., Fernández-Olmo, I., Díaz, J., Alonso, S., Laso, S., Fernández, J.A., Sastre, M.A. Plan de Calidad del Aire en Cantabria 2006-2012. Disponible en la página web de la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria (<u>www.medioambientecantabria.com</u>)

Las publicaciones en revistas científicas pueden ser consultadas a continuación.

Atmospheric Research 145-146 (2014) 80-91

Contents lists available at ScienceDirect



journal homepage: www.elsevier.com/locate/atmos

Source contribution to the bulk atmospheric deposition of minor and trace elements in a Northern Spanish coastal urban area



Ignacio Fernández-Olmo^{*}, Mariano Puente¹, Lucia Montecalvo¹, Angel Irabien² Universidad de Cantabria, Chemical and Biomolecular Engineering Department, Avda. Los Castros s/n, 39005 Santander, Cantabria, Spain

> The bulk atmospheric deposition of the minor and trace elements As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V and Zn was investigated in Santander, a Northern Spanish coastal city. Bulk deposition samples were collected monthly for three years using a bottle/funnel device. Taking into account that heavy metals are bioavailable only in their soluble forms, water-soluble and water-insoluble fractions were evaluated separately for element concentration. The fluxes of the studied elements in the bulk deposition exhibited the following order: $Zn > Mn \gg$ $Cu > Cr > Pb > V > Ni \gg As > Mo > Cd$. The fluxes of Zn and Mn were more than 10 times higher than those of the other elements, with maximum values of 554.5 and 334.1 $\mu g m^{-2} dav^{-1}$. respectively. Low solubilities (below 22%) were found for Cr, Ti and Pb, whereas the highest solubility was found for Zn (78%). With the exception of Cu, all of the studied metals in the water-soluble fraction of the atmospheric deposition showed seasonal dependence, due to the seasonal variability of precipitation. The enrichment factors (EFs) of Cu, Cd and Zn were higher than 100, indicating a clear anthropogenic origin. The EF of Mn (50) was below 100, but an exclusively industrial origin is suggested. Positive Matrix Factorisation (PMF) was used for the source apportionment of the studied minor and trace elements in the soluble fraction. Four factors were identified from PMF, and their chemical profiles were compared with those calculated from known sources that were previously identified in Santander Bay: two industrial sources, the first of which was characterised by Zn and Mn, which contributes 62.5% of the total deposition flux of the studied elements; a traffic source; and a maritime source. Zinc and Mn are considered to be the most characteristic pollutants of the studied area.

© 2014 Elsevier B.V.All rights reserved.

1. Introduction

Atmospheric deposition is usually studied in regional and remote areas to investigate the regional and transboundary transport of pollutants towards the ecosystems, as opposed to local, urban-influenced inputs (Sweet et al., 1998;

Kyllönen et al., 2009; Deboudt et al., 2004; Kim et al., 2012; Okubo et al., 2013). Wet-only samplers are typically used for these measurements, and the deposition data are used to estimate the total deposition load to the studied ecosystems. However, atmospheric deposition can also be determined in industrialised and urban areas to complement studies on point sources of pollution. In these areas, the contribution of dry deposition, mainly coarse particles from local point sources, to total deposition may be of significant importance (Aas et al., 2009). The deposited pollutants may enter terrestrial and aquatic environments and can reach the food chain. Recent studies have evaluated the contribution of the



ARTICLE INFO

Received in revised form 1 April 2014

Received 4 November 2013

Available online 13 April 2014

Bulk atmospheric deposition

Positive Matrix Factorisation

Accepted 2 April 2014

Article history

Keywords:

Trace elements

Seasonal variability







Corresponding author. Tel.: +34 942206745; fax: +34 942201591. E-mail addresses: fernandi@unican.es (I. Fernández-Olmo),

marianopuente@gmail.com (M. Puente), lucia.montecalvo@gmail.com (L. Montecalvo), irabienj@unican.es (A. Irabien).

¹ Tel.: + 34 942201579.

² Tel.: +34 942201597.

atmospheric deposition of pollutants to storm-water composition (Davis and Birch, 2011; Huston et al., 2012).

Among the pollutants usually studied in atmospheric deposition, heavy metals are of primary concern due to their ability to accumulate. Heavy metals are bioavailable only in their soluble form, so many studies focus their investigations on the soluble fraction of metals from atmospheric deposition (Tate and Bates, 1984; Usero and Gracia, 1986a). Presently, in the EU countries, the Parties to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (CLTRAP) are obliged to monitor certain trace elements (Pb, Cd, Hg, Pb, Cu, Zn, As, Cr and Ni) in air and precipitation in accordance with the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) monitoring strategy. Hundreds of papers dealing with the atmospheric deposition of trace elements have been published in recent decades. Most of them have been summarised in review papers (Galloway et al., 1982; Schroeder et al., 1987; Injuk and Van Grieken, 1995). Only, a small portion of the published literature addresses the deposition of elements in urban areas (Azimi et al., 2003, 2004, 2005a, 2005b; Motelay-Massei et al., 2005; Sharma et al., 2008; Tasic et al., 2009; Usero and Gracia, 1986b; Wong et al., 2003) and industrial areas (Jeffries and Snyder, 1981; Tate and Bates, 1984; Rossini et al., 2005, 2010; Soriano et al., 2012). Similarly, few studies have been conducted in Spain's urban areas, and these have been primarily focused on such areas that are highly influenced by nearby industrial activities. Areas that have been studied include the Gibraltar area (Usero and Gracia, 1986a, 1987), Sevilla (Usero and Gracia, 1986b), Cartagena (Moreno-Grau et al., 2002; Vergara et al., 2009), Castellón-Vilareal (Soriano et al., 2012) and Huelva (Castillo et al., 2013).

The identification of the main sources of pollutants in different environmental matrices has been widely carried out using multivariate receptor modelling. Principal Component Analysis (PCA), Chemical Mass Balance (CMB) and Positive Matrix Factorisation (PMF) are the most widely used techniques for source apportionment. These techniques have been applied mainly to airborne particles (Polissar et al., 1998; Chueinta et al., 2000; Pandolfi et al., 2008; Viana et al., 2008) but additionally to rainwater (Kessler et al., 1992; Juntto and Paatero, 1994; Calvo et al., 2010) and bulk deposition samples (Azimi et al., 2005a; Huang et al., 2009; Huston et al., 2012). With respect to precipitation samples, multivariate methods were applied first to identify the sources of the major components (Crawley and Sievering, 1986; Ezcurra et al., 1988; Kessler et al., 1992; Calvo et al., 2010). PCA was also applied to trace metals in rainwater samples (Thomas, 1986) and atmospheric bulk deposition samples (Azimi et al., 2005a; Huang et al., 2009; Rossini et al., 2005; Cackovic et al., 2009; Castillo et al., 2013; Okubo et al., 2013). PMF was developed by Paatero and Tapper (1994) as an alternative to other factor analysis techniques. The major improvement of this technique is to force all the values in the solution profiles and factor contributions to be non-negative, which is more realistic than their treatment in PCA. PMF was first applied to precipitation data (Juntto and Paatero, 1994) and bulk wet deposition samples (Anttila et al., 1995) with the aim of identifying the most important sources of ions and major elements. Later, PMF was applied extensively to airborne particles for metal and major component apportionment (Reff et al., 2007). However,

few studies use PMF to apportion trace metals in bulk deposition (Tasic et al., 2009; Huston et al., 2012).

The present study discusses the fluxes and seasonal variability of the atmospheric deposition of minor and trace elements (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V and Zn) in an urban area with a moderate influence of industrial activities (Santander Bay, Northern Spain) for a 3 year sampling period. Special attention is paid to the soluble fraction of elements in the studied samples. The identification of the main sources of elements in the water-soluble fraction of bulk deposition is performed with PMF and compared with sources that were previously identified in Santander Bay (Arruti et al., 2011). To our knowledge, there have been no other studies on this subject conducted in the north of Spain.

2. Experimental methods

2.1. Sampling

The atmospheric deposition of pollutants is usually assessed with the surrogate surface approach, using bulk and wet-only deposition samplers. Although errors in assessing atmospheric deposition with this approach could result from poor sampling properties and defective sampling strategies (Dammgen et al., 2005), the European Committee for Standardization (CEN) recommends bulk (bottle/funnel), Bergerhoff and wet-only samplers to collect and assess the atmospheric deposition of metals. In 2009, CEN published the "Standard method for determination of arsenic, cadmium, lead and nickel in atmospheric deposition, EN 15841", specifying general requirements for sampling equipment and different sampling strategies depending on sampling sites. Bulk (bottle/funnel) and Bergerhoff samplers are recommended to measure total atmospheric deposition on industrial and urban sites, mainly when total deposition is not just due to precipitation events (Aas et al., 2009). Furthermore, a study that evaluated sampler uncertainties of different collectors (wet only, bulk, Bergerhoff and bulk bottle/funnel) showed that the lowest uncertainty was found for the bulk bottle/funnel sampler (Aas et al., 2009). Therefore, a bulk (bottle/funnel) sampler was selected in the present study.

This study was performed in Santander, a coastal city located in the north of Spain. Santander is a medium-sized city (179,921 inhabitants in 2011) that extends over a wide bay. It is mainly commercial and residential in nature, with a low to middle pollution level. However, an industrial area (with mostly iron, steel and ferroalloy manufacturing plants) is located in the Santander suburbs (5–10 km SW). The sampling site (43° 28′ 26″ N, 3° 47′ 47″ W, 23 m a.s.l.) is located on the campus of the University of Cantabria, on the rooftop of the building "E.T.S. de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación". Fig. 1 shows the location of the sampling site and the major industrial point sources in Santander Bay.

Bulk atmospheric deposition sampling was performed using a collector consisting of a high-density polyethylene bottle (10 l) connected to a funnel with a 779 cm² collection area and placed on a steel chassis with a protector ring on top to avoid bird nesting. The device is based on EN-UNE 15841-2009 "Standard method for determination of arsenic, cadmium, lead and nickel in atmospheric deposition." The funnel height was 1.7 m to avoid the collection of



Fig. 1. The sampling site and main industrial point sources in Santander Bay.

re-suspended soil particles. The sampling was carried out monthly from September 2009 to October 2012 (36 samples). At the end of each sampling period, the funnel was rinsed with 200 ml of Milli-Q water, and the entire device was replaced with a clean one.

2.2. Analytical procedures

Bulk atmospheric deposition samples were brought to the laboratory at the end of each sampling period. Precipitation amount was determined by gravimetry. Subsequently, the samples were filtered through 0.45 μ m membrane filters (mixed cellulose esters, Millipore, 47 mm i.d.). Water-soluble fractions were acidified to pH = 1 with nitric acid and stored at 4 °C prior to analysis.

The sample treatment for the analysis of trace metals in the insoluble fractions from bulk atmospheric deposition was in accordance with EN-UNE 14902-2005 "Standard method for the measurements of Pb, Cd, As and Ni in the PM10 fraction of suspended particulate matter." The acid digestion was carried out in a microwave oven (Milestone Ethos 1) using Teflon vessels. Different microwave digestion programmes and acid mixtures (8 ml of 65% HNO3 (Suprapur®, Merck) and 2 ml of 30% H₂O₂ (Suprapur®, Merck)) were tested in order to obtain the best metal recoveries. The digestion programme involved a temperature increase to 185 °C using two ramps within 18 min, followed by a constant temperature step over 40 min. The vessels were then cooled for 60 min and then vented and opened. Finally, the solution was filtered and diluted with Milli-Q water to a final volume of 50 ml. Arsenic, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, Zn and V concentrations were determined by inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS; Agilent 7500 CE).

For quality assurance, Standard Reference Material 1649a "urban dust" and spiked filters were used. SRM 1649a is an atmospheric particulate material collected in an urban area. Element recoveries are shown in Table 1. Low recovery was observed for As (70%) and Ti (68%), most likely due to incomplete digestion of particulate material. Further details about the procedure for the trace element analysis are described elsewhere (Arruti et al., 2010).

2.3. Source apportionment

PMF was used as a receptor modelling technique for the water-soluble fraction dataset. Because a thorough discussion on the theoretical basis of PMF is found in the literature (Paatero and Tapper, 1994; Hopke, 2000; Reff et al., 2007), it is only briefly described here. PMF solves the receptor modelling equation (see Eq. (1)), where the input ambient data matrix (e.g., atmospheric deposition of metals) equals the product of two new matrices, the factor profile (F) and

Table 1

Element recoveries and standard deviations (%) of SRM 1649a (n = 8) and spiked filters (n = 6) by ICP-MS after microwave-assisted acid digestion.

Element	SRM 1649a	SD	Spiked filters	SD
As	70	6	84	7
Cd	125	20	88	7
Cu	91	14	102	5
Cr	80	12	127	7
Ti	68 ^a	22	128	13
Mn	138	23	111	2
Ni	107	23	116	3
Pb	90	9	126	18
V	103	14	107	4
Mo	119	17	112	3
Zn	117	22	b	b

^a Ti is not determined in SRM 1649a; the recovery was calculated from the literature (Piñeiro-Iglesias et al., 2003).

^b Zn is not quantified due to high blank filter values.

the contribution of each source (G) plus a residual matrix (E). Thus, in matrix form,

$$X = GF + E \tag{1}$$

which can be also written in index notation as

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{kj} + e_{ij}, \text{ where } i \in [1, n]; j \in [1, m]; k \in [1, p]$$
(2)

where *n* is the number of samples and *m* the number of species. The solution of the equation requires the calculation of the coefficients of the new matrices, F and G, for a given number of factors (*p*). This is an optimisation problem where the objective function to be minimised is a modified error matrix (Q), which takes into account the uncertainties of each measured pollutant in each sample (σ_{ij}) with the constraint that each of the coefficients of the G and F matrices is to be non-negative (Hopke, 2000).

$$Q = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{kj}}{\sigma_{ij}} \right]^{2}$$
(3)

This offers a more realistic solution than that obtained from PCA. The global minimum of Q calculated from Eq. (3) is compared with the minimum value of Q ($Q_{theoretical}$) obtained from Eq. (4):

$$Q_{\text{theoretical}} = nm - (n+m)p. \tag{4}$$

Different methods are used in the literature for calculating the uncertainties of observed data, and they were summarised by Reff et al. (2007). In the present work, the uncertainties of the metal fluxes below the method detection limit (MDL) were calculated as 5/6 MDL and as $4\overline{x_{ij}}$ for the identified outliers. For data above the MDL, the uncertainties were calculated according to Eq. (5):

$$\sigma_{ij} = \left(\mathsf{MDL}_j^2 + \left(d_j x_{ij}\right)^2\right)^{1/2} \tag{5}$$

which was first used by Anttila et al. (1995) for bulk deposition samples. Eq. (5) is also proposed by the EPA PMF 3.0 software (US EPA, 2008), where d_j is the error fraction calculated from the geometric average of the relative standard deviation (RSD) for each metal, which is the instrumental error associated with the measurements. Any experimental value below the MDL was replaced by half of the MDL, and the geometric mean was used instead of missing data and identified outliers.

A priori outliers were identified when $x_{ij} > 1.5 \times 0.95$ th percentile and when the uncertainty $\sigma_{ij} > \overline{\sigma_{ij}} + SD_{ij}$. Additionally, a model improvement was carried out by detecting a posteriori outliers. First, this was done using the Huber function approach (Huber, 1981) included in the EPA PMF 3.0 program and using a value of the outlier threshold distance (α) of 4, and secondly by readjusting x_{ij} and

down-weighting uncertainties when the scaled residuals were higher than $\pm\,6.$

Different numbers of factors were tested in evaluation of the models. Four factors led to the best combination of the Q value and significance test (p-value). A total of 100 random runs were used to ensure that local minima were not obtained. The rotation of factors by assigning different values of F_{peak} did not improve the model performance; therefore, $F_{peak} = 0$ was used in the developed models.

The best models were chosen according to the comparison between the predicted and observed data through the time series, the parity plots, the significance test (p-value), the distance between the calculated Q and Q_{theoretical} and the physical meaning of the factor profiles.

3. Results and discussion

3.1. Bulk atmospheric deposition fluxes of minor and trace elements

The analysis of elements in the water-soluble and waterinsoluble fractions of bulk atmospheric deposition was carried out for the whole measuring period, 2009-2012. Bulk atmospheric deposition of elements was obtained as the sum of both fractions (water-soluble and water-insoluble), and these values are shown in Table 2. The fluxes of the studied elements in bulk deposition followed the order $Zn > Mn \gg Cu > Cr >$ $Pb > V > Ni \gg As > Mo > Cd$. The fluxes of Zn and Mn were more than 10 times higher than those of the other elements, with maximum values of 554.5 and 334.1 μ g m⁻² day⁻¹ for Zn and Mn, respectively. With the exception of Mn and Pb, this ranking is commonly found in urban environments (Azimi et al., 2004; Motelay-Massei et al., 2005; Mijic et al., 2010). In previous studies, Pb deposition levels in urban areas were usually higher than that found in this work because the emission of such pollutant from traffic has strongly decreased in the last decade (Motelay-Massei et al., 2005). In the case of Mn, higher deposition fluxes were found in this work than in other studies. High Mn levels were also found in PM10 and PM2.5 samples at this site (Arruti et al., 2011).

According to these results, Mn is the main local pollutant found in Santander followed by Zn. Manganese is a typical tracer of steel production (Querol et al., 2007) and ferromanganese manufacturing plants (Borgese et al., 2011), and the Santander agglomeration area is affected by these industries, which are located in the suburbs 5–10 km SW of the sampling site. Pollutant roses confirmed that this local pollutant was mainly related to local industrial sources (Ruiz et al., 2011).

It is important to focus on the water-soluble fraction of the bulk deposition because the metals present in this fraction will be more likely to enter food chains, thus making them a greater hazard to human health than metals from the insoluble fraction (Tate and Bates, 1984). The contribution of the water-soluble fraction to bulk atmospheric deposition is presented in Table 3. Most of the elements show an intermediate behaviour; however, Cr, Ti and Pb tend to be present in the insoluble fraction, whereas Zn is largely present in the water-soluble fraction. High solubilities of Zn (higher than 75%) have also been previously reported in wet

Element	As	Cd	Cu	Cr	Ti	Mn	Ni	Pb	V	Мо	Zn
N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
Average	0.3	0.1	11.2	4.7	11.4	146.6	1.5	4.4	3.0	0.2	173.1
SD	0.2	0.1	11.1	2.1	6.1	67.0	0.7	2.2	1.0	0.1	125.8
Max	1.1	0.3	60.1	10.2	39.7	334.1	4.2	10.4	5.2	0.7	554.5
Min	0.05	<d.l.< td=""><td>2.2</td><td>0.9</td><td>3.5</td><td>48.3</td><td><d.l.< td=""><td>0.3</td><td>1.4</td><td><d.1.< td=""><td>22.5</td></d.1.<></td></d.l.<></td></d.l.<>	2.2	0.9	3.5	48.3	<d.l.< td=""><td>0.3</td><td>1.4</td><td><d.1.< td=""><td>22.5</td></d.1.<></td></d.l.<>	0.3	1.4	<d.1.< td=""><td>22.5</td></d.1.<>	22.5

Table 2 Bulk atmospheric deposition of minor and trace elements ($\mu g m^{-2} da y^{-1}$) in Santander (September 2009–October 2012).

N-number of samples; SD-standard deviation; d.l.-detection limit.

deposition samples in the literature (Guieu et al., 1997; Cizmecioglu and Muezzinoglu, 2008).

Correlation coefficients between the studied elements in the soluble and insoluble fractions of the atmospheric deposition were calculated. The correlation matrices are shown in Tables 4 and 5 for the soluble and insoluble fraction of the atmospheric deposition, respectively. The strongest correlations (r > 0.6, p < 0.01) were found for Cd–Ni, As–Ni, Cd-Mo, Ti-Ni, Cd-Ti, Ti-Mo, As-Ti, As-Cd, V-Mo and Cd-Pb in the soluble fraction and for As-Zn, As-Ni, Cd-Zn, Ni-V, As-Cd, Cr-Mo, Cd-Mn and Ni-Zn in the insoluble fraction. When both correlation matrices are compared an important difference is observed: no correlation between the most abundant metals (i.e., Zn and Mn) and the other elements was found in the water soluble fraction, whereas both metals show significant correlations with the other elements in the insoluble fraction. Therefore, Zn is well correlated with As, Cd and Ni and Mn is well correlated with Cd (r > 0.6, p < 0.01) in the insoluble fraction. Weaker but significant correlations between Zn and Ti, Mn, Pb and V and between Mn and Ni, Pb, Zn, As and Cr (0.4 < r < 0.6, p < 0.01) were also found in the insoluble fraction. The differences in metal solubilities and distances from point sources may explain the differences found between both correlation matrices. For example, electric arc furnace dust, which is emitted from a steel plant located 5 km SW, typically contains Zn, Pb, Mn, Ni, As, Cd and V among other trace metals; however, their solubilities in water are quite different. This observation would explain the lack of correlation between Zn and the other elements in the soluble fraction. Copper was not correlated with any element in either the soluble or insoluble fractions.

3.2. Seasonal variability

In some deposition studies, wet deposition fluxes of trace metals are well correlated with the precipitation amounts (Tate and Bates, 1984; Sakata et al., 2006; Okubo et al., 2013). Taking into account the seasonal variability of precipitation, the seasonal fluctuation of element deposition in the soluble fraction was studied. In Fig. 2, the average deposition of elements in the water-soluble fraction for each season was plotted against the average monthly precipitation amount. A similar trend was observed for most of the studied elements, consistent with the average precipitation: the maximum values were found in fall, followed by spring, winter and summer.

Similar results (i.e., maximum deposition fluxes of minor and trace elements associated with the periodic fluctuations in rainfall periods) were observed in Castellon, Spain (Soriano et al., 2012), Pearl River Delta in China (Wong et al., 2003), the "Campo de Gibraltar" region in Spain (Usero and Gracia, 1986a), and Ontario (Canada) in a site not directly affected by point sources (Jeffries and Snyder, 1981). However, other seasonal patterns not directly related to precipitation events are also found in the literature. Two examples are higher fluxes of V and Ni in winter due to combustion of fossil fuels (Mijic et al., 2010) or seasonal variability of heavy metals due to fluctuation of wind direction and emissions from a local point source (Jeffries and Snyder, 1981). In contrast, other works on atmospheric deposition have shown that deposition fluxes of trace elements were only weakly dependent on seasons, at least when the main sources are relatively constant throughout the year (Azimi et al., 2004, 2005b; Motelay-Massei et al., 2005).

The relation between the seasonal trend of precipitation and element deposition in the soluble phase in Santander was confirmed by Pearson's correlation coefficient analysis. Cadmium, Cr, Mn, V and Mo average seasonal depositions were strongly correlated with seasonal average precipitation (Pearson's correlation higher than 0.9), As, Ti, Ni, Pb and Zn were reasonably correlated (Pearson's correlation between 0.6 and 0.9), but Cu was not correlated. Thus, element deposition fluctuations in the water soluble fraction follow the same pattern than precipitation, probably due to the washing effect of rain events. However, Cu was the only element that did not follow this trend. Since metal deposition fluctuations may be due to the variability in metal emissions and in precipitation along the seasons, it is assumed that Cu deposition trend is mostly affected by fluctuations in metal emissions from its sources. These results indicate that the variability in the deposition of the studied elements, with the exception of Cu, in the soluble phase was associated with the

Table 3				
Water-soluble fraction contribution	(%)	to bulk	atmospheric	deposition

Element	As	Cd	Cu	Cr	Ti	Mn	Ni	Pb	V	Мо	Zn
Average	37	52	43	15	4	39	58	22	45	36	78
Max	90	99	82	42	27	83	91	69	66	75	98
SD	25	34	24	10	5	15	19	19	12	20	13

SD-standard deviation.

Table 4	
Pearson correlation matrix for the deposition of minor and trace elements (soluble fraction)

	Cd	Cu	Cr	Ti	Mn	Ni	Pb	V	Мо	Zn
As	0.660	0.352	0.236	0.666	0.208	0.793	0.475	0.395	0.409	-0.064
Cd		0.309	0.459	0.692	0.339	0.802	0.601	0.521	0.745	-0.026
Cu			-0.092	0.175	0.068	0.378	0.340	0.283	0.294	-0.170
Cr				0.218	0.038	0.298	0.095	0.470	0.422	0.266
Ti					0.365	0.731	0.583	0.571	0.678	-0.035
Mn						0.145	0.365	0.225	0.369	0.173
Ni							0.594	0.353	0.476	-0.037
Pb								0.364	0.399	0.164
V									0.637	-0.074
Mo										-0.102

In bold character: correlation is significant at the 0.01 level.

seasonal variability in precipitation. When Pearson's correlation coefficient analysis was repeated with the insoluble phase of the atmospheric deposition, only Mn showed a good correlation (higher than 0.9). Arsenic, Cu, Ti, Ni and V were not correlated, whereas Cd, Cr, Pb, Mo and Zn showed intermediate correlations between 0.6 and 0.9. The lack of correlation of As, Ti, Ni and V in the insoluble phase with precipitation is probably due to an important contribution of dry periods to the deposition of these elements.

3.3. Enrichment factors

Enrichment factor (EF) analysis was carried out to assess the relative contribution of anthropogenic sources compared to those of natural origin. The procedure was based on the standardisation of the measured element with respect to a reference element. Reference elements are usually characterised by low occurrence variability, and the most commonly used are Al, Ti and Fe. In this case, Ti was selected as a reference. The EF was calculated according to Eq. (6):

$$EF_i = (X_i/Ti)_{deposition}/(X_i/Ti)_{crust}$$
(6)

where X_i is a given element concentration/deposition. Elemental crust values were obtained from Li et al. (2009). Titanium deposition values were corrected using a recovery value of 68% (see Table 1).

EF values for the studied elements in bulk atmospheric deposition are shown in Fig. 3. Averages for the whole

sampling period were calculated. In general, according to the enrichment degree, the elements can be considered as highly enriched (EF > 100), intermediately enriched (10 < EF < 100) and less enriched (EF < 10) (Berg et al., 1994). High EF values (>100) were found for Cu, Cd and Zn, pointing to significant anthropogenic sources, mainly from traffic and industrial activities (Sharma et al., 2008; Hou et al., 2005). High anthropogenic contributions were also found for Cu, Ni, Pb and Zn in the atmospheric deposition collected near a metal smelting industry in Ontario, Canada (Jeffries and Snyder, 1981); for Zn, Pb, As and Cd in Finland (Kyllönen et al., 2009) and Korea (Kim et al., 2012); and for Zn, Cu, Cd and Pb in Belgrade (Mijic et al., 2010).

The rest of the elements have EF values between 10 and 100, indicating that these elements are likely emitted by natural and anthropogenic sources. In this group, it is important to focus on Mn. The EF value of Mn is 50, which could indicate a coupled contribution of anthropogenic and natural sources; however, similar values were obtained for this metal on a different matrix (PM10). EF values of 54 and 62 were obtained at the same sampling site (urban background) and at an industrial site by Arruti et al. (2010) and Cozzi et al. (2008), respectively. In both cases, the anthropogenic (industrial) origin of Mn was clearly demonstrated.

3.4. Source apportionment

PMF analysis was performed only on the water-soluble fraction of the atmospheric deposition because this fraction

 Table 5

 Pearson correlation matrix for the deposition of minor and trace elements (insoluble fraction).

	Cd	Cu	Cr	Ti	Mn	Ni	Pb	V	Мо	Zn
As	0.630	-0.077	0.154	0.427	0.459	0.730	0.499	0.590	0.068	0.743
Cd		0.015	0.265	0.109	0.623	0.559	0.549	0.233	0.361	0.711
Cu			0.120	-0.043	0.127	-0.007	0.419	0.020	0.102	-0.001
Cr				0.010	0.576	0.357	0.457	0.418	0.629	0.061
Ti					0.158	0.419	-0.002	0.519	-0.080	0.562
Mn						0.436	0.536	0.272	0.218	0.555
Ni							0.542	0.663	0.451	0.601
Pb								0.438	0.206	0.478
V									0.155	0.433
Мо										-0.092

In bold character: correlation is significant at the 0.01 level.



Fig. 2. Seasonal trend of the studied elements in the water-soluble fraction of the atmospheric deposition. The average monthly precipitation is also shown in the figure: (A) Cr, Ti, Ni, Pb, V; (B) As, Cd, Mo and (C) Mn, Zn, Cu.



Fig. 3. Enrichment factors of elements in bulk atmospheric deposition.

may directly affect the living organisms in soils, continental water and oceans. Four factors were chosen to solve the PMF models. The performance of the developed models can be seen in Fig. 4, where the time series of the observed and calculated deposition fluxes of some studied elements are shown.

The source profiles obtained from the PMF analysis are shown in Fig. 5. The percentages for each species among the factors are shown with square symbols (right y-axis), and the contribution of each species to the deposition flux for each factor is given in bar charts (left y-axis). The factors were sorted according to the amount of flux explained by the model. The first factor (F1) explains 62.5% of the total deposition flux, while the values for the others are 10.6% (F2), 6.6% (F3) and 2.6% (F4). Globally, 82.26% of the deposition flux is modelled. These percentages show how much each source contributes to urban pollution.

The first source is mainly composed of Zn and Mn, with lower contributions by Cr and V. The second factor is mainly composed of Cu and Pb; however, while Zn and Mn are mostly associated with factor 1, the estimated flux of both metals in factor 2 is still noticeable. The third factor is mainly composed of As, Cd, Ni, V, and Mo, and the last factor is composed of Cu, Ni, Ti and Mo. No time patterns are recognised for the first and the fourth factor; however, the second profile exhibits a pattern in the winter periods, and the third profile exhibits peaks in the cold months (see Fig. 6).

A preliminary analysis was performed to associate the factors derived from PMF with known metal sources in Santander Bay, based on the factor profiles shown in Fig. 5 and the profiles of these sources calculated from emission and literature data. Thus, the element deposition fluxes in each factor shown in Fig. 5 were expressed in percentages in Fig. 7 and compared with the contribution (%) of each element to the total emission rate of each identified source. The emission profiles of factors 1 and 2 for most elements were calculated from annual emission rates from local point sources obtained from the Pollutant Release and Transfer Register (PRTR). Due to the fact that the emission rates of Mn from these point sources were not reported in the PRTR, they were calculated from emission factors (US EPA, 1984) applied to the main industrial activities in Santander Bay: ferromanganese and silicomanganese production, steel production with electric arc furnaces, and iron foundry and casting. The emission profiles of factors 3 and 4 that were associated to urban traffic and navigation were built from emission factors derived from the literature.

The first factor explains the largest part of the metal atmospheric pollution. It represents the pollution caused by the industrial area located in the SW of the bay, and Mn and Zn are the footprints leading to this association. A ferromanganese and silicomanganese plant, a non-integrated steel plant, and an iron foundry are located in this area approximately 5–10 km SW of the receptor site. Their emissions are resumed and are classified in a unique homogeneous category called Industrial 1. Fig. 7A shows the relative contribution of each studied element of factor 1 and that obtained from the sum of the emissions of the three identified point sources.



Fig. 4. Time series of predicted and observed fluxes: (A) As, (B) Cd, (C) Mn and (D) Zn.

Arsenic and Cd emissions from the industrial area are lower than those from other sources; therefore, the model does not attribute any concentration in the first factor. Chromium, Mn, Ni and Zn are similar in both profiles. Looking at the whole factor 1 profile (Fig. 5), a notable amount of Ti and V could also be ascribed to the Industrial 1 factor, but no emission rates of these elements were given in PRTR.

Fig. 7B also shows a good match between the relative contribution of the studied elements of factor 2 and that obtained from the emissions of a local iron foundry located 7 km W of the sampling point. For the sake of simplicity, this factor is called Industrial 2. Pb is the main tracer of this activity, together with Zn and Mn, as is observed in Fig. 5. Arsenic, Cd and Ni are not observed in factor 2, most likely due to their low emission rates reported by this plant in PRTR.

For the interpretation of factor 3, a profile was constructed based on the emissions of fuel, lube oil and engine wear of cars, trucks and motorcycles in the Santander urban area. These calculations were based on EMEP/EEA guidelines (EMEP/EEA, 2009) using the emission factors of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, the number of the different categories of vehicles in Santander and a typical mileage of 12 km/day. The calculated profile was compared with factor 3 and is shown in Fig. 7C. Both are characterised by a high percentage of Cd, Cr, Ni and Zn. Vanadium and Mo were clearly observed in factor 3, but unfortunately, the emission factors of V and Mo were not included in the EMEP/EEA guide. Vanadium is typically considered as a tracer of diesel combustion together with Ni (Fabretti et al., 2009), and Mo is usually found in engine lubricants as MoS₂ (Spada et al., 2012). Furthermore, a high correlation between Mo and total carbon (TC) was found in PM10 in Santander in a previous study, indicating that Mo and TC were tracers of traffic (Arruti et al., 2011). Although Cu is typically found in factor profiles related to traffic, it was not observed in factor 3. It should be considered that most of the Cu associated with traffic usually derives from brake line abrasion (Fabretti et al., 2009), and the profile shown in Fig. 5 matches better with fuel combustion, lube oil and engine wear of vehicles.

The last factor, which represents less than 3% of the studied elements atmospheric pollution in the water-soluble fraction of the deposition, was compared with ship emissions. Santander is an important harbour in the North of Spain, with maritime traffic of 1250 ships in 2009 (approximately 4.5 million tons). The emission factors of metals from ship emissions strongly depend on the type of fuel. Fuel oil contains important amounts of Ni and V, and the characteristic chemical profile is different than that of factor 4, while marine diesel oil (MDO) and marine gas oil (MGO) profiles match factor 4 better, as is observed in Fig. 7D. This finding is reasonable because the maritime traffic inside Santander Bay must be fuelled by low-sulphur marine distillates (MDO/ MGO). The ship emissions profile for marine distillates was calculated from Cooper and Gustafsson (2004) because the EMEP/EEA guide for ship emissions does not include the emission factor of vanadium. A clear analogy between the estimated and modelled factors can be observed in Fig. 7D: As, Cu, Cr, Ni and V match reasonably well, but Pb, Zn and Cd are not found in factor 4. Further analysis is needed to explain the lack of Pb, Zn and Cd in the last factor.



Fig. 5. Factor profiles from PMF at Santander.

4. Conclusions

This study addressed the bulk atmospheric deposition fluxes and sources of the minor and trace elements As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V and Zn in Santander, a Northern Spanish coastal urban area. The fluxes of the studied elements in bulk deposition are similar or lower than those found in some other studies, with the exception of Zn and Mn, which show deposition fluxes more than 10 times higher than those of the other elements. A wide range in element solubilities was found, from 4% (Ti) to 78% (Zn). The higher solubility of Zn compared with the other elements could explain the lack of correlation of Zn with those elements in the soluble fraction and the good correlation in the insoluble phase. All of the elements studied in the water-soluble fraction of the atmospheric deposition showed seasonal dependence, with the exception of Cu, due to the seasonal variability in precipitation. The different behaviour of Cu may be explained because its deposition trend is probably affected by fluctuations in Cu emissions from its



Fig. 6. Time series of factor contributions obtained from PMF at Santander.

sources. In the insoluble fraction, only Mn showed a strong seasonal variability.

Positive Matrix Factorisation (PMF) was used for the source apportionment of the analysed elements in the soluble fraction of the atmospheric deposition. Four factors were identified from PMF. According to the factor profile obtained and the potential characteristics of the sources, the best matches were achieved between the first factor and the sum of three industrial plants located to the SW: a

ferromanganese and silicomanganese plant, a non-integrated steel plant and an iron foundry and casting facility. The second factor matched with an iron foundry and casting facility located 7 km W of the sampling point, while the third factor matched with an urban factor that included fuel, lube oil and engine wear emission. The fourth factor and a navigation emission profile were well matched. Because the first factor contributes 62.5% of the total deposition flux of the studied elements and because it shows high loadings of Zn and Mn, both elements



Fig. 7. Comparison between the factor profiles obtained from PMF at Santander and the calculated source profiles from identified sources: (A) factor 1 vs. Industrial 1 source, (B) factor 2 vs. Industrial 2 source, (C) factor 3 vs. fuel, lube oil and engine wear emissions and (D) factor 4 vs. ship emissions (marine distillates).

are considered as the most characteristic anthropogenic tracers of the studied area, even though the enrichment factor of Mn is below 100.

Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support from the CTM 2010-16068 project (Spanish Ministry of Science and Innovation).

References

- Aas, W., Alleman, L.Y., Bieber, E., Gladtke, D., Houdret, J.-L., Karlsson, V., Monies, C., 2009. Comparison of methods for measuring atmospheric deposition of arsenic, cadmium, nickel and lead. J. Environ. Monit. 11, 1276–1283.
- Anttila, P., Paatero, P., Tapper, U., Jarvinen, O., 1995. Source identification of bulk wet deposition in Finland by positive matrix factorization. Atmos. Environ. 29 (14), 1705–1718.
- Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2010. Evaluation of the contribution of the local sources on trace metals levels in urban PM2.5 and PM10 in the Cantabria region (Northern Spain). J. Environ. Monit. 12, 1451–1458.
- Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2011. Regional evaluation of particulate matter composition in an Atlantic coastal area (Cantabria region, northern Spain): spatial variations in different urban and rural environments. Atmos. Res. 101, 280–293.

- Azimi, S., Ludwig, A., Thevenot, D.R., Colin, J.-L., 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. Sci. Total Environ. 308, 247–254.
- Azimi, S., Cambier, P., Lecuyer, I., Thevenot, D., 2004. Heavy metal determination in atmospheric deposition and other fluxes in northern France agrosystems. Water Air Soil Pollut. 157, 295–313.
- Azimi, S., Rocher, V., Muller, M., Moilleron, R., Thevenot, D.R., 2005a. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France). Sci. Total Environ. 337 (1–3), 223–239.
- Azimi, S., Rocher, V., Garnaud, S., Varrault, G., Thevenot, D.R., 2005b. Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France). Chemosphere 61, 645–651.
- Berg, T., Royset, O., Steinnes, E., 1994. Trace elements in atmospheric precipitation at Norwegian background stations (1989–1990) measured by ICP-MS. Atmos. Environ. 28, 3519–3536.
- Borgese, L., Zacco, A., Pal, S., Bontempi, E., Lucchini, R., Zimmerman, N., Depero, L.E., 2011. A new non-destructive method for chemical analysis of particulate matters filters: the case of manganese air pollution in Vallecamonica (Italy). Talanta 84, 192–198.
- Cackovic, M., Kalinic, N., Vadjic, V., Pehnec, G., 2009. Heavy metals and acidic components in total deposited matter in Sibenik and National Park Kornati, Croatia. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 56, 12–20.
- Calvo, A.I., Olmo, F.J., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., Castro, A., Fernández-Raga, M., Fraile, R., 2010. Chemical composition of wet precipitation at the background EMEP station in Víznar (Granada, Spain) (2002–2006). Atmos. Res. 96, 408–420.
- Castillo, S., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., 2013. Heavy metal deposition fluxes affecting an Atlantic coastal area in the southwest of Spain. Atmos. Environ. 77, 509–517.
- Chueinta, W., Hopke, P.K., Paatero, P., 2000. Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization. Atmos. Environ. 34, 3319–3329.
- Cizmecioglu, S.C., Muezzinoglu, A., 2008. Solubility of deposited airborne heavy metals. Atmos. Res. 89, 396–404.
- Cooper, D., Gustafsson, T., 2004. Methodology for calculating emissions from ships. 1. Update of emission factors. Report Series for SMED and SMEDBSULJ SMHI Swedish Meteorological and Hydrological Institute.
- Cozzi, F., Adami, G., Barbieri, P., Reisenhofer, E., Bovenzi, M., 2008. Is PM10 mass measurement a reliable index for air quality assessment? An environmental study in a geographical area of north-eastern Italy. Environ. Monit. Assess. 144, 389–401.
- Crawley, J., Sievering, H., 1986. Factor analysis of the MAP3S/RAINE precipitation chemistry network: 1976–1980. Atmos. Environ. 20 (5), 1001–1013.
- Dammgen, U., Erisman, J.W., Cape, J.N., Grunhage, L., Fowler, D., 2005. Practical considerations for addressing uncertainties in monitoring bulk deposition. Environ. Pollut. 134 (3), 535–548.
- Davis, B.S., Birch, G.F., 2011. Spatial distribution of bulk atmospheric deposition of heavy metals in metropolitan Sydney, Australia. Water Air Soil Pollut. 214, 147–162.
- Deboudt, K., Flament, P., Bertho, M.L., 2004. Cd, Cu, Pb and Zn concentrations in atmospheric wet deposition at a coastal station in Western Europe. Water Air Soil Pollut. 151 (1–4), 335–359.
- EMEP/EEA, 2009. EMEP/EEA Emission Inventory Guidebook. updated Mar 2011 .
- Ezcurra, A., Casado, H., Lacaux, J.P., García, C., 1988. Relationships between meteorological situations and acid rain in Spanish Basque Country. Atmos. Environ. 22, 2779–2786.
- Fabretti, J.F., Sauret, N., Gal, J.F., Maria, P.C., Schärer, U., 2009. Elemental characterization and source identification of PM2.5 using Positive Matrix Factorization: the Malraux road tunnel, Nice, France. Atmos. Res. 94, 320–329.
- Galloway, J.N., Thornton, J.D., Norton, S.A., Volchok, H.L., McLean, R.A.N., 1982. Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment. Atmos. Environ. 16, 1677–1700.
- Guieu, C., Chester, R., Nimmo, M., Martin, J.M., Guerzoni, S., Nicolas, E., Mateu, J., Keyse, S., 1997. Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. Deep-Sea Res. II 44 (3–4), 655–674.
- Hopke, P.K., 2000. A guide to positive matrix factorization. http://www.epa. gov/ttnamti1/files/ambient/pm25/workshop/laymen.pdf (16 pp.).
- Hou, H., Takamatsu, T., Koshikawa, M.K., Hosomi, M., 2005. Trace metals in bulk precipitation and throughfall in a suburban area of Japan. Atmos. Environ. 39, 3583–3595.
- Huang, S., Tu, J., Liu, H., Hua, M., Liao, Q., Feng, J., Weng, Z., Huang, G., 2009. Multivariate analysis of trace element concentrations in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, East China. Atmos. Environ. 43, 5781–5790.

Huber, P.J., 1981. Robust Statistics. John Wiley, New York.

- Huston, R., Chan, Y.C., Chapman, H., Gardner, T., Shaw, G., 2012. Source apportionment of heavy metals and ionic contaminants in rainwater tanks in a subtropical urban area in Australia. Water Res. 46, 1121–1132.
- Injuk, J., Van Grieken, R., 1995. Atmospheric concentrations and deposition of heavy metals over the North Sea: a literature review. J. Atmos. Chem. 20, 179–212
- Jeffries, D.D., Snyder, W.R., 1981. Atmospheric deposition of heavy metals in Central Ontario. Water Air Soil Pollut. 15, 127–152.
- Juntto, S., Paatero, P., 1994. Analysis of daily precipitation by positive matrix factorization. Environmetrics 5, 127–144.
- Kessler, C.J., Porter, T.H., Firth, D., Sager, T.W., Hemphill, M.W., 1992. Factor analysis of trends in Texas acidic deposition. Atmos. Environ. 26A, 1137–1146.
- Kim, J.-E., Han, Y.-J., Kim, P.-R., Holsen, T.M., 2012. Factors influencing atmospheric wet deposition of trace elements in rural Korea. Atmos. Res. 116, 185–194.
- Kyllönen, K., Karlsson, V., Ruoho-Airola, T., 2009. Trace element deposition and trends during a ten year period in Finland. Sci. Total Environ. 407, 2260–2269.
- Li, C., Kang, S., Zhang, Q., 2009. Elemental composition of Tibetan Plateau top soils and its effect on evaluating atmospheric pollution transport. Environ. Pollut. 157, 2261–2265.
- Mijic, Z., Stojic, A., Perisic, M., Rajsic, S., Tasic, M., Radenkovic, M., Joksic, J., 2010. Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. Atmos. Environ. 44, 3630–3637.
- Moreno-Grau, S., Cascales-Pujalte, J.A., Martínez-García, M.J., Angosto, J.M., Moreno, J., Bayo, J., García-Sánchez, A., Moreno-Clavel, J., 2002. Relationships between levels of lead, cadmium, zinc and copper in soil in settleable particulate matter in Cartagena. Water Air Soil Pollut. 137, 365–383.
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Tiphagne, K., Garban, B., 2005. Atmospheric bulk deposition of trace metals to the Seine river Basin, France: concentrations, sources and evolution from 1988 to 2001 in Paris. Water Air Soil Pollut. 164, 119–135.
- Okubo, A., Takeda, S., Obata, H., 2013. Atmospheric deposition of trace metals to the western North Pacific Ocean observed at coastal station in Japan. Atmos. Res. 129–130, 20–32.
- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. Environmetrics 5, 111–126.
- Pandolfi, M., Viana, M., Minguillón, M.C., Querol, X., Alastuey, A., Amato, F., Celades, I., Escrig, A., Monfort, E., 2008. Receptor models application to multiyear ambient PM10 measurement in an industrialized area: comparison of source apportionment results. Atmos. Environ. 42, 9007–9017.
- Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., Querol, X., Alastuey, A., 2003. A new method for the simultaneous determination of PAH and metals in samples of atmospheric particulate matter. Atmos. Environ. 37, 4171–4175.
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F., 1998. Atmospheric aerosol over Alaska 2. Elemental composition and sources. J. Geophys. Res. 103, 19045–19057.
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artiñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negra, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Gil, J.I., Inza, A., Ortega, L.A., Santamaría, J.M., Zabalza, J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, regional and industrial sites of Spain. Atmos. Res. 41, 7219–7231.
- Reff, A., Eberly, S.I., Bhave, P.V., 2007. Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: review of existing methods. J. Air Waste Manage. 57 (2), 146–154.
- Rossini, P., Guerzoni, S., Molinaroli, E., Rampazzo, G., De Lazzari, A., Zancanaro, A., 2005. Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice: part I. Fluxes of metals, nutrients and organic contaminants. Environ. Int. 31 (7), 959–974.

- Rossini, P., Matteucci, G., Guerzoni, S., 2010. Atmospheric fallout of metals around the Murano glass-making district (Venice, Italy). Environ. Sci. Pollut. Res. 17, 40–48.
- Ruiz, S., Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2011. Contribution of point sources to trace metal levels in urban areas surrounded by industrial activities in the Cantabria Region (Northern Spain). Procedia Environ. Sci. 4, 76–86.
- Sakata, M., Marumoto, K., Nerukawa, M., Asakura, K., 2006. Regional variations in wet and dry deposition fluxes of trace elements in Japan. Atmos. Environ. 40, 521–531.
- Schroeder, W.H., Dobson, M., Kane, D.M., Johnson, N.D., 1987. Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: a review. J. Air Pollut. Control Assoc. 37, 1267–1285.
- Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, M.F., 2008. Atmospheric deposition of heavy metals (Cu, Zn, Cd and Pb) in Varanasi City, India. Environ. Monit. Assess. 142, 269–278.
- Soriano, A., Pallarés, S., Pardo, F., Vicente, A.B., Sanfeliu, T., Bech, J., 2012. Deposition of heavy metals from particulate settleable matter in soils of an industrialised area. J. Geochem. Explor. 113, 36–44.
- Spada, N., Bozlakera, A., Chellama, S., 2012. Multi-elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cellquadrupole-inductively coupled plasma-mass spectrometry: evidence for the release of platinum group and anthropogenic metals from motor vehicles. Anal. Chim. Acta. 735, 1–8.
- Sweet, C.W., Weiss, A., Vermette, S.J., 1998. Atmospheric deposition of trace metals in three sites near the Great Lakes. Water Air Soil Pollut. 103, 423–439.
- Tasic, M., Mijic, Z., Rajsic, S., Stojic, A., Radenkovic, M., Joksic, J., 2009. Source apportionment of atmospheric bulk deposition in the Belgrade urban area using positive matrix factorization. 2nd Int. Workshop on Nonequilibrium Processes in Plasma Physics and Science, 162. Journal of Physics: Conference Series, 162. IOP Publishing, p. 012018. http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/162/1/012018.
- Tate, M.B., Bates, M.H., 1984. Bulk deposition of metals in Tulsa, Oklahoma. Water Air Soil Pollut. 22, 15–26.
- Thomas, W., 1986. Principal component analysis of trace substance concentrations in rainwater samples. Atmos. Environ. 20 (5), 995–1000.
- US EPA, 1984. Locating and Estimating Air Emission From Sources of Manganese. EPA Office of Air and Radiation Office of Air Quality Planning and Standards.
- US EPA, 2008. EPA Positive Matrix Factorisation (PMF) 3.0 Fundamentals and User Guide. US EPA Office of Research and Development.
- Usero, J., Gracia, I., 1986a. Trace and major elements in atmospheric deposition in the "Campo de Gibraltar" region. Atmos. Environ. 20, 1639–1646.
- Usero, J., Gracia, I., 1986b. Chemical element balances and identification of dustfall sources from the Seville atmospheric environment. Toxicol. Environ. Chem. 11, 51–60.
- Usero, J., Gracia, I., 1987. A quantitative determination of atmospheric deposition sources in the "Campo de Gibraltar" region, using factor analysis and chemical element balance. Int. J. Environ. Anal. Chem. 30, 83–93.
- Vergara, N., Moreno-Grau, S., García-Sánchez, A., Moreno, J., Eivira-Rendueles, B., Martínez-García, M.J., Moreno-Clavel, J., 2009. Response of bulk deposition to changes in industrial activities in a Mediterranean urban region. Fresenius Environ. Bull. 18 (5), 816–823.
- Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wahlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzenberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. J. Aerosol Sci. 39 (10), 827–849.
- Wong, C.S.C., Li, X.D., Zhang, G., Qi, S.H., Peng, X.Z., 2003. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China. Atmos. Environ. 37, 767–776.
Fernández-Olmo, I., Puente, M., Irabien, A. *A comparative study between the fluxes of trace elements in bulk atmospheric deposition at industrial, urban, traffic, and rural sites.*

Environ Sci Pollut Res (2015) 22: 13427

DOI 10.1007/s11356-015-4562-z

Variability in metal deposition among industrial, rural and urban areas in the Cantabria Region (Northern Spain)

M. Puente, I. Fernández-Olmo & A. Irabien Department of Chemical Engineering and Inorganic Chemistry, University of Cantabria, Spain

Abstract

Cantabria is a small region located in Northern Spain that combines different land uses; thus, urban, industrial and rural areas are present in a relatively small area (5300 km²); however, the anthropogenic influence is evident by studying the deposition of metals towards these areas. Three sampling sites (industrial, urban and rural) were selected to assess the variability in metal deposition. Sampling was carried out monthly (from January 2012 to July 2012) using a bulk (funnelbottle) sampler. As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, Zn and V were determined in the water-soluble and in the insoluble fractions of deposition samples. The impact of the human activities in the industrial area can be seen on several metals such as Pb, Zn, Cu and Mn. The most obvious influence was found for Mn, high fluxes were measured in the industrial site with a mean value of 2260 μ g/m²·day; in contrast to urban (99.6 μ g/m²·day) and rural (15.3 μ g/m²·day) areas. The lowest flux values were found in the rural area for all the elements. Enrichment Factor (EF) analysis were also studied for the three sites. The high EFs values found for Pb, Mn, Cu, and Zn (>100) in the industrial site point to significant anthropogenic sources, mainly originated from industrial activities (steel and ferro-manganese alloy manufacturing plants) and road traffic.

Keywords: atmospheric deposition, trace metals, deposition variability.

1 Introduction

Trace metals are toxic substances that can be emitted into the air from both natural and anthropogenic sources. The effects of some trace metals on human health via the food chain or the environment as a whole, occur through



concentrations in ambient air and via deposition; atmospheric deposition is the major pathway into the surface environment. Therefore, the accumulation of such metals in soils and the protection of ground water should be taken into account. Major anthropogenic sources of trace metals include vehicular emissions (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ba, Pb), stationary fossil fuel combustion (V, Cr, Ni) and non-ferrous metal production (Mn, Cu, Zn, Cd) [1, 2]. The concentration of some metals in ambient air has been limited by the European legislation under the Fourth Air Quality Daughter Directive. In addition the European Commission shall consider regulating the deposition of As, Cd, Ni and Hg [3]. Accurate and comparable ambient air measurements of these compounds are therefore needed, and standard measurement techniques for metals in atmospheric deposition were published in 2009 by the European Committee for Standardization (CEN) [4].

The aim of the present work is to determine the trace metals atmospheric deposition in three different sites in order to assess the spatial heterogeneity of atmospheric deposition of metals in a region influenced in different ways by anthropogenic activities.

2 Methodology

2.1 Study site

This study was performed in the Cantabria Region (593,121 inhabitants, 2011) located in the Northern Spain. Different land uses are combined, thus, urban, industrial and rural areas are present in a relatively small area (5300 km²).

In this context, three different sampling sites were evaluated, situated at urban (Santander (SANT)), rural (Los Tojos (TOJ)) and industrial (Maliaño (MAL)) areas (fig. 1).



Figure 1: Selected sampling sites in the Cantabria Region.

Santander (SANT) is a coastal medium sized city (179,921 inhabitants, 2011) which extends over a wide bay. It is mainly commercial and residential in nature with a low-middle pollution level. However, several industrial areas (with mostly steel and ferroalloy manufacturing plants) are located in the Santander suburbs (5-10 km SW). SANT sampling site (43°28'22.33"N, 3°47'52.67"W, 23 m a.s.l.) is located at the University campus on the rooftop of the building "E.T.S. de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación".

Maliaño (MAL) (9,609 inhabitants, 2011) is a small town highly influenced by close industrial areas, mainly by a ferro-manganese plant located 0.66 Km SE from the monitoring station. MALI sampling site (43°25'12.35"N, 3°50'30.13"W, 5 m a.s.l.) is situated on the rooftop of a municipal building ("Casa El Botiquín").

Los Tojos (TOJ) (434 inhabitants, 2011) is a small village at the heart of Cantabria located in the Nature Reserve of Saja-Besaya. TOJ sampling site (43°09'25.86" N, 4°14'21.44" W, 431 m a.s.l.) is situated in a plot surrounded by woodland area and close to a cottage and a low traffic road, 50 km SW from Santander.

2.2 Sampling methodology

Bulk atmospheric deposition sampling was performed using a collector made with a high density polyethylene bottle (10 L) connected to a funnel of 0.0779 m² collection area. The collector was placed on steel chassis with a protector ring on top to avoid bird nesting. The device is based on EN 15841:2009 Standard [4] and recommended to measure total atmospheric deposition at industrial and urban sites, mainly when total deposition is not only due to precipitation events [5]. The funnel was 1.7 m above the ground to avoid the collection of re-suspended soil particles. The sampling was carried out monthly from January to July 2012. At the end of each sampling period the funnel was rinsed with 250 ml of Milli-Q water and all this equipment was replaced by a clean one.

2.3 Sample treatment and chemical analysis

Bulk atmospheric deposition samples were brought to the laboratory at the end of each sampling period. Precipitation amount was determined by gravimetry. Subsequently, samples were filtered through 0.45 μ m membrane filters (mixed cellulose esters, Millipore, 47 mm i.d.). Water soluble fractions were acidified to pH=1 and stored at 4°C prior to analysis.

The sample treatment for the analysis of trace metals in the insoluble fraction from bulk atmospheric deposition is in accordance with EN 14902:2005 [6]. A microwave-assisted acid digestion of filters was performed during 1 h; the temperature increased slowly to the higher temperature of 185°C. The acid mixture was 8 ml of 65% HNO₃ (Suprapur[®], Merck) and 2 ml of 30% H₂O₂ (Suprapur[®], Merck). Further details about the procedure for the trace metals analysis are described elsewhere (Arruti *et al.* [7]). As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni,



Pb, Ti, Zn and V were determined by inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS; Agilent 7500 CE).

3 Results and discussion

3.1 Metal atmospheric deposition levels

Trace metals levels in atmospheric deposition are presented in table 1. These fluxes are similar or even lower than those widely reported in the literature [8–10], except for Mn and Zn. The highest fluxes were found for these metals in the industrial site (maximum values of 4279 and 170 μ g/m²·day, respectively).

	Industrial Site			Urban Site			Rural Site			
	(MALIAÑO)			(SA	NTANI	DER)	(LOS TOJOS)			
	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	
As	0.64	0.34	0.42	0.54	0.21	0.34	0.28	0.01	0.10	
Cd	0.12	0.06	0.09	0.19	0.06	0.10	0.01	0.00	0.01	
Cu	89.1	15.6	36.3	37.8	5.3	17.1	15.2	2.2	5.5	
Cr	16.0	9.2	12.1	6.8	0.95	4.0	2.5	0.4	1.3	
Ti	66.0	20.4	32.5	14.1	3.5	7.6	28.8	4.0	10.8	
Mn	4280	1437	2260	167.5	63.1	99.6	54.9	1.63	15.3	
Ni	3.9	2.3	2.8	3.4	1.1	1.8	3.2	0.4	1.2	
Pb	52.6	15.1	22.7	7.2	1.6	4.9	10.1	0.3	3.1	
V	8.1	4.4	5.6	4.6	2.4	3.4	1.6	0.43	0.90	
Mo	0.59	0.43	0.50	0.40	0.12	0.26	0.33	0.00	0.13	
Zn	170.0	46.8	118.1	169.6	56.2	93.9	45.9	11.1	26.6	

Table 1: Bulk atmospheric deposition of metals $(\mu g/m^2 \cdot day)$ in the studied sites.

In terms of spatial variation, a notable pattern was found for Mn, Zn, Pb, Cu and Cr: industrial > urban > rural. Ratios for these metals in bulk atmospheric deposition and in the water-soluble fraction of the bulk deposition are shown in table 2. The most evident variation was found for Mn between industrial and rural sites. Furthermore, a high urban/rural ratio was found for this metal, pointing that Santander is highly influenced by industrial areas located in the suburbs. However, these metal ratios decrease when they are calculated from the water-soluble fraction data, mainly for Cr and Pb, as shown in table 2.

It is important to focus on the water soluble fraction of the atmospheric deposition because metals presented in this fraction will be more likely to enter



food chains and therefore to be of a greater hazard to human health than metals from the insoluble fraction. The contribution of the water-soluble fraction to bulk atmospheric deposition is presented in table 3.

	Bulk atr	nospheric de	eposition	Wate	ater soluble fraction			
	Ind/Urb	Ind/Rur	Urb/Rur	Ind/Urb	Ind/Rur	Urb/Rur		
Mn	23	148	6.5	12	40	3.4		
Zn	1.3	4.4	3.5	0.7	2.1	3.0		
Cu	2.1	6.6	2.6	1.7	5.1	2.9		
Cr	3	9.3	3.1	0.6	0.4	0.7		
Pb	4.6	7.3	1.6	1.4	0.6	0.4		

 Table 2:
 Metal ratios calculated at the studied sampling points.

Table 3:	Water soluble fraction	contribution (%)	to atmospheric	deposition.
----------	------------------------	------------------	----------------	-------------

	As	Cd	Cu	Cr	Ti	Mn	Ni	Pb	V	Mo	Zn
Industrial	Industrial										
Max	37	56	92	6	30	38	53	40	46	40	85
Min	1	2	15	1	1	15	14	1	13	1	24
Mean	13	18	41	3	7	25	27	9	27	16	46
Urban	Urban										
Max	71	99	82	22	9	83	81	41	52	75	96
Min	32	70	37	5	1	30	52	6	31	36	69
Mean	54	82	70	14	6	44	65	24	46	53	83
Rural											
Max	92	96	95	92	96	89	97	99	95	94	99
Min	5	61	43	12	4	78	29	67	42	3	94
Mean	51	81	80	62	57	84	83	88	81	65	98

The solubility of the studied elements strongly depends on the sampling site. In this way, metals from bulk atmospheric deposition collected in the industrial site are mainly in the insoluble phase, probably due to insoluble metal species contained in the deposition of sedimenting particles emitted from point sources, which are located very close to the industrial sampling point.

Nevertheless, the main fraction in the rural site is the water soluble fraction; metals are mostly present dissolved in the rainwater. Since no point sources are located in the vicinities of the studied rural area, the origin of metals determined in this sampling point can be associated to medium to long-range transport from different sources. Thus, the residence time of these metals bound to particles in the atmosphere is much higher; originating that rainwater dissolves these metals.

Finally, an intermediate behavior between industrial and rural is found for the urban site, where the influence of some industrial point sources has been previously reported by Arruti *et al.* [11]. Therefore, in terms of water soluble fraction fluxes the difference between the three sites is not so evident.

3.2 Ternary plots

Bulk atmospheric deposition and water soluble fraction fluxes of metals from the three sampling sites can be compared in a ternary diagram, which is commonly used for a variety of applications in Earth Sciences, such as rock classification and phase transition, to represent the relative contents of three components [12]. Ternary diagrams of bulk atmospheric deposition and the water soluble fraction of the deposition calculated for the industrial (MAL), urban (SANT) and rural (TOJ) sites are shown in figure 2.

Since the extent of source impact varies by site, elevated concentrations of a source marker species at a site explains higher impact by the source, and therefore it appears closer to the corner representing the site in the ternary diagram. Most of the elements in the bulk atmospheric deposition plot (fig. 2A) are clustered towards the industrial corner. However, when metals determined in the water-soluble phase of the atmospheric deposition are plotted in a ternary diagram (fig.2B), a completely different distribution of metal data is observed. Thus, Pb and Cr were close to the industrial corner in fig.2A move to the center of the ternary plot when the water soluble phase is considered. The rest of metals except Mn and Ti move towards the urban corner.



Figure 2: Ternary plots of the studied metals for: (A) bulk atmospheric deposition, (B) water soluble fraction.

However, both diagrams show a similar behavior for Mn. It is oriented towards the industrial corner indicating an industrial large dominance. Mn is a typical tracer of ferroalloy manufacturing plants [13] and MAL site is mainly influenced by a ferro-manganese plant located very close from the sampling station. Although the solubility of the Mn species is much lower in the industrial site, the total flux of Mn in this site is so high that it is still found in the industrial corner of the ternary plot built from water soluble data.

3.3 Enrichment factors

Enrichment factor (EF) analysis was carried out to assess the relative contribution of anthropogenic sources respect to those of natural origin. The



procedure was based on standardization of the measured element respect to a reference element. Reference elements have natural origin are often characterized by low occurrence variability; the most commonly used are Al, Ti and Fe. In this case, Ti was selected as reference. Two procedures to calculate EF were assessed:

- i) $EF = (X_i/Ti)_{sample}/(X_i/Ti)_{crust}$. Typical elemental crust values were used by Li *et al.* [14].
- ii) $EF = (X_i/Ti)_{sample}/(X_i/Ti)_{Cantabria soil background}$. Cantabria soil background values were obtained from Cantabria Environmental Government [15].

where $X_{i, \text{ sample}}$, $X_{i, \text{ crust}}$, and $X_{i, \text{ Cantabria soil background}}$ are the bulk atmospheric deposition, the average concentration in crust and the average concentration in Cantabrian soils of a given element.

Averages for the whole sampling period were calculated for the three different sampling points. In general, according to the enrichment degree the elements can be considered as highly enriched (EF>100), intermediately enriched (10 < EF < 100) and less enriched (EF < 10). EF values obtained with procedure i) are shown in fig. 2A. In this case the lowest EF values (EF<100) were found for Cr, Ni, Mo and V for the three sites. Cu and Pb show a similar behavior, EF>100 in the industrial and urban sites and EF<100 in the rural site, indicating that both metals are highly influenced by anthropogenic activities such as industrial and road traffic. Finally, the high EF values (>100) found for Zn and Mn pointed to significant anthropogenic sources, probably originated from industrial activities (steel and ferroalloy manufacturing plants) located around the Santander bay. Fig. 2B shows EFs obtained with the procedure ii). It takes into account the Cantabria soil background composition, the reference soil in the region, without influence from anthropogenic sources. Results are similar to those obtained by the former procedure: high values for Mn and Zn (EF>100). similar behaviour for Cu and Pb and low values for the rest of the elements.

4 Conclusions

The most important conclusions of the present study may be summarized as follows.

Trace metals levels in bulk atmospheric deposition collected in three different sites (industrial, urban and rural) were similar or lower than those widely reported in the literature, except for Mn and Zn. High levels of Mn were found in the industrial and urban sites (mean value: 2260 and 99.6 $\mu g/m^2 \cdot day$, respectively). Moreover, high deposition fluxes of Zn were found in these two sites (industrial mean value: 118.1 $\mu g/m^2 \cdot day$; urban mean value: 93.9 $\mu g/m^2 \cdot day$).

The spatial variation was also assessed. A common pattern was found for Mn, Zn, Pb, Cu and Cr: industrial > urban > rural. In this way, ratios for metals in the different sites were evaluated. The ratios for Mn between industrial and rural





Figure 3: Enrichment factors of elements in bulk atmospheric deposition: (a) procedure i); (b) procedure ii).

sites and between urban and rural sites were 148 and 23, respectively. These values indicate that Santander and Maliaño are highly influenced by industrial areas located in the Santander suburbs.

The water soluble fraction from the atmospheric deposition was studied. Different behaviors were found depending on the sampling site: metals from the industrial site are mainly in the insoluble phase, probably due to metals are bound to sedimenting particles emitted from point sources, which are located very close to the sampling point. On the other hand, metals from the rural site tend to be present dissolved in the rainwater. No point sources are located in the vicinities of the studied rural area. The origin can be associated to medium to long-range transport from different sources. For this site, the residence time of metals bound to particles is much higher; originating that rainwater tends to



dissolve metals. Finally, an intermediate behavior between these sites was found for the urban site.

Since no point sources are located in the vicinities of the studied rural area, the origin of metals determined in this sampling point can be associated to medium to long-range transport from different sources. Thus, the residence time of these metals bound to particles in the atmosphere is much higher; originating that rainwater dissolves these metals.

Finally, enrichment factor (EF) analysis was carried out to assess the relative contribution of anthropogenic sources respect to those of natural origin. Low values were found for Cr, Ni, Mo and V (EF<100 for the three sites). Cu and Pb showed a similar trend, EF>100 in the industrial and urban sites and EF<100 in the rural site, indicating a large influence by anthropogenic activities (industrial and road traffic). The high EF values (>100) found for Zn and Mn pointed to significant anthropogenic sources, probably originated from industrial activities (steel and ferroalloy manufacturing plants) located around the Santander bay.

References

- [1] Pacyna, J.M. and Pacyna, E.G., An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Review*, **9**, pp. 269–298, 2001.
- [2] Bilos C., Colombo J.C., Skorupka C.N. and Rodriguez Presa, M.J., Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environmental Pollution*, **111**, pp. 149–158, 2001.
- [3] Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council, of 15 December 2004, relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel, and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air.
- [4] European Committee for Standardization (CEN). Technical Committee 264 Air Quality. EN 15841:2009. Standard method for determination of arsenic, cadmium, lead and nickel in atmospheric deposition.
- [5] Aas W., Alleman L.Y., Bieber E., Gladtke D., Houdret J.-L., Karlsson V. and Monies C., Comparison of methods for measuring atmospheric deposition of arsenic, cadmium, nickel and lead. *Journal of Environmental Monitoring*, **11**, pp. 1276–1283, 2009.
- [6] European Committee for Standardization (CEN). Technical Committee 264 Air Quality. EN 14902:2005. Standard Method for the measurement of Pb, Cd, As and Ni in the PM10 fraction of suspended particulate matter.
- [7] Arruti, A., Fernández-Olmo, I. and Irabien, A., Evaluation of the contribution of the local sources on trace metals levels in urban PM2.5 and PM10 in the Cantabria region (Northern Spain). *Journal of Environmental Monitoring*, **12**, pp. 1451–1458, 2010.
- [8] Mijic Z., Stojic A., Perisic M., Rajsic S., Tasic M., Radenkovic M. and Joksic J., Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment*, 44, pp. 3630–3637, 2010.



- [9] Azimi S., Ludwig A., Thevenot D.R. and Colin J.L., Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *The Science of the Total Environment*, **308**, pp. 247–256, 2003.
- [10] Rossini P., Guerzoni S., Molinaroli E., Rampazzo G., De Lazzari A. and Zancanaro A., Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice Part I. Fluxes of metals, nutrients and organic contaminants. *Environment International*, **31**, pp. 959 – 974, 2005.
- [11] Arruti A., Fernández-Olmo I. and Irabien A., Regional evaluation of particulate matter composition in an Atlantic coastal area (Cantabria region, northern Spain): Spatial variations in different urban and rural environments. *Atmospheric Research*, **101**, pp. 280–293, 2011.
- [12] Louie P.K.K., Chow J.C., Chen L.W.A., Watson J.G., Leung G. and Sin D.W.M., PM2.5 chemical composition in Hong Kong: urban and regional variations. *Science of the Total Environment*, **338**, pp. 267–281, 2005.
- [13] Boudissa S.M., Lambert J., Müller C., Kennedy G., Gareau L. and Zayed J., Manganese concentrations in the soil and air in the vicinity of a closed manganese alloy production plant. *The Science of the Total Environment*, 361, pp. 67–72, 2006.
- [14] Li C., Kang S. and Zhang Q., Elemental composition of Tibetan Plateau top soils and its effect on evaluating atmospheric pollution transport. *Environmental Pollution*, **157**, pp. 2261–2265, 2009.
- [15] Determinación de niveles de fondo y niveles genéricos de referencia para protección de la salud humana de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad Autónoma de Cantabria. Gobierno de Cantabria, Consejería de Medio Ambiente. 2011.





Available at www.scientevents.com/proscience/





ProScience 3 (2016) 44-49

2nd International Conference on Atmospheric Dust - DUST2016

Levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soluble fraction of the atmospheric deposition in Cantabria (northern Spain)

Ignacio Fernández-Olmo¹, Carmen Laita¹, Ana Hernández-Pellón^{1*}, Mariano Puente¹

¹Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Universidad de Cantabria, Santander, 39005, Spain [°]hernandezam@unican.es

Abstract

The aim of this work is to assess the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soluble fraction of the bulk atmospheric deposition in four sites of a small region located in northern Spain (Cantabria). Samples were collected monthly for two years at an urban site (Santander), and for one year at an industrial (Maliaño), rural (Bárcena Mayor) and traffic (Cabezón de la Sal) sites. Samples were filtered and the filtrate was extracted, concentrated, purified and analysed for 15 PAHs: acenaphthylene (ACY), acenaphthene (ACE), fluorene (FLU), phenanthrene (PHE), anthracene (ANT), fluoranthene (FLA), pyrene (PYR), benzo[a]anthracene (BaA), chrysene (CHR), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[a]pyrene (BaP), indeno[1,2,3cd]pyrene (IcdP), dibenzo[a,h]anthracene (DahA), and benzo[ghi]perylene (BghiP). The highest deposition fluxes of PAHs were found at the industrial site (Maliaño); the total PAH fluxes at the other sites were similar. Box plots of the PAH levels found in the literature in wet and bulk deposition samples were used to compare the values observed in this work. FLA, BaA, PHE and PYR were the most abundant PAHs at the industrial site. At the urban and rural site, the profile found in the deposition samples was similar: PHE>FLA>BaA>PYR. The traffic site showed a different profile: PYR>ANT>FLU>FLA. A preliminary source identification study was made by calculating diagnostic ratios of some PAH isomers (FLA/(FLA+PYR) and BaA/(BaA+CHR)); these ratios were compared with those found for the main PAH industrial and non-industrial sources in the region.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Bulk atmospheric deposition; Diagnostic ratio

ISSN: 2283-5954© 2016 The Authors. Published by Digilabs

Selection and peer-review under responsibility of DUST2016 Scientific Committee DOI:10.14644/dust.2016.007

1. Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are harmful semivolatile organic compounds; some of them are classified as priority pollutants due to their carcinogenic character. PAHs are emitted in particulate and gaseous phases to the atmosphere. Gaseous PAHs are mainly emitted by volatilization of petroleum-derived fuels (petrogenic origin) while gaseous and particulate PAHs are mainly derived from the incomplete combustion of solid, liquid and gaseous fuels (pyrogenic origin) (Ravindra et al., 2008). Traffic, and domestic and industrial combustion are usually the main sources of atmospheric PAHs (US EPA, 1998). However, some industrial activities such as iron foundries, ferroalloy manufacturing or carbon black production may have a significant contribution to PAHs emissions in local industrial areas (e.g., US EPA, 1998; Yang et al., 1998; Tsai et al., 2001; Yang et al., 2002).

Both the particle matter bound and the gaseous PAHs may reach the terrestrial and aquatic systems through wet and dry deposition. Thus, gaseous PAHs are scavenged by precipitation, and particulate PAHs are removed by precipitation and dry particle deposition (Galarneau, 2008). The analysis of the water soluble fraction of the bulk atmospheric deposition may indicate the potential risk of such pollutants toward the ecosystems. The sources of PAHs that are analysed at different receptor points may be preliminarily assessed by comparing the diagnostic ratios of PAH isomers (e.g., Yunker at el., 2002; Tobiszewski and Namiesnik, 2012) calculated at these sites with literature ratios corresponding to emission sources. This technique is widely used in the source apportionment of PM-bound PAHs (Mantis et al., 2005; Galarneau, 2008), but is also applied to atmospheric deposition samples (Motelay-Massei et al., 2007; Ponce de León, 2014).

The aim of this work is to assess the levels and sources of PAHs in the soluble fraction of the bulk atmospheric deposition in urban, industrial, rural and traffic sites of Cantabria, a small region located in northern Spain.

2. Methodology

2.1 Area of study

This study was performed in the Cantabria region (5300 km² and 593,121 inhabitants, 2011) located in northern Spain. The heterogeneity of this small region allows the comparison of the deposition rates of PAHs based on different land uses. Four sampling sites representing urban, industrial, traffic and rural environments were selected for this study:

(i) The first site was located in Santander (SANT, 43°28'22.33"N, 3°47'52.67"W, 23 m a.s.l.) on the rooftop of the building "E.T.S. de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación" at the campus of the University of Cantabria. Santander is a medium-sized coastal city (179,921 inhabitants, 2011), which is mainly commercial and residential in nature with a low-middle pollution level. Some industrial estates (with mostly iron, steel and ferroalloy manufacturing plants) are located in the Santander suburbs (5-10 km SW) upwind of the city. The sampling point is representative of an urban background site.

(ii) Maliaño (MAL) (9,609 inhabitants, 2011) is a small town located in the southern part of Santander Bay. Maliaño is highly influenced by close industrial areas, mainly by a

ferro-manganese alloy plant located 0.66 Km SSE of the monitoring station. The MAL sampling site (43°25'12.35"N, 3°50'30.13"W, 5 m a.s.l.) is situated on the rooftop of a municipal building "Casa El Botiquín". Although MAL is also influenced by urban and traffic activities, this site is considered an industrial site.

(iii) Bárcena Mayor (BAR) (434 inhabitants, 2011) is a small village at the heart of Cantabria located in the Nature Reserve of Saja-Besaya. The BAR sampling site (43°09'25.86" N, 4°14'21.44" W, 431 m a.s.l.) is situated between Bárcena Mayor and Los Tojos villages in a plot surrounded by woodland area and close to a cottage and a low traffic road, 50 km SW of Santander. This site is considered to be rural.

(iv) The fourth site was located in a place very close to the main motorway that crosses the Cantabria region (A8), so it was considered a road traffic site. This site (43°19'13.46"N, 4°13'53.03"W, 201 m a.s.l.) was located 1.3 km NNW of Cabezón de la Sal (CAB).

2.2 Sampling and analysis

Bulk atmospheric deposition sampling was performed using the surrogate surface approach, with a funnel-bottle bulk collector device made of brown glass. The sampling was based on the standard UNE-EN 15980:2011 (Air quality - Determination of the atmospheric deposition of benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenz[a,h]anthracene and indeno[1,2,3-cd]pyrene). The funnel was 1.7 m above the ground to avoid the collection of re-suspended soil particles. The sampling was carried out monthly. At the end of each sampling period, the funnel was rinsed with 250 ml of Milli-Q water and all equipment was replaced by a clean one. At the SANT site, sampling was performed from January 2011 to February 2013 (25 samples). At the MAL and CAB sites, the sampling period was from January 2012 to February 2013 (13 samples). At the BAR site, sampling was conducted from November 2011 to February 2013 (16 samples).

Samples were filtered using glass microfiber filters (Whatman®, diam. 47 mm). The filtrate was shaken 3 times and for 20 minutes, in a glass bottle, using 200 ml of methylene chloride for each liter of sample. Extracts were combined and reduced to about 3 ml on a rotary evaporator. Because of the extract must be dissolved in a suitable solvent, the extract volume was adjusted to 10 mL with n-hexane and another concentration step was conducted. A clean-up treatment was performed using an automatic system (Power Prep, Fluid Management System Inc.); samples were added to 10 g neutral silica columns and eluted with a n-hexane/dichloromethane mixture (60:40). The eluted was reduced nearly to dryness under a nitrogen flow and the reduced sample was re-dissolved in n-hexane (100 µl). The following PAHs were analyzed by gas chromatography/mass spectrometry: acenaphthylene (ACY), acenaphthene (ACE), fluorene (FLU), phenanthrene (PHE), anthracene (ANT), fluoranthene (FLA), pyrene (PYR), benzo[a]anthracene (BaA), chrysene (CHR), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[a]pyrene (BaP), indeno[1,2,3-cd]pyrene (IcdP), dibenzo[a,h]anthracene (DahA), and benzo[ghi]perylene (BghiP). All results were expressed as deposition fluxes (ng m⁻² dav⁻¹).

3. Results and discussion

3.1. Levels of PAHs: comparison between the urban, industrial, rural and traffic sites in the Cantabria region and the literature values

The mean values of the deposition fluxes of the individual PAHs measured at the SANT, MAL, BAR and CAB sites are displayed in Figure 1. The values found in a literature review are also represented in the box plots (mean, median, minimum, outliers and extreme outliers).



Fig. 1. Boxplot of the deposition fluxes of the studied PAHs: comparison between the measured with the literature values: (a) 3 rings; (b) 4 rings; (c) 5 and 6 rings

The highest deposition fluxes of PAHs in Cantabria were found at the industrial site (Maliaño). With the exception of the most volatile (ACY and ACE) and the heaviest compounds (IcdP, BghiP and DahA), the deposition fluxes measured at the industrial site are higher than the median and in some cases the mean of the literature values. The PAHs deposition fluxes at the other sites were similar, and in general terms lower than the mean of the literature values. Some exceptions are the levels of FLU and ANT at the traffic site (CAB), and the levels of BaA at the rural (BAR) and urban sites (SANT).

With respect to the relative abundance of the studied PAHs, FLA, BaA, PHE and PYR were the most important PAHs at the industrial site. In the urban and rural site the profile found in the deposition samples was similar: PHE>FLA>BaA>PYR. The traffic site showed a different profile: PYR>ANT>FLU>FLA.

3.2. Preliminary study on PAHs sources in the Cantabria region

The main PAHs sources in Cantabria were identified from the regional emission inventory: road traffic, residential combustion, forest fires, ferroalloys manufacturing, steel production, iron foundries and carbon black production. Ratios of some PAH isomers (FLA/(FLA+PYR) and BaA/(BaA+CHR)) for these emission sources were obtained from the literature and compared with those calculated at the studied sites. Figure 2 shows the box plots of the FLA/(FLA+PYR) ratio obtained at the studied sites together with the ratios found for potential PAHs sources in Cantabria.



Fig. 2. FLA/(FLA+PYR) ratios at the studied sites: (a) urban; (b) industrial; (c) traffic; (d) rural



SOBRE EL AUTOR

Nací en Cabezón de la Sal (Cantabria, España) el 26 de Septiembre de 1985. Mi afición por la química adquirida en el IES Valle del Saja me llevó hasta la Universidad de Cantabria, donde en 2008, obtuve el título de Ingeniería Química. Ese mismo año comencé a realizar trabajos de investigación bajo la tutela del Dr. Ignacio Fernández Olmo, finalizando un año más tarde el Máster en Ingeniería Química "Producción y Consumo Sostenible" y comenzando los estudios de Doctorado. En 2012 realicé una estancia breve de investigación en el Departamento de Química de la Sapienza-Universidad de Roma (Italia), bajo la supervisión de la Dra. Silvia Canepari. Actualmente soy coautor de dos artículos científicos, así como de 4 contribuciones a congresos internacionales y 3 nacionales.

ABOUT THE AUTHOR

I was born in Cabezón de la Sal (Cantabria, Spain) on 26th September, 1985. Chemistry started to be a hobby during my High-School time in IES Valle del Saja. This fact led me to the University of Cantabria, where I graduated in Chemical Engineering in 2008. I began research tasks under the supervision of Dr. Ignacio Fernández Olmo completing the Master in Chemical Engineering "Sustainable Consumption and Production" and starting my PhD studies one year later. I carried out an internship period at the Department of Chemistry in Sapienza-University of Rome (Italy) under the supervision of Dra. Silvia Canepari in 2012. At present, I'm the coauthor of two scientific articles, as well as 4 contributions in international conferences and 3 in national conferences.



La atmósfera es una de las principales vías de transporte de compuestos químicos originados tanto de forma natural como antropogénica. Dentro de ella, tienen lugar entre otros los procesos de deposición seca y deposición húmeda que son los más importantes a la hora de eliminar estos compuestos, siendo depositados en suelos y aguas. Por tanto, la deposición atmosférica es en definitiva una transferencia de sustancias contaminantes desde la atmósfera hacia la superficie. Estas sustancias incluyen metales e hidrocarburos aromáticos policíclicos. La cuantificación, evaluación e identificación de las fuentes de emisión de estas sustancias en la deposición atmosférica es necesaria para la evaluación de los riesgos sobre el medio ambiente y la salud humana.

