Comunicaciones

IV REUNIÓN NACIONAL DE DIOXINAS, FURANOS Y COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES RELACIONADOS

Alicante, 26-28 Junio 2013

IV REUNIÓN NACIONAL DE DIOXINAS, FURANOS Y COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES RELACIONADOS

http://web.ua.es/dioxinas

Copyright © 2013 Universidad de Alicante

IV REUNIÓN NACIONAL DE DIOXINAS, FURANOS Y COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES RELACIONADOS

Edición:

Juan A. Conesa
Ignacio Aracil
Departamento de Ingeniería Química
Universidad de Alicante
Ap. 99 E-03080 Alicante

Diseño de la portada: Mª Francisca Gómez-Rico

Impresión y encuadernación:
Imprenta Universidad de Alicante

Depósito Legal: A 286-2013

P6

VARIABILIDAD ESPACIAL Y TEMPORAL DE LOS NIVELES DE HAPs EN CANTABRIA

Ruiz S[1], Fernández-Olmo I[1], Irabien A[1]

[1]Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Universidad de Cantabria, Av. de los Castros s/n 39005 Santander
e-mail: ruizas@unican.es

Introducción

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), considerados contaminantes orgánicos persistentes (COPs) formados únicamente por carbono e hidrógeno constituyendo dos o más anillos aromáticos fusionados, son clasificados como perjudiciales para la salud por su efecto cancerígeno y mutagénico[1].

A pesar de haber más de 100 HAPs conocidos, a nivel legislativo, el R.D. 102/2011 únicamente establece un valor objetivo anual para el benzo(a)pireno de 1 ng/m^3 en PM10 como indicador de riesgo cancerígeno de los HAPs, sin embargo, como criterio adicional para evaluar la contribución de dicho compuesto al aire ambiente se establece la medición de 6 compuestos más (benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)antraceno, benzo(j)fluoranteno, indeno(123-cd)pireno y dibenzo(ah)antraceno).

La mayoría de los HAPs son el resultado de la combustión incompleta y la pirólisis de combustible fósil y otros materiales orgánicos[2] de origen natural, como los incendios forestales aunque, especialmente en regiones fuertemente urbanizadas o industrializadas, la mayoría de esos compuestos son de origen antropogénico, procedentes de la quema de carbón y madera, combustión de gasolina y gasóleo y de procesos industriales[3], siendo reconocido el tráfico como una de las fuentes más relevantes[4].

Durante el proceso de combustión los HAPs inicialmente son emitidos en forma gaseosa, sin embargo, los más pesados se asocian rápidamente a las partículas suspendidas por adsorción o condensación cuando la corriente gaseosa se enfría[5]. Concretamente, los compuestos más volátiles, aquellos con 2 o 3 anillos aromáticos, son principalmente emitidos en fase gas mientras que los compuestos que tienen 3 o más anillos aromáticos en su estructura se encuentran asociados, generalmente, a la emisión de partículas[6] destacando que los HAPs cancerígenos reconocidos se encuentran mayoritariamente asociados a las partículas[7].Los HAPs asociados al material particulado, una vez emitidos, se encuentran sujetos a varios procesos atmosféricos[4] de manera que, como consecuencia, se observa variabilidad estacional en la concentración de HAPs causada por la degradación química y fotoquímica debido a las diferencias en la intensidad de luz solar, la temperatura, la concentración de ozono y los efectos de lavado[8], además de la propia variabilidad en las fuentes de emisión.

El objetivo del presente estudio consistió en determinar los niveles de HAPs en PM10 recogido en tres ubicaciones de la Comunidad Autónoma de Cantabria de carácter urbano y/o industrial para conocer su variación espacial y temporal.

Materiales y Métodos

Muestreo

Las muestras de PM10 fueron recogidas por parte del CIMA de la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria, empleando un captador de bajo volumen (2,3 m^3/h) equipado con filtros de fibra de cuarzo (diámetro de 47 mm, Sartorius). Dicho muestreo se llevó a cabo durante los años 2008 y 2009 en tres estaciones de la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de Cantabria.

- CORR: punto de muestreo de carácter urbano ubicado en Los Corrales de Buelna, lugar con gran actividad industrial, especialmente en el sector del metal.
- BARR: estación localizada en Torrelavega, la segunda ciudad más grande de Cantabria, donde predomina el sector industrial con un uso intensivo de combustibles fósiles.
- GUAR: situado al sur de la Bahía de Santander, donde se enmarca un importante área

industrial relacionado con industrias del sector metalúrgico y de ferroaleaciones.

Análisis instrumental
La determinación de HAPs en el material recogido en los filtros se ha llevado a cabo siguiendo la norma UNE-EN1554-2008 “Método normalizado para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en el aire ambiente”. Por una parte, para el análisis de las muestras pertenecientes a 2008 se comienza con la extracción mediante Sohxlet y posterior etapa de concentración y purificación de la muestra líquida para, finalmente, realizar la concentración final y análisis en GC/MS (Agilent 6890N). Por otro lado, las muestras correspondientes a 2009 fueron analizadas por un laboratorio externo (Unidad de Técnicas Cromatográficas de la Universidad de La Coruña)donde el método analítico es muy similar, la extracción se llevó a cabo en microondas, seguido de las correspondientes etapas de concentración y purificación para concluir determinando los niveles en GC/MS con detección de trampa de iones (Thermo Finnigan Polaris Q).

Concretamente, los HAPs analizados en el presente trabajo para ambos años son naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(ghi)perileno, indeno(123-cd)pireno y dibenzo(ah)antraceno.

Resultados y Discusión

Análisis espacial
Debido a la cercanía de los tres puntos de muestreo implicados se procedió al cálculo de dos tipos de coeficientes lo que dará una idea sobre la posible homogeneidad de las fuentes.

Por una parte, el coeficiente de divergencia (COD) basado en la ecuación publicada por Wongphatarakul et al.[9] condujo a valores de $COD_{CORR\text{-}BARR}$=0,36; $COD_{CORR\text{-}GUAR}$= 0,47 y $COD_{BARR\text{-}GUAR}$= 0,31 todos ellos por debajo de 0,5 pero muy cercanos a éste, lo que podría indicar que cada punto receptor podría verse afectado por algunos tipos de fuentes de emisión de HAPs análogos[9]. Por otro lado, de la aplicación de los coeficientes de correlación de Pearson entre los diferentes puntos de muestreo se obtiene que la relación más fuerte se presenta entre GUAR-BARR ($r=0,97$; $p<0,01$) para el total de HAPs mientras que, entre las estaciones de CORR-BARR, las más cercanas entre sí, se muestran unos coeficientes de correlación muy bajos.

De ambos procedimientos y en base al conocimiento de las áreas de estudio, se puede sacar la conclusión de que existen tipos de fuentes de emisión comunes entre los puntos de muestreo, como es el caso de BARR y GUAR, donde la combustión urbana y el tráfico, especialmente el correspondiente a vehículos pesados asociados a la actividad de los polígonos industriales y complejos industriales situados en las inmediaciones de las estaciones de medida podrían afectar en su relación, a diferencia de la situación donde se encuentra enmarcado CORR, con mayor carácter urbano y por tanto, con mayor mezcla de tipos de vehículos.

Análisis temporal
A continuación se muestra la evolución temporal de los niveles de HAPs totales en los tres puntos de muestreo.

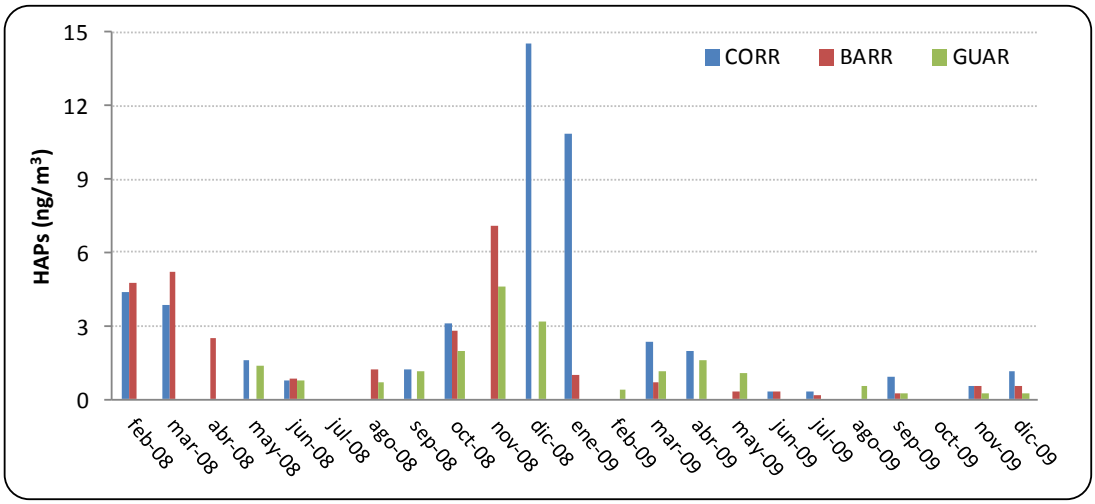

Figura 1. Serie temporal del ∑HAPs en los puntos de muestreo estudiados

Por una parte, se lleva a cabo la evaluación de los niveles del ∑HAPs entre los años 2008 y 2009. Como se ve en la figura 1, de manera general, se han registrado niveles del ∑HAPs más elevados en 2008 que en 2009 en todos los puntos de muestreo. En BARR la diferencia entre ambos años resulta estadísticamente significativa ($p<0,05$), destacando que se trata de un lugar donde se encuentran 5 empresas de cogeneración/combustión, 3 de las cuales emplean gas natural como combustible y las otras 2 restantes utilizan carbón, lo que explicaría la repercusión de dicha situación sobre los HAPs característicos de los procesos de combustión los cuales, mientras que en 2008 representaban el 83% del total de la concentración de HAPs, en 2009 tan sólo constituían el 52%, lo que podría ser consecuencia de la reducción en la producción energética, lo que se ve reflejado en el descenso de las emisiones de CO_2 de dichas empresas, contaminante directo derivado del combustible que no se ve influenciado por las condiciones de combustión, cuyos valores pasaron de 1.533.300 t en 2008 a 1.264.186 t en 2009, y/o debido a algún cambio en el proceso productivo, como el tipo de combustible. Sin embargo, CORR y GUAR no dan lugar a diferencias estadísticamente significativas entre ambos años por lo que, de manera preliminar, se podría pensar que las fuentes de emisión que actúan sobre el receptor no han variado significativamente entre dichos años.

Por otro lado, las diferencias entre los niveles de HAPs en los diferentes periodos del año (frío y cálido) son, generalmente, atribuidas al incremento de las emisiones en la temporada fría, principalmente por el uso de combustible fósil para calefacción[10]. En CORR y BARR se observa que la concentración media del ∑HAPs del periodo frío es 4,8 y 3 veces superior que en el periodo cálido, respectivamente, sin que esta diferencia resulte estadísticamente significativa ($p>0,05$), lo que podrían indicar que la actividad industrial y el tráfico de la zona, debido a la baja variabilidad estacional de sus emisiones[11], serían las fuentes de emisión de HAPs que más predominio tendrían sobre los niveles de dichos contaminantes en el aire ambiente. En GUAR se observa que la concentración promedio del total de HAPs durante el periodo frío en 2008 es 3 veces superior al periodo cálido sin que exista una diferencia estadísticamente significativa ($p>0,05$), en cambio, en 2009 entre los periodos frío y cálido del año el promedio de ∑HAPs es mayor en el periodo cálido que en el frío, sin que esta diferencia resulte estadísticamente significativa ($p>0,05$), sin embargo, se trata de un resultado poco habitual que no debe ser desestimado ya que el comportamiento estacional de las concentraciones de estos compuestos se ve influenciado por las emisiones antropogénicas y los cambios meteorológicos que podrían afectar a las condiciones de dispersión[12].

Conclusiones

De los resultados obtenidos en el estudio se puede observar que, a pesar de haber fuentes de emisión comunes entre los tres puntos de muestreo, como es el tráfico, las fuentes puntuales características se hacen patentes en el hecho de que ninguno de los coeficientes empleados para medir la homogeneidad espacial resultan contundentes.

De cara al análisis temporal, los niveles de HAPs han sufrido un importante descenso entre 2008 y 2009 en las distintas ubicaciones afectadas por fuentes puntuales en Cantabria, viéndose especialmente afectado el sector energético como se observa en BARR. Además, la variabilidad estacional característica de este tipo de contaminante no resulta significativa en ninguno de los puntos de muestreo aunque es destacable el caso de GUAR donde, en 2009, se registran mayores niveles en el periodo cálido que en el frío, lo que podría achacarse tanto a

las fuentes de emisión como a las condiciones meteorológicas, principales responsables de los procesos de dispersión de la contaminación atmosférica.

Agradecimientos
A los autores les gustaría agradecer el soporte financiero recibido del proyecto CTM 2010-16068 (MEC), así como al CIMA y a la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria por proporcionar las muestras de PM10.

Referencias

1. Cohen AJ, Pope III CA. *Environmental Health Perspectives,* 1995; 103 (suppl.8):219-224.
2. Guo H, Lee SC, Ho KF, Wang XM, Zou SC. *Atmospheric Environment,* 2003; 37:5307-5317.
3. Tobiszewski M, Namiesnik J. *Environmental Pollution*, 2003; 162:110-119.
4. Amodio M, Caselli M, de Gennaro G, Tutino M. *Environmental Research*, 2009; 109:812-820.
5. Gutiérrez-Dabán A, Fernández-Espinosa AJ, Temero-Rodríguez M, Fernández-Álvarez F. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005; 381:721-736.
6. Mastral AM, Callén MS, López, JM, Murillo R, García T, Navarro MV. *Fuel Processing Technology*, 2003; 80:183-193.
7. Caricchia AM, Chiavarini S, Pezza M. *Atmospheric Environment*, 1999; 33:3731-3738.
8. Rehwagen M, Müller A, Massolo L, Herbarth O, Ronco A. *Science of the Total Environment*, 2005; 348:199-210.
9. Wongphatarakul V, Friedlander SK, Pinto JP. *Environmental Science and Technology*, 1998; 32: 3926-3934.
10. Park SS, Young JK, Kang CH. *Atmospheric Environment*, 2002; 36:2917-2924.
11. Callén MS, de la Cruz MT, López JM, Murillo R, Navarro MV, Mastral AM. *Water Air Soil Pollution*, 2008; 190:271-285.
12. Gambaro A, Manodori L, Moret I, Capodaglio G, Cescon P. *Environmental Science and Technology*, 2004; 38:5357-5364.