

INFORME FINAL 2011

CONVENIO DE COLABORACIÓN ENTRE O CONCELLO DA
CORUÑA E A UNIVERSIDADE DA CORUÑA

**“NIVELES DE BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y
xilenos) EN LA CIUDAD DE A CORUÑA”**



Participantes:

Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA)

Grupo de Química Analítica Aplicada (QANAP)

AUTORES:

Han intervenido:

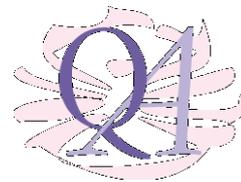
Dña. Vanesa Juncal Bello. Licenciada en Química.
D. Gustavo Adolfo Blanco Heras. Doctor en Química.
Dra. Mari Paz Gómez Carracedo. Doctora en Química.
Dra. María Piñeiro Iglesias. Técnica superior en Instrumentación Analítica.
Dra. Purificación López Mahía. Catedrática de Química Analítica.
Dra. Soledad Muniategui Lorenzo. Catedrática de Química Analítica.
Dr. Darío Prada Rodríguez. Catedrático de Química Analítica.

de la

Universidad de A Coruña,



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



IMPORTANTE: CUALQUIER USO CIENTÍFICO O TÉCNICO DE LOS DATOS QUE AQUÍ SE REMITEN TENDRÁN QUE CITAR EXPLÍCITAMENTE LA FUENTE DE LOS MISMOS: Datos suministrados como fruto del Convenio de colaboración entre el Ayuntamiento de A Coruña y el Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) de la Universidad de A Coruña (UDC) para la medida de niveles de BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) en la ciudad de A Coruña

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	5
ALCANCE	8
MARCO NORMATIVO	9
METODOLOGÍA.....	10
PUNTOS DE MUESTREO	10
MÉTODO DE MUESTREO	12
MÉTODO DE ANÁLISIS	15
Calibración y cuantificación	15
Validación del método de análisis	17
RESULTADOS.....	17
EXPRESIÓN DE RESULTADOS	17
CONDICIONES METEOROLÓGICAS	18
NIVELES DE BTEX	25
SUMA DE BTEX	28
CURVAS DE NIVEL	31
PERFILES DE COMPOSICIÓN	38
CORRELACIONES ENRE BTEX, GASES Y PARÁMETROS METEOROLÓGICOS	40
CONCLUSIONES	44
ANEXOS	
I. Origen de las masas de aire	46
II. Niveles de gases contaminantes y partículas atmosféricas durante el período de estudio	48
III. Gráficas de Box-Whisker	54

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Según la Directiva 2008/50/CE¹, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia para Europa, se incluye bajo el término de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) aquellos compuestos orgánicos procedentes de fuentes antropogénicas y biogénicas, con excepción del metano, capaces de producir oxidantes fotoquímicos por reacción con los óxidos de nitrógeno bajo el efecto de la luz solar.

A escala global, las emisiones de COV biogénicos son varios órdenes de magnitud superior a las antropogénicas. A escala regional en las zonas urbanas y sus alrededores las emisiones antropogénicas son más importantes². Los compuestos orgánicos volátiles junto con los hidrocarburos aromáticos policíclicos y los compuestos carbonílicos son los contaminantes orgánicos mayoritarios en la atmósfera.

Los COV se encuentran presentes en la atmósfera como resultado de actividades antropogénicas, principalmente relacionadas con procesos de combustión incompleta de combustibles que contienen carbono (gasolina, gasoil, madera, carbón, gas natural), almacenamiento y distribución de combustibles, empleo de pinturas y disolventes, diversos procesos industriales como son la producción, refinado y distribución masiva de petróleo y de gas natural, refinado de aceite, industria de la madera, etc.^{3,4}

Las fuentes de compuestos orgánicos volátiles en el medio urbano suelen estar dominados por las emisiones de vehículos y el empleo de disolventes y pinturas. La fracción correspondiente a los hidrocarburos aromáticos es la más significativa de los compuestos orgánicos volátiles emitidos en ambientes urbanos por el tráfico rodado: benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX) son los compuestos orgánicos volátiles más importantes y más estudiados^{5,6}.

Los COV pueden sufrir reacciones rápidas con radicales hidroxilo, radicales nitrato y ozono. La volatilidad y la oxidación atmosférica de compuestos orgánicos puede dar lugar a la producción de contaminantes secundarios como el ozono a nivel del suelo o de nitrato de peroxiacetilo. Las reacciones de compuestos orgánicos volátiles en la

¹ Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa (DO L152 de 11.6.2008).

² Sauvage S., Plaisance H., Locoge N., Wroblewski A., Coddeville P. and Galloo J.C. Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons on three French rural areas. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 2430-2441.

³ Vanesa Juncal Bello. *Tesis de Licenciatura*: "Método semiautomático para la medida de precursores de ozono". Universidad de A Coruña. Marzo de 2006.

⁴ Débora Pérez Rial. *Tesis Doctoral*: "Monitorización compuestos orgánicos volátiles antropogénicos y biogénicos en aire ambiente y agua de mar. Universidad de A Coruña. Abril de 2011.

⁵ Buczynska A. J., Krata A., Stranger M., Godoi A. Flavia L., Kontozova-Deutsch V., Bencs L., Naveau I., Roekens Edward and G. R. Van. Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 311-318.

⁶ D. Pérez-Rial, P. López Mahía, S. Muniategui Lorenzo, D. Prada Rodríguez. Temporal distribution, behaviour and reactivities of BTEX compounds in a suburban Atlantic area during a year. *J. of Environmental Monitoring* 11 (2009) 1216-1225.

atmósfera también puede generar una variedad de productos oxidados, como los compuestos de carbonilo, ácidos orgánicos, monóxido de carbono y una variedad de compuestos orgánicos condensables, contribuyendo a la formación de aerosoles de naturaleza orgánica.

Además de su papel en la química troposférica, los compuestos BTEX representan un riesgo para la salud⁷. Los efectos pueden variar mucho según la naturaleza de cada compuesto y del grado y el período de exposición al mismo. Estos efectos van desde la ausencia de efectos nocivos, hasta un alto grado de toxicidad (acciones cancerígenas o mutagénicas), con efectos intermedios como molestias olfativas, irritaciones cutáneas, problemas cardíacos, digestivos y respiratorios.

La Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC, International Agency for Research on Cancer) clasifica el benceno y el 1,3-butadieno en el grupo 1 (carcinógeno para las personas) y el etilbenceno y el isopreno en el grupo 2B (posible carcinógeno para humanos)⁸.

La OMS establece valores guía de calidad del aire para benceno, tolueno y ozono (WHO, 2005)⁹ y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA, United States Environmental Protection Agency) clasifica el hexano, el tolueno y los xilenos como contaminantes potencialmente tóxicos (además del benceno, el etilbenceno y el 1,3-butadieno)¹⁰.

En general, las bajas concentraciones de COV en aire ambiente requieren técnicas de muestreo integradas con preconcentración selectiva de los analitos antes del análisis para alcanzar límites de detección aceptables. Un ejemplo es la captación mediante adsorción de los contaminantes en un sólido adsorbente¹¹ en el que son retenidos, concentrándose al mismo tiempo, para posteriormente en el laboratorio realizar el análisis. La captación puede hacerse de forma activa o pasiva, ésta última también se denomina técnica de difusión y es la empleada en este estudio.

El muestreo pasivo consiste en la captación de las moléculas de gas por difusión molecular a través del adsorbente, en función de la temperatura del aire y de la presión. Esta dependencia permite el cálculo de la concentración promedio ponderada

⁷ Pilidis Georgios A., Karakitsios Spyros P., Kassomenos Pavlos A., Kazos Elias A. and Stalikas Constantine D. Measurements of benzene and formaldehyde in a medium sized urban environment. Indoor/outdoor health risk implications on special population groups. *Environment Monitoring Assessment*, 150 (2009) 285-294

⁸ IARC. International Agency for Research on Cancer. <http://monographs.iarc.fr/>. (2011).

⁹ WHO. Guías de calidad del aire de la OMS. WHO air quality guidelines global update 2005. World Health Organization. <http://www.euro.who.int/Document/E87950.pdf>, (2005).

¹⁰ EPA. Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/ttn/uatw/188polls.txt>. (1999).

¹¹ Ras M.R., M. R. Borull Francesc. Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around the petrochemical industry in the Tarragon region. *Science of the Total Environment*, 407 (2009) 4312-4319.

en el tiempo mediante la ley de Fick¹². Las ventajas que presenta son la sencillez de uso, su pequeño tamaño, bajo coste y la portabilidad sin depender de una fuente de energía para su operación. La principal limitación es que sólo puede ofrecer una concentración media de los analitos en el tiempo de exposición que el captador ha estado operativo, y no reflejará pequeñas variaciones en las concentraciones de éstos¹³.

Estas características los han convertido en los sistemas empleados por excelencia para una evaluación preliminar en la monitorización destinada a evaluar al exposición de la población frente a la inhalación de contaminantes en el aire. Así está referenciado en diferentes organizaciones tales como la EPA, la Organización Internacional para Estandarización (ISO, International Organization for Standardization) (ISO 16200-2 e ISO 16017-2) o el Comité Europeo de Normalización (CEN, Comité Européen de Normalisation).

Comercialmente existen diferentes tipos de muestreadores pasivos para la determinación de COV. Los más utilizados son los Radiello® que han sido utilizados en numerosos estudios^{14,15} y también en el que aquí se presenta.

¹² Lozano A., Usero J., Vanderlinden E., Ruez J., Contreras J. and Navarrete B. Air quality monitoring network design to control nitrogen dioxide and ozone, applied in Malaga, Spain. *Microchemical Journal*, 93 (2009) 164-172.

¹³ Seethapathy S., G. Tadeusz and L. Xiaojing. Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 1184 (2008) 234-253.

¹⁴ Bomboí, M.T.; Pérez A.; Rodríguez B., Galán, D; Díaz A., Fernández R. Spatial and temporal distribution of volatile organic compounds in the area of Madrid (Spain) during a year. *Fresenius Environmental Bulletin* 65 (2005), 1233-1240.

¹⁵ Pennequin-Cardinal A., Plaisance H., Locoge N., Ramalho O., Kirchner S., Galloo J.C. Dependence on sampling rates of Radiello diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time. *Talanta* 11(8) (2002), 437-440.

ALCANCE

En las zonas urbanas, el tráfico es la principal fuente de compuestos orgánicos volátiles y, en particular, de benceno y alquilbencenos. Algunos son considerados carcinógenos y por lo tanto es necesaria realizar su evaluación junto con otros contaminantes en el aire.

El presente informe final resume los resultados de la evaluación de las concentraciones en aire ambiente de BTEX en 25 puntos de la ciudad de A Coruña, según el convenio de colaboración entre el Ayuntamiento de A Coruña-UDC. Se realizaron dos campañas durante el año 2011 (junio-julio y octubre) coincidiendo con dos épocas diferentes (seca-cálida la primera y lluviosa-fría la segunda).

Los puntos seleccionados son representativos de las diferentes zonas de la ciudad (avenidas amplias de acceso y circunvalación de la ciudad, calles estrechas con edificios altos a su alrededor, parques, plazas, zonas de diferente altitud, etc.). Dicha selección se realizó por parte de los autores del estudio conjuntamente con personal del área de Medio Ambiente del Ayuntamiento de A Coruña.

Para la medición se ha empleado la captación pasiva de los COV mediante tubos adsorbentes (Radiello®), seguida de extracción por desorción térmica y determinación por cromatografía de gases.

El dispositivo de muestreo está formado por un tubo portaadsorbente relleno de un material apropiado para el muestreo de los BTEX, que se encuentra encerrado en un cartucho microporoso de polietileno. En muchas aplicaciones el cartucho adsorbente se fija sobre un soporte triangular de policarbonato, tal y como puede observarse en la siguiente fotografía donde se muestra su colocación en uno de los puntos de muestreo.



Como información complementaria al estudio se han utilizado los datos meteorológicos y de contaminantes suministrados por las diferentes estaciones meteorológicas y de calidad del aire presentes en la ciudad, pertenecientes al Ayuntamiento de A Coruña, Xunta de Galicia y Meteogalicia.

MARCO NORMATIVO

Debido a su toxicidad, tanto la Directiva 2008/50¹ como el Real Decreto 102/2011¹⁶ establecen un valor límite (VL) para el promedio anual de benceno en el aire ambiente de 5 µg/m³ tal y como se indica en la tabla I.

Tabla I. Valor límite de benceno^{1,16}.

El valor límite se expresará en µg/m³. El volumen deber ser referido a una temperatura de 293 K y una presión de 101,3 kPa.

Período de promedio	Valor límite*	Margen de tolerancia**	Fecha en la que debe alcanzarse
Año civil	5 µg/m ³	5 µg/m ³ (100%) a 13 de diciembre de 2000, porcentaje que se reducirá el 1 de enero de 2006 y en lo sucesivo, cada 12 meses, en 1 µg/m ³ hasta alcanzar 0 % el 1 de enero de 2010. 5 µg/m ³ , en las zonas y aglomeraciones en las que se haya concedido una prórroga de acuerdo al artículo 23.	Debe alcanzarse el 1 de enero de 2010

* *Valor límite*: nivel fijado con arreglo a conocimientos científicos con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y el medio ambiente, que debe alcanzarse en un período determinado y no superarse una vez alcanzado.

** *Margen de tolerancia*: porcentaje del valor límite en que puede superarse ese valor en las condiciones establecidas en la presente Directiva.

En la citada normativa se incluyen los umbrales superior e inferior de evaluación (UES y UEI), cuya superación se determinará sobre la base de las concentraciones registradas durante los cinco años anteriores si se dispone de datos. Se considerará que se ha superado un umbral de evaluación cuando, en el transcurso de esos cinco años, se haya superado el valor numérico del umbral durante al menos tres años distintos (tabla II).

Tabla II. Umbrales de evaluación superior e inferior de benceno^{1,16}.

	Media anual
Umbral superior de evaluación*	70% del valor límite (3,5 µg/m ³)
Umbral inferior de evaluación**	40% del valor límite (2 µg/m ³)

**Umbral superior de evaluación*: nivel por debajo del cual puede utilizarse una combinación de medidas fijas y técnicas de modelización y/o mediciones indicativas para evaluar la calidad del aire ambiente.

***Umbral inferior de evaluación*: nivel por debajo del cual es posible limitarse al empleo de técnicas de modelización para evaluar la calidad del aire ambiente.

¹⁶ Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

Además del VL y de los UEI y UES para benceno, en la normativa se establecen recomendaciones para la medición de los COV precursores de ozono. Éstos incluyen la monitorización de los compuestos BTEX, además de otros 26 compuestos orgánicos volátiles. Los objetivos principales de estas mediciones son analizar la evolución de los precursores de ozono, comprobar la eficacia de las estrategias de reducción de las emisiones y contribuir a establecer conexiones entre las fuentes de emisiones y los niveles observados de contaminación; así como aumentar los conocimientos sobre la formación de ozono y los procesos de dispersión de sus precursores.

Las sustancias precursoras que recomiendan su medición son los óxidos de nitrógeno (para los que ya existen valores límite horario y anual) y los compuestos orgánicos volátiles.

A continuación se indica en la Tabla III la lista de los COV que se recomienda evaluar, entre los que se encuentra la fracción BTEX objeto del estudio que aquí se presenta.

Tabla III. Compuestos orgánicos volátiles (COV) cuya medición se recomienda^{1,16}.

Etano	1-Buteno	Isopreno	Etibenceno*
Etileno	trans-2-buteno	n-Hexano	m+p-Xileno*
Acetileno	cis-2-buteno	i-Hexano	o-Xileno*
Propano	1,3-Butadieno	n-Heptano	1,2,4-Trimetilbenceno
Propeno	n-Pentano	n-Octano	1,2,3-Trimetilbenceno
n-Butano	i-Pentano	i-Octano	1,3,5-Trimetilbenceno
i-Butano	1-Penteno	Benceno*	Formaldehído
	2-Penteno	Tolueno*	Hidrocarburos totales no metánicos

*COV medidos en este estudio

METODOLOGÍA

PUNTOS DE MUESTREO

Los diferentes puntos de muestreo en los que se ha realizado la evaluación de los niveles de BTEX se encuentran en la ciudad de A Coruña en los emplazamientos indicados en la tabla IV y figura 1. Estos puntos representan zonas de diferente densidad de tráfico (avenidas de acceso y circunvalación de la ciudad, calles anchas, calles estrechas con edificios altos en su entorno, parques, plazas, áreas a diferentes alturas sobre el nivel del mar, etc.). El objetivo es una evaluación preliminar de los niveles de BTEX en la ciudad, en el mayor número de emplazamientos posibles, dada la diversidad, y en dos épocas diferentes.

Tabla IV. Localización de los puntos de muestreo en la ciudad de A Coruña.

Puntos de muestreo	Coordenadas (decimal)		Puntos de muestreo	Coordenadas (decimal)	
	Latitud	Longitud		Latitud	Longitud
1	43°22'39.61"N	8°23'59.59"O	14	43°21'20.46"N	8°24'48.86"O
2	43°22'24.48"N	8°23'47.88"O	15	43°21'26.87"N	8°24'18.12"O
3	43°22'15.25"N	8°23'33.03"O	16	43°21'19.40"N	8°23'54.74"O
4	43°22'10.86"N	8°24'11.95"O	17	43°21'17.46"N	8°24'11.61"O
5	43°22'5.23"N	8°24'26.27"O	18	43°21'15.41"N	8°23'26.26"O
6	43°21'50.26"N	8°24'19.42"O	19	43°21'12.81"N	8°24'34.55"O
7	43°21'45.07"N	8°24'40.66"O	20	43°21'2.04"N	8°24'21.71"O
8	43°22'4.54"N	8°25'14.37"O	21	43°20'51.57"N	8°23'51.80"O
9	43°22'15.31"N	8°25'16.43"O	22	43°20'39.98"N	8°24'46.08"O
10	43°22'24.89"N	8°26'2.61"O	23	43°20'26.73"N	8°24'14.96"O
11	43°21'41.81"N	8°25'9.91"O	24	43°20'13.86"N	8°24'35.07"O
12	43°21'35.04"N	8°25'5.44"O	25	43°19'43.46"N	8°23'39.55"O
13	43°21'29.58"N	8°25'19.37"O			

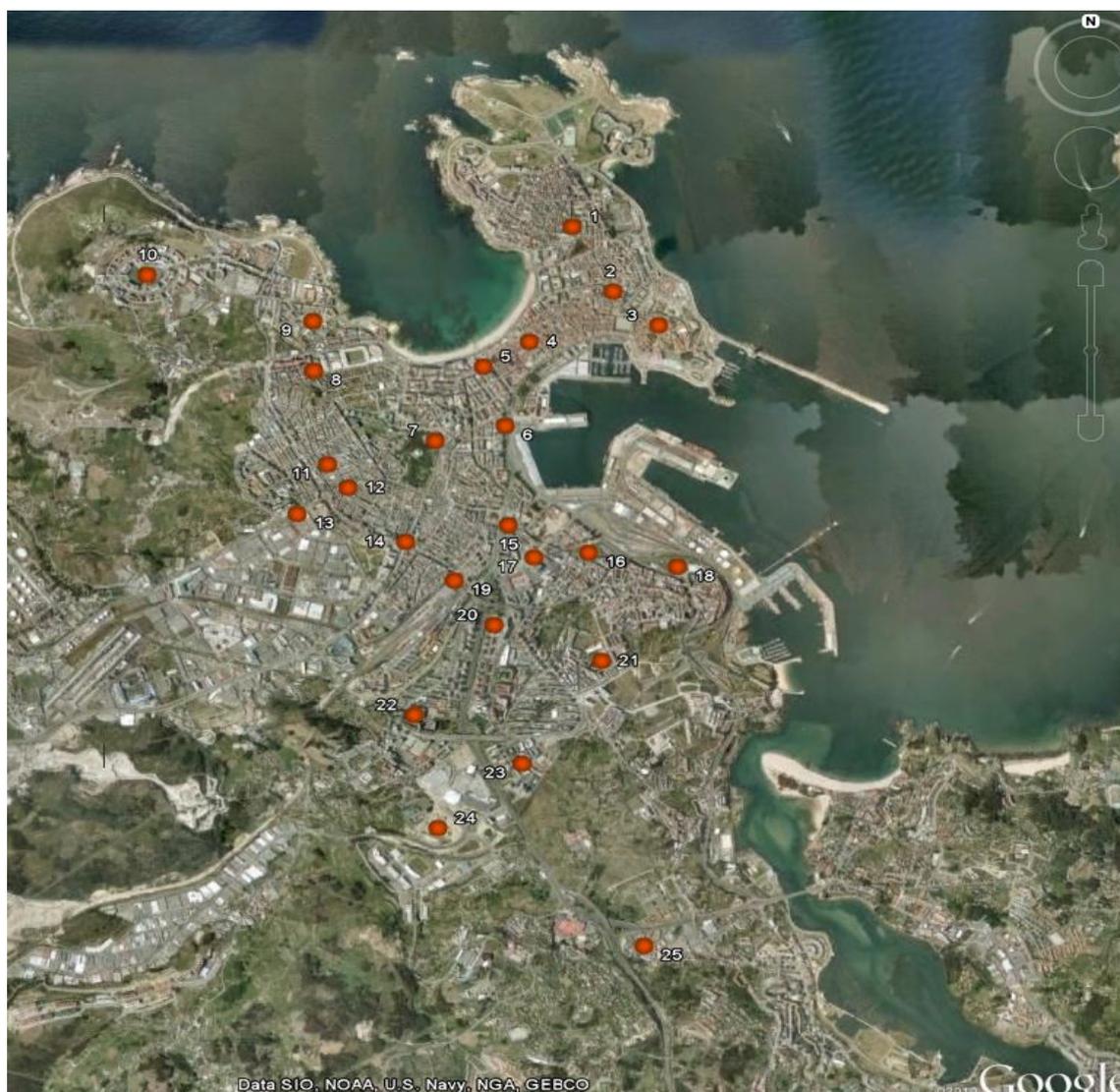


Figura 1. Mapa de "google earth" con situación de los puntos de muestreo.

MÉTODO DE MUESTREO

Según la normativa, el método de referencia para la medición de benceno es el que se describe en la norma UNE-EN 14662:2006¹⁷, en la que se establecen cuatro procedimientos para la determinación de benceno:

1. Norma UNE-EN 14662-1:2006 "Calidad del aire ambiente. Método de medida de las concentraciones de benceno. Parte 1: Muestreo por aspiración seguido de desorción térmica y cromatografía de gases"
2. Norma UNE-EN 14662-2:2006 "Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno. Parte 2: Muestreo por aspiración seguido de desorción por disolvente y cromatografía de gases"
3. Norma UNE-EN 14662-3:2006 "Calidad del aire ambiente. Método de medida de las concentraciones de benceno. Parte 1: Muestreo automático por aspiración con cromatografía de gases in situ"
4. Norma UNE-EN 14662-4:2006 "Calidad del aire ambiente. Método normalizado para la medida de la concentración de benceno. Parte 4: Muestreo difusivo seguido de desorción térmica y cromatografía de gases"

El método de muestreo empleado en este estudio está basado en la norma UNE-EN 14662-4:2006 (válida para valores desde 0,5 hasta 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en una muestra de aire recogida habitualmente en un período de 14 días). El límite superior se establece por la capacidad de adsorción del adsorbente empleado y por el rango lineal de la instrumentación analítica empleada. Se realiza una captación de los BTEX sobre uno de los adsorbentes recomendados. El adsorbente empleado en este estudio es el Carbograph 4TM, con base de carbón grafitizado, que soporta temperaturas máximas de 400°C, es hidrofóbico y presenta un área superficial específica de 210 m^2/g .

El nombre comercial es Radiello®, patentado por FONDAZIONE SALVATORE MAUGERI-IRCCS, Padova (Italia) y distribuido por Sigma-Aldrich, Química. Es un cartucho formado por una red cilíndrica de acero inoxidable ($3 \times 8 \mu\text{m}$) con un diámetro interno de 4,8 mm relleno de 350 ± 10 mg de Carbograph 4TM de 35-50 tamaño de malla. Este cartucho está alojado de forma coaxial dentro de un cuerpo difusivo de policarbonato y polietileno microporoso. Entre las ventajas más destacadas del Radiello® frente a otros muestreadores pasivos están la posibilidad de adsorción de concentraciones elevadas a elevada velocidad sin depender de la humedad relativa del ambiente y de la velocidad del viento en un rango de 0,01 a 10 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, lo que hace adecuado el muestreo de aire exterior.

¹⁷ Norma UNE-EN 14662:2006 (marzo 2006). Comité Técnico AEN/CTN 77 Medio Ambiente cuya Secretaría desempeña AENOR. DL: M10275:2006

Los cartuchos nuevos no necesitan acondicionamiento y aquellos que han sido utilizados con anterioridad se acondicionan a una temperatura de 350°C con un flujo de helio de 60 mL/min durante 3 horas. Posteriormente se almacenan en tubos de vidrio (previamente lavados con metanol e introducidos en una mufla a 350°C durante 12 horas) cerrados herméticamente con tapas lavadas con agua milli-Q fresca. El día anterior al muestreo todos los tubos se acondicionan a 350°C durante 15 minutos.

Se han realizado dos campañas de muestreo en el año 2011, la primera (Campaña 1) del 29 de junio al 6 de julio, coincidiendo con una época cálida y sin lluvias y la segunda (Campaña 2) del 21 al 31 de octubre, en una época templada/fría y con abundantes lluvias. Los períodos de muestreo han sido de 7 días en la primera campaña y de 10 días en la segunda, en las fechas y horas que se recogen en la tabla V.

Tabla V. Período en el que se realizaron las campañas de muestreo.

Punto	CAMPAÑA 1				CAMPAÑA 2			
	Inicio de muestreo		Final de muestreo		Inicio de muestreo		Final de muestreo	
	Día	Hora	Día	Hora	Día	Hora	Día	Hora
1	29/06/2011	9:20	06/07/2011	8:08	21/10/2011	8:10	31/10/2011	8:15
2	29/06/2011	9:30	06/07/2011	8:16	21/10/2011	8:18	31/10/2011	8:21
3	29/06/2011	9:50	06/07/2011	8:23	21/10/2011	8:30	31/10/2011	8:30
4	29/06/2011	10:10	06/07/2011	8:35	21/10/2011	8:50	31/10/2011	8:43
5	29/06/2011	10:25	06/07/2011	8:48	21/10/2011	9:01	31/10/2011	8:55
6	29/06/2011	10:35	06/07/2011	8:55	21/10/2011	9:09	31/10/2011	9:03
7	29/06/2011	10:55	06/07/2011	9:03	21/10/2011	9:25	31/10/2011	9:17
8	29/06/2011	11:38	06/07/2011	9:32	21/10/2011	9:39	31/10/2011	9:26
9	29/06/2011	11:45	06/07/2011	9:40	21/10/2011	9:47	31/10/2011	9:31
10	29/06/2011	12:55	06/07/2011	10:50	21/10/2011	9:58	31/10/2011	9:43
11	29/06/2011	11:30	06/07/2011	9:24	21/10/2011	10:23	31/10/2011	10:07
12	29/06/2011	11:10	06/07/2011	9:18	21/10/2011	10:14	31/10/2011	9:57
13	29/06/2011	12:30	06/07/2011	10:00	21/10/2011	10:31	31/10/2011	10:15
14	29/06/2011	12:43	06/07/2011	10:14	21/10/2011	10:45	31/10/2011	10:27
15	29/06/2011	13:05	06/07/2011	10:30	21/10/2011	11:03	31/10/2011	10:48
16	29/06/2011	13:25	06/07/2011	-	21/10/2011	11:19	31/10/2011	11:02
17	29/06/2011	13:15	06/07/2011	10:35	21/10/2011	11:10	31/10/2011	10:55
18	29/06/2011	13:35	06/07/2011	10:55	21/10/2011	11:27	31/10/2011	11:10
19	29/06/2011	12:55	06/07/2011	10:20	21/10/2011	10:53	31/10/2011	10:36
20	29/06/2011	13:55	06/07/2011	11:10	21/10/2011	11:43	31/10/2011	11:33
21	29/06/2011	14:14	06/07/2011	11:20	21/10/2011	11:56	31/10/2011	-
22	29/06/2011	14:30	06/07/2011	11:35	21/10/2011	12:18	31/10/2011	12:08
23	29/06/2011	14:20	06/07/2011	11:30	21/10/2011	12:07	31/10/2011	11:55
24	29/06/2011	14:14	06/07/2011	11:42	21/10/2011	12:27	31/10/2011	12:16
25	29/06/2011	14:55	06/07/2011	11:53	21/10/2011	12:47	31/10/2011	12:25

- sin dato

A modo de ejemplo se presentan en la figura 2 algunas fotografías de los captadores colocados a una altura entre 3,5 y 4,5 m, en algunos de los puntos de muestreo (farolas, semáforos, señales de tráfico, etc.).



Figura 2. Montaje de muestreo en algunos de los emplazamientos objeto de estudio.

En algunos de los puntos de muestreo se colocaron dos captadores pasivos (duplicado) en un mismo punto para comprobar la precisión de la medida que resultó ser satisfactoria con coeficientes de variación inferiores al 5%.

Además, se han realizado blancos de campo utilizando tubos idénticos a los empleados para el muestreo. Estos tubos se transportaron a algunos de los puntos de muestreo con el resto de captadores y se abrieron el mismo intervalo de tiempo que se emplea para montar el captador de muestra. A continuación se cierran, se introducen

en un tubo de vidrio que se cierra herméticamente y se dejan todo el período que dura la exposición junto con los captadores de muestreo. Una vez terminado el mismo se vuelven a abrir, durante un intervalo de tiempo similar al que se emplea para recoger la muestra. A continuación se transportan al laboratorio junto con las muestras para su análisis. Las muestras y los blancos fueron almacenadas a una temperatura de -80°C hasta su análisis (no más de 3 días).

Los valores de blancos de campo obtenidos están por debajo del 4% del valor obtenido en las muestras.

MÉTODO DE ANÁLISIS

Al igual que el muestreo, el método de análisis está basado en la norma UNE-EN 14662:2006¹⁷ en la que se emplea la desorción térmica y la cromatografía de gases con detección de espectrometría de masas (TD-GC-MS) como técnica analítica. La desorción térmica no requiere el uso de disolventes tóxicos como el disulfuro de carbono, garantiza niveles muy bajos de detección, es adecuado para la detección por espectrometría de masas y permite la recuperación analítica satisfactoria de los analitos adsorbidos en los cartuchos.

El análisis se realizó por cromatografía de gases con detección de espectrometría de masas (GC-MS) con ionización electrónica y con detección de trampa de iones en un cromatógrafo Thermo Finnigan Polaris Q, con las siguientes condiciones:

- *Columna cromatográfica:* SGE BPX-VOL 30 m x 0.25 mm x 1.4 mm
- *Inyección en modo desorción térmica (Perkin Elmer Turbomatrix):* $T_{\text{tubo}} = 370^{\circ}\text{C}$; $t = 8$ min; $T_{\text{trampa fría 1}} = -30^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{trampa fría 2}} = 350^{\circ}\text{C}$; Flujo desorción tubo= 60 mL/min y flujo desorción trampa= 3 mL/min.
- *Elución cromatográfica:* 35°C (2 min) $\rightarrow 119^{\circ}\text{C}$, $5^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow 119^{\circ}\text{C}$, (2 min) $\rightarrow 150^{\circ}\text{C}$, $2.4^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow 150^{\circ}\text{C}$ (5 min). Flujo constante de 1 mL/min. Línea de transferencia a 260°C .
- *Detección en modo full-scan.*

Calibración y cuantificación

Ante la dificultad de realizar calibración con patrones líquidos sobre tubos Radiello®, se optó por la utilización de tubos de Carbograph™ (200 mg) sobre los que se inyectaron disoluciones patrón de BTEX en metanol de concentraciones entre 1 y 2000 ng.

Posteriormente para comprobar la aplicación de esta calibración, se generaron patrones gaseosos en un cromatógrafo de gases por inyección de patrones líquidos sobre tubos de desorción equipados con tubos Radiello® a una temperatura de 150°C y

con un flujo de helio de 60 mL/min. Seguidamente se cuantificaron frente a los patrones líquidos, obteniendo resultados satisfactorios y comparables, que se muestran en las gráficas de la figura 3.

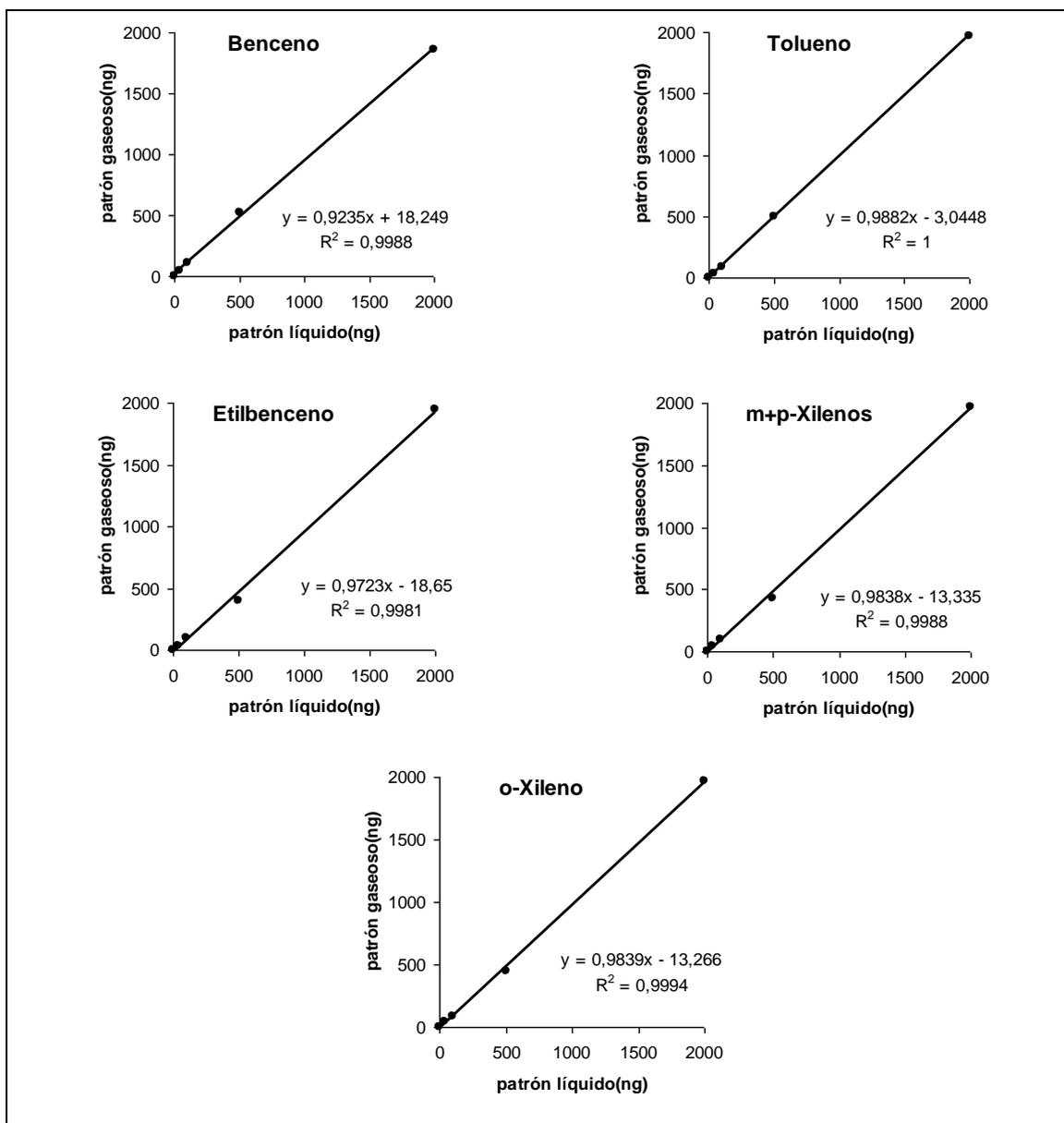


Figura 3. Calibración/cuantificación patrón líquido vs patrón gaseoso.

Los límites de cuantificación instrumentales son de 0,19 ng para benceno; 0,30 ng para tolueno; 0,24 ng para etilbenceno, 0,47 ng para m+p-xilenos y 0,25 ng para o-xileno.

Además se han realizado blancos de laboratorio encontrándose por debajo del 0,1% del valor encontrado en las muestras.

Validación del método de análisis

Para el cálculo de la recuperación analítica se sobrecargaron cinco tubos con diferentes concentraciones de los analitos de interés en un rango entre 1 y 4000 ng. El ensayo se hizo por triplicado y los resultados se indican en la Tabla VI.

Tabla VI. Estudio de la recuperación analítica (R).

	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	m+p-Xilenos	o-Xileno
% R	98,7	93,0	92,4	95,1	91,4
Cv%	6,6	5,7	5,9	4,9	7,1

RESULTADOS

EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Para expresar las concentraciones de BTEX en el aire es necesario conocer las velocidades de muestreo¹⁸ para cada uno de los analitos. La propia casa comercial proporciona esta información que ha sido calculada de forma experimental en cámaras de atmósfera controlada a una temperatura estándar de 25°C (tabla VII). Este valor depende de la temperatura de exposición ambiental y del número de días de muestreo.

Tabla VII. Velocidades de muestreo a 25°C (298K) y 1013hPa.

	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	m+p-Xilenos	o-Xileno
Q ₂₉₈ [mL · min ⁻¹]	27,8* 26,8**	30,0	25,7	26,6	24,6

* con un límite de tiempo de exposición superior de 7 días

** con un límite de tiempo de exposición superior de 14 días

El dato anterior tendrá que corregirse en función de la temperatura media de exposición de los tubos pasivos en la ciudad en cada campaña y que ha sido calculada a partir de los datos de temperatura proporcionados por las estaciones meteorológicas y de calidad del aire que se encuentran en la ciudad de A Coruña y que se comentarán más adelante.

$$Q_K = Q_{298} \left(\frac{K}{298} \right)^{1,5}, \text{ en donde:}$$

K= temperatura media de exposición expresada en grados kelvin.

¹⁸ www.radiello.com Nota técnica nº 145-01-2006 que se adjunta en las instrucciones de uso de los captadores pasivos Radiello®

Finalmente las concentraciones de BTEX en el aire se calculan de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$C \left[\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \right] = \frac{m \left[\mu\text{g} \right]}{Q_K \left[\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \right] \times t \left[\text{min} \right]} \cdot 1000000, \text{ en donde:}$$

C= concentración de analito en el aire, expresada en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

m= masa de analito después de restarle el blanco correspondiente

t= tiempo de exposición del Radiello®, expresado en minutos

CONDICIONES METEOROLÓGICAS

Las condiciones meteorológicas influyen en el tiempo que pasan los COV en la atmósfera y también son responsables de que un contaminante emitido por una fuente sea transportado en una dirección o en otra. A continuación se indican las condiciones meteorológicas en la ciudad de A Coruña durante las dos campañas de muestreo.

Para este estudio se incluyó información de variables meteorológicas como la temperatura, la radiación solar, la precipitación, la humedad relativa y la dirección e intensidad del viento. Se utilizaron los datos que proporcionan las estaciones meteorológicas que se encuentran en la ciudad^{19,20}, así como los proporcionados por el Servicio de Medio Ambiente del Ayuntamiento de A Coruña. También se han utilizado los datos de contaminantes: dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, ozono, monóxido de carbono, partículas y en algún caso de BTEX (Tabla VIII y figura 4) de aquellas estaciones de calidad del aire que disponían de analizadores para su medida.

Tabla VIII. Localización de estaciones de vigilancia de la calidad del aire en la ciudad de A Coruña y de otras estaciones meteorológicas.

	Altura** (m)	Organismo	Coordenadas (decimal)	
			Latitud	Longitud
Sta Margarita	43	Ayuntamiento de A Coruña (A)	43°21'47"N	08°24'39"O
Pablo Iglesias	65		43°20'52"N	8°23'50"O
Bens*	125		43°21'49"N	8°26'31"O
Dique*	3	Meteogalicia (M)	43°21'55"N	8°22'30"O
Coruña	38	Xunta de Galicia (X)	43°22'01"N	8°25'14"O
Torre de Hércules	19		43°22'58"N	8°24'33"O

*Solamente proporciona datos meteorológicos, solamente se han utilizado los datos de dirección y velocidad de viento

**Altura aproximada sobre el nivel del mar

Los valores de los diferentes parámetros durante el período de muestreo se han calculado como el valor promedio de los datos horarios o diezminutales de todas las estaciones que proporcionan dicho valor.

¹⁹ <http://aire.medioambiente.xunta.es/>

²⁰ <http://www2.meteogalicia.es/galego/observacion/estacions/estacions.asp>

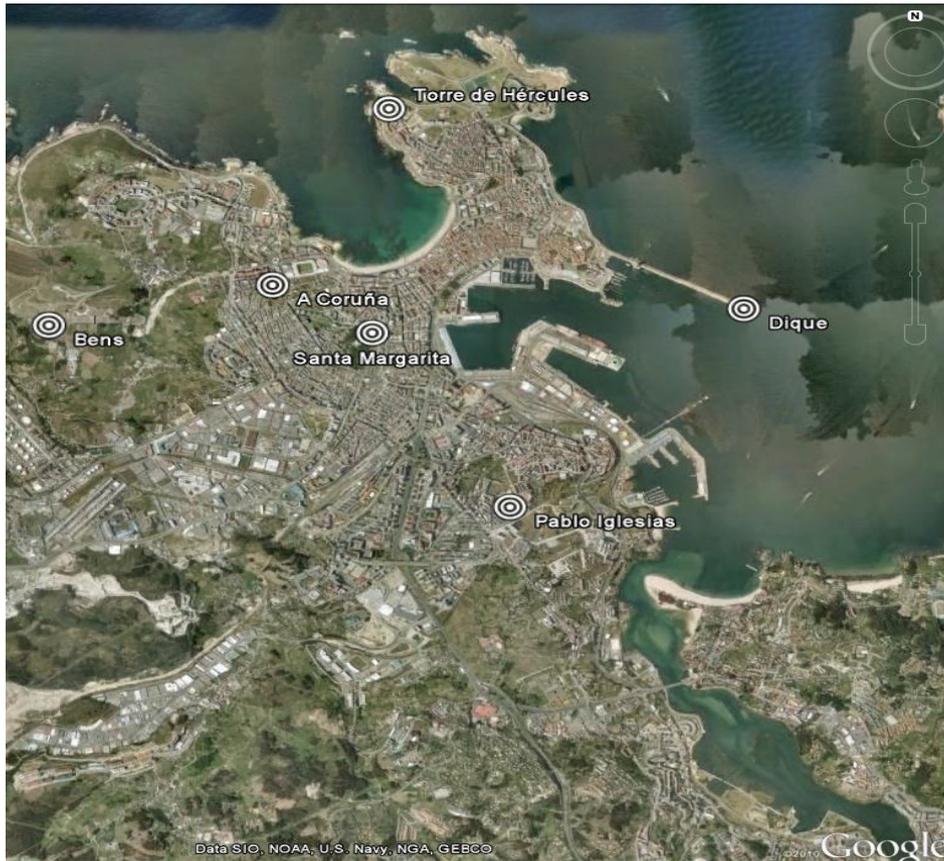


Figura 4. Mapa de "google earth" con situación de los estaciones meteorológicas y de calidad del aire.

Temperatura

En A Coruña la temperatura media durante la campaña 1 ha sido de $18,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ mientras que en la campaña 2 ha descendido hasta los $13,4 \pm 0,6^{\circ}\text{C}$ (figura 5). La temperatura está directamente relacionada con la concentración de estos compuestos en el aire, fundamentalmente en aquellas emisiones por manipulación de combustibles, disolventes, barnices y pinturas debido a procesos de evaporación y/o volatilización.

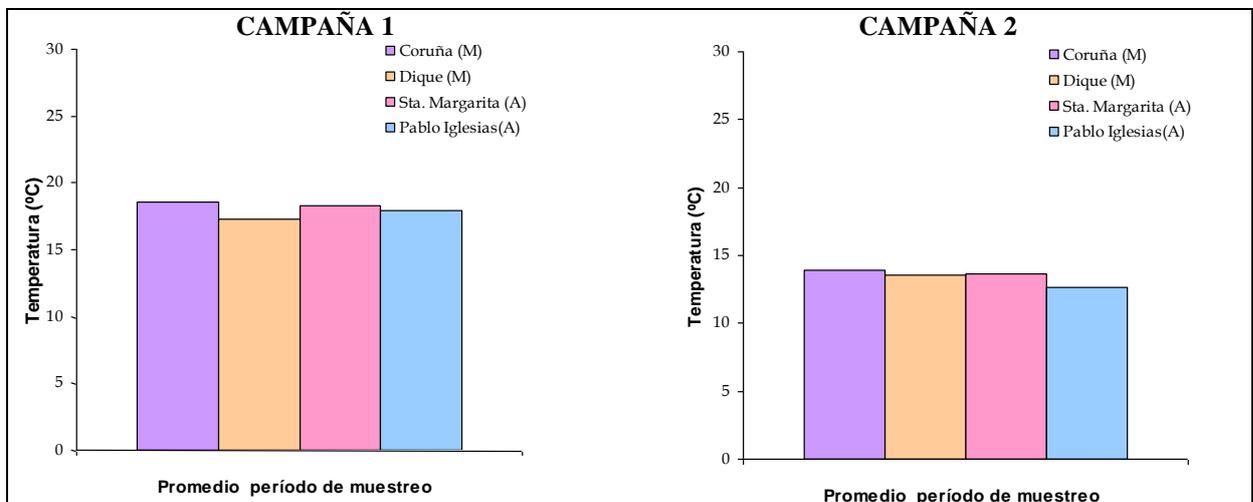


Figura 5. Variación de la temperatura durante el período de estudio.

Humedad relativa

Los valores de humedad ambiental promediados durante los días de muestreo fueron $74,6 \pm 5,5\%$ y $80,0 \pm 4,3\%$, para la primera y segunda campañas respectivamente (figura 6).

El efecto de la humedad relativa en las concentraciones de COV no resulta tan obvio como el efecto de otras variables como la radiación y la temperatura. Se podría esperar una correlación positiva entre la humedad y las concentraciones de COV, pero esta relación está justificada en base a una tercera variable: la radiación solar, ya que las reacciones de fotodegradación de los COV tienen lugar en presencia de radiación solar y, al mismo tiempo, esta variable se correlaciona positivamente con la temperatura y cuanto mayor es la temperatura menor es la humedad relativa.

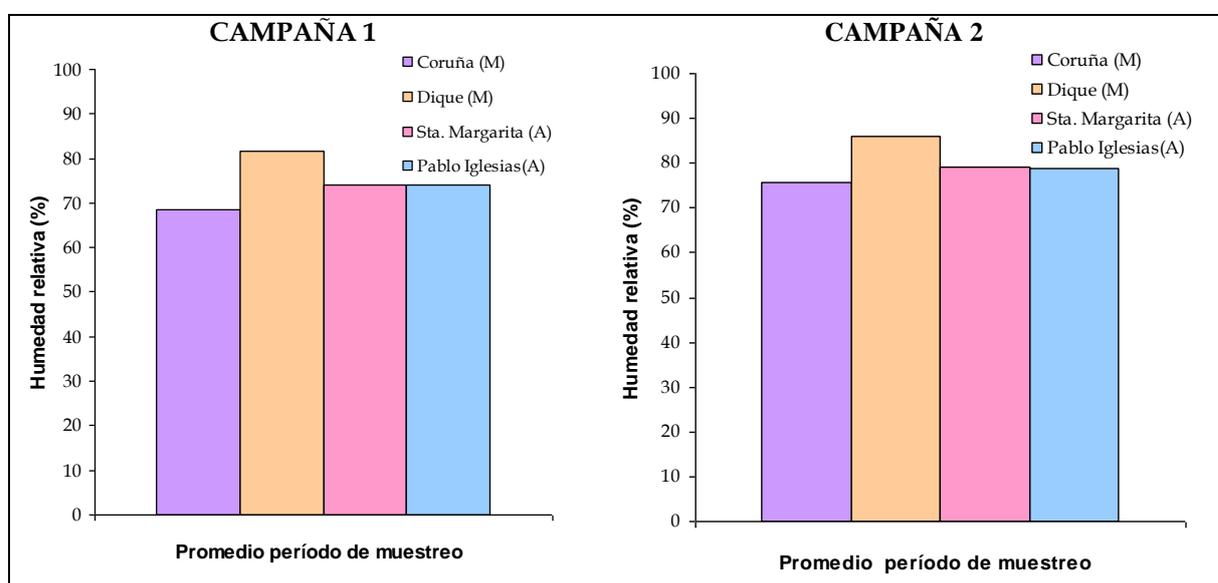


Figura 6. Variación de la humedad relativa durante el período de estudio.

Radiación

Durante la campaña 1 con un tiempo cálido y muy soleado el promedio fue de $280,4 \pm 5,7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ que descendió considerablemente en la campaña 2 hasta los $93,5 \pm 9,0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, debido al mal tiempo con frío y lluvias. Estos cálculos se han realizado considerando todas las horas del día y solamente en dos de las estaciones de medida que disponen de los sistemas de medición adecuados. La radiación es responsable de los fenómenos de fotodegradación de COV en la atmósfera que junto a los óxidos de nitrógeno reaccionan en presencia de luz solar para formar ozono.

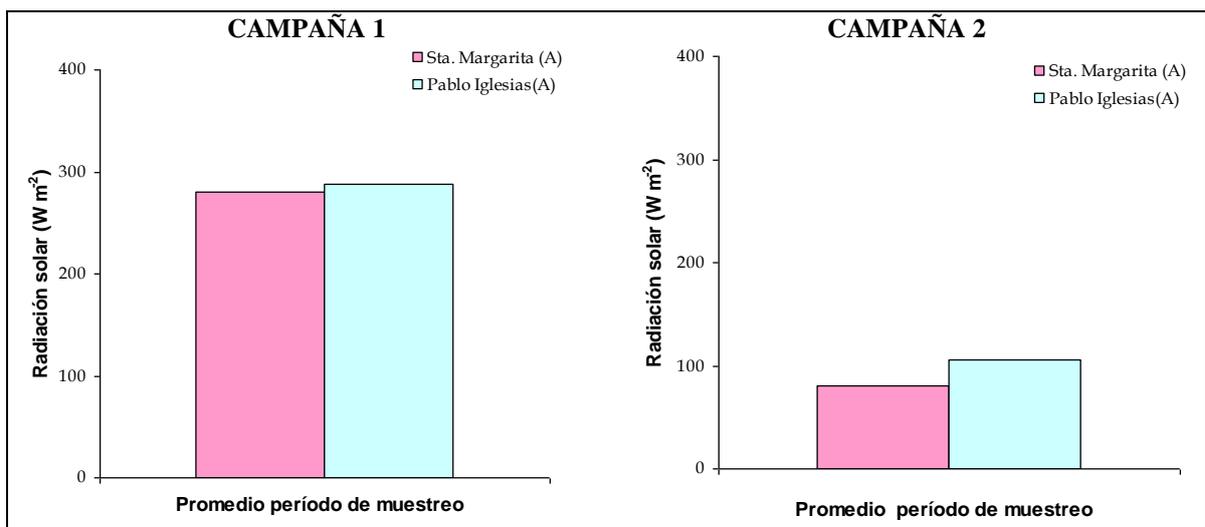


Figura 7. Variación de la radiación solar durante el período de estudio.

Precipitación

Durante el período de estudio las precipitaciones se produjeron durante la campaña 2 con una precipitación acumulada promedio de $6,4 \pm 1,9 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$, siendo prácticamente nula en la campaña 1 con $0,10 \pm 0,05 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$ (figura 8).

La precipitación en forma de lluvia no debería afectar de forma directa a la concentración de BTEX, aunque sí pueden ser arrastrados ligeramente mediante el arrastre mecánico por acción de las gotas de lluvia la caer. Sólo aquellos COV más hidrofílicos (entre los que no se encuentran los BTEX) pueden ser eliminados mediante solubilización en las gotas de lluvia.

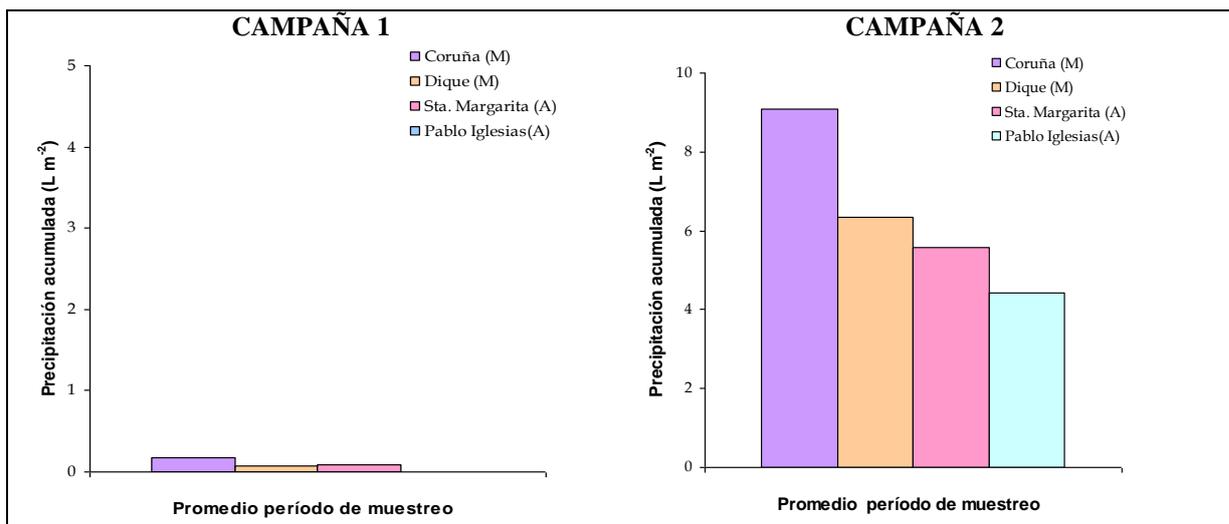


Figura 8. Variación de la precipitación durante el período de estudio.

Intensidad y dirección del viento

El viento es un fenómeno meteorológico complejo que se ve afectado por la circulación atmosférica general, el relieve y las diferencias térmicas entre la tierra y el mar. En términos generales, en la zona objeto de estudio la circulación de vientos predominantes es N-NE durante el periodo de verano y primavera (estación templada) mientras que en otoño e invierno (estación fría) se invierte esta tendencia y predominan vientos con dirección S-SE.

La influencia que el viento ejerce sobre las concentraciones de COV dependerá tanto de la dirección como de la intensidad del viento y de la ubicación de las fuentes de contaminación. De esta manera, si el punto de muestreo está situado a sotavento de un foco emisor las concentraciones medidas en ese punto serán mayores que las registradas a barlovento del mismo foco.

Además de la dirección del viento, la velocidad horizontal tiene gran influencia en las concentraciones de COV ya que el viento produce una dilución eficiente de las emisiones locales y regionales. Normalmente, bajas velocidades de viento se corresponden con el registro de concentraciones de COV más elevadas y viceversa. De esta manera, el viento además de arrastrar masas de aire envejecidas al punto de muestreo también es responsable del transporte de los contaminantes hasta zonas más o menos alejadas del foco emisor.

En las figuras 9 y 10 se muestra la rosa de los vientos considerando los datos horarios de dirección e intensidad de viento registrados durante todos los días del período de muestreo y para todas las estaciones. Respecto a las direcciones de viento predominantes se observan los perfiles típicos de este área con vientos soplando principalmente del norte-noreste en la época templada y predominancia de los vientos del sur en la época fría, claramente en las estaciones de Dique y Bens y con menor claridad para la estación de Sta. Margarita.

La ubicación de las estaciones es muy importante, algunas de ellas se encuentran cerca de edificaciones que pueden influir en sus medidas (por ejemplo Pablo Iglesias que indica un perfil idéntico en ambas épocas; situación que ocurriría igual con Coruña, pero que al no disponer de datos no se puede comparar).

El promedio de las velocidades del viento han sido ligeramente más bajas en la estación fría ($\sim 1,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) que en la templada ($\sim 3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), las velocidades más altas se produjeron con direcciones N-NE en la época templada y S-SE en la fría y en las estaciones con menos obstáculos físicos a su alrededor.

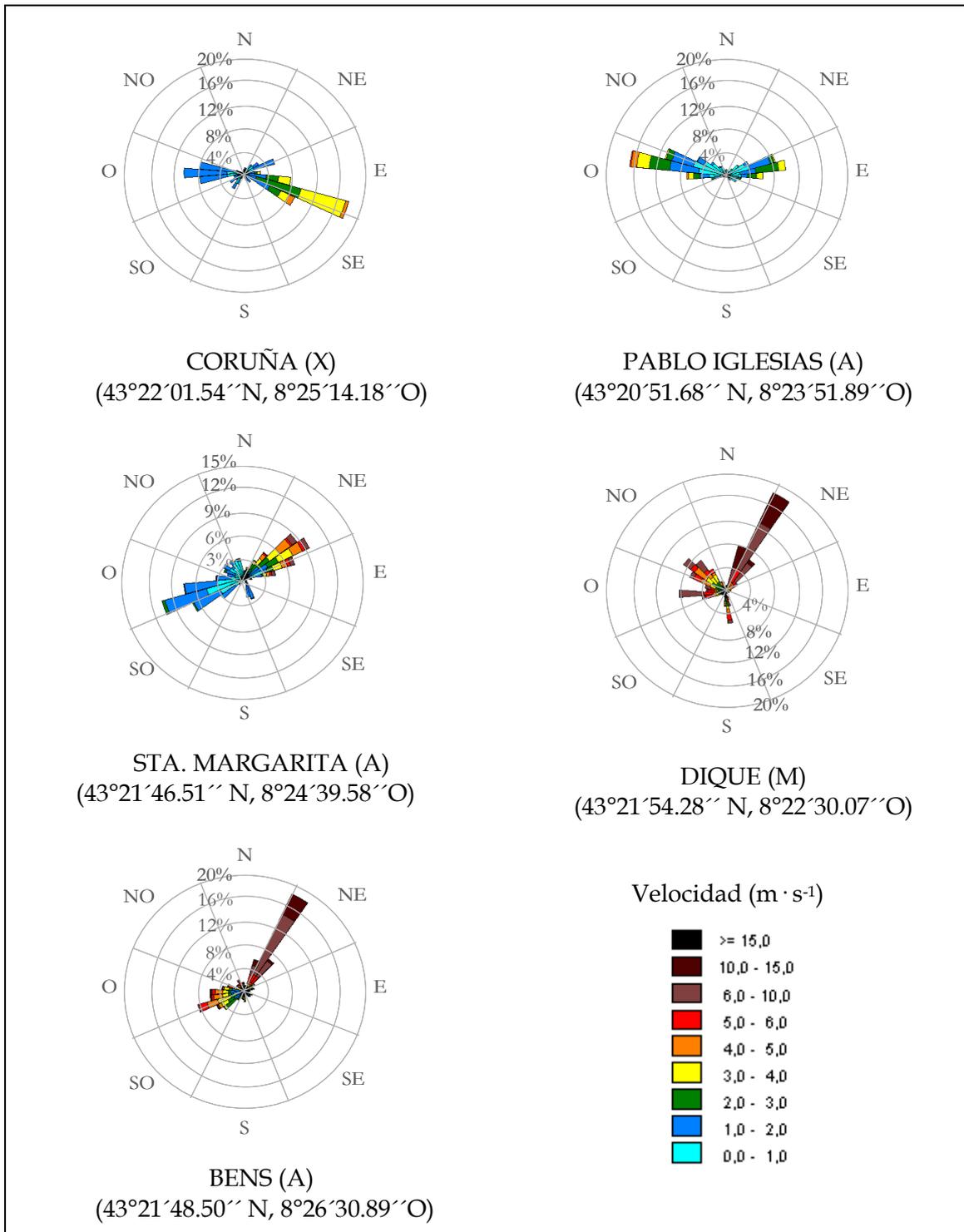


Figura 9. Rosas de vientos de frecuencias de las velocidades promedio según la dirección durante la Campaña 1.

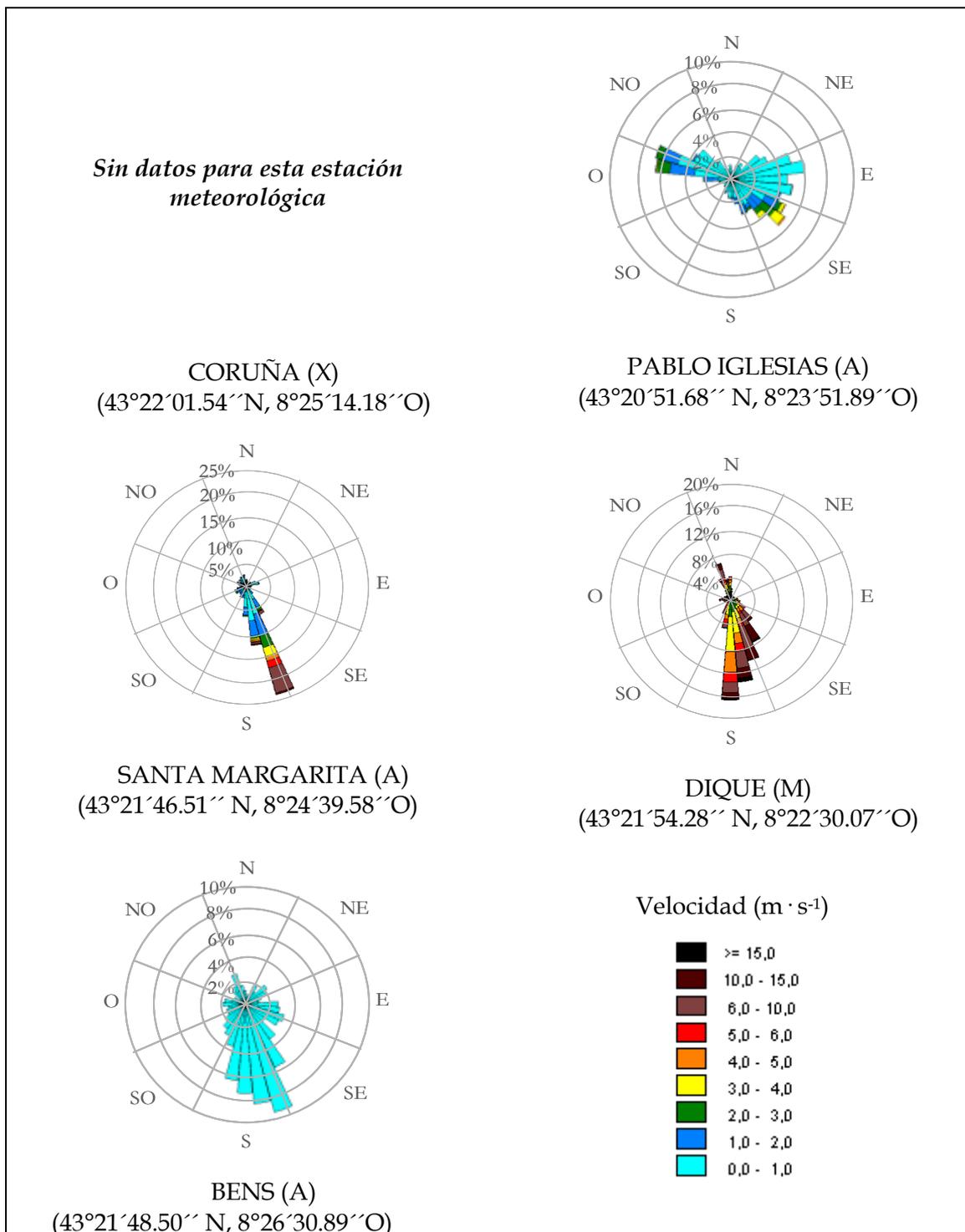


Figura 10. Rosas de vientos de frecuencias de dirección con las velocidades promedio durante la Campaña 2.

NIVELES DE BTEX

En la tabla siguiente (tabla IX) se recogen los valores obtenidos para las dos campañas de muestreo. Por problemas durante el mismo no se tienen datos para el punto 16 en la campaña 1 ni para el punto 21 en la campaña 2. Se ha cubierto un área espacial de aproximadamente 3 - 4 Km en diferentes ubicaciones (calles estrechas, avenidas de entrada en la ciudad, plazas, parques, puntos a diferentes alturas en la ciudad) y en dos escenarios de condiciones meteorológicas diferentes. Las concentraciones obtenidas son similares a las de otras zonas urbanas con la limitación de que el estudio que aquí se presenta corresponde a dos semanas en un año.

Tabla IX. Concentraciones de BTEX, expresadas en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Punto	CAMPAÑA 1					CAMPAÑA 2				
	B	T	EB	m+p-X	o-X	B	T	EB	m+p-X	o-X
1	0,39	2,86	0,27	0,33	0,12	0,21	2,06	0,56	2,28	0,82
2	0,79	4,00	0,53	0,83	0,32	1,20	3,96	0,96	3,73	1,35
3	1,40	8,53	1,20	1,94	0,91	0,94	2,83	0,57	2,12	0,85
4	0,36	94,8	4,86	5,81	2,91	1,74	5,77	1,46	5,35	2,33
5	0,48	8,01	2,11	3,50	1,73	0,51	2,30	0,76	3,03	1,25
6	1,57	7,74	1,49	2,27	1,03	1,74	5,58	1,13	2,95	1,30
7	0,35	15,2	0,39	0,63	0,33	2,06	5,71	1,20	3,04	1,47
8	1,24	14,3	3,31	3,76	1,34	1,05	2,65	0,61	1,81	0,88
9	0,42	4,03	0,51	0,89	0,45	0,89	2,32	0,53	1,46	0,67
10	1,09	11,6	0,96	1,42	0,76	1,06	2,72	0,52	1,95	0,63
11	1,09	10,4	0,83	1,44	0,64	1,20	5,55	0,89	2,73	1,12
12	1,14	9,75	1,49	2,12	1,10	0,25	3,23	0,89	3,19	1,48
13	0,92	6,73	0,57	0,80	0,48	1,28	5,17	0,86	2,35	1,20
14	0,84	5,48	0,75	1,23	0,52	1,93	6,06	1,11	3,38	1,80
15	0,81	10,6	0,59	1,03	0,59	1,31	3,22	0,77	2,39	1,11
16	Sin dato					0,42	2,28	0,56	1,88	0,85
17	0,88	5,51	0,76	1,27	0,56	1,56	4,66	1,02	4,10	1,48
18	0,90	2,66	0,75	1,23	0,67	0,92	2,58	0,82	2,45	1,10
19	0,39	22,4	1,57	2,40	0,84	1,02	2,57	0,58	2,16	0,84
20	0,42	33,7	0,97	3,03	1,63	0,32	1,19	0,41	1,46	0,69
21	0,27	7,99	0,22	0,45	0,29	Sin dato				
22	0,54	11,2	0,44	0,61	0,33	0,18	0,48	0,27	0,77	0,38
23	0,81	3,81	0,52	0,58	0,31	0,22	1,32	0,51	1,69	0,79
24	0,63	2,61	0,44	0,57	0,31	0,60	2,74	0,38	1,16	0,53
25	0,44	6,99	0,36	0,54	0,28	0,06	0,73	0,26	0,87	0,38

B= Benceno, T= Tolueno; EB= Etilbenceno; m+p-X= m+p-Xilenos; o-X= o-Xileno. El valor de tolueno de la muestra 4 en la campaña 1 debe tomarse con precaución pues sobrepasa el máximo validado con el procedimiento de análisis; las muestras 19 y 20 se encuentran muy próximas a dicho valor.

En la tabla X se resumen los resultados obtenidos en las dos campañas bajo la utilización de ciertos parámetros estadísticos (media, mediana y rango de concentraciones). A pesar de que no hay el número suficiente de muestras para poder comparar las concentraciones de benceno con el valor límite legislado (la cobertura mínima temporal tendría que ser del 14%, con una medición aleatoria por semana y/o 8 semanas distribuidas de manera uniforme a lo largo del año); ninguno de los puntos de muestreo y por lo tanto el valor promedio de benceno en la ciudad sobrepasa dicho valor límite promedio anual de $5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Tabla X. Valor medio, rango de concentración y mediana para los BTEX (n=24, campaña).

		Máximo	Mínimo	Media	Mediana
		($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
Benceno	Campaña 1	1,57	0,27	0,76	0,80
	Campaña 2	2,06	0,06	0,94	0,98
Tolueno	Campaña 1	94,8	2,61	13,0	8,00
	<i>Campaña 1*</i>	15,2	2,61	7,62	7,74
	Campaña 2	6,06	0,48	3,24	2,73
Etilbenceno	Campaña 1	4,86	0,22	1,08	0,75
	Campaña 2	1,46	0,26	0,73	0,69
m+p-Xileno	Campaña 1	5,81	0,33	1,61	1,23
	Campaña 2	5,35	0,77	2,43	2,32
o-Xileno	Campaña 1	2,91	0,12	0,77	0,57
	Campaña 2	2,33	0,38	1,05	0,99
ΣBTEX	Campaña 1	108	3,98	17,2	13,4
	<i>Campaña 1*</i>	24,0	3,98	10,88	9,36
	Campaña 2	16,7	2,08	8,40	7,58

* sin las muestras 4, 19 y 20 (para la campaña 1, n=21)

Como ya se ha comentado anteriormente se han obtenido valores elevados en la campaña 1 para tolueno de 94,8; 22,4 y 33,7 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ en los puntos 4, 19 y 20, respectivamente. En los mismos puntos se registran las concentraciones más elevadas del resto de compuestos. A continuación, los puntos 7, 8, 10, 11, 12, 22 alcanzan valores $\sim 12 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

En la siguiente figura se indica la variación espacial y temporal para cada uno de los puntos de muestreo y para cada una de las campañas, respectivamente. Durante la primera campaña los compuestos mayoritarios han sido tolueno y etilbenceno en todos los puntos, el benceno se ha mantenido prácticamente en niveles similares en ambas campañas y el grupo de xilenos ha visto incrementada su concentración en la segunda.

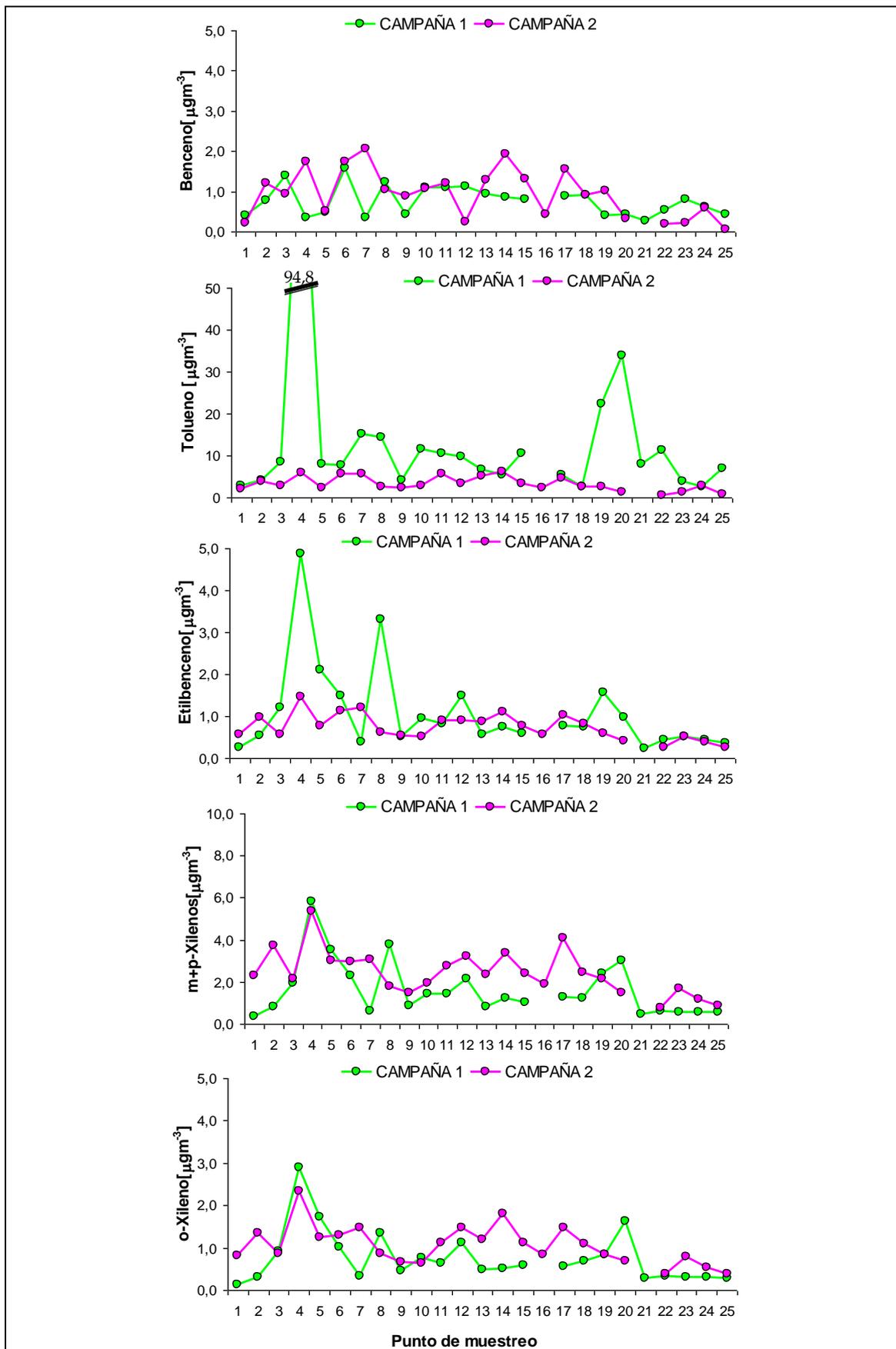


Figura 11. Variación de la concentración de BTEX en función del punto de muestreo y del período de estudio.

SUMA DE BTEX

En la figura 12 se representan la suma de concentraciones de los BTEX en cada uno de los puntos de muestreo y para las dos campañas. Se puede observar la gran variación en función del punto de muestreo.

En la Campaña 1 el Σ BTEX oscila entre concentraciones desde $3,98 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (punto 1) hasta $108,2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (punto 4), con una media de $17,2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ y una mediana de $13,4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Si eliminamos la muestra 4, el valor máximo disminuye hasta $39,8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (punto 20), con una media de $13,2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ y una mediana de $13,1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ y si eliminamos las muestras 19 y 20 el valor máximo disminuye hasta $24,0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (punto 8), con una media de $11,2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ y una mediana de $9,5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Durante la Campaña 2 el Σ BTEX oscila entre concentraciones desde los $2,08 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (punto 22) hasta los $16,6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (punto 4), con una media de $8,4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ y una mediana de $7,6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. En la primera campaña la estabilidad atmosférica era muy grande lo que podría provocar un aumento de los niveles de estos contaminantes que quedan atrapados bajo una capa de aire caliente y no pueden dispersarse verticalmente, unido a las bajas velocidades de viento reinantes en dicho período.

Por lo general, a igualdad de fuentes y tasas de emisión, las altas concentraciones de contaminantes en el aire pueden estar relacionadas con las inversiones ya que éstas inhiben la dispersión de contaminantes. La capa límite atmosférica o capa de mezcla representa el estrato de aire sujeto a la influencia de la superficie terrestre. La determinación de la altura de capa de mezcla nos permite conocer la profundidad vertical de la atmósfera donde se produce el mezclado y dispersión de los contaminantes, de ahí la gran importancia a la hora de estudiar episodios de contaminación.

Lo interesante sería conocer la variación horaria de la misma a lo largo del día, lo cual no se realiza en este estudio. No obstante y con las limitaciones que presenta se han calculado las alturas de la capa de mezcla mediante el programa RAOB 5.7 (RAwinsonde OBServation, Environmental Research Services, LLC) a partir de los radiosondeos proporcionados por la Agencia Estatal de Meteorología, realizados a las 12 h del mediodía y a las 0 h de la noche, hora local.

En la figura 13 se representa la proporción relativa de las alturas de capa de mezcla durante la campaña 1. Los niveles altos de Σ BTEX coinciden con la presencia de inversiones térmicas a baja altura (impiden una dispersión de los contaminantes) unido a la ausencia de precipitación durante ese período, aunque los procesos de fotodegradación se vean favorecidos durante el día, debido a la radiación solar de ese período.

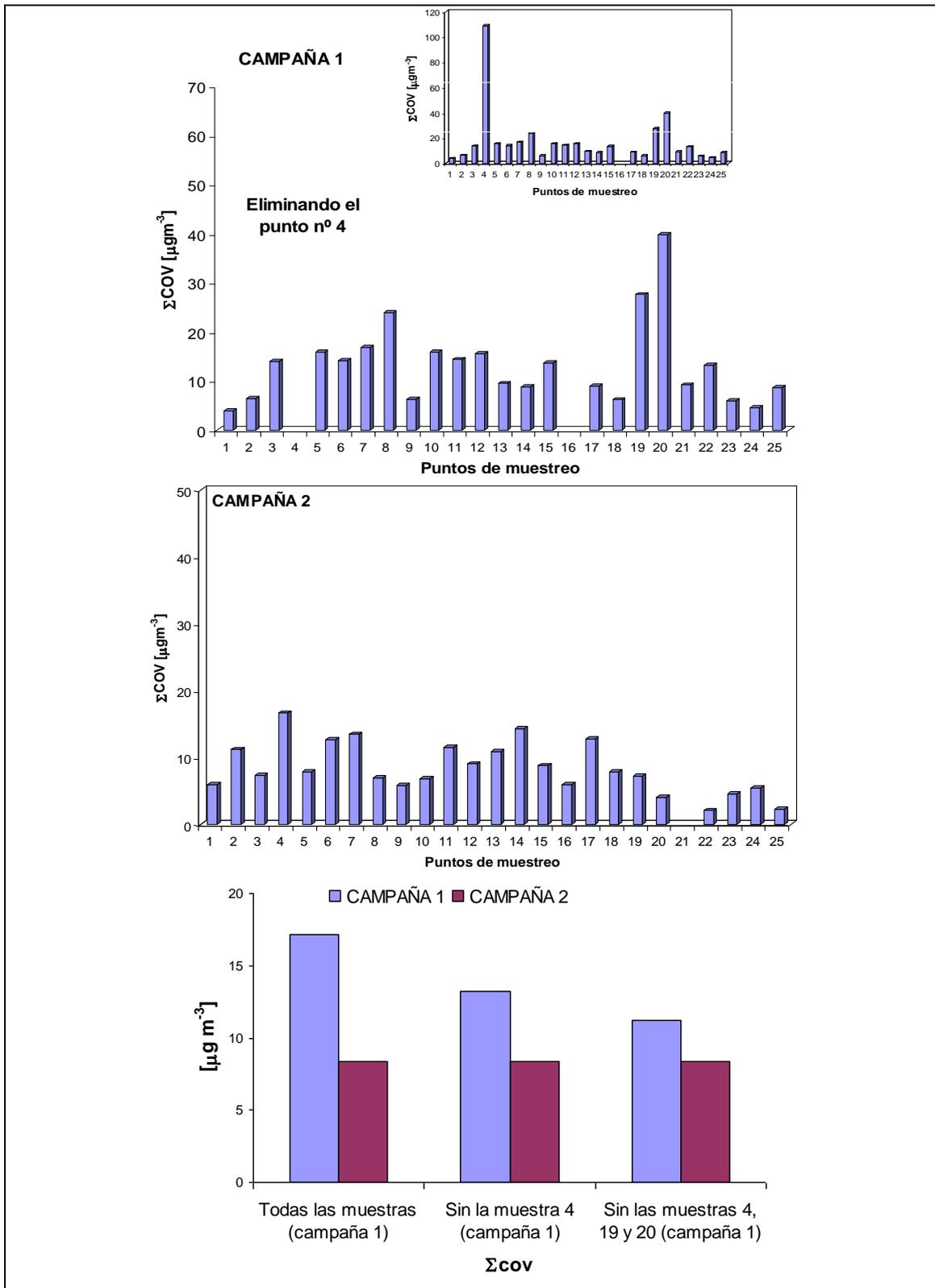


Figura 12. Σ BTEX en función del punto de muestreo y del período de estudio.

Campaña 1 (29 junio-6 julio)

■ <350 m ■ 350-700 m ■ >700 m

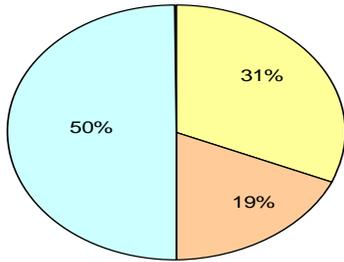


Figura 13. Proporción relativa de las alturas de capa de mezcla (m sobre el nivel de suelo) a partir de radiosondeos decodificados por el programa RAOB 5.7.

En la figura 14 se presentan los perfiles de temperatura de la atmósfera de algunos días durante la Campaña 1 (no se disponen de los datos para la Campaña 2). Se representa la presión atmosférica (en mb) en el eje principal y la altura (en km) en el eje secundario frente a la temperatura (en °C).

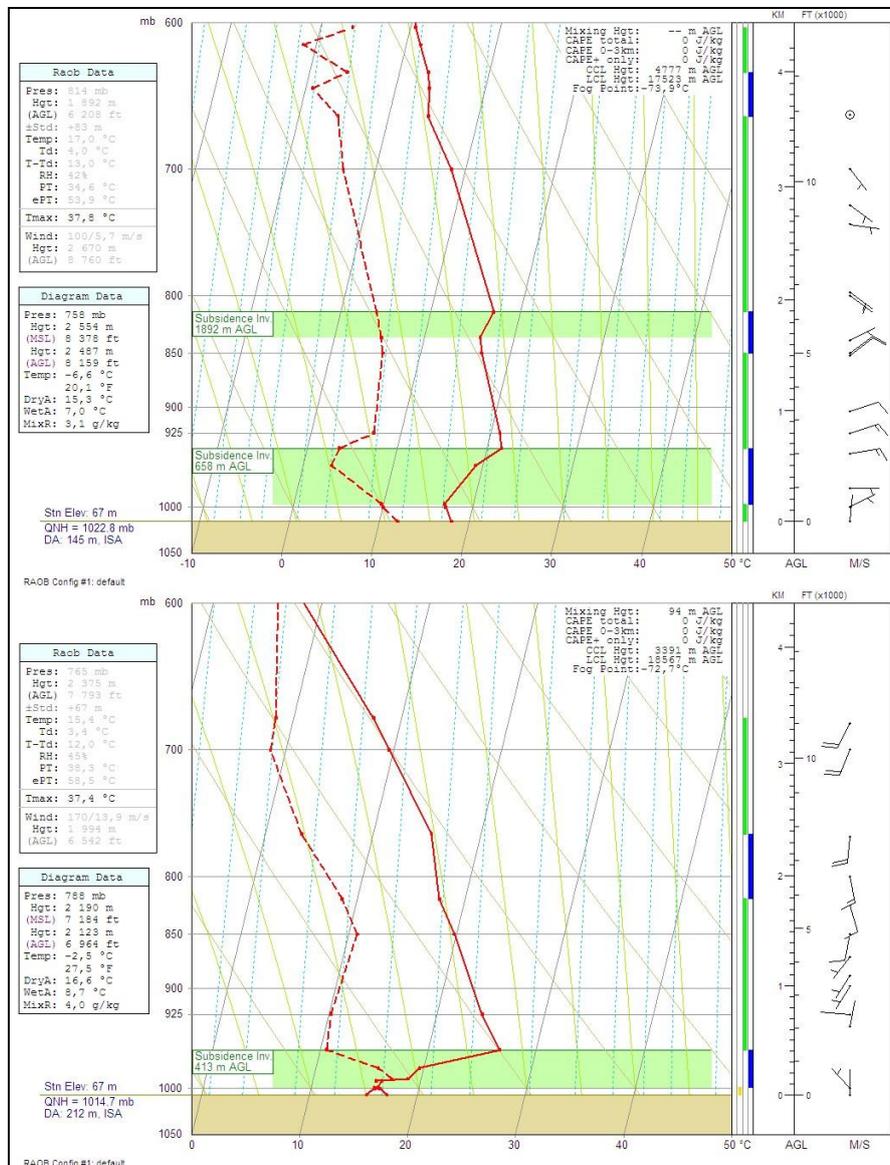


Figura 14. Perfiles de temperatura en la atmósfera obtenidos a partir de los radiosondeos decodificados con el programa RAOB, representativos de la Campaña 1.

La línea continua de color rojo representa la temperatura ambiente y la discontinua la temperatura de rocío (temperatura a partir de la cual el vapor de agua comienza a condensar en pequeñas gotas). Cuanto más cerca estén estas dos líneas más húmedo está el aire. Las zonas de color verde indican inversiones de temperatura, situación muy común pero generalmente confinada a una capa relativamente superficial.

CURVAS DE NIVEL

Para una visualización más rápida de los niveles de BTEX en la ciudad durante las dos campañas de muestreo se han representado las curvas de nivel obtenidas mediante el software Surfer ver. 10.4.799 de Golden Software Inc. La estimación de los puntos se ha realizado mediante la interpolación empleando el método de *kriging*, representando únicamente el área delimitada por los puntos de muestreo. Estas representaciones²¹ permiten obtener una visión espacial de los niveles de concentración en los diferentes puntos de la ciudad, en base a una escala de color (figuras 15 a 20).

Para la primera campaña se ha optado por eliminar de la representación los valores correspondiente a las muestras 4, 19 y 20. Estos puntos al presentar las concentraciones de tolueno y por lo tanto de suma de BTEX (Σ BTEX) más altas y tan diferenciadas a las de los demás puntos de muestreo distorsionarían las curvas de nivel.

Si se observan los gráficos para cada compuesto y la suma de la fracción BTEX en cada campaña, se observa que para la Campaña 1 el benceno y tolueno presentan distribuciones espaciales diferentes entre ellas que en algunas zonas son coincidentes a las que presentan etilbenceno y xilenos, los cuáles sí mantienen prácticamente la misma distribución. Sin embargo para la Campaña 2 hay casi una distribución espacial similar para todos los compuestos y por lo tanto para su suma por toda la ciudad.

Se podría pensar en fuentes diferentes para estos analitos o bien que se producen fenómenos de fotodegradación dependientes de la naturaleza del compuesto orgánico volátil para esta campaña.

²¹ Kristina W Whitworth, Elaine Symanski, Dejian Lai and Ann L Coker. Kriged and modeled ambient air levels of benzene in an urban environment: an exposure assessment study (2011). *Environmental Health* 10:21.

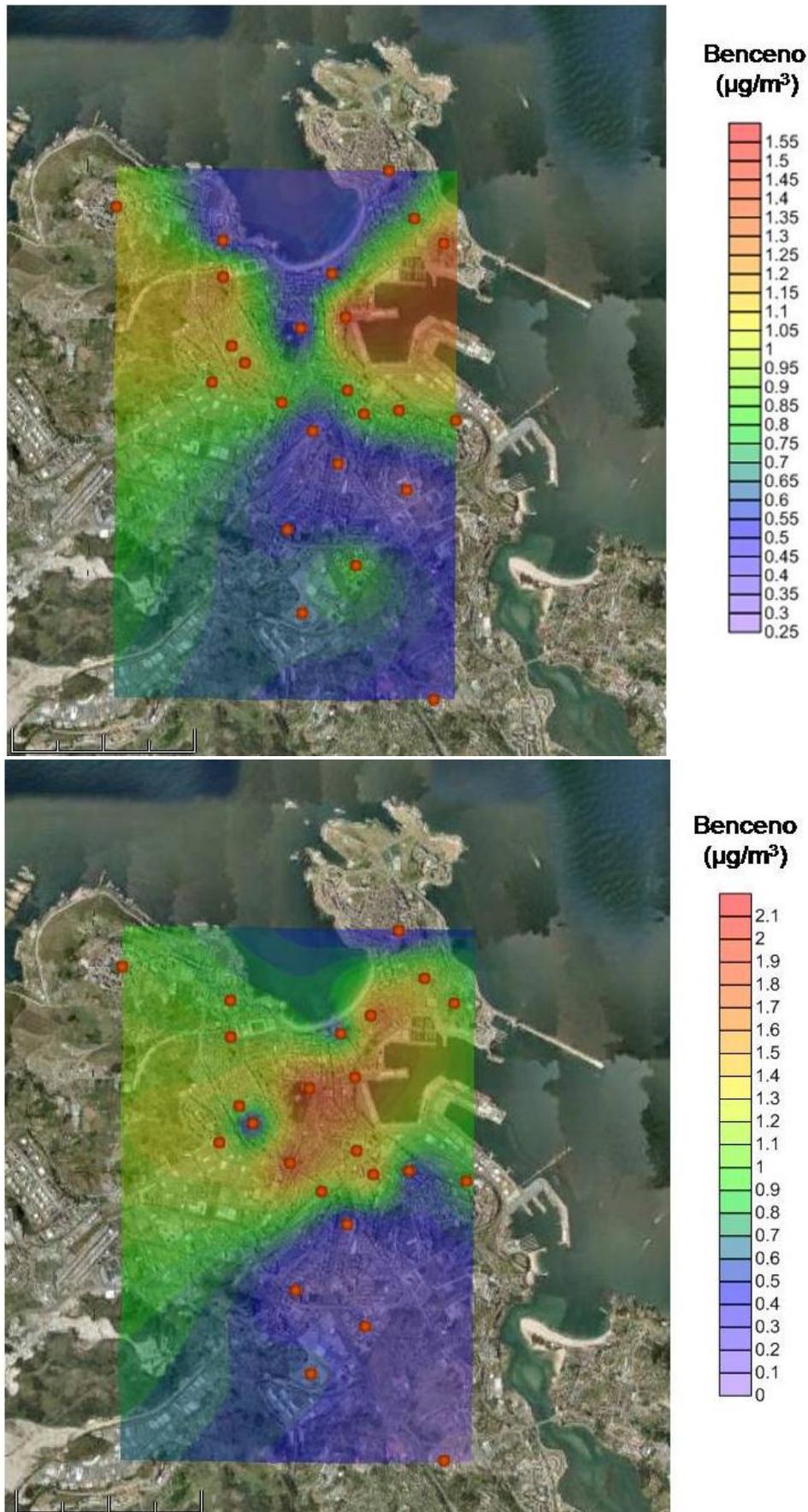


Figura 15. Curvas de nivel para benceno: Campaña 1 (arriba) y Campaña 2 (abajo).

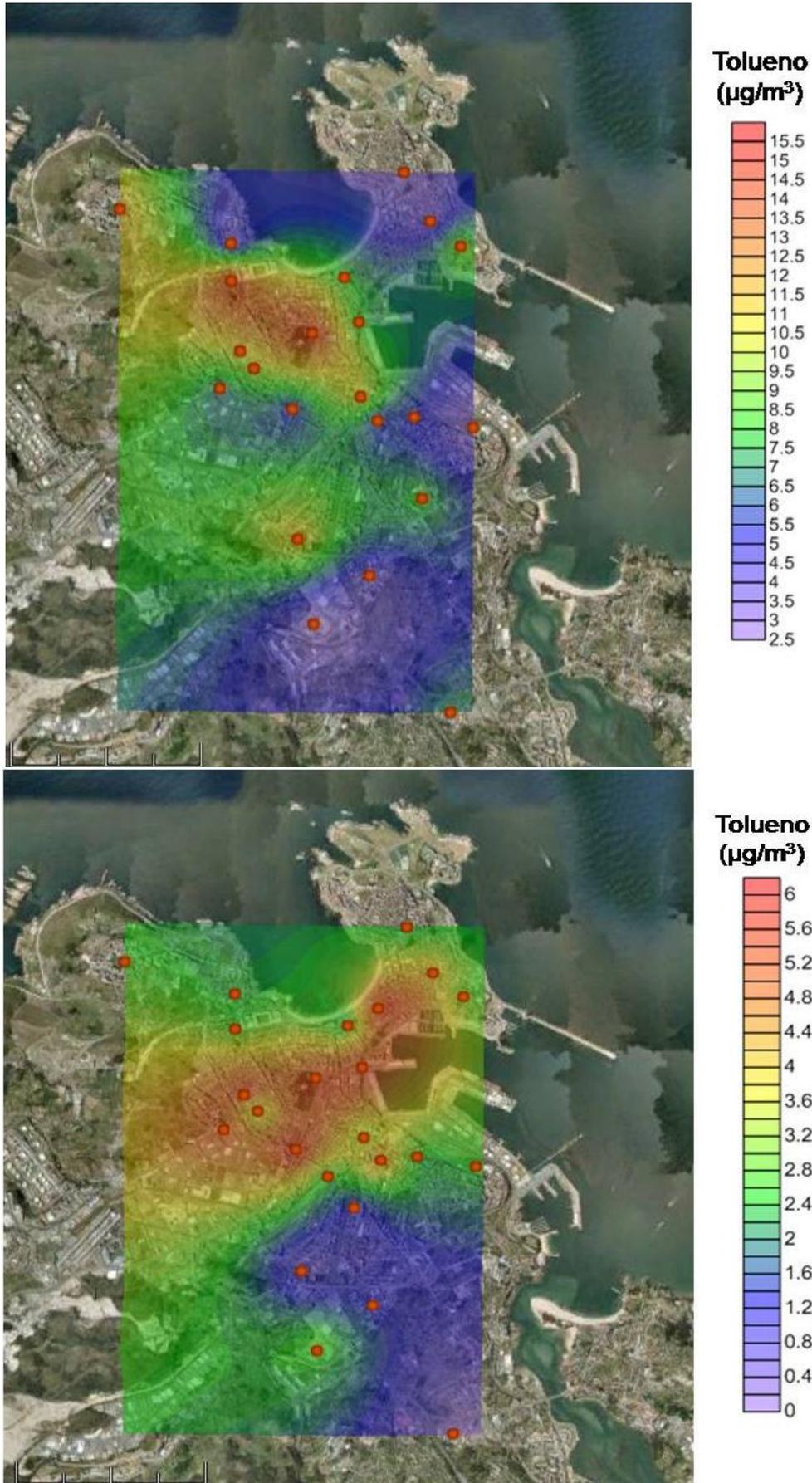


Figura 16. Curvas de nivel para tolueno: Campaña 1, sin muestras 4, 19 y 20 (arriba) y Campaña 2 (abajo).

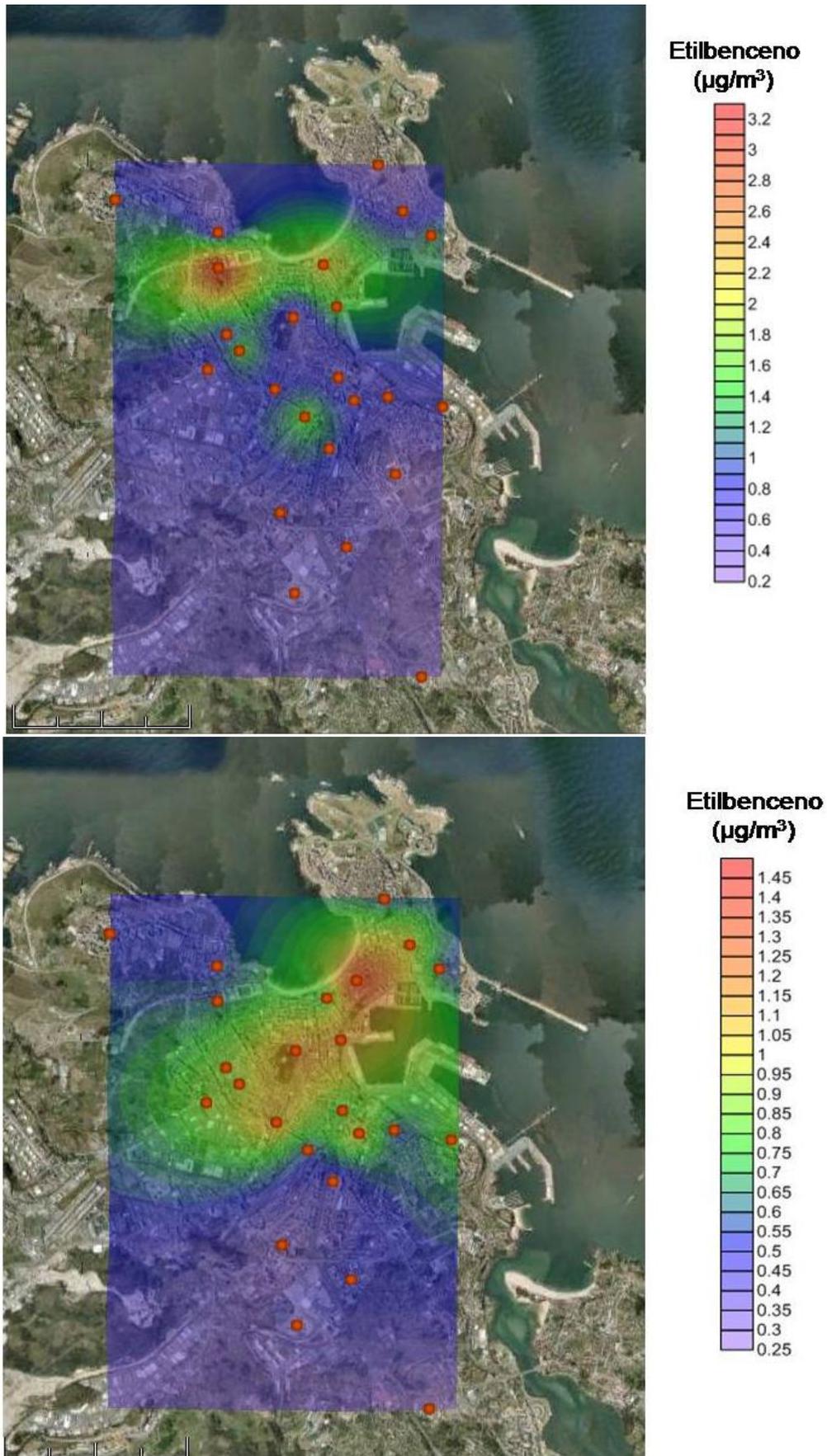


Figura 17. Curvas de nivel para etilbenceno: Campana 1 (arriba) y Campana 2 (abajo).

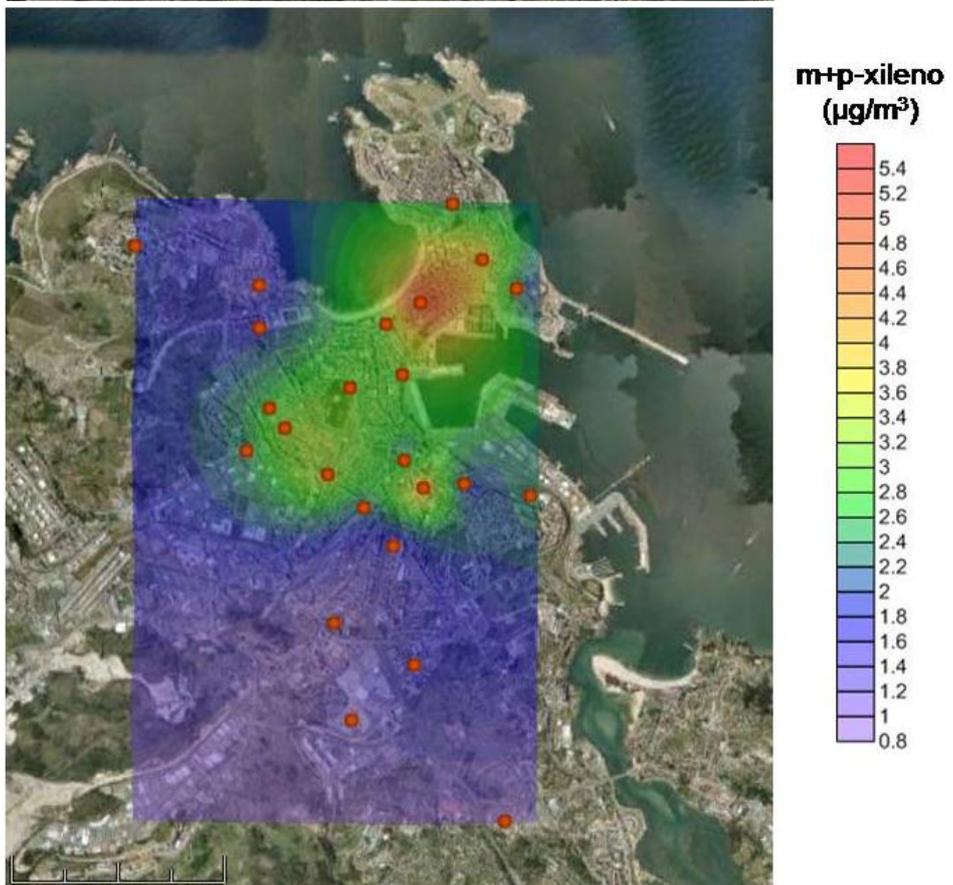
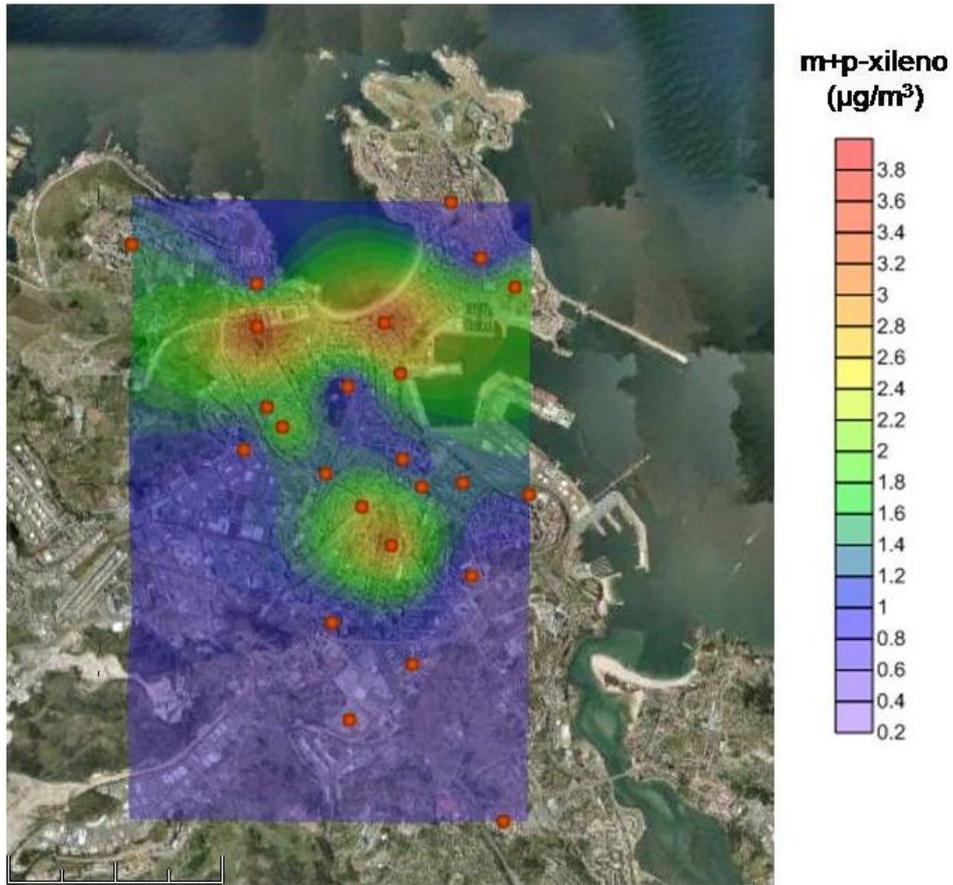


Figura 18. Curvas de nivel para m+p-xilenos: Campaña 1 (arriba) y Campaña 2 (abajo).

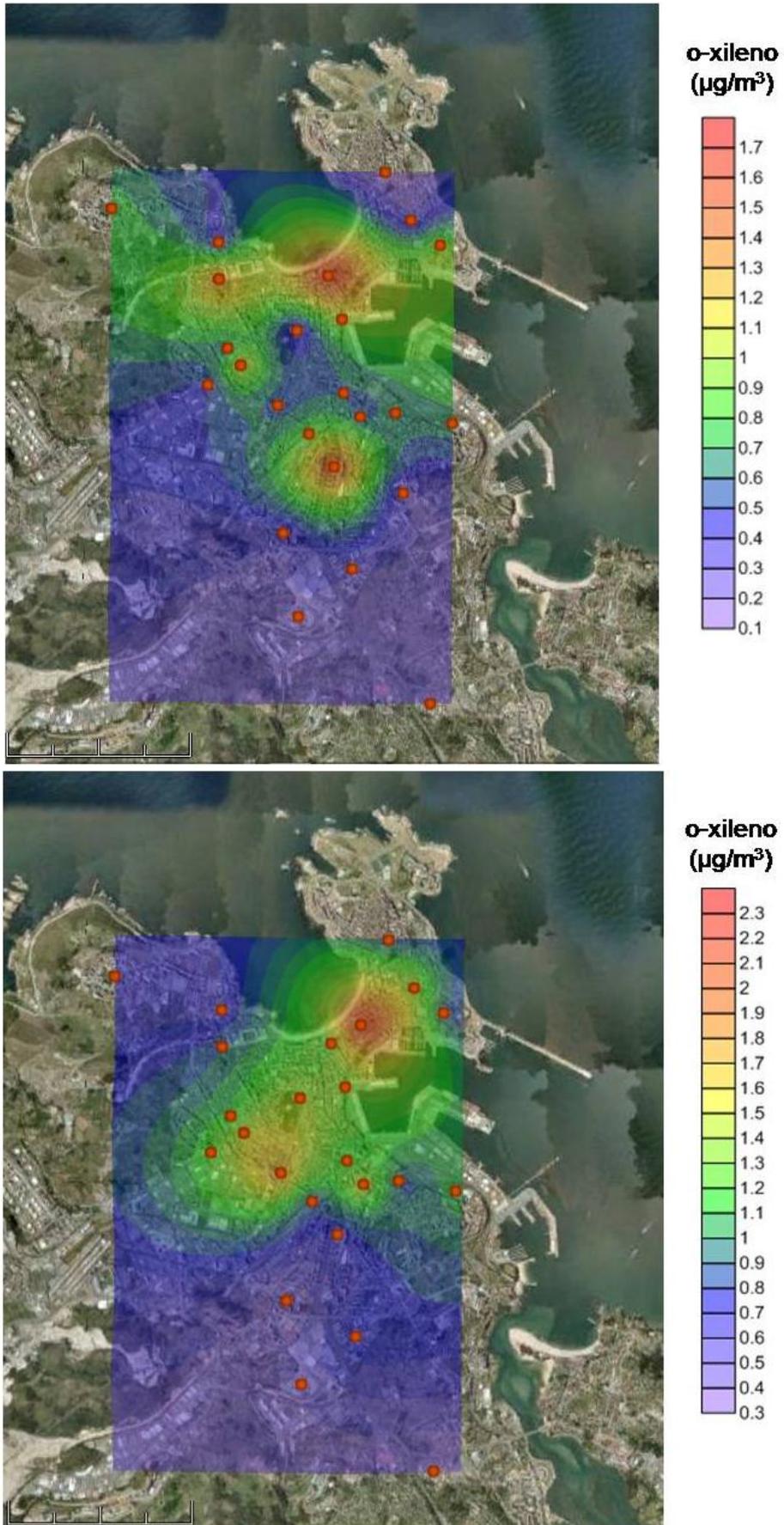


Figura 19. Curvas de nivel para o-xileno: Campana 1 (arriba) y Campana 2 (abajo).

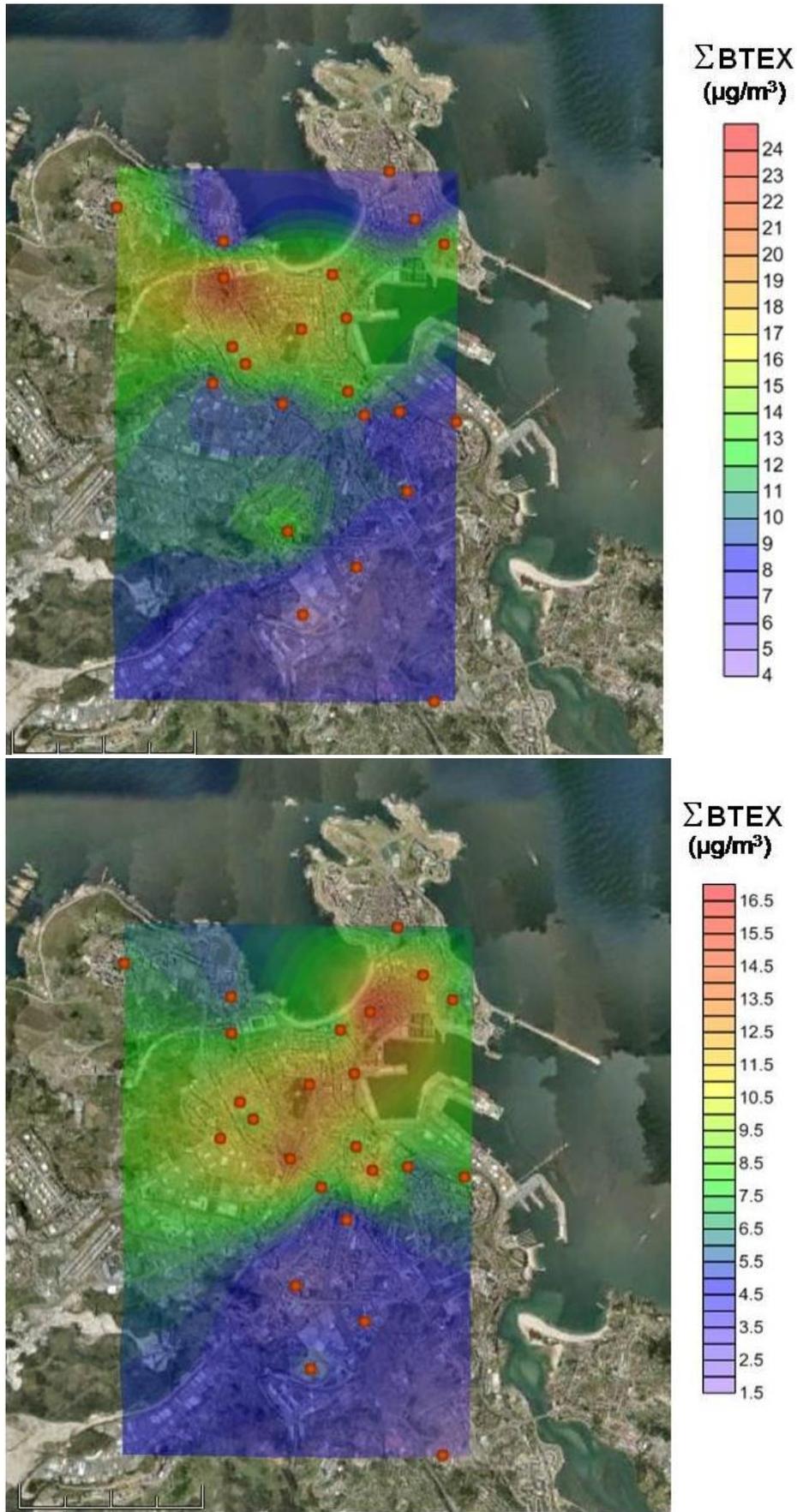


Figura 20. Curvas de nivel para ΣBTEX: Campaña 1 (arriba) sin muestras 4, 19 y 20 y Campaña 2 (abajo).

PERFILES DE COMPOSICIÓN

En la figura 21 se indican los perfiles de composición calculados como el porcentaje de cada compuesto a la suma total de BTEX en cada punto de muestreo y para cada período de estudio.

Se observan claramente las diferencias que existen entre ambas campañas, en la primera el tolueno contribuye con un 69,3%, seguido de m+p-xilenos con un 11%, benceno y etilbenceno con un 7,2% cada uno y finalmente el o-xileno con un 5,3%. (destacar las contribuciones elevadas de tolueno, entre el 85-90%, que se producen en las muestras 4, 19, 20, 7, 8, 10, 11, 12, 22).

En la segunda campaña, tanto tolueno como m+p-xilenos contribuyen al total de BTEX con porcentajes similares entre ellos y muy diferentes a la campaña 1, con un 37% y un 30,1%, respectivamente. A continuación o-xileno, benceno y etilbenceno representan el 13,1; 10,5 y 9,1% del total de la fracción BTEX.

El benceno es el analito menos reactivo, con un tiempo de vida media en la atmósfera de 9,4 días, seguido de tolueno (1,9 días), etilbenceno (1,7 días) y los xilenos son compuestos muy reactivos y tienen un tiempo de vida media en la troposfera menor de un día (entre 10 y 20 h).

La proporción relativa de los COV tan diferente en las dos campañas podría explicarse por las condiciones atmosféricas opuestas de los dos muestreos. La primera campaña, con mayor temperatura e incidencia de la radiación solar facilitando la reactividad de estos compuestos y los procesos de evaporación. La segunda típica de una época fría y con lluvias en donde aumentan las emisiones derivadas de procesos de combustión como consecuencia del uso de calefacciones, además las malas condiciones favorecen el aumento de la densidad de tráfico y la disminución en la velocidad de los vehículos, lo que provoca un aumento de las emisiones de COV.

Hay que tener presente que aunque la principal fuente de los BTEX en atmósferas urbanas, es el tráfico, existen otras de particular importancia como son las emisiones fugitivas del transporte y distribución de combustibles, emisiones procedentes del uso de disolventes, pinturas, barnices y fuentes estacionarias industriales que se encuentran en la ciudad (puerto petrolero) o en sus alrededores que también emiten este tipo de compuestos.

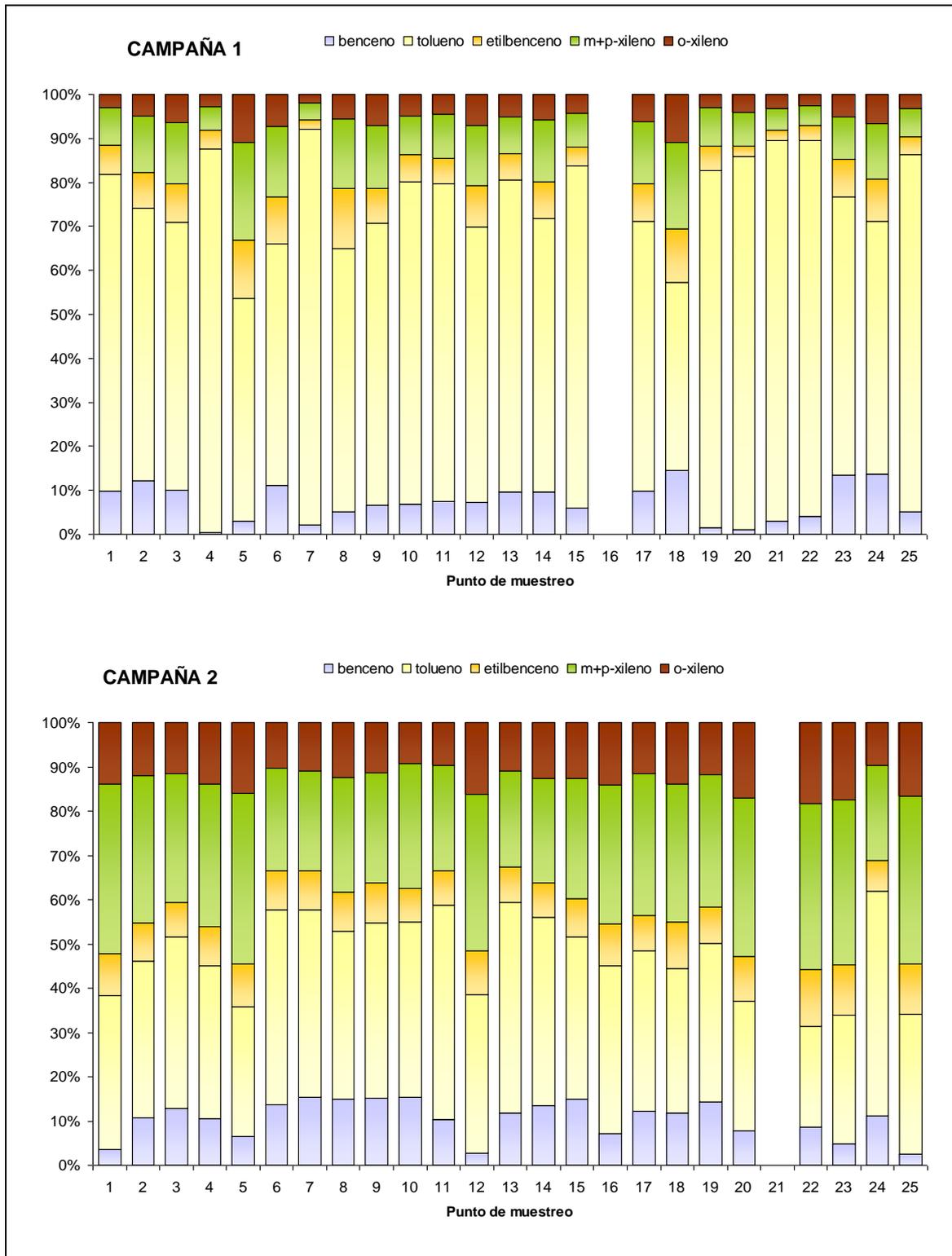


Figura 21. Perfiles de composición de BTEX.

CORRELACIONES ENTRE BTEX, GASES Y PARÁMETROS METEOROLÓGICOS

El cálculo de los coeficientes de correlación entre los diferentes compuestos estudiados puede avanzar algunas relaciones importantes entre ellos. Un coeficiente de correlación elevado y positivo entre dos variables puede ser indicativo de que dichas variables, en nuestro caso compuestos, tienen una fuente común en la atmósfera. Por el contrario, coeficientes de correlación pequeños pueden indicar la presencia de fuentes de emisión diferentes.

Existe la posibilidad de que, aún teniendo una fuente de emisión común, dos compuestos presenten coeficientes de correlación pequeños, por ejemplo, si la relación entre ambos compuestos en dicha fuente no es homogénea en el tiempo o si uno de ellos tiene, al menos, una fuente de emisión adicional.

Otra diferencia es que el comportamiento fotoquímico de ambos compuestos provoque que la correlación entre sus concentraciones en las muestras sea baja. Por ello si la emisión se produce a lo largo de todo el año de manera más o menos constante, las correlaciones entre los compuestos serán más elevadas en aquella estación en que las reacciones fotoquímicas estén más limitadas, en nuestro caso concreto durante la campaña 2.

Estas hipótesis se ven corroboradas por el cálculo de los coeficientes de correlación que se muestran en las tablas XI a XIV.

Tabla XI. Coeficientes de correlación durante campaña 1 (todas las muestras).

	benceno	tolueno	etilbenceno	m+p-xileno	o-xileno
benceno	1				
tolueno	-0,28	1			
etilbenceno	0,11	0,78	1		
m+p-xileno	0,08	0,78	0,95	1	
o-xileno	0,03	0,82	0,91	0,98	1

Tabla XII. Coeficientes de correlación durante campaña 1 (sin las muestras 4, 19, 20, 11, 8, 10, 12, 22).

	benceno	tolueno	etilbenceno	m+p-xileno	o-xileno
benceno	1				
tolueno	0,25	1			
etilbenceno	0,44	0,39	1		
m+p-xileno	0,39	0,43	0,99	1	
o-xileno	0,35	0,46	0,98	0,99	1

Tabla XIII. Coeficientes de correlación durante campaña 1
(muestras 4, 19, 20, 1, 8, 10, 12, 22).

	benceno	tolueno	etilbenceno	m+p-xileno	o-xileno
benceno	1				
tolueno	-0,5	1			
etilbenceno	0,01	0,78	1		
m+p-xileno	-0,11	0,83	0,94	1	
o-xileno	-0,18	0,90	0,87	0,96	1

Tabla XIV. Coeficientes de correlación durante campaña 2.

	benceno	tolueno	etilbenceno	m+p-xileno	o-xileno
benceno	1				
tolueno	0,89	1			
etilbenceno	0,81	0,90	1		
m+p-xileno	0,65	0,76	0,92	1	
o-xileno	0,70	0,81	0,96	0,95	1

A continuación se representan las gráficas de regresión entre los diferentes compuestos para las dos campañas, solamente representando aquellas más importantes donde se representa gráfica la relación entre ellos.

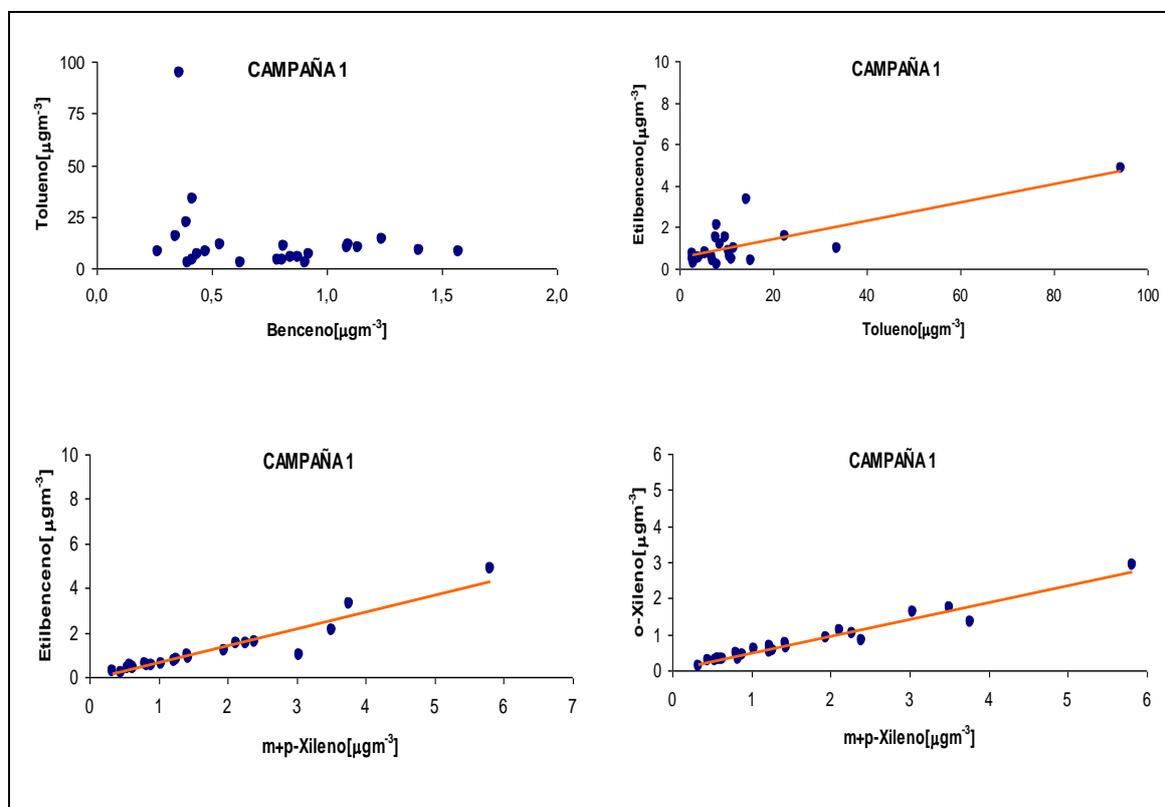


Figura 22. Gráficas de regresión entre los diferentes compuestos orgánicos volátiles (CAMPAÑA 1).

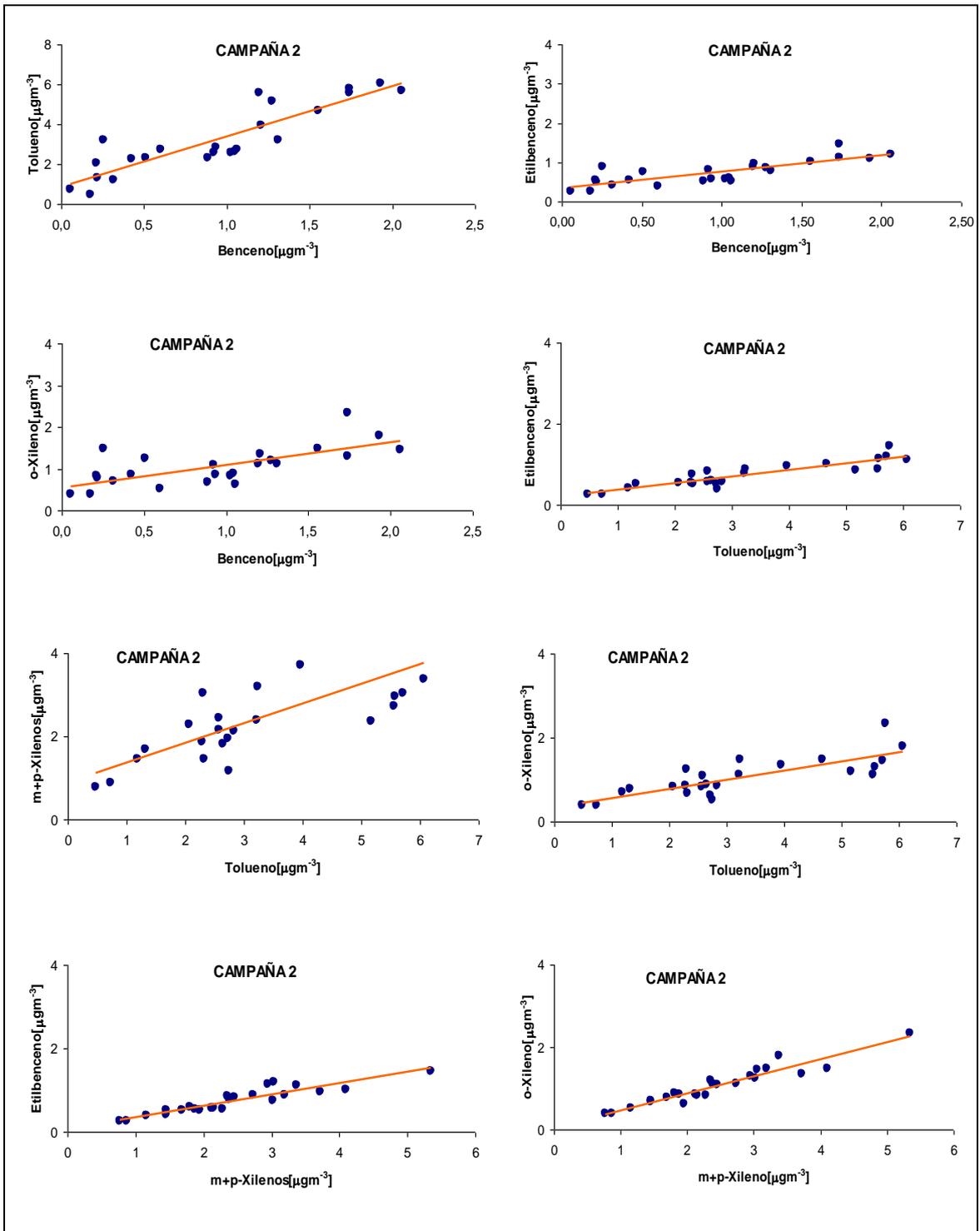


Figura 23. Gráficas de regresión entre los diferentes compuestos orgánicos volátiles (CAMPAÑA 2).

Aún sabiendo la limitación que supone el tener pocos datos para intentar buscar relaciones de los BTEX con otros gases contaminantes y/o parámetros meteorológicos se presenta en la siguiente tabla los valores promedios obtenidos para ellos y una breve reflexión sobre los mismos.

Tabla XV. Valores promedio de BTEX, gases y partículas atmosféricas y parámetros meteorológicos.

	CAMPAÑA 1	CAMPAÑA 2
Benceno ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	0,76	0,94
Tolueno ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	13,0 (7,62)*	3,24
Etilbenceno ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	1,08	0,73
m+p-Xilenos ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	1,61	2,43
o-Xileno ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	0,77	1,05
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	18,0	13,0
Humedad relativa (%)	74,6	80,0
Precipitación ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2}$)	0,15	6,40
Radiación ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)	280	94
Velocidad viento ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	1,80	2,31
CO ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}\text{N}$)	0,17	0,29
NO ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}\text{N}$)	4,23	15,5
NO ₂ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}\text{N}$)	15,5	36,5
SO ₂ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}\text{N}$)	5,02	4,32
Ozono ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}\text{N}$)	49,3	36,7
PM ₁₀ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	15,7	20,8

* sin la muestra número 4 de la campaña 1

Normalmente, cuanto mayor radiación menor concentración de COV, sin embargo puede ocurrir lo contrario (280 vs 94 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ y 17,2 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ vs 8,40 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ para el ΣBTEX) ya que muchas fuentes de COV no emiten ni de manera continuada ni tampoco con la misma carga a lo largo del día, con lo cual se pueden producir picos diarios independientemente de la intensidad de radiación. Además, es frecuente que altas radiaciones vayan acompañadas de altas temperaturas, lo que provoca una mayor incidencia de las emisiones evaporativas (18 $^{\circ}\text{C}$ vs 13 $^{\circ}\text{C}$). Se trata de COV que están presentes en gasolina, gasoil, en disolventes, barnices y pinturas. Por lo tanto, la manipulación de estas sustancias cerca de los puntos de muestreo incrementará su concentración y más cuanto mayor sea la temperatura porque está más favorecida su evaporación. Si la velocidad con la que se produce la entrada de estas emisiones en la atmósfera es mayor que la velocidad de degradación de los COV, se producirá una acumulación de contaminantes en la misma, esto puede suceder en escenarios que tengan una baja concentración de NO_x (19,7 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}\text{N}$ vs 52 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}\text{N}$) o en el caso de que la entrada de contaminantes se produzca de manera tan rápida que no se pueda producir la degradación a la misma velocidad.

La velocidad del viento también puede afectar a la concentración de contaminantes en la atmósfera, ya que éste diluye y dispersa los contaminantes, por lo que las altas velocidades de viento pueden disminuir la concentración de estos compuestos. En general las velocidades son menores en la época templada que en la fría ($1,80 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ vs $2,31 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). También es cierto que puede arrastrar masas de aire envejecidas al punto de muestreo y es responsable del transporte de los contaminantes hasta zonas más o menos alejadas del foco emisor.

La precipitación no debería afectar de forma directa en la concentración de BTEX ya que éstos compuestos son insolubles en agua, aunque sí pueden afectar indirectamente ya que cuando llueve se favorece la congestión del tráfico, aumentando las emisiones de contaminantes debido a un aumento de ralentización, aceleración y frenado y la pérdida de combustible por el tubo de escape (niveles de CO y NO_x mayores en la campaña 2). Prácticamente la primera campaña transcurrió sin lluvias mientras que en la segunda las lluvias fueron abundantes.

CONCLUSIONES

El estudio presentado se considera una evaluación preliminar de los niveles de BTEX en la ciudad de A Coruña. Para ello se han seleccionado 25 puntos representativos de la misma y se ha realizado una evaluación de los niveles de estos compuestos en dos épocas diferentes: junio-julio (templada y seca) y octubre (fría y lluviosa).

Las concentraciones obtenidas de BTEX son similares a los obtenidos en otras zonas urbanas con características similares con valores de ΣBTEX de $17,2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ y $8,40 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ para la primera y segunda campaña, respectivamente. Durante la primera campaña los compuestos mayoritarios han sido tolueno y etilbenceno en todos los puntos, el benceno se ha mantenido prácticamente en niveles similares en ambas campañas y el grupo de xilenos ha visto incrementada su concentración en la segunda.

A pesar de que no hay el número suficiente de muestras para poder comparar las concentraciones de benceno con el valor límite legislado (la cobertura mínima temporal tendría que ser del 14%, aproximadamente 8 semanas distribuidas de manera uniforme a lo largo del año); ninguno de los puntos de muestreo y por lo tanto el valor promedio de benceno sobrepasa dicho valor límite promedio anual de $5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Los valores obtenidos como promedio son $0,76 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ y $0,94 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, para la primera y segunda campaña, respectivamente.

Se observan claramente las diferencias que existen entre ambas campañas, en la primera el tolueno contribuye con un 69,3%, seguido de m+p-xilenos con un 11%, benceno y etilbenceno con un 7,2% cada uno y finalmente el o-xileno con un 5,3%. (destacar las contribuciones elevadas de tolueno, entre el 85-90%, que se producen en las muestras 4, 19, 20, 7, 8, 10, 11, 12, 22).

En la segunda campaña, tanto tolueno como m+p-xilenos contribuyen al total de BTEX con porcentajes similares entre ellos y muy diferentes a la campaña 1, con un 37% y un 30,1%, respectivamente. A continuación o-xileno, benceno y etilbenceno representan el 13,1; 10,5 y 9,1%, del total de la fracción BTEX.

Aún sabiendo la limitación que supone el tener pocos datos para intentar buscar relaciones de los BTEX con otros gases contaminantes y/o parámetros meteorológicos se observa que el tráfico es la principal fuente de emisión de estos compuestos en ambas campañas.

Se observa también que en la primera campaña, con mayores temperaturas, hay una contribución importante de las emisiones debidas a procesos de evaporación y/o volatilización de combustibles, pinturas, disolventes, etc., unido a que los procesos fotoquímicos están favorecidos. Además, en ambas campañas los perfiles y relaciones entre BTEX sugieren la contribución de otras fuentes de emisión que podrían ser ciertas actividades que tienen lugar tanto en la ciudad como en el entorno de la misma (puerto petrolero, polígonos industriales, etc.).

ANEXO I. ORIGEN DE LAS MASAS DE AIRE

Aunque la interpretación del origen de las masas de aire se utiliza fundamentalmente en los estudios de particulado atmosférico se optó por incluirlo en el anexo como información adicional.

Se ha realizado un estudio del origen de las masas de aire a partir del cálculo de las retro trayectorias con el modelo HYSPLIT 4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory)^{22,23}, distinguiendo ocho sectores.



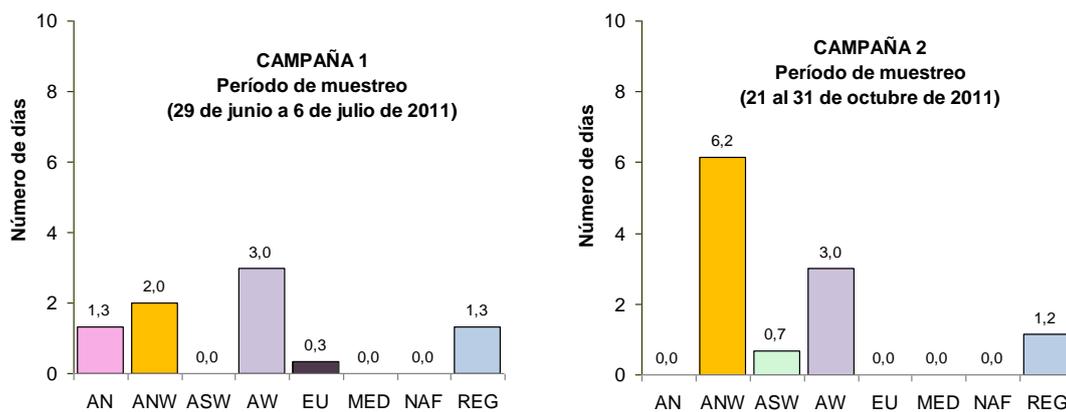
Clasificación del origen de las masas de aire : AN (Atlántico Norte), ANW (Atlántico Noroeste), AW (Atlántico Oeste), ASW (Atlántico Suroeste), NAF (Norte de África), ME (Mediterráneo), EU (Europa Central), REG (Recirculación regional).

En las siguientes figuras se indica el número de días y el porcentaje de días dentro de cada mes con influencia de masas de aire de diferente origen. Existe un claro predominio de masas de aire procedentes de diversos sectores del Atlántico (79,2% en la campaña 1 y 89,6% en la campaña 2), seguido de un componente regional (4,3 % para la campaña 1 y 10,4% en la campaña 2 y de un 4,3% de componente europeo solamente en la campaña 1.

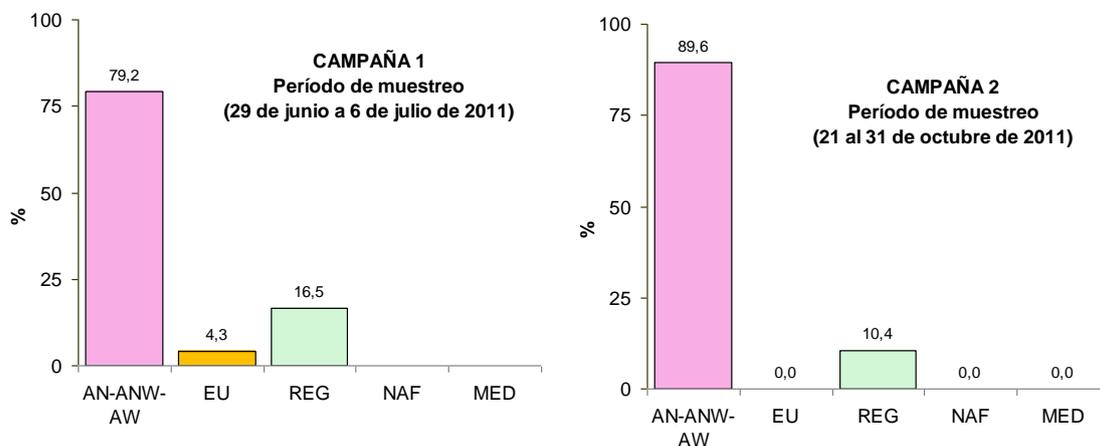
²² Draxler, R.R. and Rolph, G.D., 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

²³ Rolph, G.D., 2003. Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

(A)



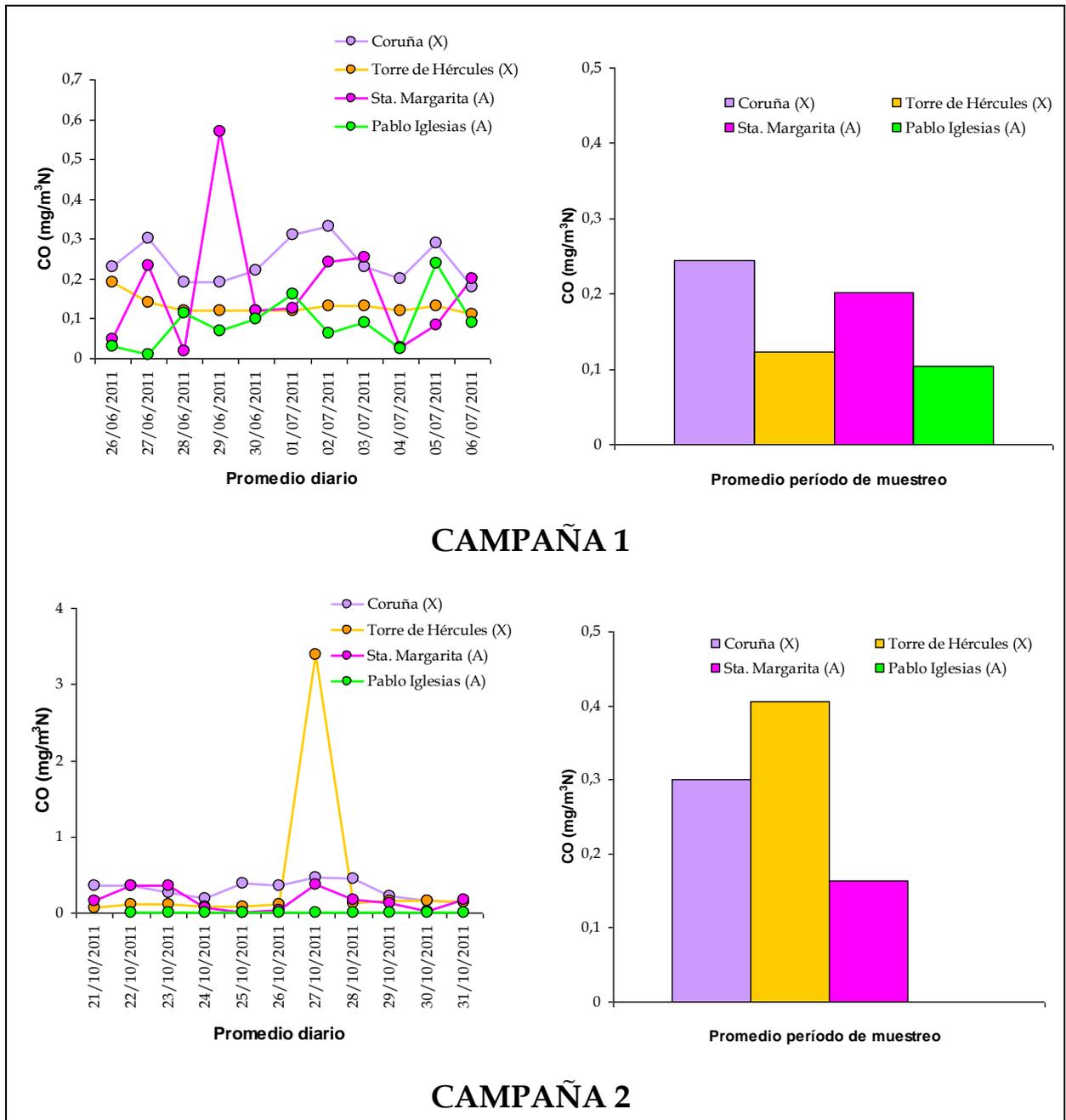
(B)

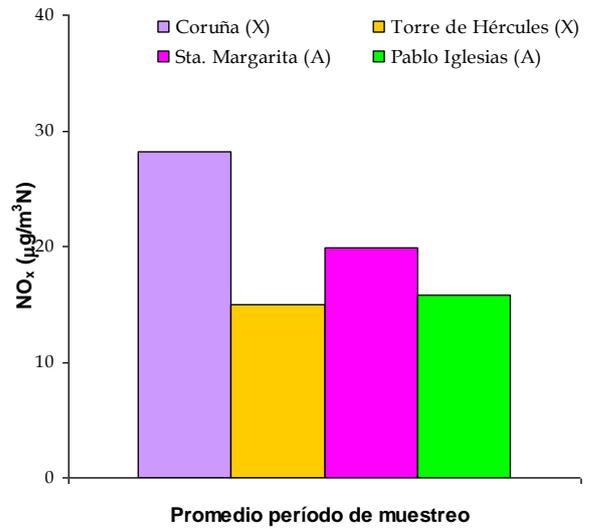
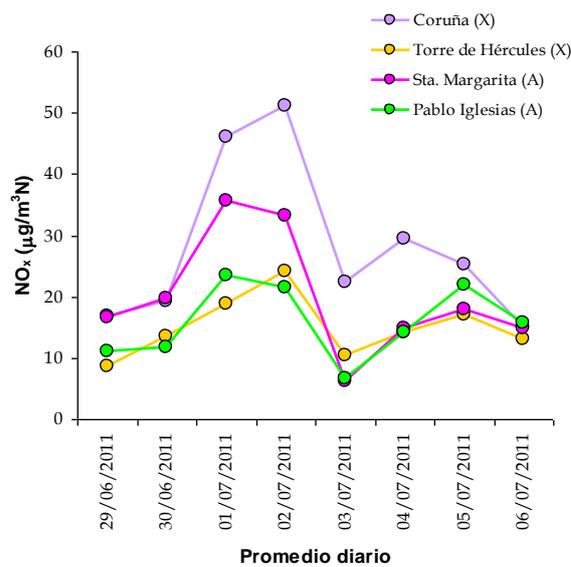
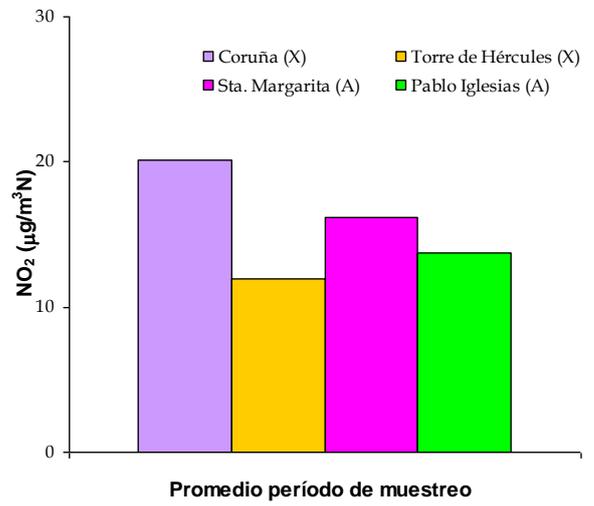
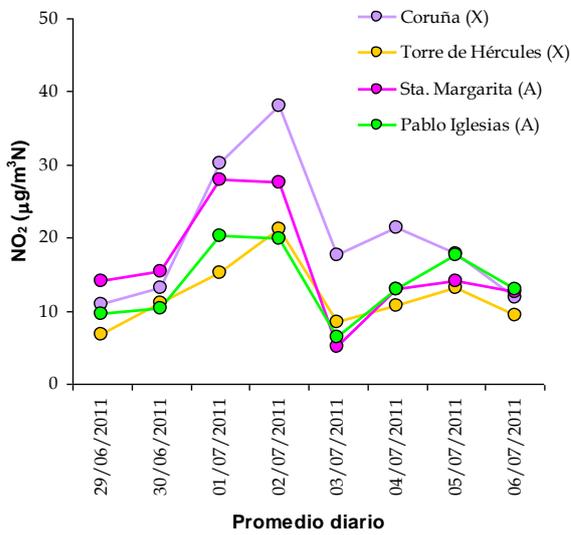
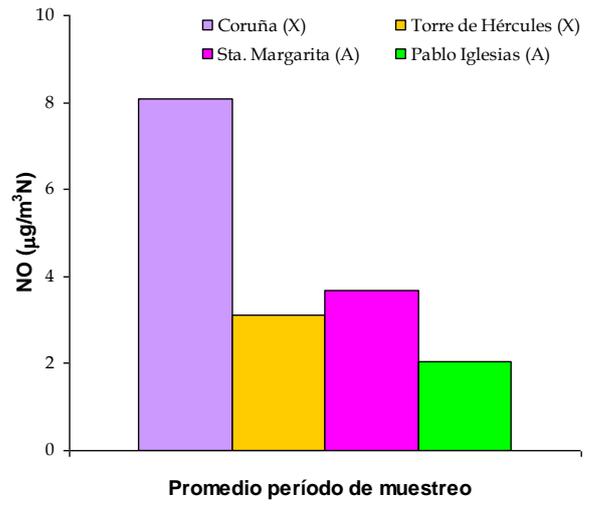
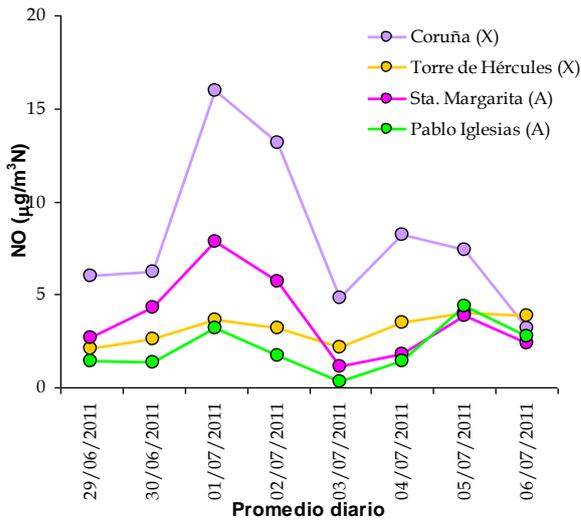


Origen de las masas de aire en A Coruña determinado a partir del cálculo de retrotrayectorias de las masas de aire: (A) Número de días (B) Frecuencia a lo largo período de muestreo.

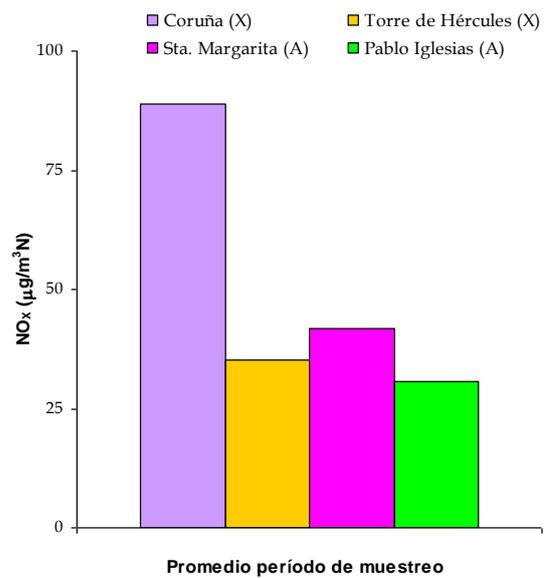
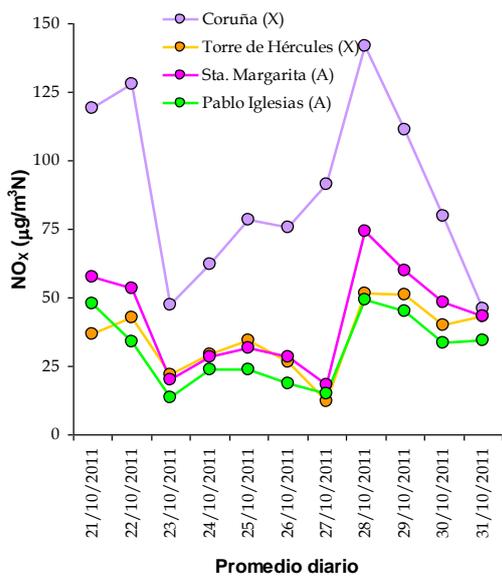
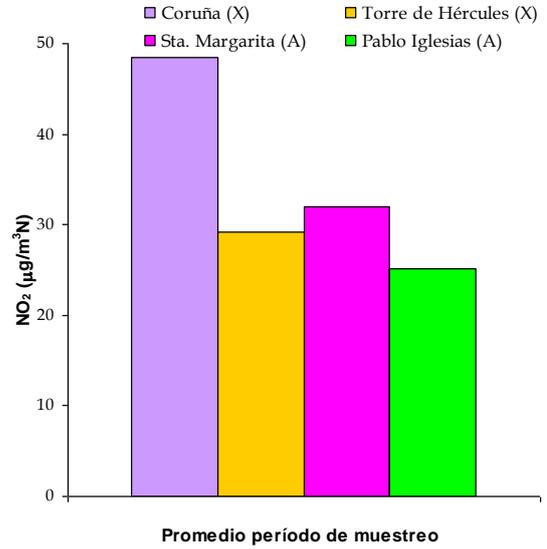
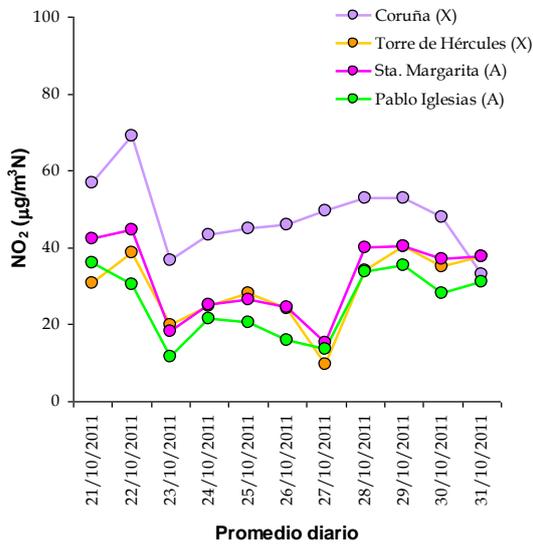
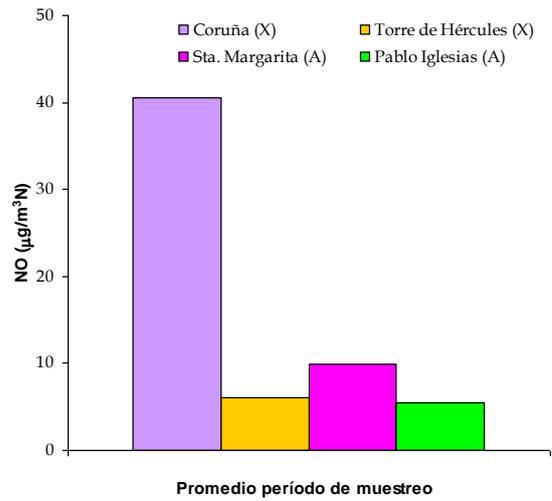
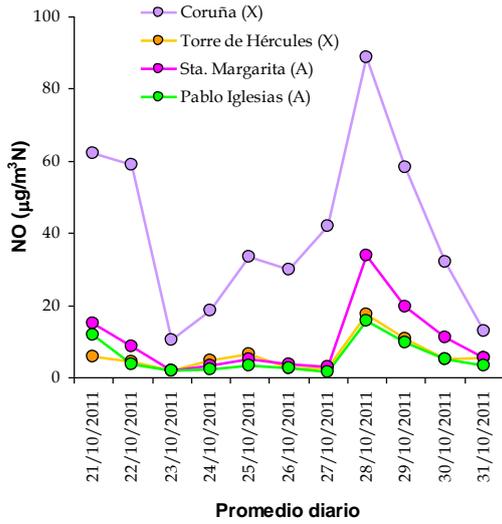
ANEXO II. NIVELES DE GASES CONTAMINANTES Y PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS DURANTE EL PERÍODO DE ESTUDIO

Variación de los niveles de gases contaminantes y partículas en cada una de las estaciones de vigilancia de la calidad del aire

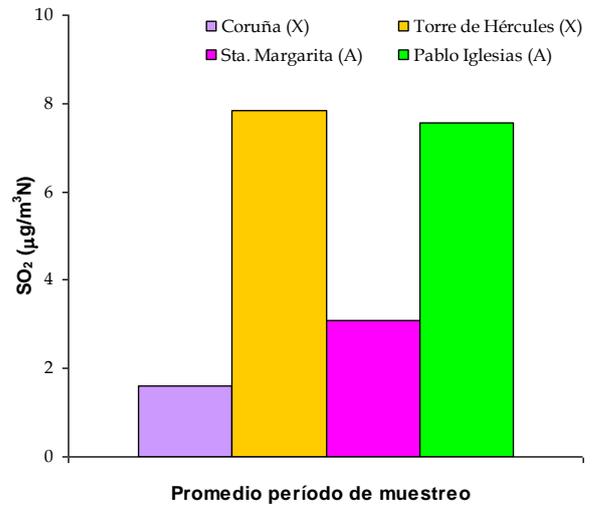
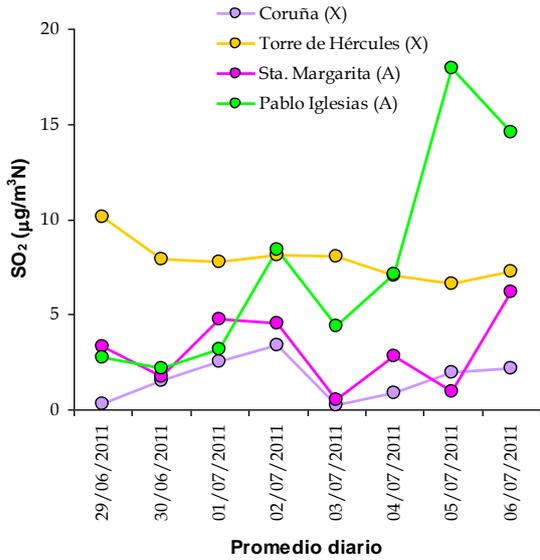




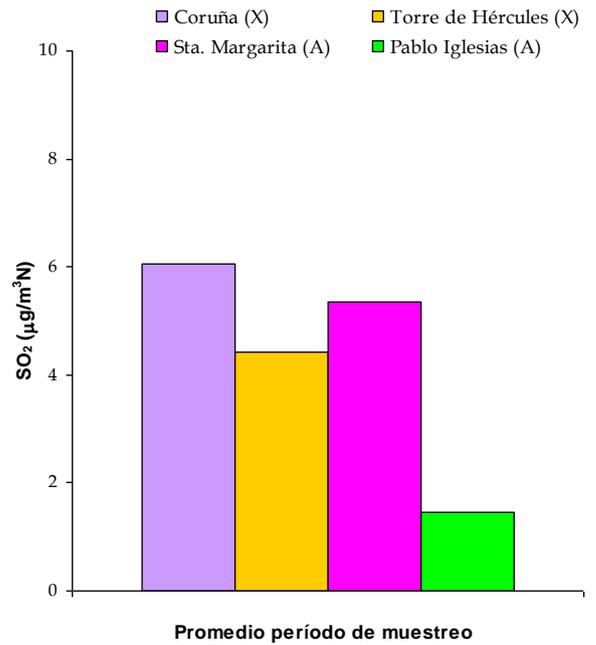
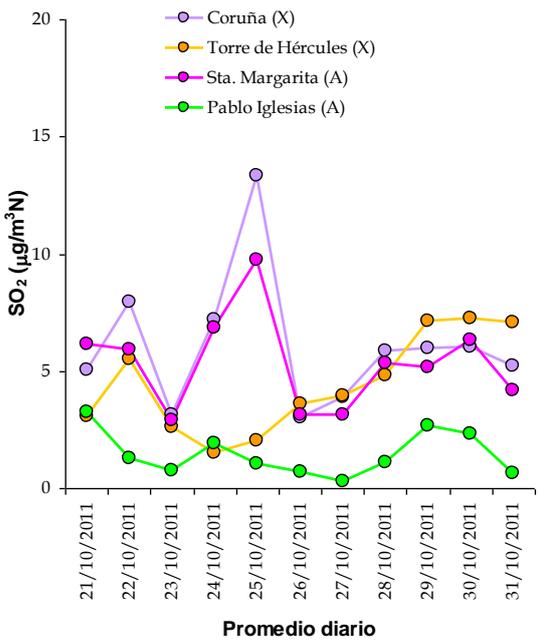
CAMPAÑA 1



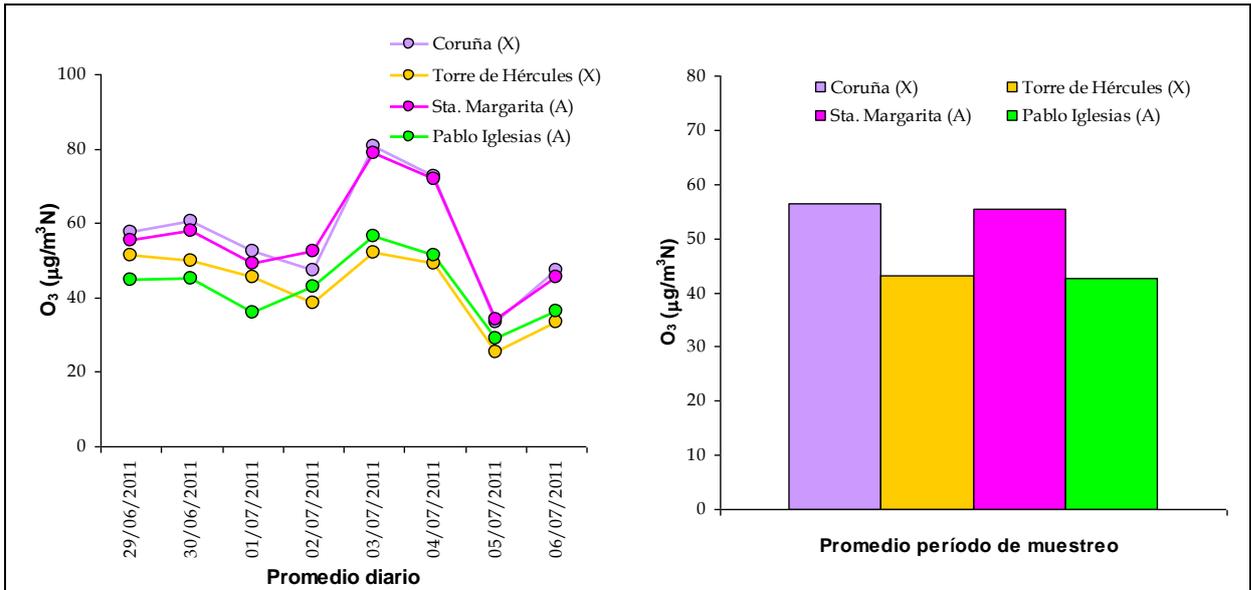
CAMPAÑA 2



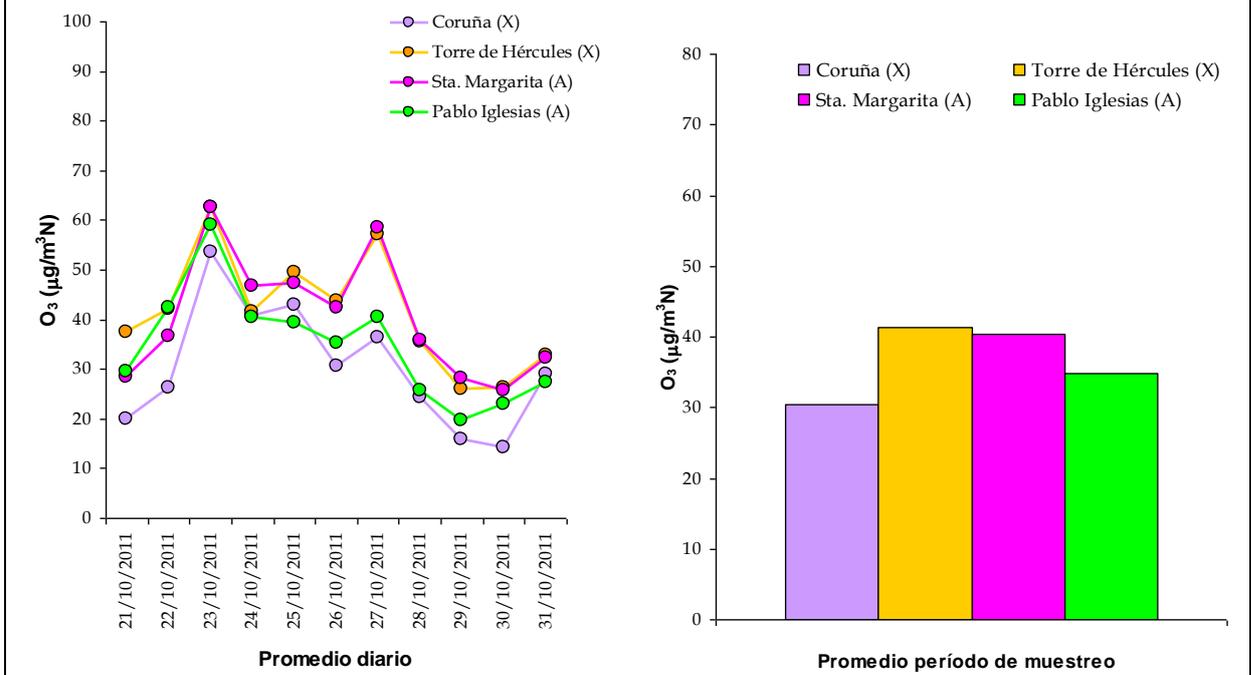
CAMPAÑA 1



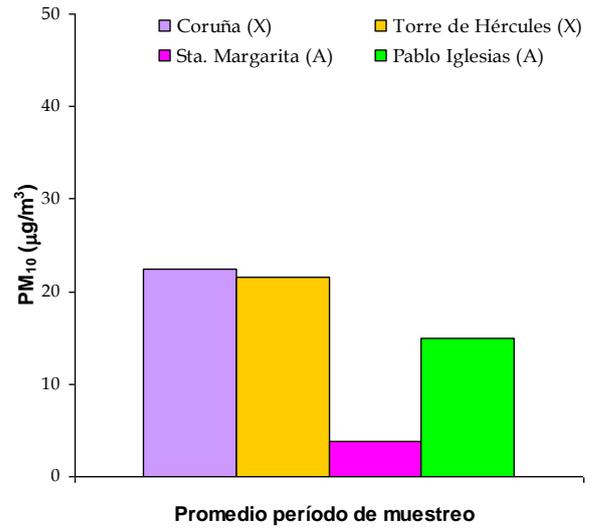
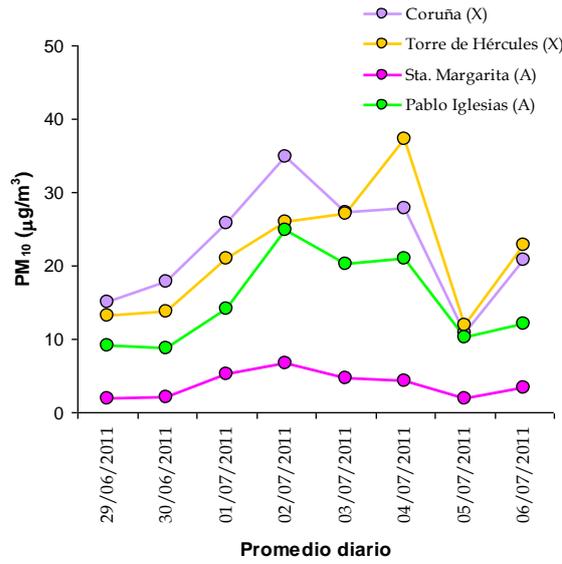
CAMPAÑA 2



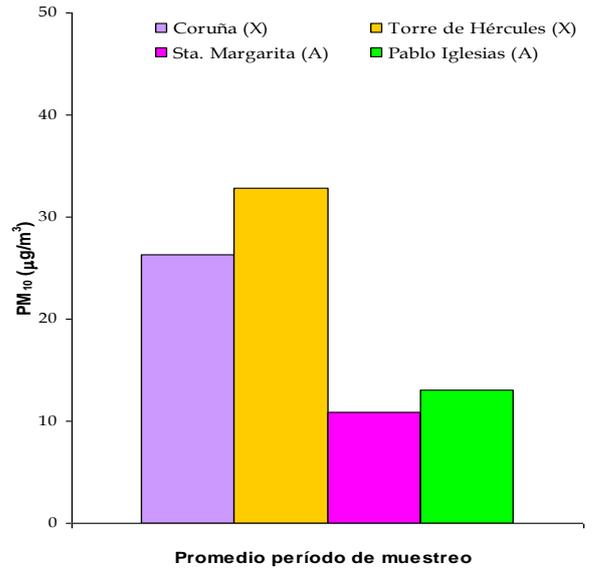
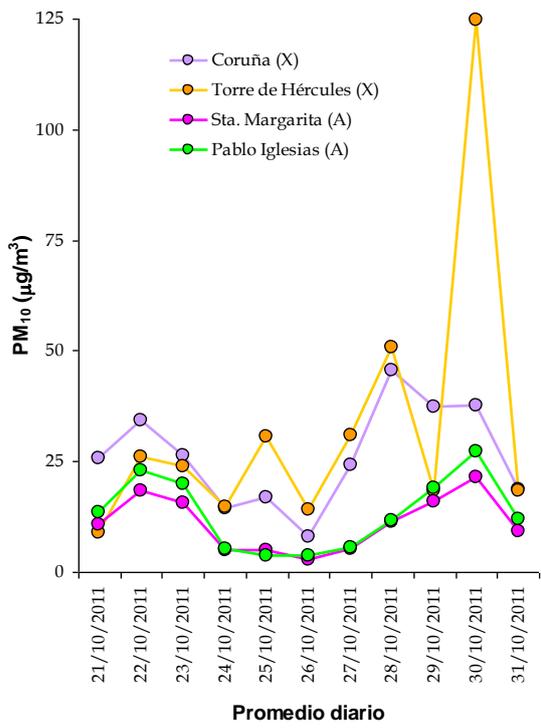
CAMPAÑA 1



CAMPAÑA 2



CAMPAÑA 1



CAMPAÑA 2

ANEXO III. GRÁFICAS DE BOX-WHISKER

Para facilitar el análisis de los datos, a menudo se utilizan métodos gráficos simples entre los cuales están los diagramas de caja o de Box-Whisker. Los valores máximo y mínimo, los cuartiles inferior y superior (percentil 25 y 75 respectivamente) y la mediana (percentil 50) se representan en una caja rectangular alineada verticalmente. La caja se extiende del cuartil inferior al superior, y es atravesada de un lado a otro por la mediana. A partir de los extremos de la caja se extienden líneas hasta los valores máximo y mínimo. Si un dato dista del cuartil más cercano en más de 1,5 y de 3 veces el intervalo intercuartílico se representa separado de los bigotes.

El significado de los símbolos que se presentan en las siguientes gráficas son:

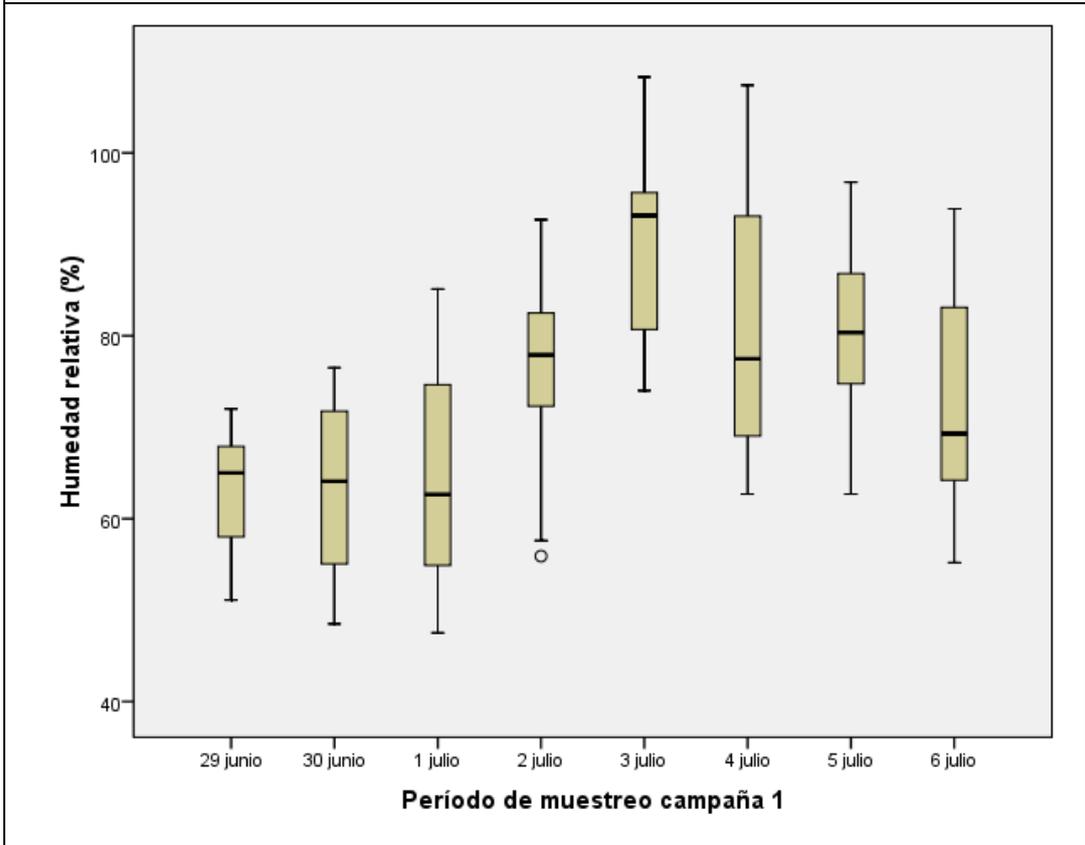
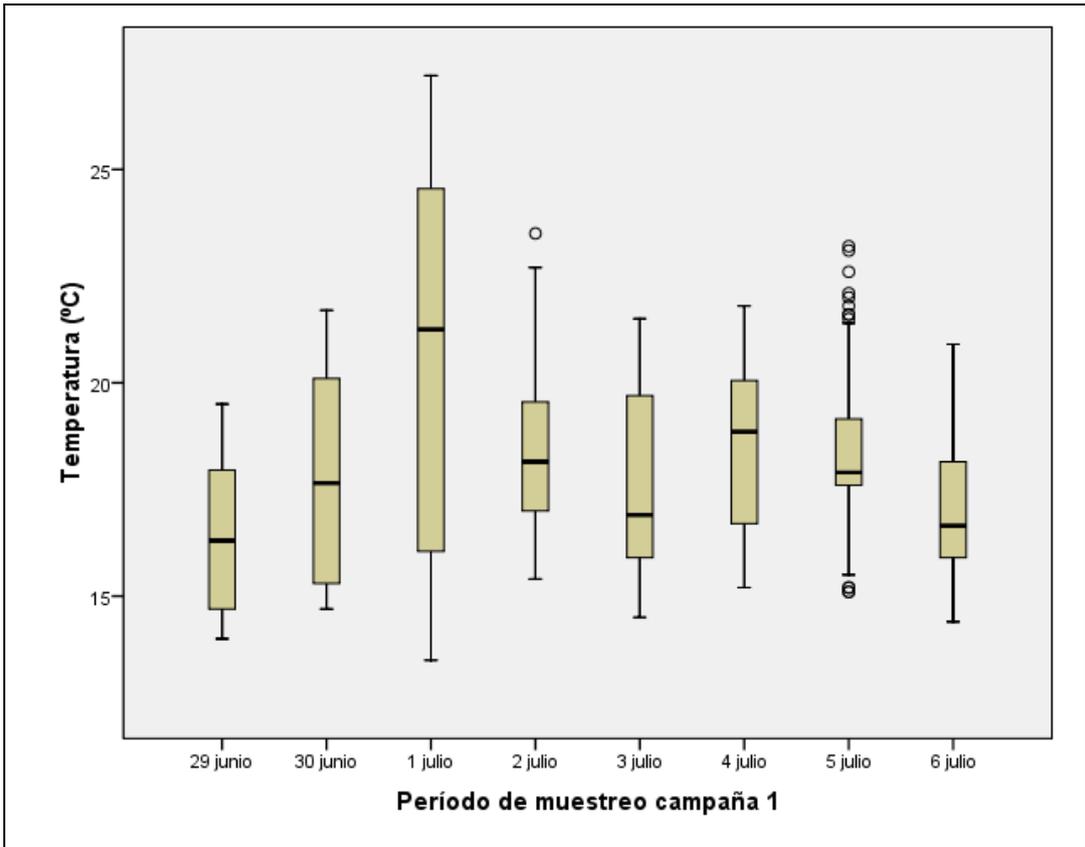
- "o" indica los casos con valores entre 1,5 y 3 longitudes de caja desde el borde superior o inferior de la caja. La longitud de la caja es la amplitud intercuartil.
- "*" los casos con valores superiores a 3 longitudes de caja desde el borde superior o inferior de la caja. La longitud de la caja es la amplitud intercuartil.

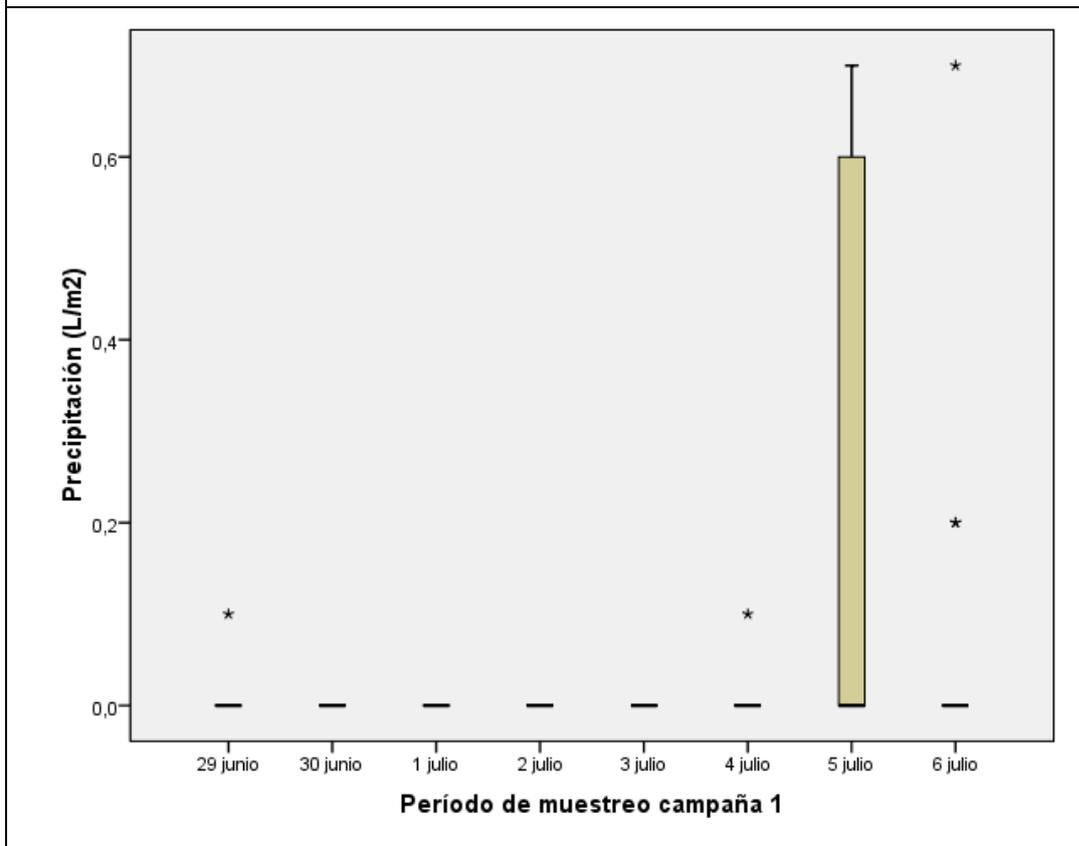
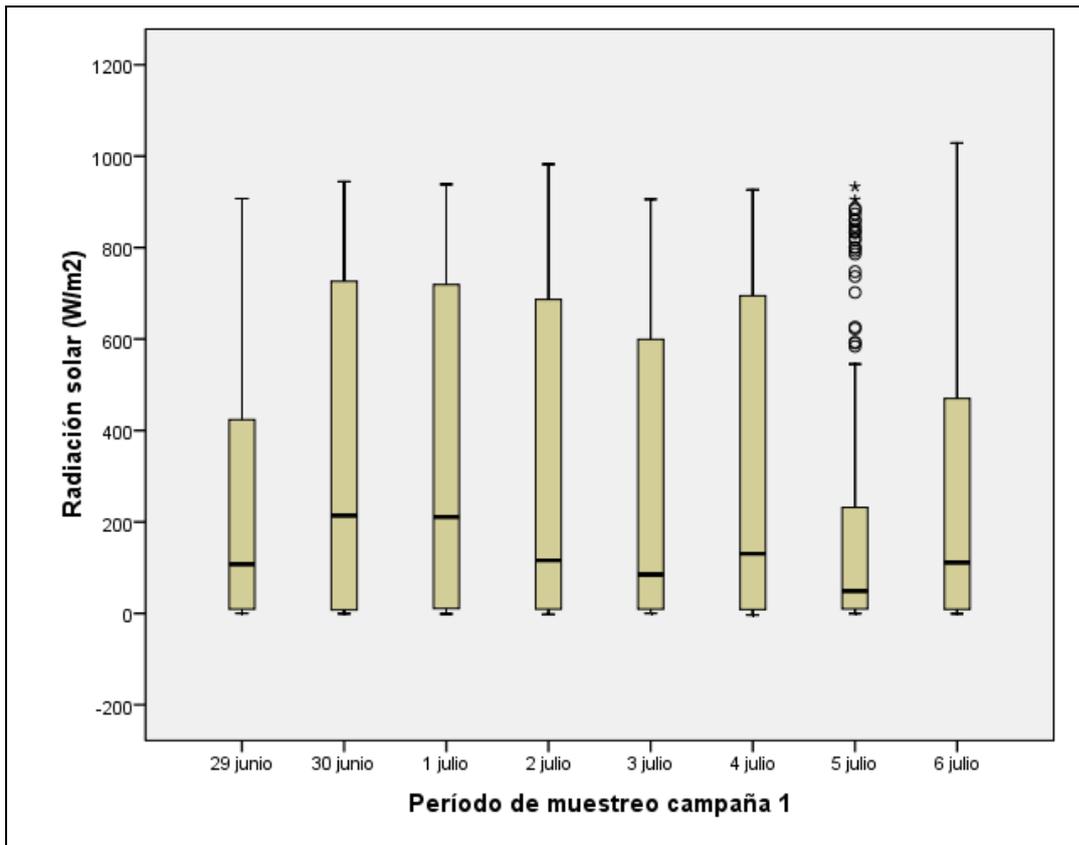
III.1. CAMPAÑA 1

III.1.1. Parámetros meteorológicos

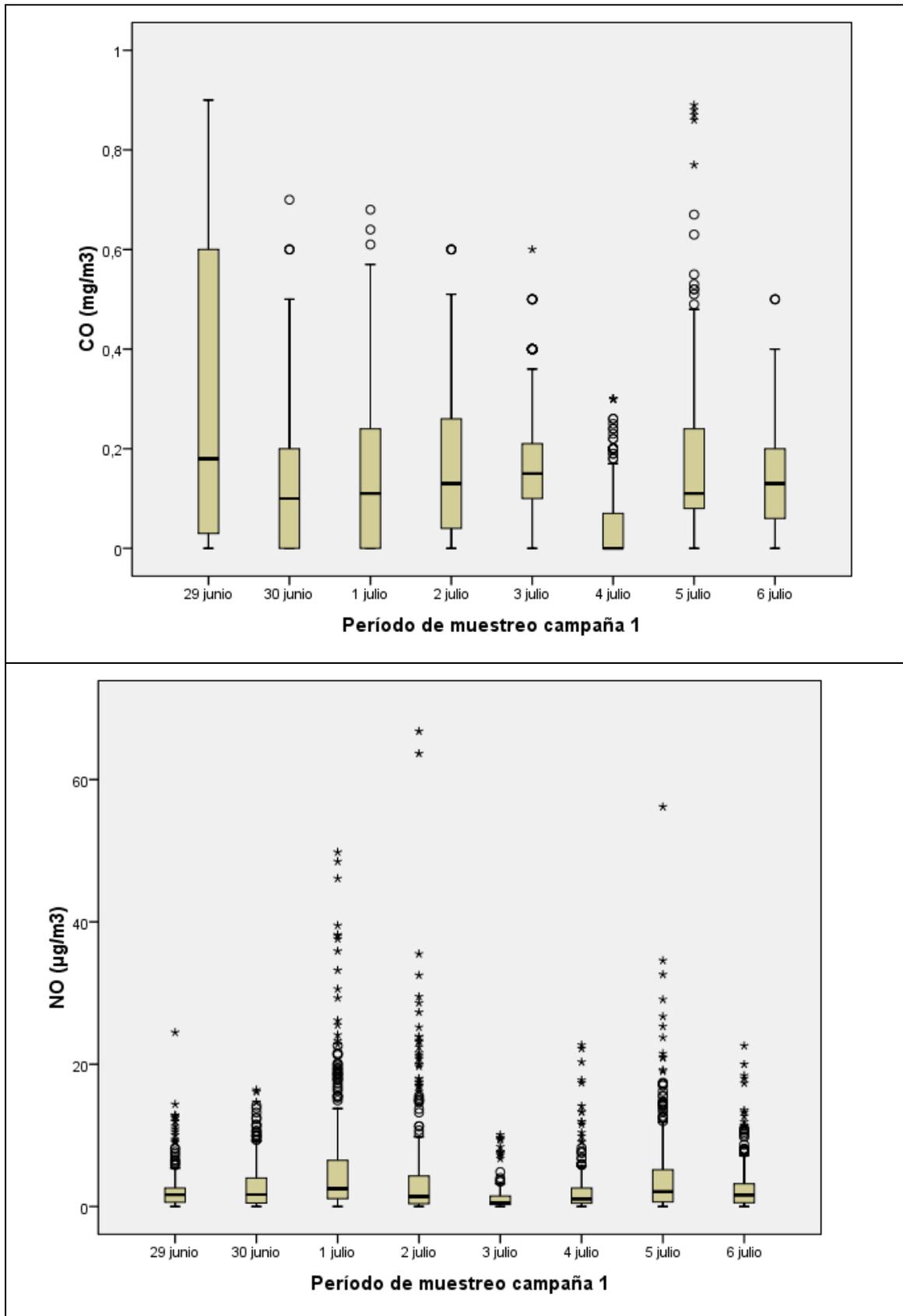
Siguiente hoja

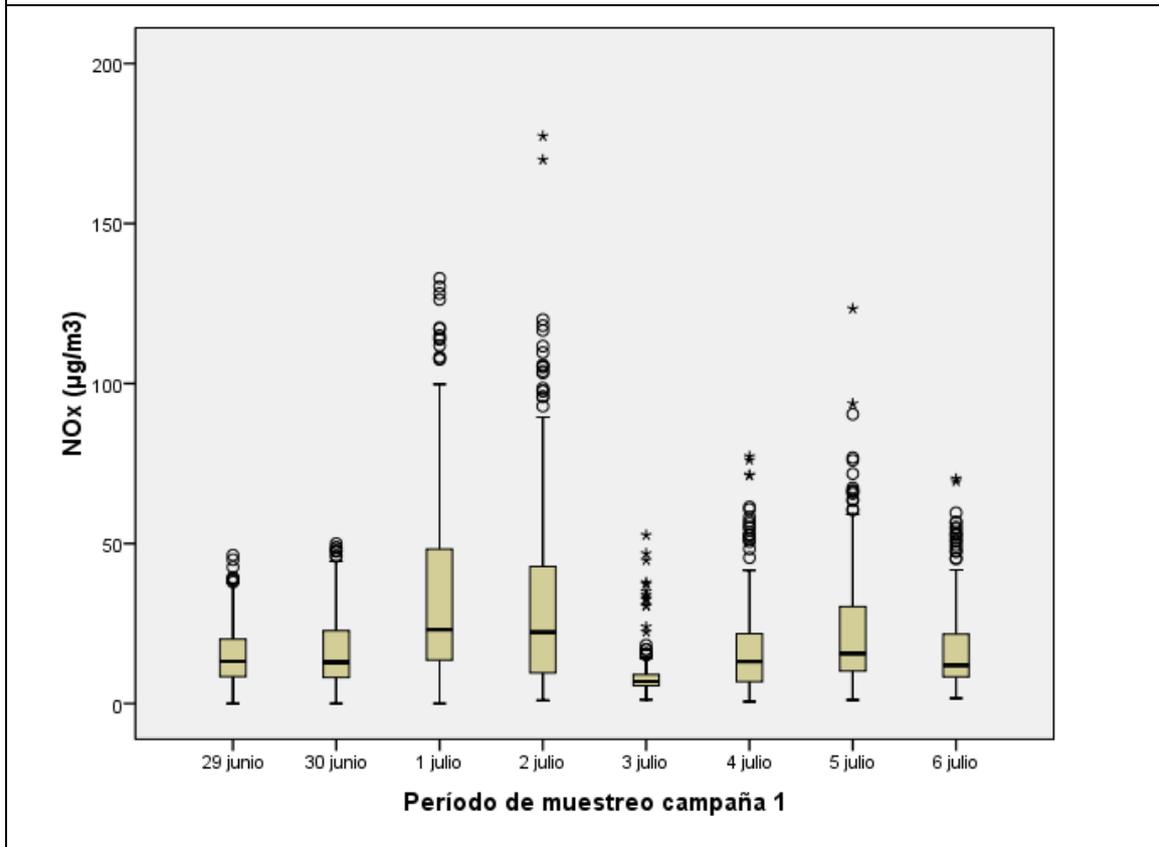
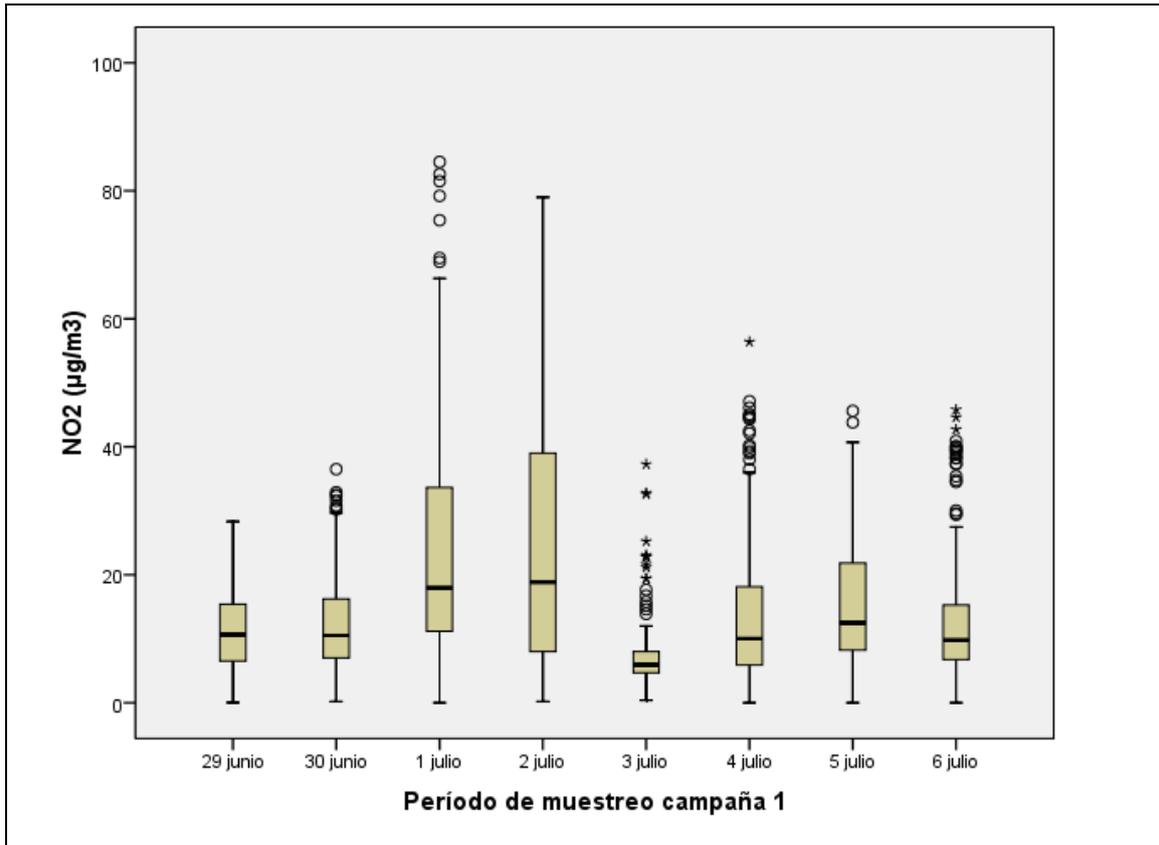


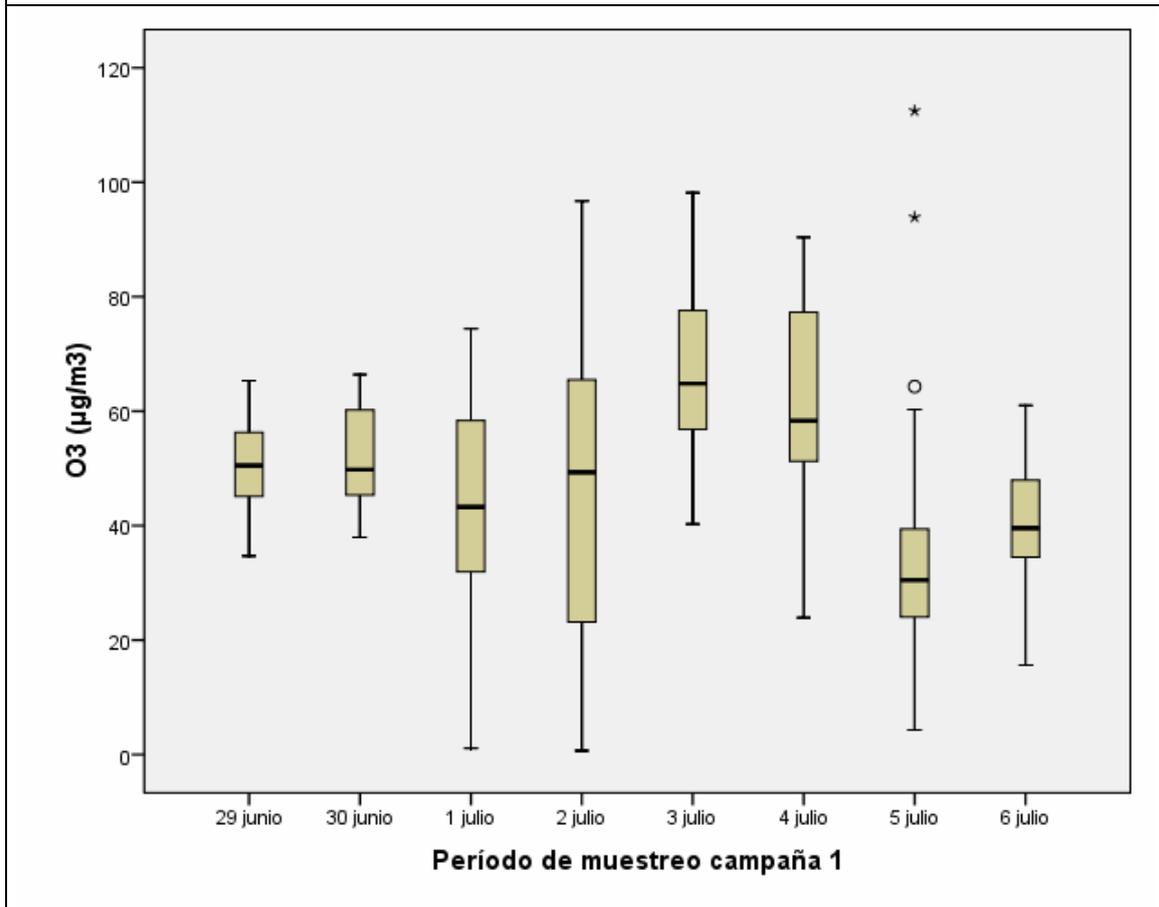
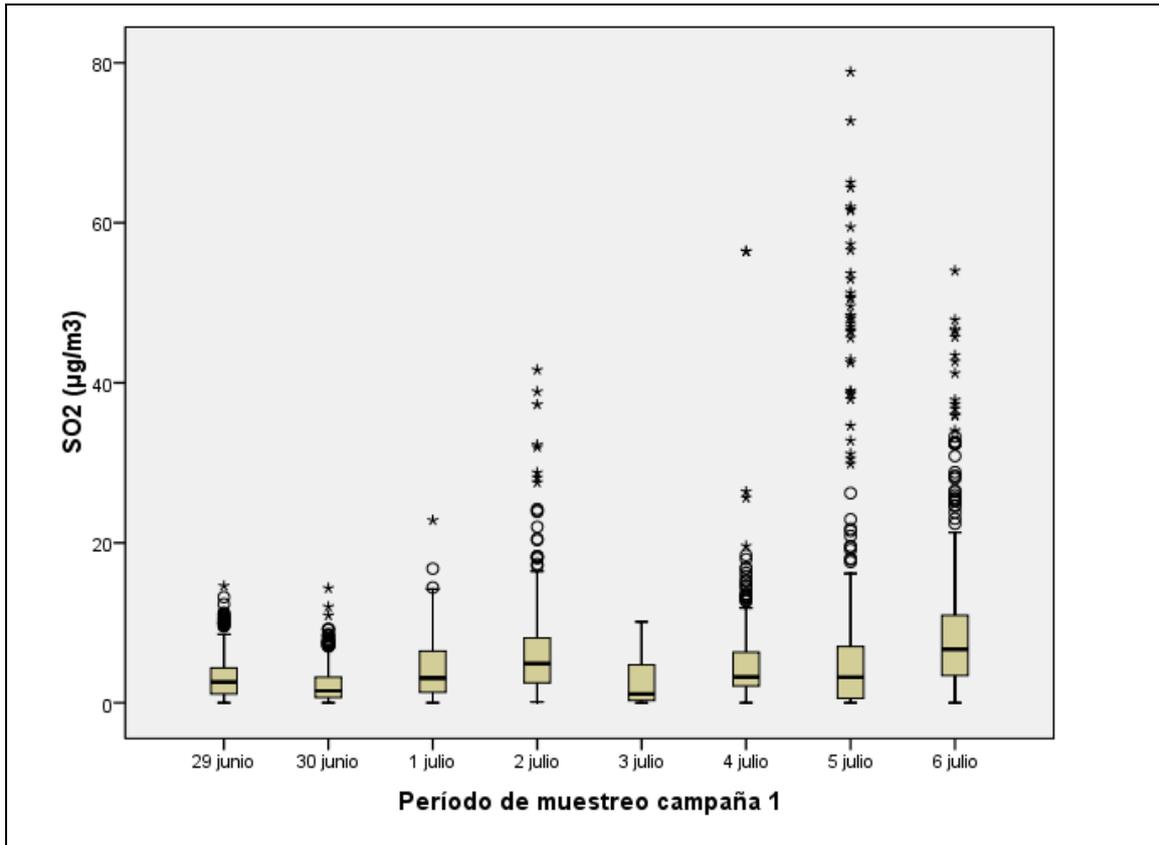


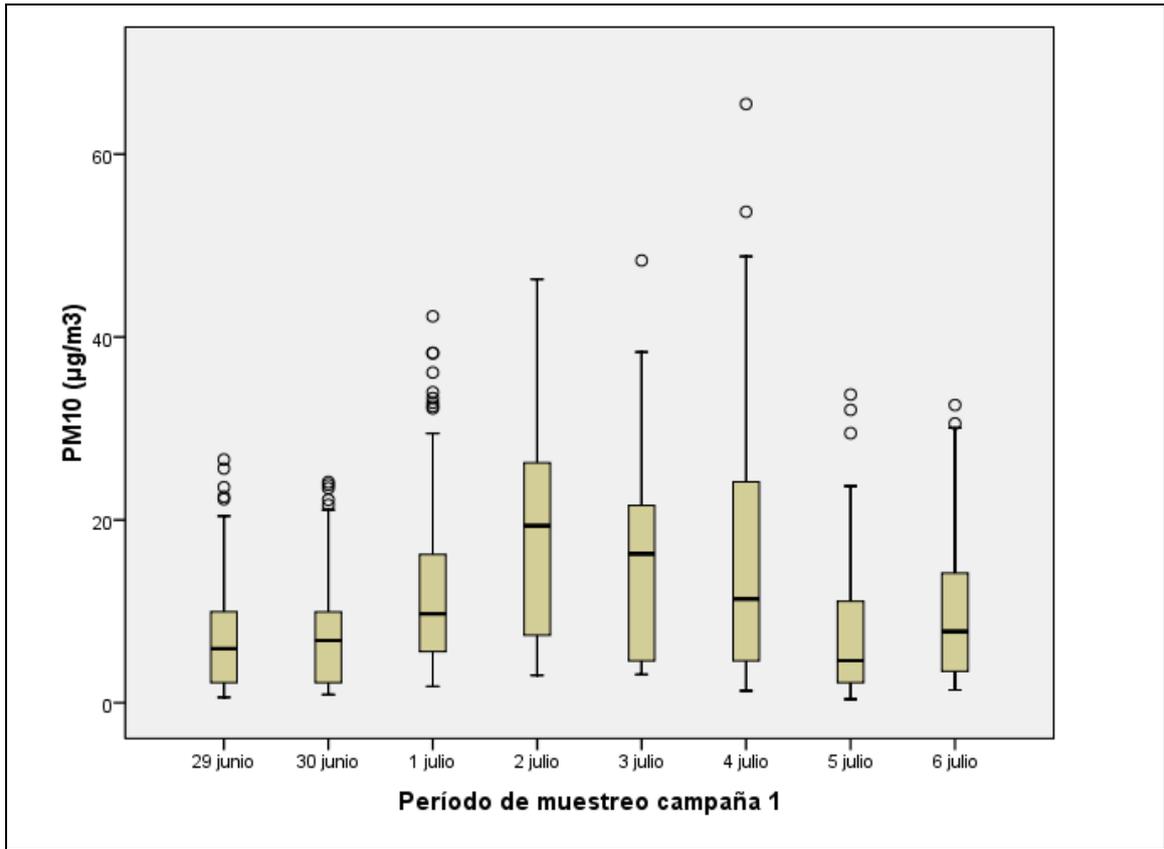


III.1.2. Niveles de gases contaminantes y partículas



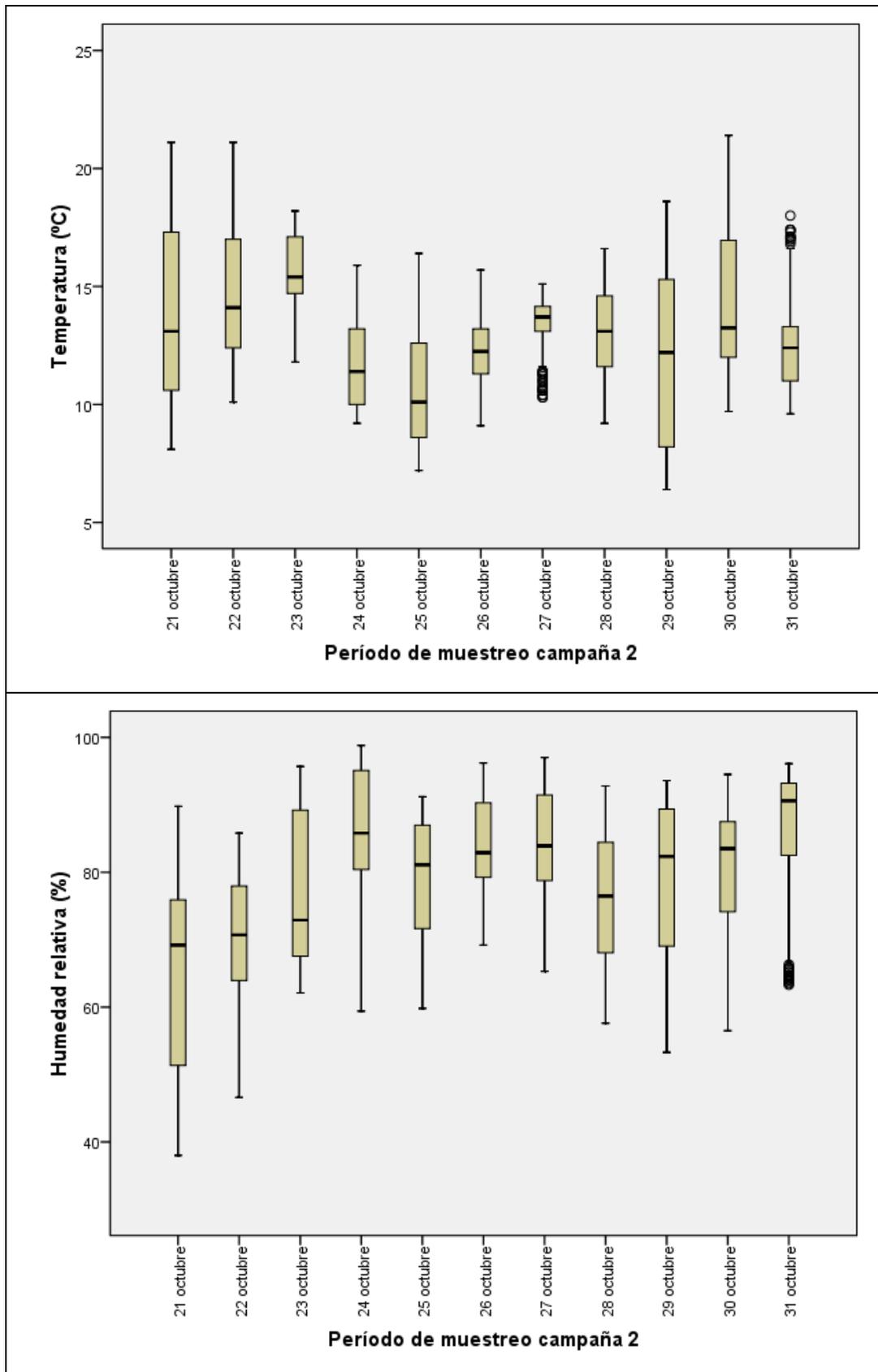


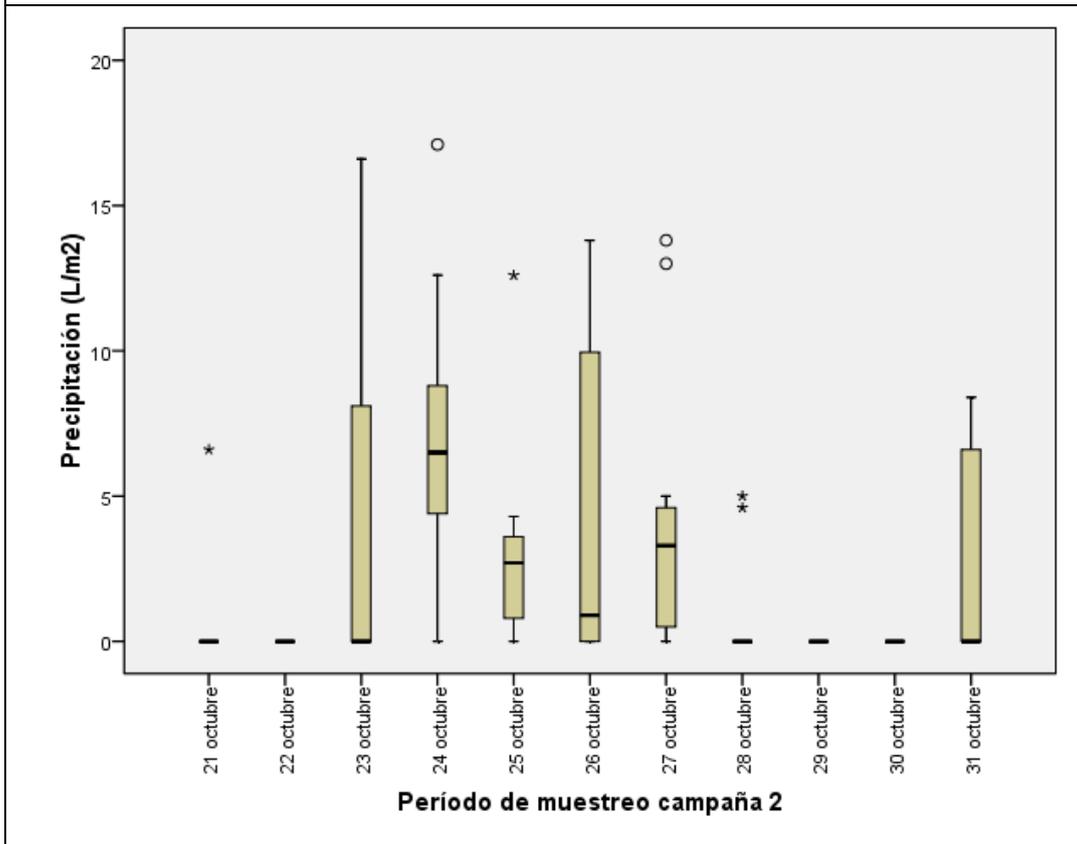
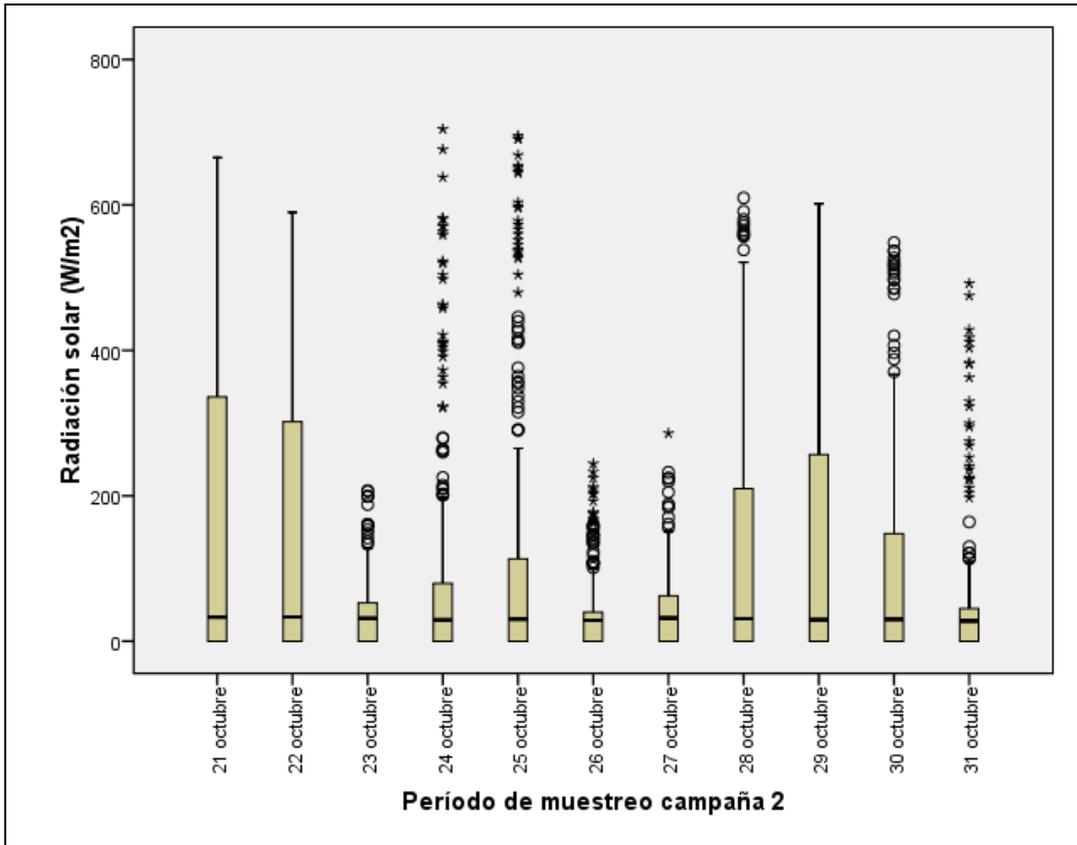




III. 2. CAMPAÑA 2

III. 2.1. Parámetros meteorológicos





III.2.2. Niveles de gases contaminantes y partículas

