

# PATRONES DE EVOLUCIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS EN DIFERENTES EMPLAZAMIENTOS DE ESPAÑA Y EL REINO UNIDO

M.A. Revuelta<sup>(1)(\*)</sup>, R.M. Harrison<sup>(2)(3)</sup>, L. Núñez<sup>(1)</sup>, F.J. Gomez-Moreno<sup>(1)</sup>, M. Pujadas<sup>(1)</sup> y B. Artíñano<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Dpto. De Medio Ambiente. CIEMAT. Avda. Complutense 40, 28040, Madrid, España, (\*)maranzazu.revuelta@ciemat.es

<sup>(2)</sup> School of Geography, Earth and Environmental Sciences. University of Birmingham. Birmingham B15 2TT, UK, r.m.harrison@bham.ac.uk

<sup>(3)</sup> Department of Environmental Sciences. Center of Excellence in Environmental Studies, King Abdulaziz University, Jeddah, 21589, Saudi Arabia

*Resumen:* Se ha analizado una base de datos que abarca de 2004 a 2011 con una metodología centrada en la adquisición en semi-continuo de datos de compuestos inorgánicos secundarios del aerosol atmosférico. En Revuelta et al (2012) se estudiaron los compuestos de nitrato y sulfato particulados junto con sus gases precursores en emplazamientos de la cuenca aérea de Madrid y el sur de Inglaterra. Se estudiaron las dos capitales (Madrid y Londres), así como emplazamientos de fondo rural. Los resultados muestran los patrones de evolución temporal de estos compuestos del aerosol en ambas regiones. El presente trabajo constituye una extensión del anterior. En él se profundiza la discusión de las variaciones estacionales del nitrato. A su vez se amplía el estudio de la evolución diurna de los contaminantes analizados en Madrid a la radiación solar, temperatura y humedad relativa, parámetros fundamentales en la formación y evolución de nitrato y sulfato.

*Palabras clave:* nitrato, sulfato, aerosol, patrón temporal

## I. INTRODUCCIÓN

El análisis conjunto de evolución de parámetros meteorológicos y concentración de contaminantes en distintas escalas temporales es una herramienta que proporciona valiosa información sobre los procesos que gobiernan la producción, transporte y eliminación de contaminantes en la troposfera. Los patrones estacionales, semanales y diarios de concentración de contaminantes en aire ambiente están relacionados con los patrones de emisiones, así como con la evolución de diferentes parámetros meteorológicos (Rattigan et al, 2006; Wittig et al, 2004)

Este trabajo se centra en dos de los compuestos inorgánicos secundarios del aerosol -nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) y sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ )- y sus principales gases precursores -NO,  $\text{NO}_2$  y  $\text{SO}_2$ . Los compuestos secundarios son el resultado de las transformaciones

físico-químicas de los compuestos primarios en la atmósfera, procesos fuertemente influenciados por las condiciones meteorológicas. En ambiente urbano, el nitrato particulado se genera a partir de las emisiones de NO por los motores de combustión de los vehículos, que rápidamente se oxida a  $\text{NO}_2$ . Existen dos vías de transformación de  $\text{NO}_2$  gaseoso a nitrato particulado. La primera es la oxidación fotoquímica, y la segunda la formación heterogénea en fase acuosa. En el caso del sulfato, se genera a partir de las emisiones primarias de  $\text{SO}_2$  gaseoso principalmente por instalaciones de calefacción y centrales térmicas. También el sulfato presenta dos vías de formación, la primera dominada por la fotoquímica y la segunda por la formación acuosa debida a la alta solubilidad en agua del  $\text{SO}_2$  gaseoso. Por tanto, los patrones de radiación, así como la evolución de la humedad relativa ambiente son claves para la formación de estos compuestos del aerosol. El ión nitrato se encuentra en un equilibrio de fases entre el ácido nítrico gaseoso ( $\text{HNO}_3$  (g)) y el nitrato sólido, normalmente en forma de nitrato amónico ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Este equilibrio es función de la temperatura que, así mismo, resulta un parámetro fundamental por la diferente estabilidad térmica de cada compuesto. Otro factor determinante será la evolución diurna de la capa de mezcla. Por un lado, su altura determinará el volumen en el que se diluyen los compuestos. Por otro, la expansión diurna de la capa de mezcla puede hacer que contaminantes de escasa reactividad química, que acumulan en la troposfera libre, se incorporen a la capa de mezcla y se detecten en superficie. Así pues, la evolución de las concentraciones de compuestos químicos en aire ambiente se ve determinada por diferentes factores que compiten de forma compleja. El estudio conjunto de estos procesos en diferentes escalas temporales arroja información sobre los mismos.

La evolución estacional nos permite obtener información sobre los procesos dominantes a escala intra-anual. El patrón diario nos proporcionará una

información más directa sobre los procesos locales y las fuentes que originan los contaminantes.

## II. EMPLAZAMIENTOS DE MUESTREO, TÉCNICAS Y METODOLOGÍA

La cuenca aérea de Madrid forma parte de la Meseta Central de la Península Ibérica, y está bordeada hacia el Nor-Noroeste por la Sierra de Guadarrama (cota máxima 2400 m asl) a 40 Km. de la ciudad, y hacia el Este y Noreste por terreno montañoso de menor altitud (approx. 650 m asl.). La influencia de las montañas produce un patrón característico de circulación de viento. El área metropolitana de Madrid cuenta con más de 6 millones de habitantes y una flota de vehículos por encima de los 4 millones (la mitad de ellos diesel). Industria ligera y calefacciones domésticas, algunas todavía de carbón, contribuyen en menor medida a las emisiones.

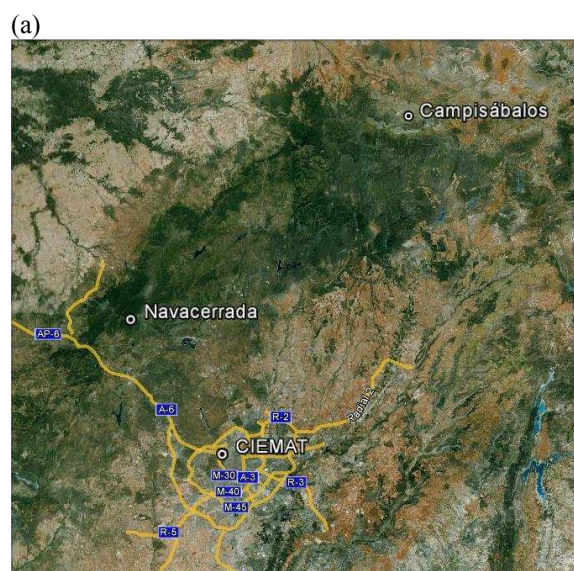


Fig. 1.- Emplazamientos de muestreo y carreteras principales en las áreas de estudio (a) en España y (b) en el Reino Unido

En las instalaciones del CIEMAT (Figura 1a) se localiza uno de los puntos de muestreo ( $40^{\circ} 27.5'N$ ,  $3^{\circ} 43.5'W$ , 669 m a.s.l.), representativo del fondo urbano de Madrid. En este emplazamiento se midieron las concentraciones de nitrato y sulfato particulados, gases contaminantes de la atmósfera y parámetros meteorológicos. También se estudió el emplazamiento rural de Campisábalos, perteneciente a la red EMEP ( $41^{\circ} 17'N$ ,  $3^{\circ} 09'W$ , 1360 m a.s.l.), a 100 Km al Norte de la ciudad de Madrid. En Campisábalos se recogen diariamente filtros para análisis de iones. Se tomaron datos meteorológicos en la torre del CIEMAT y en una estación del Puerto de Navacerrada ( $40^{\circ} 46' 50'' N$ ,  $4^{\circ} 0' 37'' W$ , 1894 m a.s.l.).

La geografía del sur de Inglaterra se caracteriza por la llanura del terreno, con alturas por debajo de los 400 m. La principal influencia meteorológica es la proximidad al Océano Atlántico. Con una población de más de 7 millones de habitantes, Londres es con mucho la ciudad más grande del Reino Unido. Para esta parte del estudio se han tomado datos de las redes UK Automatic Urban and Rural Network (AURN) y London Network.

En Londres, se seleccionaron las estaciones de Marylebone Road ( $51^{\circ} 32,6' N$ ,  $0^{\circ} 9,92' W$ , 27 m asl), clasificada como de tráfico, y North Kensington ( $51^{\circ} 31' 16'' N$ ,  $0^{\circ} 12' 48'' W$ ), de fondo urbano. El emplazamiento rural de Harwell ( $51^{\circ} 34.72' N$ ,  $1^{\circ} 20.26' W$ , 137 m asl) también pertenece a la red EMEP, y se encuentra a unos 85 Km de Londres. Los datos meteorológicos se tomaron de la estación de Heathrow (Figura 1b). Estos emplazamientos están equipados con monitores en continuo para nitrato y gases. Diariamente se recogen filtros para análisis de iones. Debido a las diferencias orográficas antes comentadas, el emplazamiento rural presenta características climáticas muy diferentes al urbano en el caso de España, mientras que estas diferencias son pequeñas en el caso de las estaciones inglesas.

En el CIEMAT, el nitrato en PM<sub>2.5</sub> se midió por medio de un analizador Rupprecht and Patashnick 8400N con una frecuencia de muestreo de 10 min. La concentración de sulfato en PM<sub>1</sub> se midió con un analizador Thermo 5020 con una frecuencia de 20 min. Las especies gaseosas (SO<sub>2</sub>, NO and NO<sub>2</sub>) se midieron con un espectrómetro DOAS (OPSIS AR-500) en un camino horizontal de 228 m sobre una altura media de 10 m sobre el suelo. La frecuencia fue de 7 min. Los datos meteorológicos se tomaron en el mismo punto con una frecuencia de 10 min.

En Campisábalos, el nitrato y sulfato en PM<sub>10</sub> se analizaron mediante cromatografía iónica a partir de filtros recogidos con un captador Andersen GUV15H.

En las estaciones inglesas, el nitrato en PM<sub>2.5</sub> se midió con un analizador Rupprecht and Patashnick 8400N. Los óxidos de nitrógeno gaseosos se midieron mediante quimioluminiscencia. El SO<sub>2</sub> se

midió mediante fluorescencia UV. El nitrato en PM10 se analizó mediante cromatografía iónica a partir de filtros recogidos con un captador Partisol. Los datos meteorológicos se obtuvieron de la estación de London Heathrow (51.479 N, 0.449 W, 25 m asl.), situado entre Londres y Harwell. La base de datos estudiada va desde diciembre de 2004 hasta agosto de 2011, aunque para determinados compuestos el rango temporal de datos disponibles es menor. Se han tomado los intervalos en los que se contaba con al menos el 50% de los datos. Las barras de error se basan en el intervalo de confianza del 95% de la media aritmética.

### III. RESULTADOS

Para obtener un patrón estacional se han realizado promedios mensuales de nitrato y sulfato en CIEMAT, Campisábalos, Marylebone Road y Harwell.

En Madrid, las concentraciones de nitrato alcanzan  $3 \mu\text{g m}^{-3}$ , mientras que en Campisábalos apenas llegan a  $1 \mu\text{g m}^{-3}$ . Las concentraciones de sulfato presentan una diferencia menor, con valores por debajo de  $2.5 \mu\text{g m}^{-3}$  en ambas estaciones de medida. En Londres y también en Harwell las concentraciones de nitrato en PM2.5 son superiores que en Madrid, alcanzando los  $4 \mu\text{g m}^{-3}$ . Los niveles de sulfato están en torno a  $2 \mu\text{g m}^{-3}$ .

El comportamiento de los contaminantes entre las estaciones españolas es muy diferente, siendo más similar en las de Inglaterra.

En CIEMAT, el nitrato en PM2.5 presenta un patrón con una clara dependencia inversa de la temperatura. El coeficiente de correlación de Pearson  $r$  entre las variables  $X=[\text{NO}_3^-]$  y  $Y=T$  es  $r=-0.90$

Las bajas concentraciones que se alcanzan en la estación rural nos indican que se trata de un contaminante de formación mayoritariamente local (Figura 2a).

En las estaciones inglesas, las concentraciones más bajas también se alcanzan en verano, aunque las menores temperaturas hacen que la descomposición térmica del nitrato no sea tan acusada. El máximo, en cambio, se localiza entre Febrero y Abril (Figura 2b). Es sabido que durante este periodo la región recibe los aportes de nitrato y sulfato particulado más altos (Abdalmogith y Harrison, 2005) procedentes de la Europa continental. Entre Junio y Diciembre, en la mayoría de los meses los niveles que se alcanzan en Harwell están por debajo de los de Marylebone Road, teniendo en cuenta los intervalos de error. De Febrero a Mayo, en cambio, los valores son casi coincidentes. El hecho de que en la estación rural se alcancen los mismos niveles que en la urbana podría indicar una fuerte componente de transporte a larga distancia en este periodo del año. El patrón de nitrato en PM10 (Figura 2c) presenta igualmente un mínimo en verano y un

máximo en primavera, con valores iguales en ambas estaciones dentro de los intervalos de error. Esto indica que existe un proceso que condiciona los valores de nitrato en la fracción fina (PM2.5), pero no en la gruesa. El transporte de nitrato en la fracción fina ha sido detectado en diferentes regiones españolas, entre ellas la cuenca aérea de Madrid (Salvador et al, 2008, Niemi et al, 2009), aunque estos resultados no determinan que ésta sea la razón de la diferencia de comportamiento entre el nitrato fino y el grueso en la región sur de Inglaterra. El sulfato presenta en casi todos los emplazamientos patrones más planos, a causa de su mayor estabilidad química y tiempo de vida en la atmósfera, que hacen que su transporte sea más eficiente, lo cual tiende a homogeneizar las concentraciones. La única excepción es Campisábalos, donde la alta correlación con la insolación ( $r=0.90$ ) permite identificar su formación fotoquímica en verano (Revuelta et al, 2012).

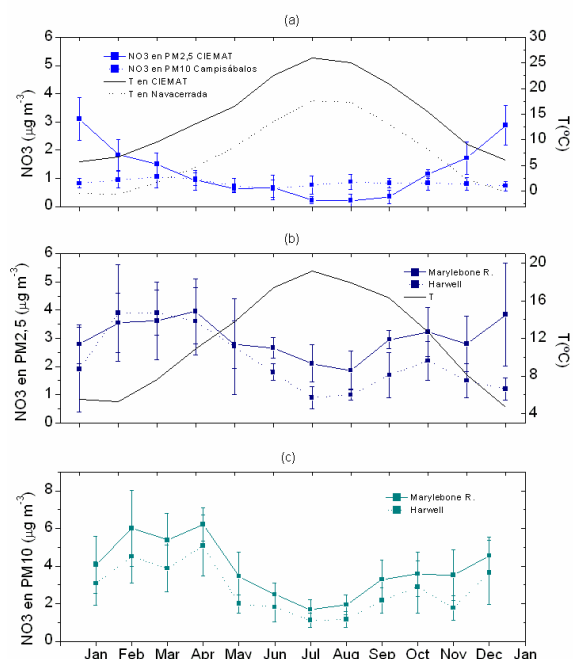


Fig. 2.- Evolución estacional del nitrato entre 2005 y 2010

Para obtener un patrón diario se han realizado promedios horarios de nitrato y sulfato y sus gases precursores en CIEMAT. La figura 3 muestra la evolución diaria de estos contaminantes junto con la radiación solar, temperatura y humedad relativa. El invierno se ha considerado de Diciembre a Febrero, y el verano, de Junio a Agosto.

La variabilidad diaria de los componentes del material particulado viene dada por las interacciones entre tres factores (US EPA, 2004):

- 1) las variaciones en emisiones.
- 2) las tasas de transformación fotoquímica.
- 3) la extensión vertical y la intensidad de la mezcla turbulenta cerca de la superficie.

En este caso, el factor 1 se considerará a partir de las variaciones en los gases precursores, y el factor 2 a

partir de la radiación solar. El factor 3 queda pendiente de estudio. Para los contaminantes se ha representado por separado los días de semana (lunes a viernes) -sem- y domingos -d-. Cuando la evolución difiere en un caso y en otro, la causa se refiere a las variaciones en las emisiones, en caso contrario se puede atribuir a efectos de tipo meteorológico.

En invierno, el máximo de nitrato se encuentra retrasado respecto del máximo de NO<sub>x</sub>, relacionado con la hora punta de tráfico. La alta correlación entre el nitrato en días de semana y la radiación global ( $r=0.94$ ) muestra el dominio de los procesos de formación fotoquímicos (Figura 3a). No se observan concentraciones nocturnas elevadas, asociadas a

formación acuosa, aunque la humedad relativa supera el 80%. Pasado el mediodía, la concentración descende como consecuencia de la expansión de la capa de mezcla, en las horas del día en las que la temperatura es más alta. En los gases precursores (NO<sub>x</sub>=NO+NO<sub>2</sub>) aparece posteriormente un máximo secundario asociado a la hora punta vespertina unida a la contracción de la capa de mezcla.

En verano, vemos que el máximo de nitrato se adelanta y no se corresponde con el máximo de radiación solar. Esto se puede atribuir a la descomposición térmica del nitrato particulado.

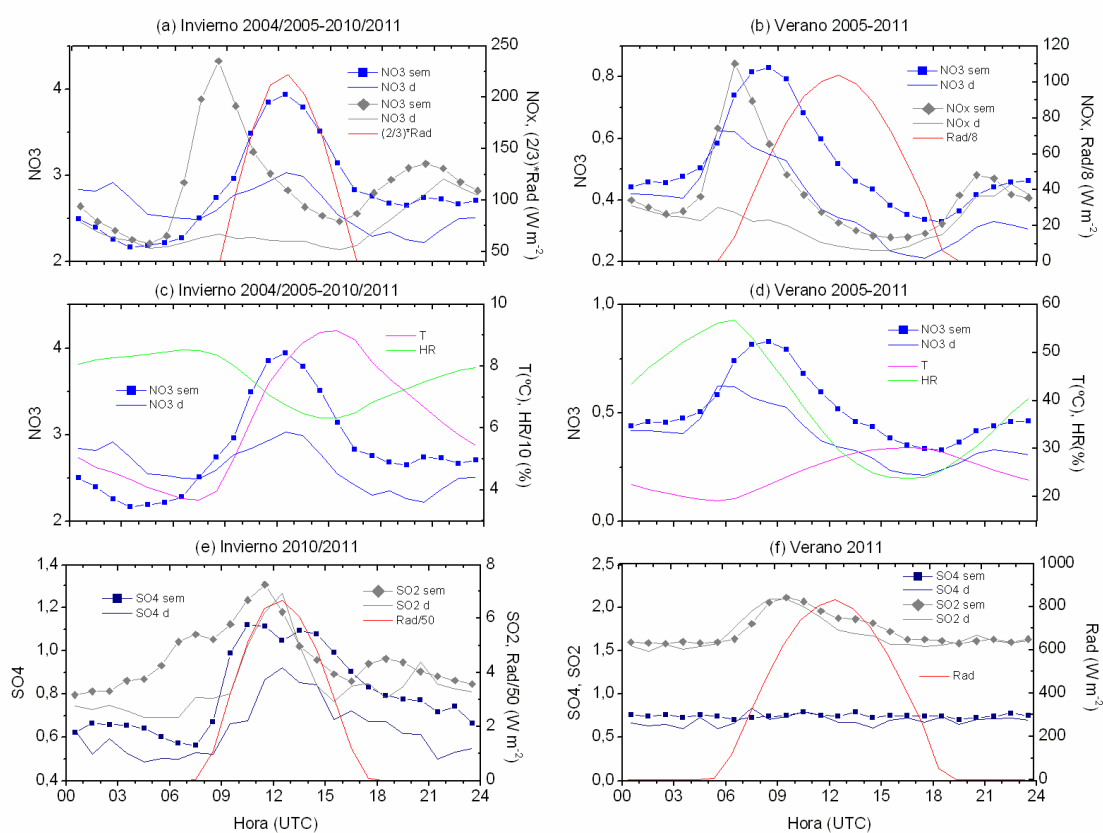


Fig 3. Evolución diaria de contaminantes en el CIEMAT. Concentraciones en  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Los rangos temporales indicados corresponden a los compuestos particulados y SO<sub>2</sub>, siendo menores para los NO<sub>x</sub>.

Los máximos de SO<sub>2</sub> y sulfato están centrados a mediodía en invierno. Los domingos aparece un pico de SO<sub>2</sub> cuya subida se produce más tarde que durante la semana, y también centrado a mediodía. En el caso del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> estos patrones podrían explicarse por formación fotoquímica, aunque la correlación con la radiación es baja, pero no en el caso del SO<sub>2</sub>. El SO<sub>2</sub> es un gas de baja reactividad cuya evolución diurna se ha explicado en ocasiones como el resultado de procesos de mezcla de contaminantes (Bigi y Harrison, 2010).

En el caso de Madrid, este comportamiento se ha detectado en el invierno 2010/2011, el cual se caracterizó por la ocurrencia de varios episodios de fuerte estancamiento. El más severo de estos episodios tuvo lugar entre los días 7 y 11 de Febrero, y fue descrito en Revuelta et al, 2011. Durante este episodio se observó con claridad el desarrollo de ciclos de evolución diaria de diferentes contaminantes, así como del patrón de circulación, caracterizado por la velocidad y dirección del viento. Cerca del mediodía, la componente horizontal del viento gira desde la dirección Nor-Noreste

(predominante durante la mañana) a la dirección Sur-Suroeste (predominante durante la tarde). En verano no se aprecia ningún patrón para el sulfato, mientras que el SO<sub>2</sub> presenta un máximo matinal tanto días de semana como domingos.

#### IV. CONCLUSIONES

Se han estudiado los patrones de evolución de contaminantes atmosféricos en emplazamientos de la cuenca aérea de Madrid y el sur de Inglaterra. En Madrid, el proceso que determina la formación de nitrato es la fotoquímica, sin embargo, en verano domina fuertemente la descomposición térmica. La evolución estacional del nitrato en el sur de Inglaterra es más compleja. La descomposición térmica es menor, por lo que el mínimo veraniego es menos profundo. A su vez, este contaminante presenta un máximo en primavera más acusado en el emplazamiento rural y en la fracción fina. El patrón diario de SO<sub>2</sub> y sulfato particulado en invierno en la estación del CIEMAT (Madrid) presenta un máximo a mediodía.

#### AGRADECIMIENTOS

Ministerio de Ciencia e Innovación, a través del proyecto MICROSOL (CGL2011-27020). M. A. Revuelta agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación el apoyo económico por medio de la ayuda predoctoral FPI BES-2008-007079.

#### REFERENCIAS

- Abdalmogith, S. S., Harrison, R. M. (2005). "The use of trajectory cluster analysis to examine the long-range transport of secondary inorganic aerosol in the UK." *Atmospheric Environment* 39(35): 6686-6695.
- Bigi, A., Harrison, R. M. (2010). "Analysis of the air pollution climate at a central urban background site." *Atmospheric Environment* 44(16): 2004-2012.
- Niemi, Jarkko V., Sanna Saarikoski, Minna Aurela, Heikki Tervahattu, Risto Hillamo, Douglas L. Westphal, Päivi Aarnio, Tarja Koskentalo, Ulla Makkonen, Hanna Vehkamäki y Markku Kulmala. "Long-Range Transport Episodes of Fine Particles in Southern Finland during 1999-2007." *Atmospheric Environment* 43, no. 6 (2009): 1255-64.
- Rattigan, O. V., Hogrefe, O., Felton, H. D., Schwab, J. J., Roychowdhury, U. K., Husain, L., Dutkiewicz, V. A., Demerjian, K. L. (2006) "Multi-year urban and rural semi-continuous PM<sub>2.5</sub> sulfate and nitrate measurements in New York state: Evaluation and comparison with filter based measurements." *Atmospheric Environment* 40: 192-205.
- Revuelta, M. A., R.M. Harrison, L. Núñez, F.J. Gomez-Moreno, M. Pujadas and B. Artíñano. "Comparison of temporal features of sulphate and nitrate at urban and rural sites in Spain and the UK". *Atmospheric Environment* (en prensa)
- Revuelta, M. A., Gómez-Moreno, F. J., Núñez, L., Salvador, P., Molero, F., Artíñano, B. (2011) "Temporal analysis and characterization of events of fine particulate sulfate in Madrid." *Proceedings de la V RECTA*. ISBN: 978-84-7834-662-2
- Salvador, P., Artinano, B., Querol, X., Alastuey, A. (2008). "A combined analysis of backward trajectories and aerosol chemistry to characterise long-range transport episodes of particulate matter: the Madrid air basin, a case study." *Sci Total Environ* 390(2-3): 495-506.
- US EPA (2004). Air quality criteria for particulate matter. Research Triangle Park, NC: Office of Research and Development, EPA/600/P-99/002aF.
- Wittig, A. E., Takahama, S., Khlystov, A. Y., Pandis, S. N., Hering, S., Kirby, B., Davidson, C. (2004) "Semi-continuous PM<sub>2.5</sub> inorganic composition measurements during the Pittsburgh Air Quality Study." *Atmospheric Environment* 38(20): 3201-3213.