

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los elementos traza plomo, el cadmio y arsénico son perjudiciales para la salud humana y para el medio ambiente si sus concentraciones superan ciertos valores límites. Sus niveles en el aire ambiente, como componentes del material particulado atmosférico (fracción PM10), están regulados por la legislación de protección ambiental.

Aunque existen métodos analíticos estandarizados para la determinación de concentraciones de estos elementos, basados generalmente en la captación de material particulado sobre filtros de cuarzo, digestión completa de los filtros y análisis por ICP-MS, resulta de interés la investigación sobre nuevas metodologías más simples, más económicas, y más miniaturizadas, que permitan el análisis rápido y descentralizado de estos parámetros de contaminación.

Nuestro grupo de investigación, en colaboración con la red de vigilancia de la calidad del aire de Extremadura (REPICA) desarrolla diversas líneas de trabajo orientadas a mejorar los sistemas de pretratamiento, análisis de muestras e interpretación de resultados de material particulado, mediante el empleo de la energía ultrasónica y el recurso de sensores electroquímicos.

El estudio que aquí se presenta tiene como objetivo principal la aplicación de energía de un baño de ultrasonidos como medio de activación para la extracción de elementos a partir de muestras de material particulado atmosférico, fracción PM10. Se presentan también algunas series de resultados de concentración de elementos en muestras de la red de vigilancia de la calidad del aire de Extremadura (obtenidas tras digestión completa de los filtros).

## INTERPRETACIÓN DE DATOS

### ESTUDIO DE VARIABILIDAD ESPACIAL

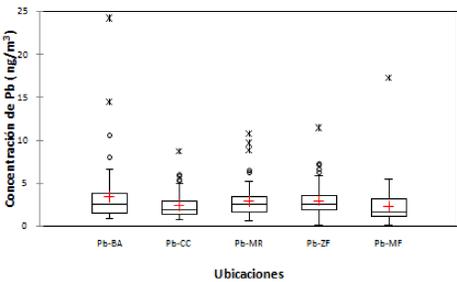


Figura 1. Distribuciones de datos diarios de concentración de plomo durante el año 2009. BA: Badajoz; CC: Cáceres; MR: Mérida; ZF: Zafra; MF: Monfragüe. \*Valores atípicos; \*Valores extremos.

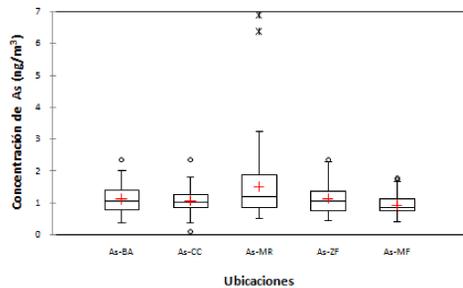


Figura 2. Distribuciones de datos diarios de concentración de arsénico durante el año 2009. BA: Badajoz; CC: Cáceres; MR: Mérida; ZF: Zafra; MF: Monfragüe. \*Valores atípicos; \*Valores extremos.

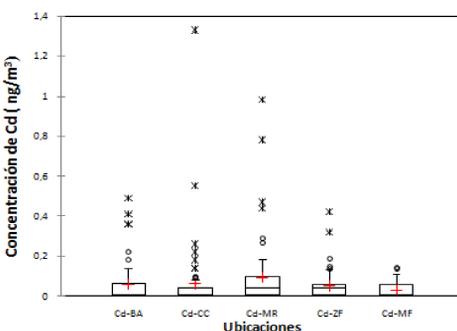


Figura 3. Distribuciones de datos diarios de concentración de cadmio durante el año 2009. BA: Badajoz; CC: Cáceres; MR: Mérida; ZF: Zafra; MF: Monfragüe. \*Valores atípicos; \*Valores extremos.

Se empleó el test de Kruskal-Wallis para la comparación de la concentración de los elementos estudiados en el aire ambiente muestreado por las cinco estaciones fijas de vigilancia atmosférica de Extremadura (Badajoz, Cáceres, Mérida, Zafra y Monfragüe). Se han encontrado niveles significativamente inferiores en el entorno del Parque Nacional de Monfragüe. Este hecho probablemente relacionado con el carácter rural de la unidad de Monfragüe, alejada de fuentes antropogénicas emisoras de Pb, As y Cd.

En el caso del cadmio las unidades de Cáceres y Mérida presentan datos significativamente superiores.

### CORRELACIONES CON LOS VALORES DE PM10

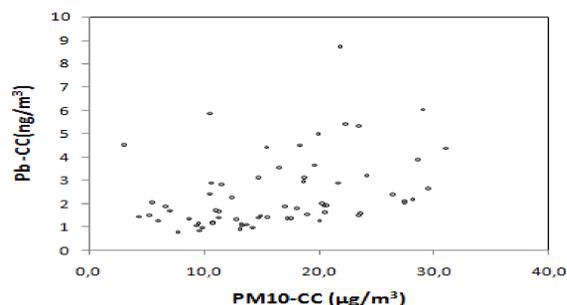
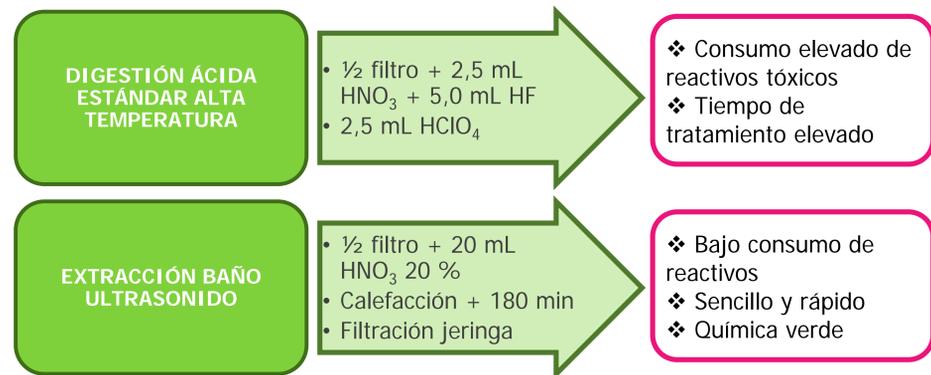


Figura 4. Correlación entre la concentración PM10 y la concentración de Pb en la unidad de vigilancia de Cáceres

Como se observa en las Figura 4, no es posible interpretar la existencia de correlaciones significativas mediante observación directa de los datos. En consecuencia, se aplicó el test Rho de Spearman para estudiar las correlaciones entre la concentración de PM10 y los niveles de plomo, arsénico y cadmio.

Para las unidades de vigilancia urbanas de Badajoz, Mérida y Cáceres, se observan máximos valores del coeficiente de correlación, mientras que en la unidad de vigilancia de Monfragüe y Zafra se obtienen los mínimos niveles del coeficiente de correlación. La razón de este comportamiento podría deberse a que en las zonas urbanas (Badajoz, Cáceres y Mérida) el material particulado, PM10, es mayoritariamente de origen antropogénico. Si bien es preciso indicar que Extremadura se encuentra periódicamente afectada por intrusiones de aire procedentes del desierto del Sáhara. En la zona rural de Monfragüe y en Zafra el coeficiente de correlación es menor que en las zonas urbanas. En este caso, la razón de este comportamiento podría basarse en que el material particulado es mayoritariamente de origen natural.

## METODOLOGÍA



Para ambos pretratamientos, los filtros blancos y muestreados fueron divididos en dos partes, cada una de las cuales fue sometida a diferentes procesos. Una mitad del filtro fue tratada mediante el método estándar de digestión ácida a alta temperatura, mientras que a la otra mitad del filtro se le aplicó el tratamiento de digestión ácida por baño de ultrasonidos optimizado previamente.

Esta metodología implica la introducción de 1/2 filtro en viales de 20 mL a los que se adiciona HNO<sub>3</sub> al 20 % como medio de extracción hasta alcanzar el volumen total. A continuación, se realiza la extracción con baño de ultrasonidos aplicando las condiciones optimizadas: calentar y agitar en el baño durante 180 min. Por último, la solución sobrenadante se toma mediante jeringa y se hace pasar a través de un filtro de PTFE de 0,45 µm, se adiciona In (III) como patrón interno y se determina por ICP-MS.

## RESULTADOS

Tabla 1. Concentración de As, Cd y Pb en muestras de aire ambiente por extracción de ultrasonidos (USE, por sus siglas en inglés) y digestión ácida estándar (SAD, por sus siglas en inglés). Porcentaje de recuperación para extracción ultrasónica Vs digestión ácida estándar

	USE As (µg/m <sup>3</sup> )	SAD As (µg/m <sup>3</sup> )	% R As	USE Pb (µg/m <sup>3</sup> )	SAD Pb (µg/m <sup>3</sup> )	% R Pb	USE Cd (µg/m <sup>3</sup> )	SAD Cd (µg/m <sup>3</sup> )	% R Cd
BA 502	0,4	1,5	29,9	20,2	24,3	83,1	0,3	0,5	64,8
BA 587	0,4	1,5	26,2	3,6	6,5	54,6	0,2	0,4	54,6
BA 692	0,7	2,0	34,2	1,4	2,7	52,0	0,1	0,1	64,1
BA 702	0,5	1,6	29,1	2,2	4,8	46,0	0,2	0,3	52,1
CC 56	0,2	1,2	17,6	3,5	5,4	65,6	0,3	0,5	66,7
CC 894	0,9	2,1	40,6	3,9	5,8	67,4	0,2	0,3	55,9
CC 991	0,7	1,5	48,1	7,0	6,4	110,3	0,2	0,2	99,3
CC 1002	0,6	1,7	34,5	4,2	4,0	105,2	0,2	0,2	116,5
CC 1008	0,7	1,8	41,3	5,5	4,7	115,7	0,1	0,1	109,7
MR 1302	1,0	2,9	35,0	4,1	7,1	57,5	0,1	0,2	56,4
MF 1507	0,9	2,7	31,8	3,0	6,0	50,2	0,1	0,3	35,4
PL 1869	0,7	1,0	66,2	4,4	3,5	126,4	0,1	0,1	133,4
PL 1884	0,6	1,0	55,1	5,3	4,3	123,9	0,2	0,2	125,3
ZF 160	0,6	2,6	23,0	3,6	39,9	9,0	0,1	3,8	3,1
ZF 2029	0,4	2,0	20,9	10,9	14,8	73,9	0,2	0,4	56,1
	Valor Medio		36,5	Valor Medio		80,8	Valor Medio		77,9

Las recuperaciones medias obtenidas utilizando USE fueron incluso ligeramente superiores con respecto a las obtenidas en los materiales de referencia excepto en el caso del As donde las recuperaciones fueron sustancialmente más bajas debido a la dificultad de eliminar este analito por estar más ligado al material del filtro, o quizás el As está limitado a una fracción menos soluble de materia en partícula.

En cuanto a los resultados de las muestras individuales muestran una gran heterogeneidad basada en la diferencia en materia particulada atmosférica principalmente debido a las características de cada área de estudio y también debido a las diferentes clases predominantes de partículas atmosféricas durante los días de muestreo.

## CONCLUSIONES

- Se ha desarrollado una nueva metodología de extracción de metales pesados en muestras de material particulado atmosférico basada en energía ultrasónica.
- El pretratamiento desarrollado ha proporcionado un método de fraccionamiento que puede ser de utilidad a la hora de caracterizar distintos tipos de material atmosférico y la disponibilidad de los metales pesados en el mismo.
- El estudio de variabilidad espacial de la concentración de Pb, As y Cd en el aire ambiente ha proporcionado niveles significativamente inferiores en el Parque Nacional de Monfragüe. En el caso del cadmio el test estadísticos confirmó que los valores son significativamente superiores en Cáceres y Mérida.
- El estudio de las correlaciones encontradas entre las concentraciones de Pb, As y Cd y las concentraciones de partículas PM10 han permitido obtener datos que indican una naturaleza mayoritariamente antropogénica del material.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está financiado por la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire de Extremadura (REPICA). Se agradece cofinanciación del Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto CTQ2014-52309-P), Junta de Extremadura (proyecto GR15087 y Unión Europea (FEDER).