



# **ANÁLISIS HORARIO DE METALES DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO**

María del Mar de la Rosa Macías

Trabajo entregado para la obtención del grado de

**MÁSTER EN TECNOLOGÍA AMBIENTAL**

Modalidad: Investigación

Septiembre / 2022

Directora: Ana M. Sánchez de la Campa Verdona



**Dra Ana María Sánchez de la Campa**, DNI: 75815501A, Profesora Titular de Universidad en el Centro de Investigación en Química Sostenible, Universidad de Huelva.

### **INFORMA:**

Que el trabajo titulado **“Análisis horario de metales del material particulado atmosférico”** presentado por **D<sup>a</sup> María del Mar de la Rosa Macías, con D.N.I.: 49058569Y**, ha sido realizado en bajo mi dirección, y AUTORIZO su presentación y defensa como **Trabajo Fin de Máster** (Modalidad: “Investigación”), para el Máster Universitario en Tecnología Ambiental de la Universidad de Huelva.

En Huelva, a 16 de Septiembre de 2022

Firmado por SANCHEZ DE LA CAMPA VERDONA ANA MARIA - 75815501A el día 16/09/2022 con un certificado emitido por AC FNMT Usuarios

Fdo.: Ana María Sánchez de la Campa Verdon



## RESUMEN

El material particulado atmosférico (PM) se caracteriza por su complejidad físico y química. Tanto los niveles como la composición química de ciertos elementos tóxicos (e.j. As, Cd, Ni y Pb) son tenidos en cuenta por distintas directivas europeas en base a promedios anuales. Hasta la actualidad hay una gran ausencia de datos en alta resolución temporal (horario) desde el punto de vista químico. En los últimos años, la comercialización de instrumentación especializada online y “near real time” (NRT) ha permitido profundizar sobre las variaciones de la composición química del PM y su influencia en la salud.

En este trabajo fin de Máster se presenta los resultados de la aplicación de la técnica NRT (“near real time”) de Fluorescencia de Rayos X (XRF) a través de un equipo Xact 625i para el análisis elemental (30 elementos) de PM<sub>10</sub> en resolución horaria. El estudio se ha realizado en la estación Campus (Huelva) de la Red de Calidad del Aire de Andalucía, en el período de septiembre de 2021 a junio 2022. También se han estudiado los niveles de gases contaminantes (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) y PM<sub>10</sub> obtenidos mediante técnicas online, y composición química diaria de PM<sub>10</sub> mediante técnicas offline. En este último caso, se ha comparado con los resultados obtenidos mediante el equipo Xact 625i.

Los niveles obtenidos de gases contaminantes y PM<sub>10</sub> no han superado los valores límites establecidos en la Directiva Europea 2008/50/CE. Las máximas concentraciones de PM<sub>10</sub> se alcanzaron durante el mes de marzo de 2022 como consecuencia de un evento de supercalima o masa de aire norteafricano, alcanzando su valor promedio en Andalucía Occidental de 162 µg/m<sup>3</sup> (Valor Límite Diario: 50 µg/m<sup>3</sup>).

El estudio y análisis de los filtros de los captadores de alto volumen (55 filtros diarios durante el periodo de estudio), muestran una composición química mayoritariamente compuesta por compuestos inorgánicos secundarios (SIC: 38%), C orgánico (22%), aerosol marino (12%) y C elemental (5%). En cuanto a los componentes de la fracción mineral, destacan las altas concentraciones de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca y Fe, registradas en marzo de 2022, a causa del evento de supercalima mencionado anteriormente. Por el contrario, los elementos trazas (As, Ni, Pb y Cd) no superan los valores límites establecidos por la Directiva 2004/107/CE y 2008/50/CE.

Los resultados obtenidos mediante el equipo Xact 625i, han permitido conocer la variabilidad química estacional, semanal y diaria de 30 elementos. Además, se ha podido determinar la procedencia de cada uno de ellos, profundizando sobre el origen de los mismos.

## ABSTRACT

Atmospheric particulate matter (PM) is characterized by its physical and chemical complexity. Both the levels and the chemical composition of certain toxic elements (e.g. As, Cd, Ni and Pb) are taken into account by different European directives based on annual averages. Until now there is a great lack of data in high temporal resolution (hourly) from the chemical point of view. In recent years, the marketing of specialized online and "near real time" (NRT) instrumentation has made it possible to delve into the variations in the chemical composition of PM and its influence on health.

This Master's thesis presents the results of the application of the NRT technique ("near real time") of X-ray Fluorescence (XRF) through a Xact 625i equipment for the elemental analysis (30 elements) of PM<sub>10</sub> in time resolution. The study has been carried out at the Campus station (Huelva) of the Andalusian Air Quality Network, in the period from September 2021 to June 2022. The levels of polluting gases (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>) and PM<sub>10</sub> obtained through online techniques, and daily chemical composition of PM<sub>10</sub> through offline techniques. In this last case has been compared with the results obtained using the Xact 625i equipment.

The levels of pollutant gases and PM<sub>10</sub> obtained have not exceeded the limit values established in the European Directive 2008/50/CE. The maximum concentrations of PM<sub>10</sub> were reached during the month of March 2022 as a consequence of a North African dust outbreak, reaching its average value in Western Andalusia of 162 µg/m<sup>3</sup> (Daily Limit Value: 50 µg/m<sup>3</sup>).

The study and analysis of the filters of the high-volume collectors (55 filters per day during the study period), show a chemical composition mainly composed of secondary inorganic compounds (SIC: 38%), organic C (22%), marine aerosol (12%) and elemental C (5%). As for the components of the mineral fraction, the high concentrations of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca and Fe stand out, recorded in March 2022, due to the North African dust outbreak event. On the contrary, the trace elements (As, Ni, Pb and Cd) do not exceed the limit values established by Directive 2004/107/CE and 2008/50/CE.

The results obtained by means of the Xact 625i equipment have allowed knowing the seasonal, weekly and daily chemical variability of 30 elements. In addition, it has been possible to determine the origin of each of them, deeping into their origin.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecer al equipo de profesionales que integran la unidad de investigación “Contaminación Atmosférica” de la Universidad de Huelva su colaboración, participación y ayuda para la realización del presente estudio.

Resaltar la gran labor educativa recibida por Jesús D. De la Rosa Díaz, que me ha permitido comprender conceptos geoquímicos que para mí eran totalmente desconocidos y sin los cuales no podría haber llevado a buen término este trabajo Fin de Máster.

Hacer especial mención a María Luisa Avilés Martín, Cinta Marcelino y Manuel Ortega por la supervisión del ataque químico de las muestras de filtros de PM10 y a María Millán por realizar los análisis de ICP-MS e ICP-OES de las muestras, realizados en el Centro de Investigación en Química Sostenible de la Universidad de Huelva.

Y por último, pero no menos importante, mostrar mi gratitud por la atención recibida y la ayuda proporcionada a la directora de este trabajo de Fin de Máster, Ana M. Sánchez de la Campa Verdone.



## Tabla de contenido

<b>RESUMEN .....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>6</b>
<b>AGRADECIMIENTOS.....</b>	<b>7</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>11</b>
1.1. Evolución de la calidad del aire en Huelva .....	13
1.2. Fluorescencia de Rayos X.....	17
1.3. Equipo Xact 625i .....	21
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>27</b>
<b>3. METODOLOGÍA .....</b>	<b>29</b>
3.1. Estación de muestreo .....	29
3.2. Análisis on-line.....	31
3.3. Análisis off-line .....	32
3.4. Análisis Near-Real Time (NRT).....	35
3.5. Tratamiento de datos .....	36
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>39</b>
4.1. Niveles de gases contaminantes y PM10.....	39
4.2. Composición química diaria de PM10.....	42
4.3. Composición química horaria de PM10 .....	44
4.3.1.- Composición química.....	44
4.3.2- Matriz de correlaciones y patrón de variación temporal .....	50
4.3.3.- Origen de los contaminantes .....	55
4.3.4.- Evento de supercalima.....	57
4.4. Intercomparación composición química off-line y NRT .....	61
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>63</b>
<b>6. REFERENCIAS .....</b>	<b>65</b>
<b>ANEXO 1.- Descripción del software Xact Control.....</b>	<b>70</b>



# 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire se define como la presencia de sustancias en la atmósfera, que no ocurren de forma natural. Estas sustancias son contaminantes y alteran la calidad de la atmósfera.

Actualmente, a la sociedad se le presenta el reto para la mejora de la calidad del aire, tan gravemente desmejorada y que afecta de forma negativa a la salud humana y ecosistemas. Una mala calidad del aire está relacionada también con el cambio climático que venimos padeciendo en las últimas décadas de manera más intensa. El empeoramiento de la calidad del aire es provocado principalmente por la actividad del ser humano (origen antropogénico) como consecuencia del tráfico, actividad industrial y ciudades con alta densidad de población (Querol et al, 2012).

Recientemente, Fuller et al. (2022) describen como el 75% de las muertes atribuibles a la contaminación durante el año 2019 son debidas a la mala calidad del aire, ascendiendo a 6.7 M de muertes prematuras. Desde el punto de vista económico, el exceso de muertes implica pérdidas comprendidas entre 4-6 billones de dólares, equivalente al 6-2% de la producción económica mundial. Cualquier tipo de acción relacionada con la prevención de la contaminación, no solamente tiene consecuencias directas sobre la salud humana sino además en cambio climático.

Como se ha mencionado anteriormente, tenemos en cuenta para el estudio de calidad de aire a los contaminantes antropogénicos, aunque por las altas concentraciones de partículas y composición, las masas de aire de origen norteafricano se consideran también como contaminantes ya que afectan de forma adversa a la salud humana y ecosistemas (AMS, 2000).

En comparación con el medio marino ó terrestre, los cambios físico-químicos de la atmósfera son instantáneos, siendo necesarios una instrumentación muy especializada. La medida de contaminantes en el aire se hace en estaciones de muestreo cuya instalación y componentes se hace de forma regulada con la legislación vigente (2008/50/CE). En España existen más de 600 estaciones fijas, implementadas con un total de 4000 analizadores de contaminantes (Fig. 1.1).

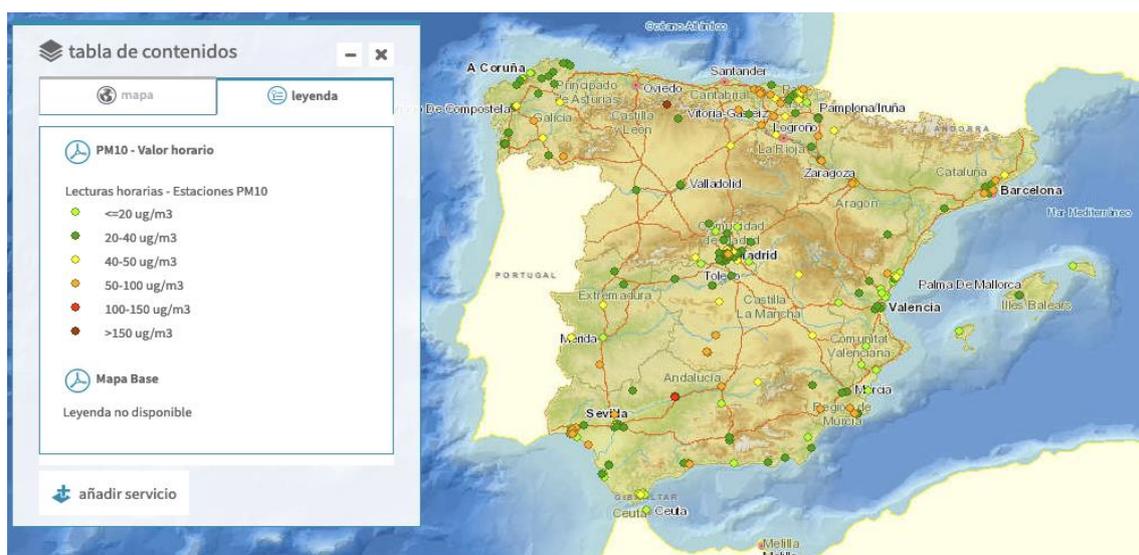


Figura 1.1: Mapa visor Calidad del Aire MITERD (<https://sig.mapama.gob.es/calidad-aire/>). Ejemplo datos PM10 horario en España durante el día 16 de julio de 2022.

En España, la mayoría de las estaciones cumplen con los distintos límites establecidos por la legislación europea vigente en cuanto a contaminantes convencionales (e.j. [2008/50/CE](#)). Sin embargo, se estima que se produce hasta 93.000 muertes prematuras en una década ([Ortiz et al. 2017](#)), reduciéndose las expectativas de vida ([de Keijzer et al 2016](#)). En septiembre de 2021, la Organización Mundial de la Salud (OMS) presentó nuevos niveles guías para seis contaminantes (PM10 y PM2.5, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y CO). En el caso del material particulado atmosférico (PM) se resalta la reducción de las concentraciones promedio anuales propuestas con anterioridad, disminuyendo de 20 µgPM10/m<sup>3</sup> y 10 µgPM2.5/m<sup>3</sup> a 15 µgPM10/m<sup>3</sup> y 5 µgPM2.5/m<sup>3</sup>, respectivamente. Estos nuevos niveles guía tienen como objetivo reducir las muertes prematuras en el mundo (7 M/año, OMS [2021](#)).

La legislación europea vigente posee límites anuales muy superiores para PM10 y PM2.5 (40 y 20 µg/m<sup>3</sup>), estimándose que en los próximos años se realizará una nueva revisión, no solamente de los límites sino además de incorporar más contaminantes en las directivas europeas, que también afectarán a España. Se ha demostrado que existen medidas inadecuadas en ciertos contaminantes (e.j. PM10) para conocer la contribución e impacto del tráfico en la calidad del aire, proponiéndose el uso de partículas ultrafinas (UFP <0.1 µm, [Schraufnagel, 2020](#), [Moreno-Rios et al, 2021](#)) conjuntamente con la medida de black carbon (BC, hollín) ya que pueden perjudicar a la salud.

En comparación con otros contaminantes, de tipo gaseoso (NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO y SO<sub>2</sub>), el PM posee una especial complejidad debido a su amplia variabilidad tanto física como química ([Moreno et al. 2006](#)). La propia Unión Europea también ha establecido valores objetivos anuales para tres elementos tóxicos (As 6 ng/m<sup>3</sup>, Cd 5 ng/m<sup>3</sup>, Ni 20 ng/m<sup>3</sup>) ([2004/107/CE](#)) y un valor límite anual en el caso de Pb (0.5 µg/m<sup>3</sup>) ([2008/50/CE](#)), los cuales se realizan a partir de muestreos de filtros durante 24h y análisis químico establecidos mediante procedimientos normalizados (UNE). Estos componentes químicos, están también relacionados con el daño a la salud humana ([Li et al., 2013](#)).

Los principales avances en el control y prevención de la calidad del aire están asociados con la puesta a punto de nuevas técnicas analíticas. A mediados de los 90 se produjo un gran avance desde el punto de vista geoquímico con la comercialización de los primeros equipos de ICP-MS (Plasma acoplado por inducción con espectrómetro de masas) ([Potts, 1998](#)). A principios de este siglo XXI, el empleo de técnicas multielementales en el análisis del PM fue generalizado con objeto de aplicar modelos estadísticos complejos y obtener la contribución de cada fuente de contaminación al PM ([Viana et al. 2008](#)). Las técnicas más empleadas son ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; traza y ultratrazas), ICPOES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy; mayores), IC (Ion Chromatography; iones) y TOT (Thermo-Optical Transmission; especies de C -C orgánico y C elemental-). Elementos típicos trazadores de fuentes antropogénicas son los siguientes:

- Silicatos: Si, Al, Fe, Mn, Ca, Rb, Sr,
- Combustión K, C.
- Aerosol Secundario: S, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>
- Industrial: As, Se, Bi, Cu, Zn, Cr, Pb.
- Marino: Cl, Na Br.
- Trafico: Pd, Sb, Sn.
- Regulados según EU: Ni, As, Cd, Pb.

En la actualidad, los estudios de contribución de fuentes no tienen objetivos regulatorios, aunque la Unión Europea sí ha promovido distintas metodologías sobre su uso y aplicación ([Viana et al. 2008](#)). Aunque la aplicación de estudios de contribución de

fuentes supone un gran avance, se produce una pérdida de efectividad al considerar bases de muestreo de 24 horas, y en consecuencia se pierde también información derivada de la variabilidad meteorológica y régimen de funcionamiento de las industrias.

En este trabajo se presenta un estudio inédito del análisis de 30 elementos en PM10 mediante la técnica NRT (near real time) y Fluorescencia de Rayos X (Xact 625i) con resolución horaria en la ciudad de Huelva. De esta forma, se profundizará sobre los estudios que realiza la Unidad Asociada al CSIC-Universidad de Huelva “Contaminación Atmosférica” desde el año 1999.

## 1.1. Evolución de la calidad del aire en Huelva

En la actualidad, la ciudad de Huelva posee una población de 142.538 habitantes (INE, 2021) dedicándose principalmente a los sectores de servicios, agricultura, industria y construcción (INE, 2022) (Fig. 1.2).



Figura 1.2.- Distribución porcentual de los activos por sector económico en Huelva, segundo trimestre 2022 (INE, 2022).

En relación a lo comentado anteriormente, la calidad del aire puede estar relacionada con los sectores económicos de la ciudad, sobre todo con los modelos de producción actuales.

En el entorno de la ciudad de Huelva se distinguen tres grandes zonas industrializadas, alguna de ellas muy cercanas al núcleo urbano (Fig. 1.3):

- Polígono Industrial Punta de Sebo,
- Polígono Industrial Nuevo Puerto, y
- Puerto Exterior

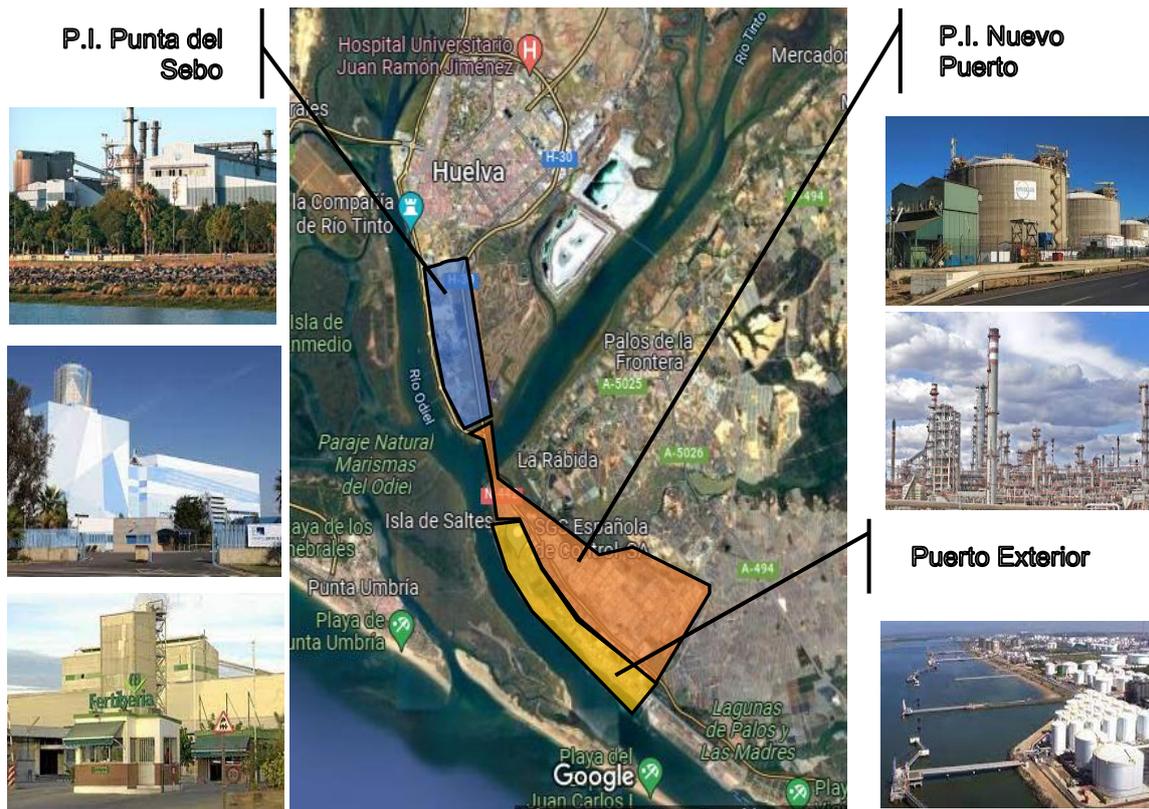


Figura 1.3.- Mapa de Huelva con las principales zonas industriales de la ciudad.

La zona industrial también conocida como Polo Químico de Huelva, tuvo una gran expansión entre los años 1970-1980, asentándose en la zona nuevas empresas como Río Gulf Petroquímica, Ertisa, Río Tinto Minera, Foret, Interquímica, Fosfórico Español, Odiel Química, Fertiberia, Derivados del Flúor, etc.

Actualmente el Polo Químico cuenta con 20 plantas industriales activas: CEPSA, ENAGAS, Atlantic Copper, Fertiberia, Bio Oils, entre las más relevantes (AIQBE, 2019). Los procesos productivos de dichas empresas están relacionados principalmente con el refinado del petróleo, almacenamiento y transporte de combustibles, producción de fertilizantes y metalurgia del cobre. A estas hay que añadir las dedicadas al sector energético, tales como ENAGAS, ENDESA, y NATURGY.

Desde un punto de vista meteorológico, la ciudad de Huelva posee un dominio de brisas de componente Suroeste, siendo susceptible la llegada a la ciudad de los penachos de origen industrial (Fernández-Camacho et al., 2010).

Desde el punto de vista histórico, los estudios sobre la calidad del aire se remontan al año 1999, cuando se inicia el muestreo de TSP (partículas totales en suspensión con diámetro inferior a 30  $\mu\text{m}$ ) en la estación Manuel Lois de Huelva capital con objeto de dar cumplimiento a una solicitud de colectivos ciudadanos a través del Parlamento de Andalucía y Nacional, y conocer la situación sanitaria y medioambiental del Entorno de la Ría de Huelva. Tras la realización de las mediciones y estudios pertinentes, se vislumbró altas concentraciones de As y elementos químicos relacionados con los procesos productivos de las industrias locales, como Cu, Zn, Ti, Pb, Se, Cd, Sb y Bi; y un exceso de especies ácidas en el aire de Huelva (Querol et al. 2002).

En enero de 2021 se inicia el muestreo de PM10 y PM2.5 en Huelva capital, formando parte del proyecto “Estudio del material particulado atmosférico (MPA) en España”, financiado por el Ministerio de Medio Ambiente. Los estudios desarrollados con este proyecto formaron parte de la Tesis Doctoral de **Ana M. Sánchez de la Campa Verdone**, presentada en el año 2004. Una de las conclusiones principales de dichos estudios, además de confirmarse la anomalía de metales y As en el aire de Huelva, fue la cuantificación de la contribución de la fuente industrial al PM10 en 32% (Alastuey et al. 2006) y como la contribución industrial llega próximo al Parque Nacional de Doñana (Sánchez de la Campa et al. 2007).

Los resultados de la composición química de PM10 y PM2.5 de Huelva entre los años 2001 a 2003 se publicó en un informe para el Ministerio de Medio Ambiente (Querol et al, 2006) y en Querol et al. (2004a, 2004b, 2007, 2008), destacándose la alta concentración de metales en la ciudad de Huelva en comparación con otras poblaciones de España (Fig. 1.4).

Entre los años 2007 y 2014 se realizó un estudio sobre contribución de fuentes en el MPA para la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía con objeto de desarrollar trabajos de vigilancia ambiental de aerosoles atmosféricos, en zonas rurales, urbanas e industriales de Andalucía, para el que se realiza un muestreo en 15 localidades, incluyendo la ciudad de Huelva. Gran parte del éxito de los estudios radica en la aplicación de metodologías multidisciplinares e innovadoras, siempre desde la base geoquímica, siendo además de gran utilidad a la elaboración de estrategias sobre el control de la contaminación atmosférica y aplicación de Planes de Calidad del Aire (e.g. Acuerdo de 19-4-16 del Consejo de Gobierno por el que se aprueba la formulación de la Estrategia Andaluza de Calidad del Aire <https://bit.ly/3SAYjII> ).

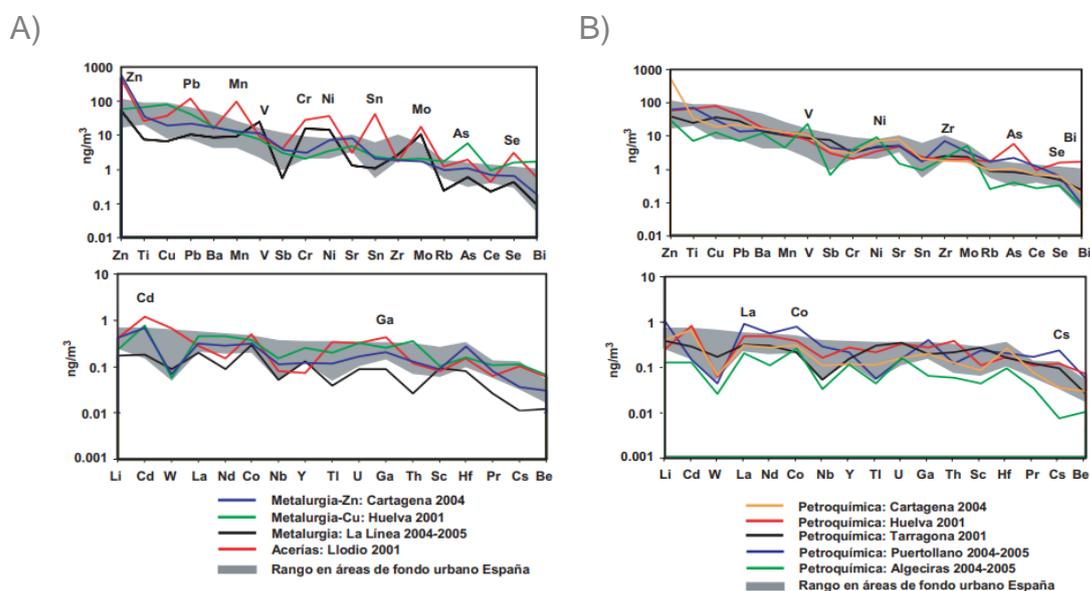


Figura 1.4.- A) Rangos de concentración anual de elementos traza (ng/m<sup>3</sup>) en PM10 determinados en estaciones de fondo urbano en España, y comparación con niveles medios de elementos traza determinados en cuatro entornos industriales con influencia de distintos tipos de metalurgia.(4 estaciones). B) Rangos de concentración anual de elementos traza (ng/m<sup>3</sup>) en PM10 determinados en estaciones de fondo urbano en España, y comparación con niveles medios de elementos traza determinados en cuatro entornos industriales con áreas bajo influencia de complejos petroquímicos (5 estaciones).

Con objeto de profundizar en el arsénico del PM en el Entorno de la Ría de Huelva, se han realizado distintos trabajos sobre especies As<sup>3+</sup> y As<sup>5+</sup>, determinándose la alta contribución de As<sup>5+</sup> y como las relaciones de estas especies se pueden usar como diagnóstico de la procedencia del material particulado atmosférico ([Sánchez-Rodas et al. 2007, 2022](#); [Sánchez de la Campa et al. 2008](#), [González-Castanedo et al. 2015](#))

En el año 2011, **Rocío Fernández Camacho** defiende su Tesis Doctoral sobre la caracterización de partículas ultrafinas y su relación con la geoquímica de emisiones de tráfico e industriales. En este trabajo se muestra por primera vez los niveles de partículas ultrafinas y su composición química en la ciudad de Huelva. A diferencia de otras poblaciones como Tenerife y Barcelona, Huelva presenta un máximo de N<sub>2</sub> (partículas ultrafinas envejecidas) al mediodía (fotonucleación), además de otros dos máximos de N<sub>1</sub> (partículas ultrafinas frescas) a primera hora del día y última de la tarde ([Fernández-Camacho et al. 2010; 2015](#)).

La Unidad Asociada también se ha implicado en la influencia de las emisiones fugitivas de las balsas de fosfoyesos en la ciudad de Huelva a través del proyecto del Plan Estatal de Investigación: “Evaluación del impacto a la Atmósfera e implicaciones en la calidad del aire de lixiviados ácidos en depósitos de fosfoyesos” (CGL2014-54637-P). Todas las conclusiones sobre la implicación de los fosfoyesos en la calidad del aire de Huelva se encuentran resumidas en la Tesis Doctoral de **Raquel Torres Sánchez**, defendida en marzo de 2020.

Se destacan las siguientes aportaciones en relación a los fosfoyesos:

- Composición química de PSD (partículas de deposición) ([Torres-Sánchez et al., 2019](#)).
- Niveles de HF (vapor) en baja y alta resolución temporal, y pronóstico de la dispersión en alta resolución espacial mediante el modelo CALPUFF ([Torres-Sánchez et al., 2020](#)).
- Evolución geoquímica de lixiviados de fosfoyesos desde un punto de vista estacional y su relación con la calidad del aire ([Torres Sánchez et al., 2020](#)).
- Propuesta de modelo de restauración alternativo ([Lieberman et al., 2017](#)).
- Creación de geopolímeros mediante residuos de fosfoyesos ([Lieberman et al., 2018](#)).
- Caracterización de polvo doméstico en la ciudad de Huelva ([Torres-Sánchez et al., 2017](#)).

A partir del año 2015 y a través un proyecto de innovación (GREENPORT) se establece un estudio sobre el impacto de MPA fugitivo derivado de la actividad portuaria en el Puerto de Huelva. Este estudio fue desarrollado también entre los años 2006-2007 mediante un contrato de investigación. Este estudio continúa en la actualidad, una vez establecido el diagnóstico de la calidad del aire.

Sus principales trabajos se desarrollan en la profundización del estudio de contribución de fuentes, especialmente en zonas industriales complejas del Sur de España. Estas zonas de estudios forman parte del proyecto concedido recientemente por el Plan Estatal de Investigación (RTI2018-095937-B-I00). De esta forma, además del mantenimiento de series temporales de contaminantes atmosféricos en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> con más de 20 años de duración, se estudiarán nuevos registros geoquímicos tanto

inorgánicos como orgánicos en las fracciones finas a ultrafinas, las cuales permiten identificar origen de los contaminantes que impactan en las zonas industriales de Huelva y Campo de Gibraltar.

En el año 2021, y durante tres años se inicia un estudio para el Servicio de Calidad del Aire de la Junta de Andalucía consistente en la evaluación de la contribución de fuentes en 30 estaciones de poblaciones andaluzas, incluyendo de nuevo la ciudad de Huelva. Además, en colaboración con los Profesores Xavier Querol y Andrés Alastuey (IDAEA-CSIC) se profundiza sobre el origen del ozono troposférico.

En septiembre de 2021 se instala y comienza el muestreo de un equipo NRTM (Near Real Time Monitor) para 30 metales con resolución horaria (Xact 625i).

Finalmente, en julio de 2022 defiende la Tesis Doctoral **María Millán Martínez**. Su contribución se ha centrado en profundizar sobre la contribución de fuentes en PM10 en zonas industriales complejas de Andalucía, especialmente en La Rábida, donde se ha podido discriminar dos fuentes de arsénico mediante PMF5 y especiación de arsénico (Millán-Martínez et al. 2021a). También, ha podido discriminar como durante las entradas de masa de aire norteafricano, no solamente aumenta la componente natural sino la antropogénica, siendo de máxima importancia a la hora de dar posibles alertas a la población vulnerable bajo la influencia de estos fenómenos extremos (Millán-Martínez et al. 2021b). Finalmente, y gracias al muestreo realizado de PM10 en estaciones de Andalucía durante la pandemia Covid-19, se ha constatado el descenso de la concentración de metales relacionados con el tráfico rodado y las variaciones de elementos de origen industrial en Andalucía como As (Huelva), Ni y V (Bailén) y Cr, Ni y Co (Campo de Gibraltar) (Millán-Martínez et al. 2022).

## 1.2. Fluorescencia de Rayos X

Aunque el modelo atómico de Bohr (1913) ha sido sustituido por el modelo de mecánica cuántica de Heisenberg y Schrödinger (1926), algunos aspectos del primero están en uso en la física de los Rayos X (RX), ya que explica la emisión de Rayos X descubierta por Röntgen (1845-1923). Los RX es una radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida entre 10 a 0.01 nm (Fig. 1.5). Sus aplicaciones son numerosas, desde cristalografía, seguridad, y sobre todo elaboración de pruebas de diagnóstico médico, ya que es capaz de atravesar la materia, cuanto menor sea su número atómico.

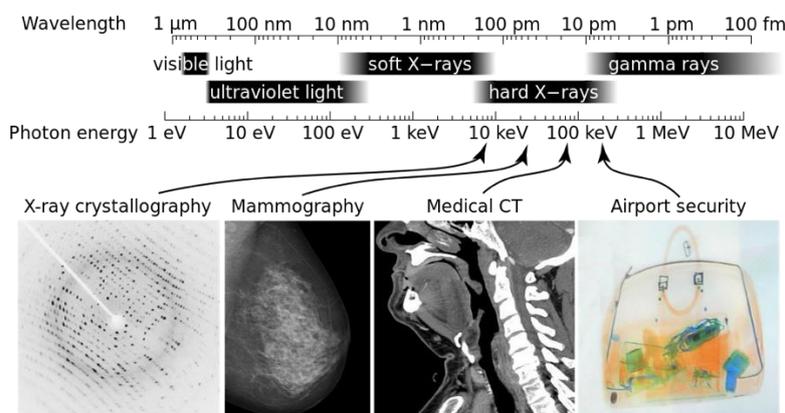


Figura 1.5.- Espectro de radiación electromagnética y aplicación de Rayo X. Fuente: <https://bit.ly/3wwFRrB>

En la Fig. 1.6A se explica la generación de Rayos X. Una fuente de electrones (1) incide sobre un electrón interno, el cual es expulsado (2), ocupando la vacante otro electrón de una capa superior (3), emitiendo un fotón de rayos X (4). La longitud de onda de los RX depende de la diferencia de energía de los orbitales en los cuales se ha creado la vacancia (Fig.1.6B), siendo combinaciones de las K, L, M, etc, y  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc. La relación entre el espectro de RX y Z fue descubierto por Moseley (1877-1915), dividiéndose definitivamente el espectro en una serie de longitudes de onda denominadas con las letras K, L, M, etc (Fig. 1.6C). Un ejemplo del espectro de RX de Mo y Cu con cada subcapas se representa en la Fig. 1.6D, y mientras que el espectro de RX de una muestra con O, S, Si, Pb, Sb, Cu se encuentra en la Fig. 1.7.

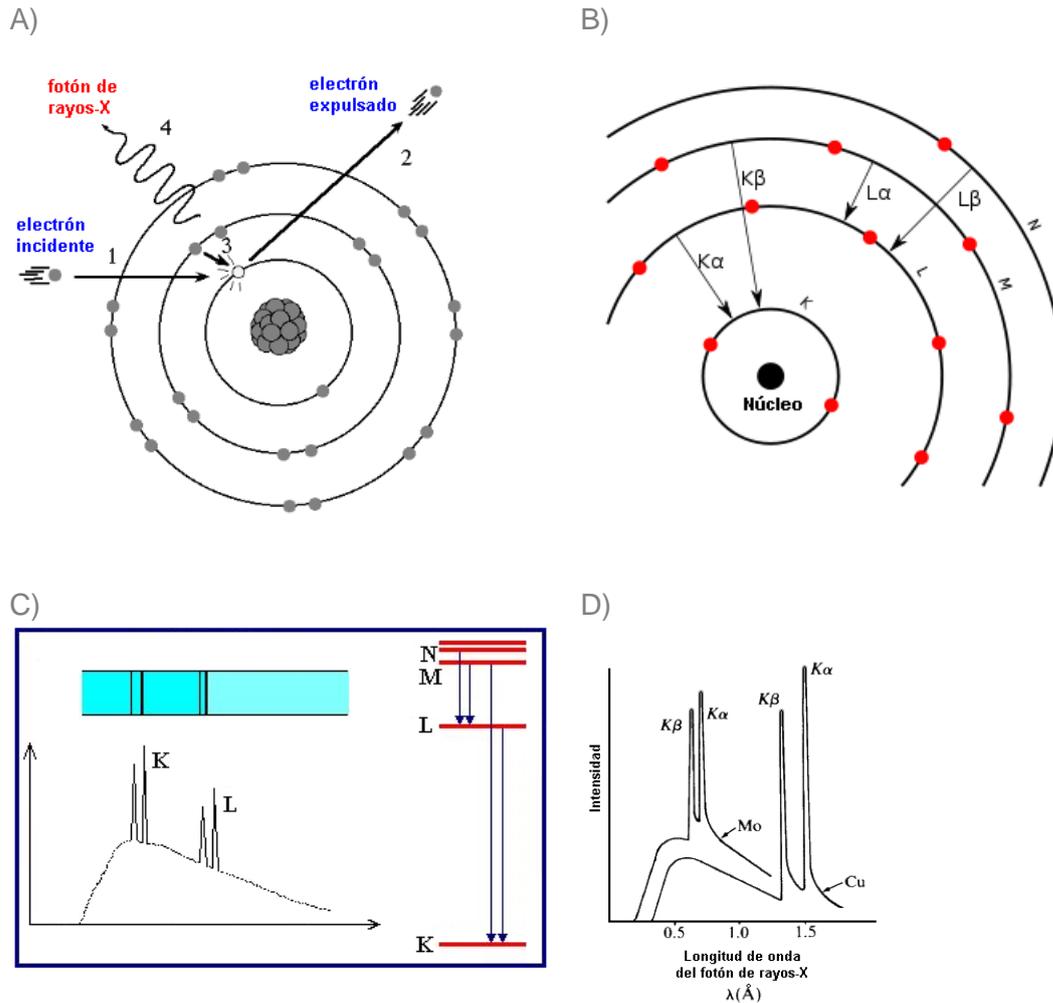


Figura 1.6.- A) generación de RX, B) denominación de picos de RX en función de las vacancias originadas. C) Espectro de RX según vacancias. D) Espectro de RX de Mo y Cu. Fuente: <https://bit.ly/3wwFRrB>

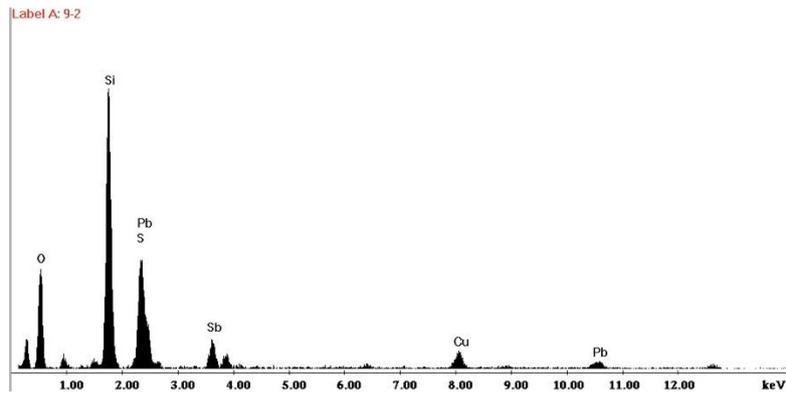


Figura 1.7.- Espectro de RX de una muestra con O, S, Si, Pb, Sb, Cu

La Fluorescencia de Rayos X (XRF) es una técnica de amplio uso en el análisis de muestras geológicas y ambientales. Se trata de una técnica no destructiva, permitiendo analizar de forma simultánea un gran número de elementos tanto mayoritarios como traza (Marguí et al. 2011) (Fig. 1.8 A). A diferencia de otras técnicas como AAS (Atomic Absorption Spectroscopy), ICPOES e ICMPs, donde se necesita un proceso de dilución de las muestras mediante ácidos, de alto coste económico y tiempo, la técnica XRF permite el análisis de las muestras con un tratamiento simple consistente en la pulverización y formación de vidrios mediante perladora (Fig. 1.8 B) y discos prensados con metaborato (Fig. 1.8 C), entre otros procedimientos.

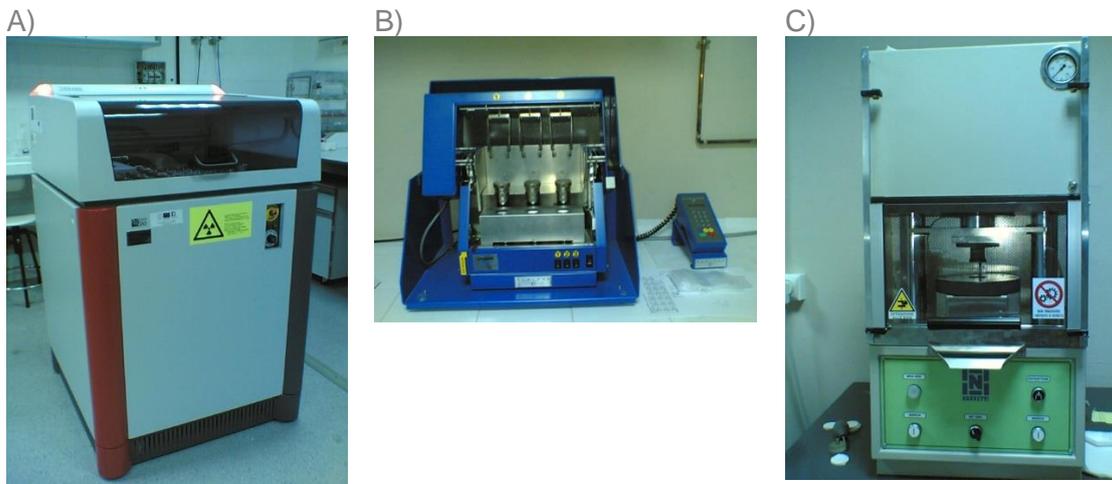


Figura 1.8.- A) Equipo de XRF FRX S4 PIONNER de la Universidad de Huelva. B) Perladora y C) Prensa para preparación de muestras de rocas y suelos mediante XRF.

Recientemente, se ha comercializado equipos portátiles que permiten el análisis de las muestras sobre el terreno, siendo de gran utilidad en la exploración de recursos minerales en zonas mineras (EPA, 2007).

En el análisis de la composición elemental de aerosoles atmosféricos, tradicionalmente se emplean técnicas multielementales basadas en el análisis de elementos traza y ultratrazas mediante (ICP-MS), metales mayoritarios (ICP-OES), iones (IC) y especies de C orgánico y C elemental (TOT). Previo al análisis químico, estas técnicas necesitan la

preparación de muestras, con un importante consumo de tiempo e inversión económica. Además de una pérdida de resolución temporal al realizarse los muestreos normalmente durante 24h.

En el análisis de alta resolución temporal de aerosoles atmosférico, principalmente se usa **captadores streaker** con una bomba de bajo volumen (Fig. 1.9 A-C). Las muestras se obtienen en dos discos uno para PM<sub>2.5</sub> y otro para PM<sub>10</sub>-PM<sub>2.5</sub> con resolución horaria, obteniéndose por cada disco un total de 24x7 muestras (Fig. 1.9 D), las cuales son analizadas mediante PIXE (Particle Induced X-Ray Emission), donde la emisión de RX está inducida no por electrones sino por protones, con lo cual se necesita instalaciones de aceleradores de partículas (Fig 1.9 E).

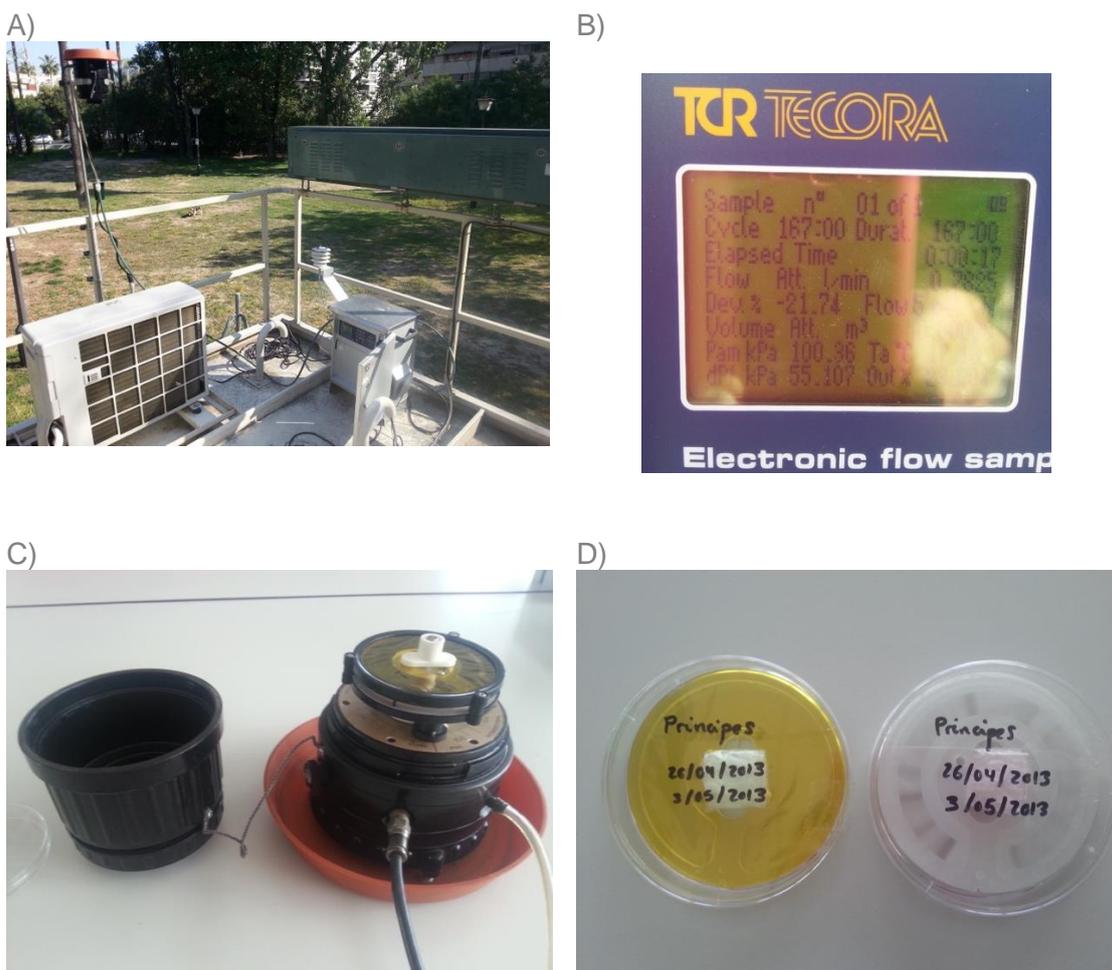


Figura 1.9.- A-D) Streaker en la estación Príncipes (Sevilla) y E) Acelerador de partículas (Centro Nacional de Aceleradores (CNA) de Sevilla).

E)



Figura 1.9.- (continuación) A-D) Streaker en la estación Príncipes (Sevilla) y E) Acelerador de partículas (Centro Nacional de Aceleradores (CNA) de Sevilla).

### 1.3 Equipo Xact 625i

Recientemente se han comercializado equipos de XRF para la determinación de la concentración elemental de aerosoles en ambiente. Uno de los equipos más empleados hasta el momento es Xact 625i (Cooper Environmental, Beaverton OR, USA) el cual consiste en una caja protegida con Pb con una entrada de partículas según el cabezal de corte que se requiera (TSP, PM10, PM2.5 y PM1) (Fig. 1.10). Hay dispositivos que alternan la toma de muestras con cabezales de PM10 y PM2.5 (Furger et al. 2020). Además, próximo al cabezal, se sitúan sensores de T y P con objeto de mantener un flujo de la muestra a volumen constante y medida de dirección y velocidad del viento.

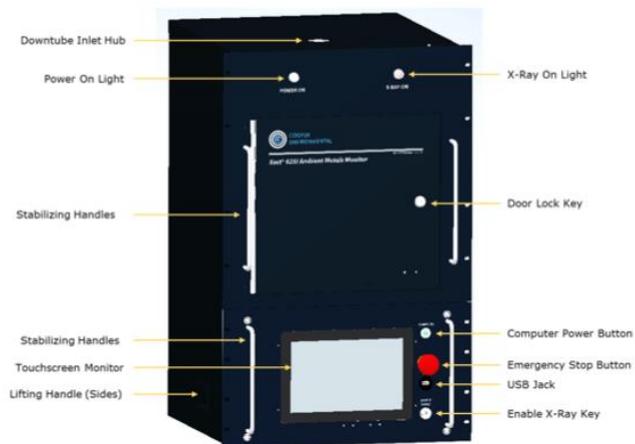


Figura 1.10.- Equipo Xact 625i en unidad transportable. En la parte superior se sitúa el cabezal de corte y entrada al equipo situado en un rack.

El equipo Xact 625 se ha empleado principalmente en el estudio de fuentes anómalas desde un punto de vista geoquímico, principalmente en fuentes industriales (Acciaci et al. 2017, Bellis et al. 2019, Chang et al. 2018, Font et al. 2022, Park et al. 2014, Shukla et al. 2021, Tremper et al. 2018, y Yu et al. 2019), además del impacto de fuegos artificiales (Rai et al. 2020) y confinamiento durante C19 (Manchanda et al. 2021) (Tabla 1.1). En la mayoría de los trabajos se emplea PMF5 para el estudio de contribución de fuentes de PM, además del análisis de otros contaminantes orgánicos, analizados mediante ACMS (Bellis et al. 2019, Manchanda et al. 2021, Shukla et al. 2021). La validación de los resultados elementales con resolución horaria se han intercomparados con otras técnicas multielementales (Bellis et al. 2019, Furges et al. 2017, Yu et al. 2019). La mayoría de los estudios se centran en la fracción fina (PM2.5) frente a la gruesa (PM10) y realizan campañas desde varias semanas a un año.

Tabla 1.1.- Relación de estudios donde se ha utilizado el equipo Xact 625

Referencia	Localidad	Duración	Tamaño PM	Observaciones
Acciaci et al. (2017)	Wuham	1/5/2014 (2 semanas)	PM2.5	4 fuentes a partir de PMF
Bellis et al. (2019)	Po Valley	En Feb 2015	PM2.5	Muestreo simultáneo con Q-ACMS. PMF
Chang et al. 2018	Shangai	Mar 2016 a Feb 2017	PM2.5	5 fuentes a partir de PMF
Font et al. 2022	Pontardawe	Nov y Dic 2015	PM10	2 fuentes de Ni (acero inoxidable y refinería de Ni)
Furges et al. (2017)	Härkingen in Switzerland	Verano 2015	PM10	Intercomparación Xact 625 con otros métodos
Jeong et al. 2016	Toronto, Canada	Ab-Jul, 2013; Nov, 2013-Feb, 2014)	PM2.5	Aplicación PMF a metales horarios junto con otros datos de especies orgánicas, inorgánicas y BC
Manchanda et al. 2021	Delhi, India	Feb 2020 a May 2020	PM2.5	ACMS, PMF. Impacto del confinamiento durante C19
Manousakas et al. 2022	Zürich	May 2019–May 2020	PM2.5 and PM10	Sistema de intercambio PM10 y PM2.5
Park et al. 2014	Gwangju, Korea	Feb 2011	PM2.5	Picos en metales se asociaron a emisiones industriales
Rai et al. 2020	Härkingen, Switzerland	23 Jul a 13 Ag 2015	PM10	Episodio de fuegos artificiales en una estación rural
Shukla et al. 2021	Delhi, India	Jun Jul 2019	PM2.5	Contribución de fuentes de metales y orgánicos
Tremper et al. 2018	varias localidades, UK	Campañas entre 2014 a 2017	PM2.5 and PM10	Evaluación en campo de XACT en UK
Yu et al. 2019	Nanjing, Yangtze River Delta, China	12/12/2016 a 12/31/2017	PM2.5	Evaluación durante un año. Aplicación PMF con datos horarios y diarios. Ventajas de uso.

Las partículas impactan en una cinta de filtro de teflón. El muestreo dura un tiempo determinado (normalmente 1 hora), y luego las partículas muestreadas se mueven con objeto de ser expuestas a RX y determinación de la concentración (Fig. 1.11). La tasa de flujo es constante igual a 1 m<sup>3</sup>/h o 16.7 L/min.

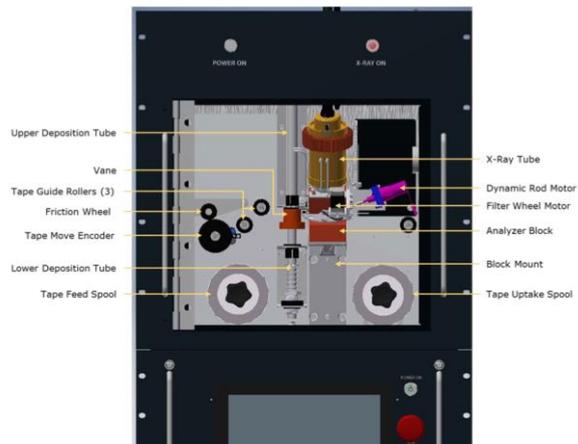
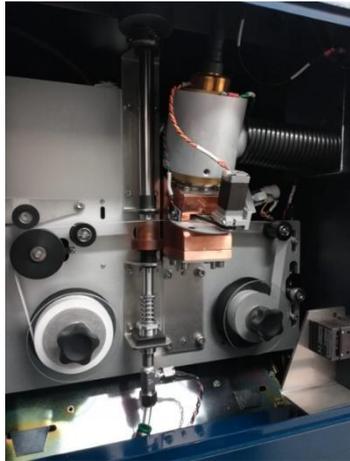


Figura 1.11.- Esquema del interior del equipo Xact 625i. Las muestras impactan sobre una cinta de teflón y analizadas con posterioridad al muestreo mediante XRF.

Un ciclo del análisis y muestreo se encuentra en la [Figura 1.12](#). El muestreo de PM dura una hora, fijándose las partículas en la cinta de teflón. Con posterioridad, la cinta avanza, hasta que la muestra se analiza mediante XRF. Después de una hora, se obtiene la composición de los elementos analizados. Desde que se muestrea hasta que se obtiene el resultado pasan 2 horas de ahí que la técnica no puede definirse como on-line sino “near real time”.



Figura 1.12.- Esquema de etapas de muestreo y análisis químico de PM mediante Xact 625i.

Diariamente, el equipo realiza distintas operaciones de control de calidad interno de forma automática ([Kelly et al.2012](#)):

- Alineamiento de energía interna, mediante el análisis de un rod de Cu durante 15 minutos cada media noche.
- Check rod upscale, mediante el análisis de un metal rod con Cr, Pb y Cd durante 15 minutos cada media noche.



EPA (2012) presenta un informe de verificación de Xact 625, demostrando que %RSD de Pd fue 2% y el error de flujo promedio del instrumento fue -0,69 % ( $\pm 0,004$  %). La precisión media de los estándares analizados fue 100.2% ( $\pm 0.004$ %) para Cr, 100.6% ( $\pm 0.013$ %) para Cd, y 99.8% ( $\pm 0.007$ %) para Pb (100% indica ajuste perfecto). En relación con Cu y Pb posiblemente la cinta de teflón posee estos componentes que interfieren en la verificación de QC interno automático. La intercomparación entre los análisis realizados mediante Xact 625 e ICPMS se estima bastante buena (Tabla 1.2 y Fig. 1.15).

Tabla 1.2.- Intercomparación entre XRF e ICPMS según EPA (2012)

Performance Parameter	Metal	Metric	
		Slope ( $\pm 95\%$ CI)	Intercept ( $\pm 95\%$ CI) ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
Comparability	Ca	0.82 ( $\pm 0.04$ )	-30.6 ( $\pm 11.9$ )
	Cu	0.30 ( $\pm 0.17$ )	2.1 ( $\pm 0.65$ )
	Mn	1.0 ( $\pm 0.01$ )	-0.09 ( $\pm 2.13$ )
	Pb	1.1 ( $\pm 0.07$ )	1.6 ( $\pm 0.30$ )
	Se	0.99 ( $\pm 0.11$ )	0.01 ( $\pm 0.22$ )
	Zn	0.97 ( $\pm 0.03$ )	-3.0 ( $\pm 0.98$ )
Correlation		Coefficient of Determination ( $r^2$ )	
	Ca	0.979	
	Cu	0.341	
	Mn	0.999	
	Pb	0.943	
	Se	0.926	
Bias		Mean ( $\pm$ SD) (%)	Median (%)
	Ca	-31.3 ( $\pm 9.5$ )	-31.0
	Cu	-5.6 ( $\pm 22.1$ )	1.2
	Mn	1.1 ( $\pm 21.8$ )	-0.60
	Pb	74.8 ( $\pm 54.3$ )	61.9
	Se	-0.70 ( $\pm 8.1$ )	-1.3
Data Completeness		Hourly Data (%)	Daily Averages with $\geq 12$ Hours (%)
	All	95.4 to 96.0	96.9

CI = Confidence interval; SD = Standard deviation

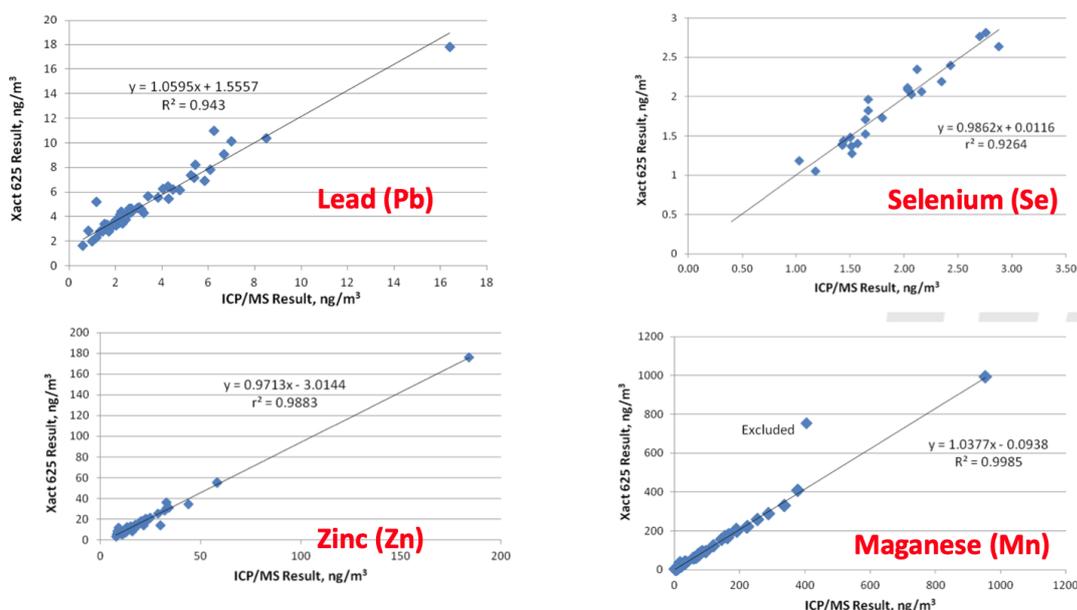


Figura 1.15.- Intercomparación de análisis realizados mediante ICPMS y Xact 625 de Pb, Se, Zn y Mn (EPA, 2012).

El equipo Xact 625i dispone de un interfaz de programación constituido por 7 grandes menús:

- Status,
- Data,
- System,
- Settings,
- Flow,
- Maintenance y
- Adapt.

En el [Anexo 1](#) se describe cada uno de ellos con las funciones principales y aplicaciones.

## **2. OBJETIVOS**

En este trabajo se exponen los resultados del análisis de 30 elementos en PM10 en alta resolución temporal (horaria) obtenidos mediante un nuevo equipo XRF NRT (Xact 625i) instalado en la Estación Campus de la Red de Calidad del Aire de la Junta de Andalucía.

El principal objetivo de este trabajo es la aplicación por primera vez de la técnica de Fluorescencia de Rayos X para el análisis de elementos con resolución horaria casi en tiempo real en Huelva capital.

Los resultados se intercompararán con los obtenidos mediante técnicas convencionales empleando captadores de alto volumen para el muestreo de PM10 en filtros de fibra de cuarzo y su posterior análisis químico.

Además se analizarán gases contaminantes y niveles de PM10 obtenidos mediante técnicas online a partir de la instrumentación existente en la cabina.

Los patrones de variación temporal desde una escala anual a diaria y los diagramas polares permitirán profundizar sobre el origen de los elementos analizados.



### 3. METODOLOGÍA

En la [Figura 3.1](#), se muestra el esquema metodológico seguido en este trabajo el cual consta de dos grandes bloques: análisis online (gases contaminantes y PM10), análisis offline (captadores alto volumen) y near real time (NRT, XRF) todos ellos en la estación de muestreo Campus.

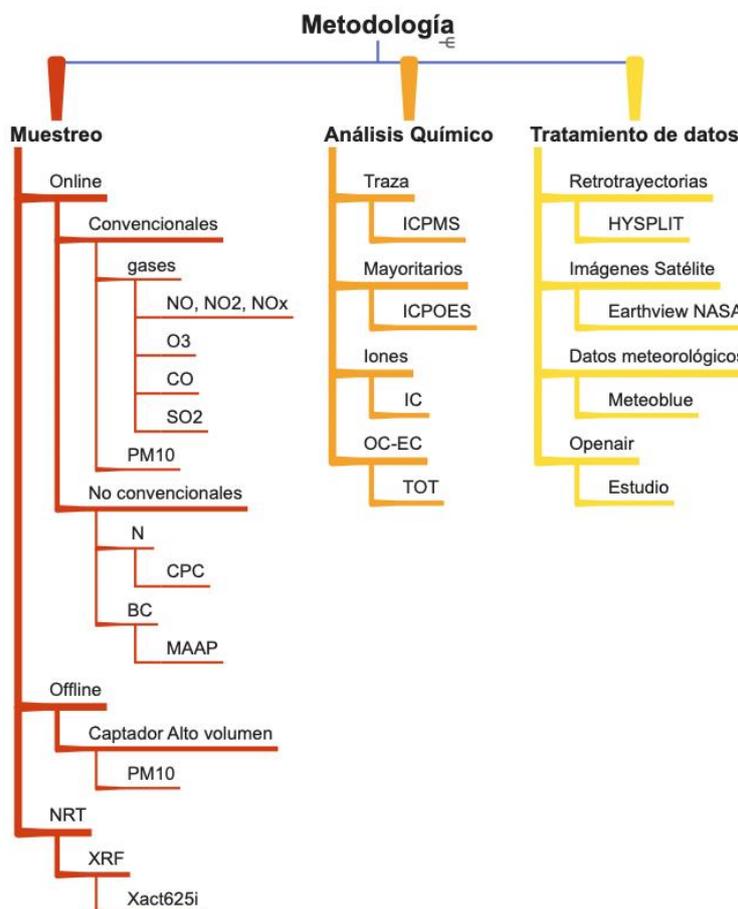


Figura 3.1: Esquema Metodológico.

#### 3.1. Estación de muestreo

El muestreo se ha realizado en la estación Campus de la Red de Calidad del Aire de Andalucía (<https://bit.ly/3dcdqYY>) durante el periodo de septiembre 2021 a julio 2022. La estación de muestreo se encuentra situada en el campus Universitario del Carmen de la Universidad de Huelva, al Este de la ciudad. Próxima a la estación se encuentra la Avenida de Andalucía (al norte) y la salida a la autovía A-49 con dirección a Sevilla ([Fig. 3.2](#)). En el año 2003 se iniciaron los muestreos de calidad del aire en esta ubicación, al trasladarse la estación de Manuel Lois. Dentro del Campus Universitario, en el año 2008 se sustituyó la estación por una de mayor capacidad (3 veces superior) y se reubicó a la zona central del Bulevar de las Artes y las Ciencias ([Fig. 3.3](#)).



Figura 3.2.- Red de Calidad del Aire en la provincia de Huelva.



Figura 3.3.- Evolución de la estación Campus en el Campus Universitario del Carmen. Año 2007 (izquierda) y año 2021 (derecha). En el año 2021 se observa el remolque con equipo Xact 625i.

### 3.2. Análisis on-line

La estación consta de instrumentación on-line para la medida de gases contaminantes, PM10 y PM2.5. (Fig. 3.4).



Figura 3.4.- Interior de la estación Campus en el Campus Universitario del Carmen donde se aprecia la instrumentación on-line.

Las técnicas analíticas para cada contaminante (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, CO, O<sub>3</sub>, BTX, PM10 y PM2.5) se encuentra en la [Tabla 3.1](#), los cuales son considerados como convencionales y están regulada su medida según directivas europeas.

Tabla 3.1.- Métodos de medidas de contaminantes online que se analizan en la estación de Campus.

Contaminante	Marca equipo	Principio de medida
NO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>	TELEDYNE T200	Quimioluminiscencia
O <sub>3</sub>	TELEDYNE 400E	Absorción UF
CO	TELEDYNE model 300E	Comparando la energía IR absorbida por una muestra con la absorbida por un gas de referencia de acuerdo con la ley Beer-Lambert
SO <sub>2</sub>	Thermo Scientific model 43i	Fluorescencia
BTX	SUNSPEC GC955	Cromatografía de gases
PM10	Thermo Scientific model 5014i	Atenuación radiación beta
PM2.5	Thermo Scientific model 5014i	Atenuación radiación beta

### 3.3. Análisis off-line

En la parte superior de la cabina se sitúan captadores de alto volumen con cabezal de PM10 y PM 2.5 (MCV S.A.) y en el interior de la cabina un captador de alto volumen secuencial DIGITEL (Fig. 3.5). Ambos equipos se han empleado en el muestreo de PM10 utilizado en este estudio. Los filtros empleados en cada muestreo son de fibra de cuarzo y 150 mm de diámetro, marca Munktell®. La duración del muestreo es de 24 horas (desde 00:00 a 24:00h) y la periodicidad cada cuatro días con el equipo MCV y durante 15 días seguidos con el equipo DIGITEL.

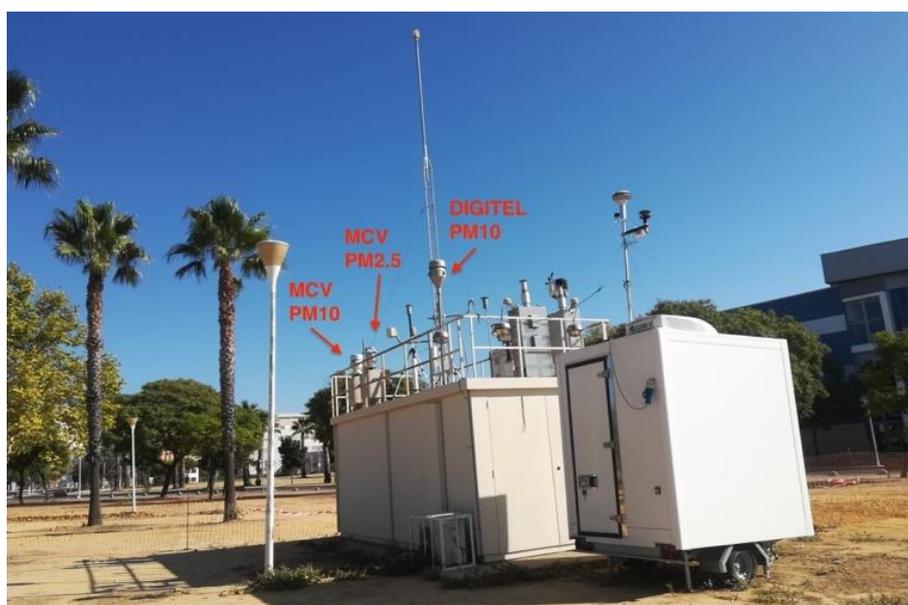


Figura 3.5.- Disposición de captadores de alto volumen en la estación Campus.

El análisis gravimétrico de los filtros blancos y muestreados se realizaron mediante una balanza Sartorius LA 130 SF, en una sala acondicionada con temperatura y humedad relativa constante ( $T=20\pm 1^{\circ}\text{C}$  y  $50\pm 5\%$ ) (Fig. 3.6) siguiendo los criterios NORMA UNE-EN 12341:1999. Los filtros blancos fueron precalentados a  $200^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas y estabilizados durante 24h antes del inicio de la pesada. Tanto los filtros blancos como muestreados se pesaron tres veces seguidas en días diferentes.



Figura 3.6.- Detalle interior sala de pesada y balanza Sartorius.

Después del análisis gravimétrico, una vez obtenidas las concentraciones de PM10, se efectúa el tratamiento previo al análisis basado en el método desarrollado por [Querol et al., \(2002\)](#), que consiste en una digestión ácida total para el análisis de elementos mayoritarios y traza, lixiviación para el análisis iónico, y una combustión para la determinación del contenido en carbono en cada una de las muestras de la fracción insoluble.

En relación a la digestión ácida, una fracción de cada filtro fue digerida en medio ácido para determinar las concentraciones de elementos mayores y traza (Ca, S, Al, Fe, V, K, Ti, Na, Mg, Mn, Pb, Sr, Ba, Zn, Cu, Cr, As, P, Ni, Co). La digestión se realizó en base al siguiente procedimiento:

Se introduce la mitad del filtro de 150 mm de diámetro en una bomba de PFA (Saville®) de 60 ml con 2.25 ml de HNO<sub>3</sub> y 5 ml de HF. Posteriormente, se introducen en una estufa de 90°C durante un mínimo de 4 horas. Los ácidos utilizados son Merck con una pureza del 65% el HNO<sub>3</sub> y 40% el HF.

Transcurrido este tiempo, se extrae la bomba de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente. A la solución existente, se añade 2.5 ml de HClO<sub>4</sub> (también Merck, 60% de pureza) y se deja evaporar en una placa a 230°C durante 3 y 6 horas. La relación de los ácidos siempre debe ser de 1:2:1 (HNO<sub>3</sub>:HF:HClO<sub>4</sub>) cuando se trabaja con filtros de fibra cuarzo con material particulado. El HNO<sub>3</sub> tiene la función de disolver la materia orgánica (restos vegetales e insectos) y carbonatos, mientras que el HF disuelve partículas de aluminosilicatos y el propio filtro. Posteriormente se añade el HClO<sub>4</sub> con el fin de digerir la materia orgánica más resistente.

Una vez se evapora la solución ácida queda un residuo sólido seco o “perla” que se disuelve por la adición de 2.5 ml HNO<sub>3</sub> y agua bidestilada (grado Mili-Q) hasta enrasar 50 ml de solución en un matraz, con lo que se obtiene una solución acidificada al 5% de HNO<sub>3</sub>. Esta solución puede analizarse tanto por Espectrometría de Emisión Atómica con fuente de Plasma Acoplado por inducción (ICP-OES) como por Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma acoplada por Inducción (ICP-MS).

Junto con las muestras, se analiza un filtro blanco y el material standard de referencia, en este caso se trata de NIST1663c (cenizas volantes), que se utilizan para asegurar la correcta realización y análisis de las muestras.

Se han empleado cuatro técnicas analíticas multielementales principales en la determinación de la composición química total del MPA.

- Espectrometría de masas (ICP-MS).
- Espectrometría óptica (ICP-OES).
- Cromatografía Iónica (C.I).
- Análisis Termo-óptico mediante SUNSET de OC y EC.

Todos los análisis se realizan en los laboratorios del Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO) de la Universidad de Huelva ([Fig. 3.7](#)).

- **ICP-MS:** La espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente es una de las técnicas instrumentales analíticas que supuso a mediados de los 90' una revolución en el análisis de muestras geológicas y medioambientales. Esta técnica es altamente sensible y capaz de determinar de forma cuantitativa casi todos los elementos presentes en la tabla periódica que tengan un potencial de ionización menor que el potencial de ionización del argón a concentraciones muy bajas

(nanogramo/litro o parte por trillón, ppt). Se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas).

El equipo donde se realizaron los análisis de ICP-MS fue AGILENT 7900®, (Fig. 3.7A), instalado en CIQSO en el año 2015. Se trata de un equipo de última generación en ICPMS octopolar y celda de colisión con He, lo que permite minimizar cualquier tipo de interferencia atómica. Se determinaron las concentraciones de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn, As, Co, Li, Be, Sc, Ga, Ge, Se, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Hf, Ta, Bi, Hg, Tl y W (elementos traza). La sintonía del equipo fue realizada mediante una solución de 10 ppb de  $^7\text{Li}$ ,  $^{89}\text{Y}$  y  $^{205}\text{Tl}$ . La calibración empleada fue externa con soluciones cóctel de CLARITAS PPT (Spex 1, 2 y 4) de 0.5 ppb, 1 ppb, 10 ppb, 50 ppb, 100 ppb y 250 ppb además de un blanco al 5% de  $\text{HNO}_3$ .

- **ICP-OES:** El equipo usado en ICP-OES fue AGILENT 5110®, (Fig. 3.7B) de los mismos Servicios de Instrumentación Científica de CIQSO, instalado en CIQSO en julio de 2018. Se analizaron las concentraciones de los siguientes elementos: Ca, S, Al, Fe, V, K, Ti, Na, Mg, Mn, Pb, Sr, Ba, Zn, Cu, Cr, Ni y P (elementos mayoritarios). Para ello, se empleó una calibración externa, utilizándose una solución patrón de blanco, 0.05 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm y 100 ppm. Los estándares de calibración utilizados son las soluciones mono-elementales de Agilent Technologies de 1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$  (Ca, Cu, Fe, K, Bi, Mg, Mn, Na, Ni, P, Ti y Al) y S (100 ppm). La secuencia de análisis consistió en blanco, 0.05 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm y 100 ppm, blancos de filtros, material de referencia, muestras, blanco, monitor (std 0.5 ppm) etc. Se introdujo Y como patrón interno.

La precisión y exactitud medida de la mayoría de los elementos analizados en ICP-OES e ICP-MS se encuentra en el rango de 5-10% y fueron determinadas mediante el análisis repetido del estándar internacional NIST 1633c (cenizas volantes) con el fin de controlar la calidad de los resultados.

- **Cromatografía Iónica:** para la cuantificación de aniones y cationes, se analizaron las soluciones resultantes de la lixiviación de los filtros mediante una alícuota de cada muestra filtrada para conocer la composición química de la fracción soluble (aniones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , y  $\text{NO}_3^-$  y de cationes solubles como  $\text{NH}_4^+$ ). El equipo utilizado es 883 Basic IC plus METHROM (Fig. 3.7C).
- **Termo-óptico:** La concentración de C y especies (orgánico y elemental) se realiza mediante un equipo termo-óptico SUNSET (Fig. 3.7D).

A) ICP-MS, Agilent 7900 (elementos traza)



B) ICP-OES, Agilent 5110 (elementos mayoritarios)



C) 883 Basic IC plus METHROM (iones)



D) SUNSET (especies de C, OC y EC)



Figura 3.7. Instrumentación empleada para el análisis de la composición química total de los filtros de PM.

### 3.4. Análisis Near-Real Time (NRT)

Desde septiembre de 2021, se encuentra operativo un equipo Xact 625i (Cooper Environmental) en una unidad móvil próxima a la estación Campus (Fig. 3.8 A). El equipo permite realizar análisis multielemental (hasta 30 elementos) en PM<sub>10</sub> en resolución horaria, además de parámetros meteorológicos tales como velocidad y dirección del viento que permite determinar el origen de las anomalías geoquímicas ya sean naturales (sahariano y aerosol marino) como antropogénicas (e.j. industria y tráfico).

El Sistema dispone de una bomba de bajo volumen (16.7 l/min) y un rollo de cinta de teflón donde se adhieran las partículas durante una hora que con posterioridad se analizarán un conjunto de elementos representativos (Al, Si, Ca, Fe, K, P, S, Ti, Mn, Cu, Zn, Pb, Se, As, Bi, Ni, V, Sb, Sn, Pd, entre otros) mediante fluorescencia de rayos X con dispersión de energía (Fig. 3.8 B). El método de medida es “near-real time” ya que hay una diferencia de al menos una hora entre el fin del muestreo y el análisis de los

resultados. Cada 24 horas, el equipo dispone de un sistema de comprobación de la calibración de forma automática (<https://bit.ly/3DBRLRp>).

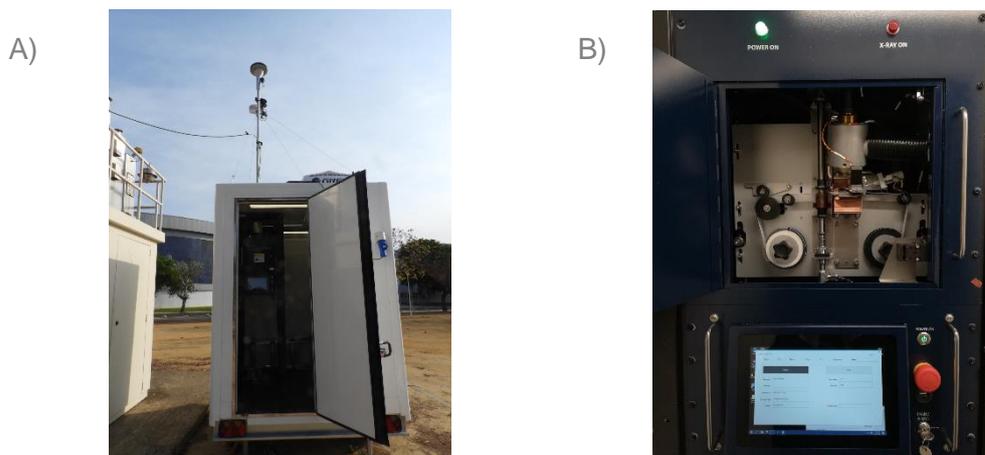


Figura 3.8. Equipo Xact 625i en remolque (A) y mostrando interior del equipo con el rollo de cinta de teflón y tubo de Rayos X (B).

### 3.5. Tratamiento de datos

Con objeto de conocer la procedencia regional de las partículas, se ha empleado la metodología descrita en el informe sobre *“Procedimiento para identificación de episodios naturales africanos de PM10 y PM2.5, y la demostración de causa en lo referente a las superaciones del valor límite diario de pm10”*. (<https://bit.ly/2kAl44w>):

- Cálculo de retrotrayectorias: se emplea el modelo HYSPLIT (Stein et al., 2015; <https://bit.ly/2DcNBTi>). Con este modelo se describe dónde se encuentra una partícula que llega a la zona de estudio hace 5 días (120 horas). Las retrotrayectorias se han obtenido para cada día a las 12:00 h. Se obtuvieron retrotrayectorias isentrópicas para alturas de partida 750 m, 1500 m y 2500 m sobre la superficie. Las retrotrayectorias se han descrito en función de su procedencia según los siguientes sectores: Atlántico Norte (AN), Atlántico Noroeste (ANW), Atlántico Oeste (AW), Norte de África (NAF), Mediterráneo (ME), Europa (EU) y Regional (RE). Se ha seleccionado el dominio de Andalucía Occidental (Lat 37° N 6° W).
- Mapas de concentración y simulación de aerosoles
  - SKIRON (Kallos et al., 1997) <http://forecast.uoa.gr/dustindx.php>
  - NAAPS <https://www.nrlmry.navy.mil/>
  - NASA Earth Data Worldview <https://worldview.earthdata.nasa.gov/>
  - EARTH NULLSCHOOL: <https://earth.nullschool.net/>

Además, se ha estudiado los mapas sinópticos de Met-Office según <https://bit.ly/2KP9KLT>.

Las series históricas de los mapas de frentes, Nasa Earth Data Worldview y retrotrayectorias se encuentran actualizados en el repositorio de UHUAerosol (<https://www.dropbox.com/home/MAPAS>).

Los parámetros meteorológicos han sido estudiados a partir de METEOBLUE (<https://www.meteoblue.com/>), incluyendo la serie desde el año 1984 hasta la actualidad a través del paquete **History+**. La estación seleccionada es HUELVA. Los datos incluidos en el modelo METEOBLUE son temperatura, viento (velocidad y dirección), radiación solar, presión y precipitación. Estos datos se obtienen a través de distintos modelos (NEMSGLOBAL, ERA5, NEMS12 & NEMS4, ICON, entre otros) con una resolución de 30 km (entre 1984-2007) y 4 km desde el año 2008 hasta hoy.



## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se describen los resultados principales obtenidos en este estudio sobre los niveles de gases contaminantes y PM10 y composición química diaria y horaria de PM10. Por último se muestra la intercomparación de la composición química obtenida mediante técnicas múltielementales y Xact 625i.

### 4.1. Niveles de gases contaminantes y PM10

En la [Tabla 4.1](#), se representa los niveles promedios mensuales y del periodo de estudio (septiembre 2021 a julio 2022), además de parámetros meteorológicos como HR, P, RS y T, junto con velocidad y dirección del viento. Se ha incluido también los días con influencia de masas de aire de origen norteafricano (NAF) y superaciones del Valor Límite Diario (50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en PM10 por causas antropogénicas (ANT).

Los niveles promedios de  $\text{NO}_2$  (2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) no superan el valor límite anual según [2008/50/CE](#) (40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Las máximas concentraciones anuales ocurrieron en enero de 2021 (hasta 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Con relación a PM10, se ha obtenido un nivel promedio de 22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , también inferior al límite anual [2008/50/CE](#) (40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Tampoco se ha superado el valor límite diario (inferior a 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 35 días al año). Las máximas superaciones ocurrieron en marzo de 2022, coincidiendo con los periodos de calima que se describirán en el [apartado 4.3.5](#).

El nivel promedio de ozono en el periodo de estudio es 54  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , obteniéndose las máximas concentraciones en mayo de 2022 (hasta 71  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). No se superó los límites horarios (350  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 24 veces al año) ni diarios (125  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  no más de 3 veces al año) en relación a  $\text{SO}_2$  según la Directiva [2008/50/CE](#).

Tabla 4.1.- Promedio anual de niveles de gases contaminantes, PM10 y parámetros meteorológicos en la estación campus entre septiembre 2021 a julio de 2022. VLD: Valor Límite Diario para PM10 (50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). NAF: días con influencia de masas de aire norteafricana. ANT: superación VLD debido a causas antropogénicas.

	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	días	días	días	$^{\circ}$	m/S	%	mbar	W	$^{\circ}\text{C}$						
	CO	NO	$\text{NO}_2$	NOx	$\text{O}_3$	PM10	$\text{SO}_2$	PM10 >VLD	NAF	ANT	wd	ws	HR	P	RS	T
sept-21	244	1	1	4	57	17	2	0	0	0	239	2	65	1013	208	23
oct-21	283	2	2	9	53	21	2	0	1	0	221	1	63	1015	168	21
nov-21	281	2	2	10	43	16	1	0	2	0	232	2	65	1014	125	14
dic-21	222	4	4	13	42	17	1	0	4	0	212	2	74	1019	93	14
ene-22	254	5	5	18	40	21	1	0	5	0	169	2	68	1022	119	12
feb-22	368	4	4	18	48	25	3	0	9	0	213	1	65	1021	150	14
mar-22	396	1	1	6	59	42	3	7	11	0	197	2	72	1012	146	14
abr-22	258	1	1	3	64	13	3	0	3	0	233	2	66	1011	231	16
may-22	192	1	1	4	71	25	4	2	13	0	208	2	60	1013	272	22
jun-22	286	1	1	2	62	21	4	1	0	0	246	2	58	1012	288	24
jul-22																
promedio	278	2	2	9	54	22	3	10	48	0	217	2	66	1015	180	18

En la Fig. 4.1 se ha representado los niveles horarios normalizado de los cuatro contaminantes principales según 2008/50/CE (PM<sub>10</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) en diagramas de variación semanal, diarios y anuales. Las máximas concentraciones de NO<sub>2</sub> diarios ocurren a primera hora de la mañana y última de la tarde, mientras que los máximos de SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> tienen lugar al mediodía. Con relación a PM<sub>10</sub>, los máximos horarios se desarrollan en la mañana entre las 10-11h.

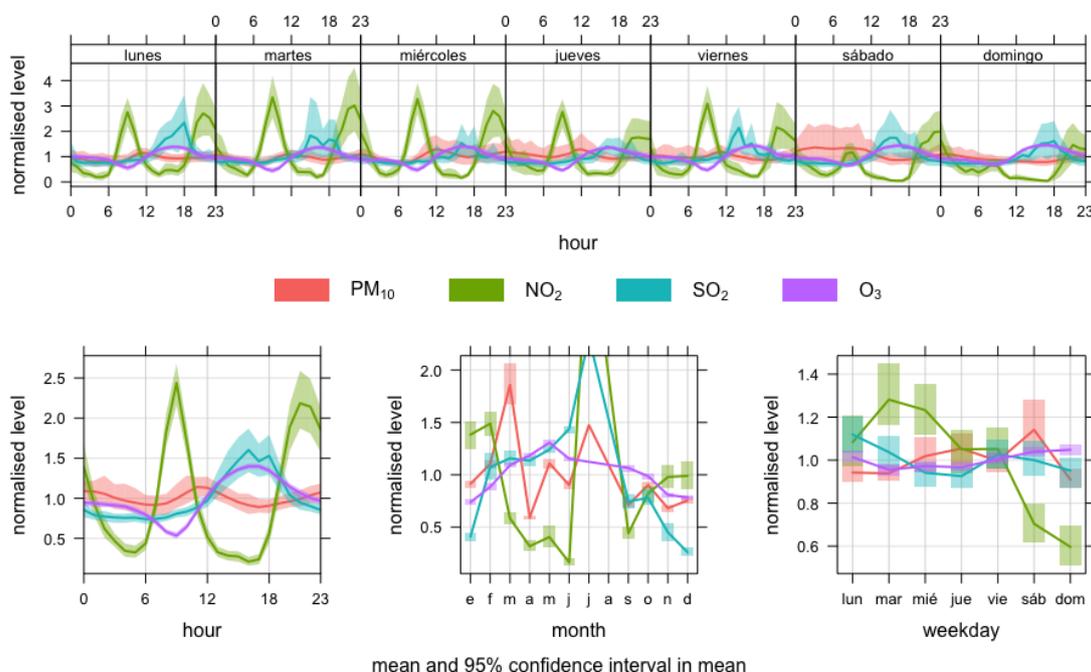
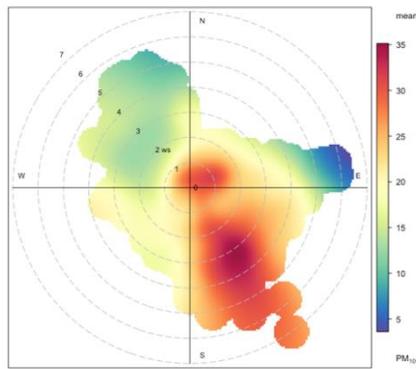


Figura 4.1.- Diagramas de variación anual, semanal y diario de PM<sub>10</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>.

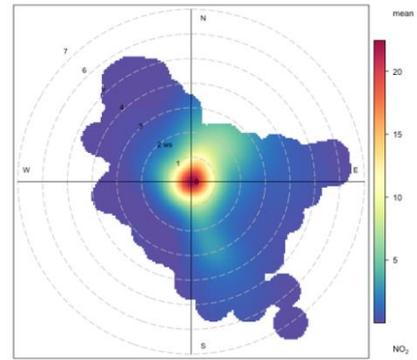
Los diagramas polares (Fig. 4.2) junto con la concentración de los contaminantes y velocidad y dirección del viento han permitido discriminar el origen de cada contaminante.

- PM<sub>10</sub>: origen SE, principal dirección de entrada de las masas de aire norteafricano.
- NO<sub>2</sub>: origen local (tráfico).
- SO<sub>2</sub>: procede del SW-SE, direcciones preferentes de los penachos industriales de Punta del Sebo y Nuevo Puerto, respectivamente.
- O<sub>3</sub>: procede de los cuadrantes 2 al 4, derivado de fuentes precursoras tanto a media como larga distancia.

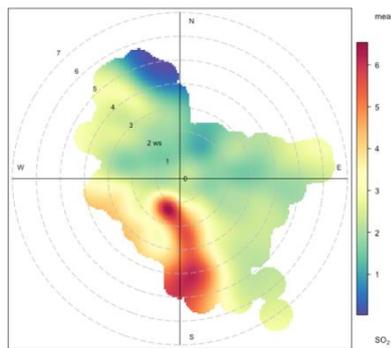
PM10



NO<sub>2</sub>



SO<sub>2</sub>



O<sub>3</sub>

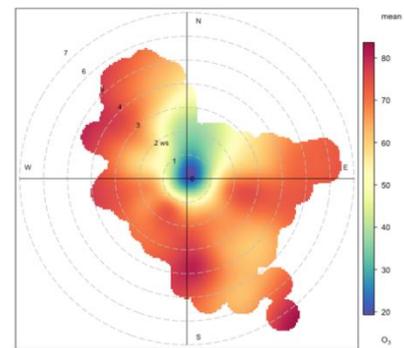


Figura 4.2.- Diagramas Polares de PM10, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> correspondiente al periodo de estudio.

## 4.2. Composición química diaria de PM10

En la [Tabla 4.2](#) se incluye las concentraciones promedio, máximo y mínimo obtenidos a partir de filtros de PM10. Entre el 16 de septiembre de 2021 y 8 de junio de 2022 se han analizado un total de 55 filtros de PM10. El componente principal es la materia mineral constituyendo el 38%, seguido por compuestos inorgánicos secundarios (SIC, 23%), C orgánico (22%), aerosol marino (12%) y C elemental (5%).

Tabla 4.2.- Composición química promedio de filtros de PM10.

CAMPUS PM10 16-9-21 al 8-6-22			
µg/m <sup>3</sup>	Promedio	Máximo	Mínimo
n° filtros	55		
PM10	25,8	181,5	<0.1
Ctotal	3,4	9,2	1,0
OC	2,8	7,2	0,7
EC	0,6	2,1	0,1
CO3=	2,0	23,8	0,1
SiO2	4,6	76,9	0,1
Al2O3	1,5	25,6	<0.1
Ca	0,9	10,9	<0.1
K	0,4	3,7	<0.1
Na	0,7	2,3	<0.1
Mg	0,3	2,9	<0.1
Fe	0,6	7,1	<0.1
PO43-	0,1	0,6	<0.1
SO42-	1,3	4,8	0,3
F-	0,0	0,1	<0.1
SO42- antropog.	1,2	4,7	0,2
SO42- marino	0,2	0,5	<0.1
NO3-	1,3	3,9	0,1
Cl	0,5	2,5	<0.1
NH4+	0,2	0,9	<0.1
PO43- *10	3,0	85,3	0,1
total			
<b>%</b>			
mineral	38,1		
marino	11,8		
SIC	23,1		
OC	21,9		
EC	5,0		
<b>ng/m<sup>3</sup></b>			
Li	0,5	9,0	<0.1
Be	<0.1	0,4	<0.1
B			
Sc	0,2	3,0	<0.1
Ti	45,3	776,9	<0.1
V	2,1	22,4	0,4
Cr	2,2	18,3	0,1
Mn	8,1	109,8	<0.1
Co	0,2	3,4	0,1
<b>Ni (20 ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>3,5</b>	<b>38,1</b>	<b>0,1</b>
Cu	63,7	327,4	2,9
Zn	20,3	72,5	0,1
Ga	0,3	4,9	<0.1
Ge	0,1	1,3	<0.1
<b>As (6 ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>1,6</b>	<b>7,8</b>	<b>0,1</b>
Se	0,1	0,9	<0.1
Rb	1,2	17,8	0,1
Sr	3,8	60,5	0,1
Y	0,3	4,9	0,1
Zr	3,1	19,8	0,1
Nb	0,2	3,0	<0.1
Mo	2,8	23,3	0,1
Ag			
<b>Cd (5 ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>0,2</b>	<b>1,1</b>	<b>&lt;0.1</b>
Sn	1,6	5,1	0,2
Sb	0,8	6,8	0,1
Cs	0,1	1,1	<0.1
Ba	11,0	102,3	0,1
La	0,5	8,2	<0.1
Ce	0,9	16,7	<0.1
Pr	0,1	1,9	<0.1
Nd	0,3	7,1	<0.1
Sm	0,1	1,4	<0.1
Eu	<0.1	0,3	<0.1
Gd	0,1	1,4	<0.1
Tb	<0.1	0,2	<0.1
Dy	0,1	0,9	<0.1
Ho	<0.1	0,2	<0.1
Er	0,1	0,5	<0.1
Tm	<0.1	0,1	<0.1
Yb	<0.1	0,4	<0.1
Lu	<0.1	0,1	<0.1
Hf	0,2	0,6	<0.1
Ta	<0.1	0,2	<0.1
W	0,1	0,6	<0.1
Tl	<0.1	0,1	<0.1
<b>Pb (500 ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>6,5</b>	<b>30,1</b>	<b>0,1</b>
Bi	0,3	1,4	<0.1
Th	0,1	2,0	<0.1
U	0,1	0,4	<0.1

La materia mineral está formada por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $\text{Ca}$  ( $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $\text{K}$  ( $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $\text{Fe}$  ( $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). En los SIC, sulfato antropogénico ( $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) posee menor concentración que nitrato ( $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), seguido por amonio ( $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). En el aerosol marino se destaca  $\text{Cl}$  ( $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $\text{Na}$  ( $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $\text{Mg}$  ( $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), y sulfato marino ( $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). La relación  $\text{Cl}/\text{Na}$  es igual a 0.8, siendo menor a la ratio existente en el agua del mar (1.81).  $\text{C}_{\text{total}}$  posee una concentración de  $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , dominando  $\text{C}$  orgánico ( $\text{OC}$ ,  $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sobre  $\text{C}$  elemental ( $\text{EC}$ ,  $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Los elementos traza principales en  $\text{PM}_{10}$  son  $\text{Cu}$  ( $64 \text{ ng}/\text{m}^3$ ),  $\text{Zn}$  ( $20 \text{ ng}/\text{m}^3$ ),  $\text{Ti}$  ( $45 \text{ ng}/\text{m}^3$ ). Elementos considerados en la Directiva 2004/107/CE ( $\text{Ni}$ ,  $\text{As}$  y  $\text{Cd}$ ) poseen bajas concentraciones ( $3.5 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $1.6 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $0.2 \text{ ng}/\text{m}^3$ ), siendo inferiores a los límites objetivos descritos en la mencionada Directiva. En relación con  $\text{Pb}$ , la concentración es baja ( $6.5 \text{ ng}/\text{m}^3$ ), y es inferior también al límite según la Directiva 2008/50/CE.

No se observa una estacionalidad en los elementos estudiados (Fig. 4.3). Sin embargo, sí se destacan concentraciones muy altas de  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ca}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en marzo de 2022, coincidiendo con un evento importante de masa de aire norteafricano que afectó a la Península Ibérica.

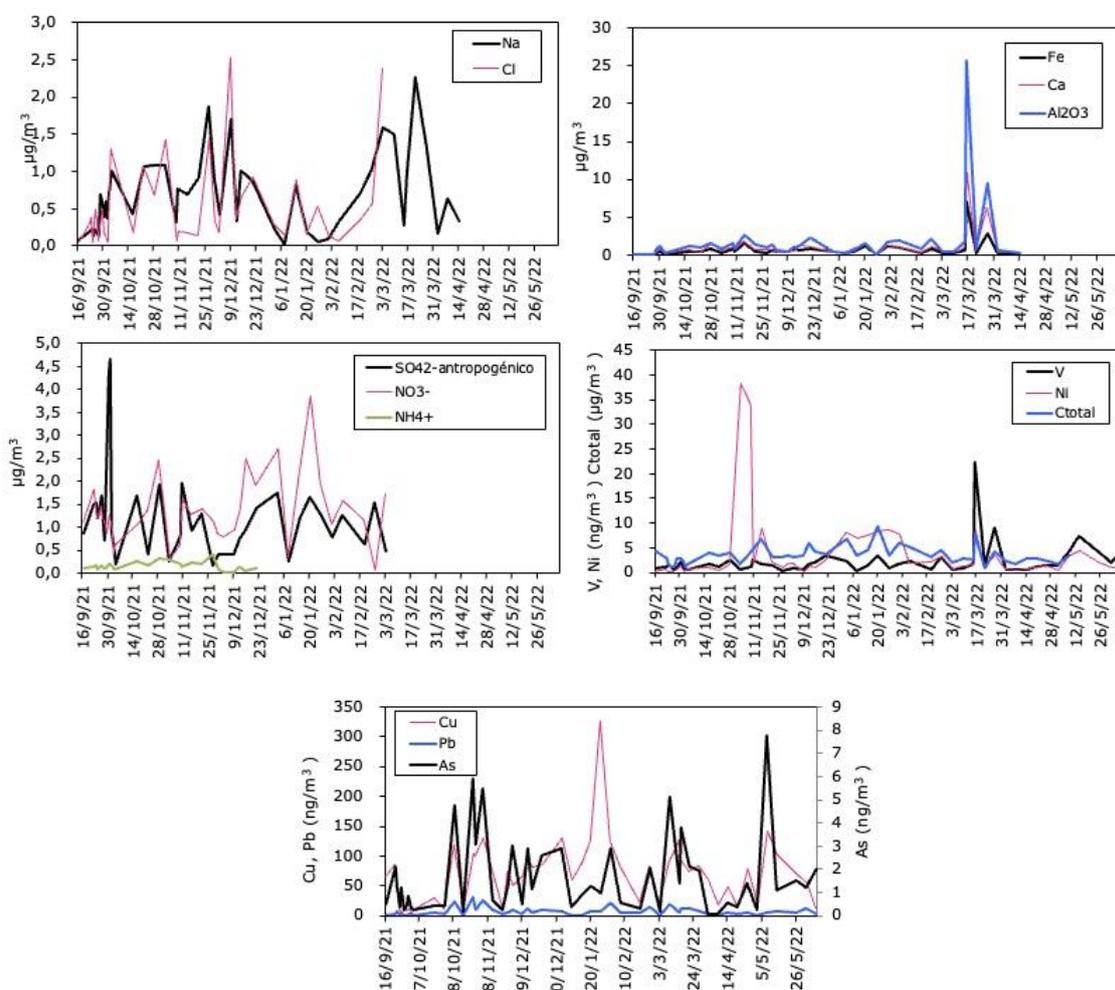


Figura 4.3.- Diagramas de variación temporal de elementos mayoritarios y traza en  $\text{PM}_{10}$ .

### 4.3. Composición química horaria de PM10

A continuación, se presenta los resultados de la composición química elemental horaria obtenidos mediante XRF en el Campus del Carmen. Se describirán las concentraciones de cada elemento analizado, así como su origen.

#### 4.3.1.- Composición química

En la [Tabla 4.3](#) se presentan los niveles promedio mensuales obtenidos en los elementos analizados mediante el equipo de XRF.

Las concentraciones máximas promedio se han obtenido en Si (1167 ng/m<sup>3</sup>), Ca (771 ng/m<sup>3</sup>), Cl (745 ng/m<sup>3</sup>), Al (488 ng/m<sup>3</sup>), Fe (478 ng/m<sup>3</sup>). En relación con los elementos normativos las concentraciones máximas promedio se han obtenido en As (3.0 ng/m<sup>3</sup>), seguido por Cd (1.6 ng/m<sup>3</sup>) y Ni (0.4 ng/m<sup>3</sup>), siendo inferiores a los valores límite según EU/10/2004 (6 ngAs/m<sup>3</sup>, 5 ngCd/m<sup>3</sup> y 20 ngNi/m<sup>3</sup>, respectivamente). También se destaca las concentraciones promedio de Pb, alcanzando 3.7 ng/m<sup>3</sup>, siendo inferior al valor límite de 500 ng/m<sup>3</sup> según [2008/50/CE](#). Otros elementos determinados con altas concentraciones son S (420 ng/m<sup>3</sup>), K (210 ng/m<sup>3</sup>), Ti (44 ng/m<sup>3</sup>), Cu (16 ng/m<sup>3</sup>), Zn (17 ng/m<sup>3</sup>), Ag (4.9 ng/m<sup>3</sup>), Pd (3.4 ng/m<sup>3</sup>), Sr (2.8 ng/m<sup>3</sup>) y Rb (0.5 ng/m<sup>3</sup>).

Tabla 4.3.- Composición química promedio mensual de elementos analizados mediante XRF.

ng/m <sup>3</sup>	sept-21	oct-21	nov-21	dic-21	ene-22	feb-22	mar-22	abr-22	may-22	jun-22	jul-22	Promedio
Al	160	359	323	331	248	381	2190	171	454	249	500	488
Si	429	1006	674	520	473	1323	4691	439	1291	705	1289	1167
P	0,4	3,6	0,6	0,1	0,0	0,1	0,2	0,0	0,8	3,6	0,1	0,9
S	497	530	255	322	274	433	528	329	673	300	482	420
Cl	430	457	575	1358	403	611	1384	877	815	899	382	745
K	103	191	185	190	262	287	495	128	191	128	149	210
Ca	344	737	496	436	411	685	1997	345	1027	669	1330	771
Sc	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0,8	<0.1	0,1
Ti	21	44	25	32	21	47	134	26	55	25	55	44
V	0,7	1,3	0,7	0,8	0,4	1,3	3,4	0,6	2,0	0,8	1,7	1,2
Cr	0,6	1,2	0,8	1,0	0,7	1,5	2,1	0,3	1,4	0,5	0,9	1,0
Mn	2,5	5,8	3,8	3,1	2,8	6,3	17,8	1,9	5,8	3,0	5,8	5,3
Fe	260	478	371	337	308	591	1279	235	532	311	553	478
Co	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0,4	<0.1	0,0
Ni	0,3	0,4	0,2	0,3	0,1	0,5	0,7	0,3	0,8	0,2	0,6	0,4
Cu	16	20	14	17	12	25	15	7	18	7	31	16
Zn	12	22	20	23	16	27	18	11	16	6	19	17
Ga	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0,3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0,0
Ge	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0,0
As	1,9	4,0	2,5	4,1	2,3	4,0	3,1	1,4	3,7	0,9	5,0	3,0
Se	0,2	0,5	0,2	0,4	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,4	0,3
Br	3,7	4,6	3,9	4,8	3,0	5,1	4,9	2,8	4,7	2,9	4,0	4,0
Rb	0,2	0,5	0,4	0,2	0,2	0,6	2,3	0,2	0,5	0,3	0,5	0,5
Sr	1,1	1,9	1,4	2,0	2,7	2,7	10	1,3	3,5	1,7	2,7	2,8
Y	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,5	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Nb	546	538	534	531	528	533	531	531	529	528	525	532
Mo	<0.1	<0.1	<0.1	0,1	<0.1	0,1	<0.1	<0.1	<0.1	0,5	0,1	0,1
Pd	5,3	2,6	3,2	2,1	2,2	3,9	5,5	3,2	2,5	3,7	2,8	3,4
Ag	4,3	4,9	4,9	5,3	5,3	5,1	4,3	4,8	5,3	4,6	5,0	4,9
Cd	1,48	1,63	1,52	1,52	1,63	1,81	1,57	1,66	1,6	1,7	1,5	1,6
In	0,9	0,9	1,0	0,9	0,9	1,0	1,0	0,9	0,9	1,1	1,0	0,9
Sn	0,8	0,6	0,8	0,6	0,7	1,0	0,7	0,6	0,6	0,7	0,6	0,7
Sb	2,0	2,0	2,2	1,8	2,1	3,2	2,3	2,5	2,1	2,1	1,9	2,2
Cs	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ba	0,7	1,1	1,6	1,9	6,0	2,8	2,3	0,3	0,6	0,1	0,2	1,6
La	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ce	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0,04	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pt	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Au	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Hg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Tl	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pb	1,2	4,2	4,6	7,7	2,5	5,4	5,6	1,1	1,9	0,3	6,4	3,7
Bi	<0.1	<0.1	0,1	0,2	0,4	0,2	0,1	<0.1	<0.1	<0.1	0,1	0,1

Otros contaminantes y parámetros meteorológicos se muestran en la [Tabla 4.4](#), descritos en el apartado anterior.

Tabla 4.4.- Promedio mensual de contaminantes y parámetros meteorológicos

ng/m <sup>3</sup>	sep-21	oct-21	nov-21	dic-21	ene-22	feb-22	mar-22	abr-22	may-22	jun-22	jul-22	Promedio
T	22.3	20.0	12.6	12.7	10.9	12.7	13.3	13.5	20.7	23.1	27.2	17.2
Lluvia	12.8	3.6	13.3	57.7	1.1	0.8	92.1	7.9	0.0	0.0	0.0	189.3
RH	62.5	64.6	64.2	76.1	64.0	64.8	72.7	63.3	58.1	53.2	46.5	62.7
P	1016.1	1017.7	1017.4	1021.6	1025.6	1023.9	1016.2	1015.9	1016.1	1015.0	1015.2	1018.2
ws	12.3	12.6	12.5	13.3	12.3	11.1	14.5	17.2	14.2	16.6	14.1	13.7
SO2	2.2	2.4	1.4	0.8	1.2	3.3	3.5	3.4	3.8	4.4		2.6
CO	225.0	283.0	280.3	222.2	252.3	370.4	396.8	285.3	196.7	285.8		279.8
NO2	4.1	6.4	7.6	7.7	10.7	11.6	4.5	2.7	3.2	1.3		6.0
PM10	15.7	20.6	15.6	17.2	20.9	25.2	42.4	11.9	25.3	20.6		21.5
O3	59.8	53.0	43.5	42.2	39.7	47.6	58.7	61.0	70.3	62.0		53.8

En la [Fig. 4.4](#) se han representado la evolución mensual de las concentraciones de los elementos analizados. Un gran número de elementos tales como Si (4691 ng/m<sup>3</sup>), Al (2190 ng/m<sup>3</sup>), Ca (1997 ng/m<sup>3</sup>), Fe (1279 ng/m<sup>3</sup>), K (495 ng/m<sup>3</sup>), Ti (134 ng/m<sup>3</sup>) y Mn (18 ng/m<sup>3</sup>) poseen altas concentraciones en PM10 en el mes de marzo de 2022 en comparación con la media del periodo de estudio (sept 2021 a julio 2022), hasta cuatro veces ([Tabla 4.4](#)). Las altas concentraciones descritas se asocian a los dos eventos de supercalima que impactaron en la Península Ibérica en el mes de marzo.

Altas concentraciones de elementos afines a sulfuro polimetálicos como As (5.0 ng/m<sup>3</sup>), Cu (31 ng/m<sup>3</sup>) y Pb (6.4 ng/m<sup>3</sup>) tuvieron lugar en el mes de julio de 2022 ([Tabla 4.3](#)). En este caso, existió un dominio de brisa que permite la circulación de contaminantes desde el Polígono Industrial Punta del Sebo hasta la ciudad de Huelva ([Fernández-Camacho et al. 2010](#)). Las concentraciones mensuales de As fueron próximas al valor objetivo anual de 6 ng/m<sup>3</sup>) según la legislación vigente.

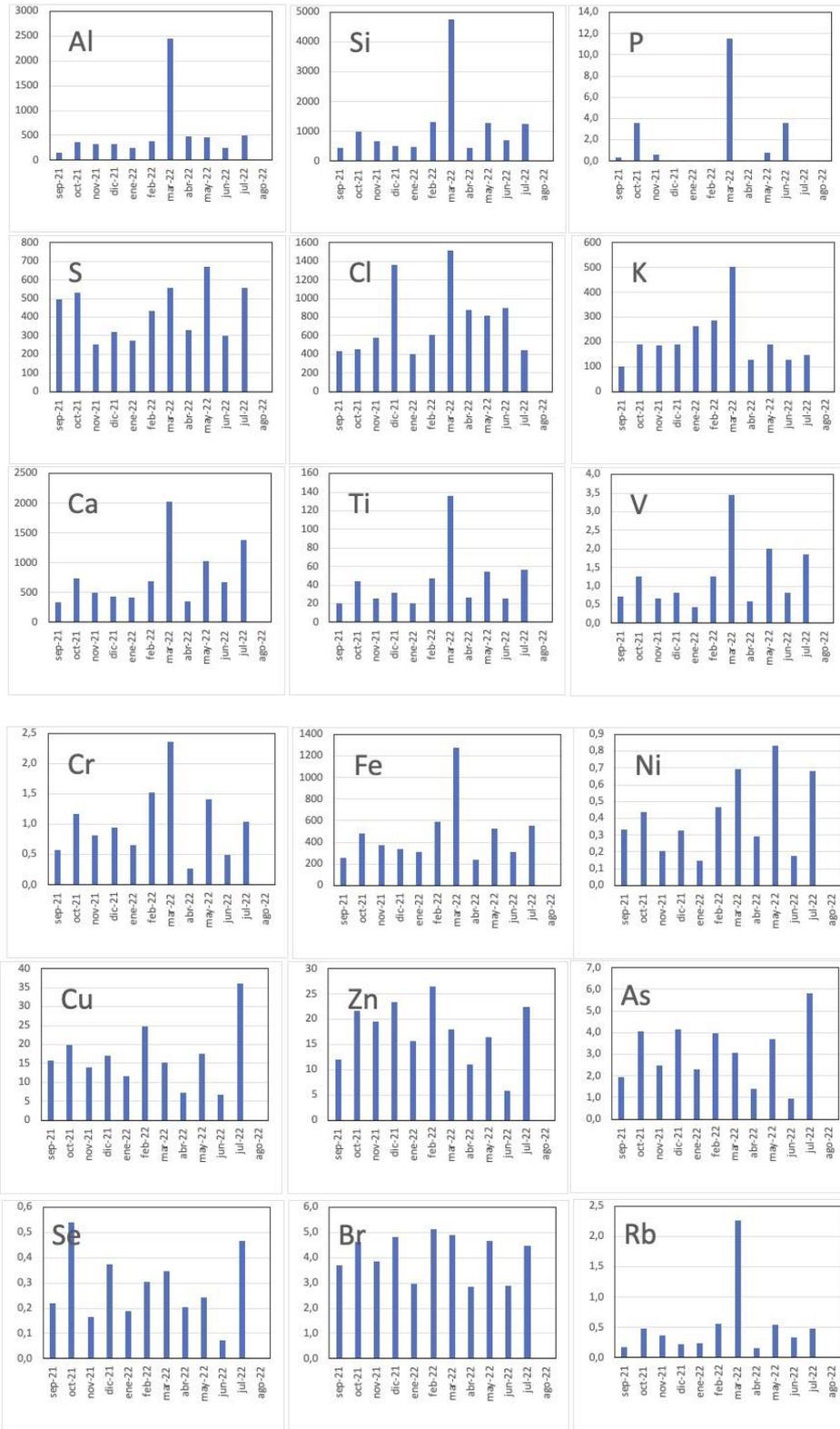


Figura 4.4.- Evolución mensual de la composición química (ng/m<sup>3</sup>) de los elementos analizados mediante XRF.

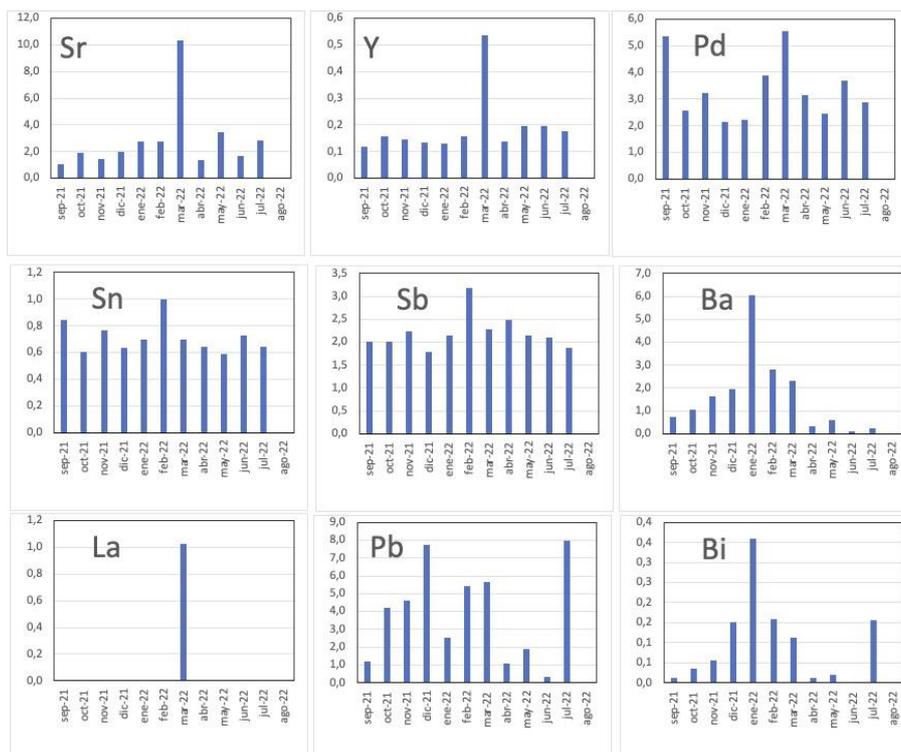


Figura 4.4 (continuación).- Evolución mensual de la composición química (ng/m<sup>3</sup>) de los elementos analizados mediante XRF.

Las concentraciones máximas promedio diarias son de un orden de magnitud al promedio mensual (Tabla 4.4) a partir de datos horarios (Tabla 4.5), siendo las anomalías más relevantes también las asociadas a los elementos relacionados con la materia mineral (Si, 33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; Al, 17  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; Ca, 11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; K 3.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; e Fe, 8.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) durante el mes de marzo de 2022 por los eventos de supercalimas ocurridos en ese mes. También se destacan los máximos promedio diarios asociados a los elementos afines a sulfuros polimetálicos (Cu, Zn, As y Pb), con picos diarios de Cu en el mes de febrero (174 ng/m<sup>3</sup>), Zn en mayo (94 ng/m<sup>3</sup>) y As en abril (17 ng/m<sup>3</sup>).

Tabla 4.5.- Máximo diario de cada mes de elementos analizados mediante XRF

ng/m <sup>3</sup>	sept-21	oct-21	nov-21	dic-21	ene-22	feb-22	mar-22	abr-22	may-22	jun-22	jul-22
Al	327	763	1091	725	710	879	16974	396	1234	630	1199
Si	1167	2060	2584	1532	1982	2573	32650	1546	3489	2087	2785
P	4,7	121,0	10,4	1,2	0,2	1,4	3,1	11,8	15,7	126,9	1,4
S	1572	1631	800	791	1035	875	1601	896	1661	974	900
Cl	958	1474	2183	4245	2287	2092	3771	4125	5619	3114	1468
K	190	389	363	385	1547	768	2996	252	338	239	234
Ca	784	1769	1859	951	891	1703	11444	903	2689	2093	3471
Sc	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	28,4	<0.1
Ti	53	89	76	113	59	127	856	167	180	67	159
V	2,3	2,4	3,6	3,3	1,9	3,7	22,2	2,9	6,6	3,9	3,7
Cr	1,6	3,0	2,5	3,8	2,7	4,7	14,6	1,8	4,0	3,2	2,5
Mn	6,2	13,3	10,0	11,1	7,9	14,3	132	5	15,0	10,7	12,9
Fe	510	1022	801	1067	663	1259	8318	486	1275	727	1103
Co	1,2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2,4	<0.1	<0.1	14,3	<0.1
Ni	1,2	1,4	2,1	2,0	1,4	1,9	4,5	1,8	3,6	1,9	2,0
Cu	55	83	65	72	51	174	65	38	129	82	91
Zn	28	72	72	75	43	58	42	26	94	42	52
Ga	<0.1	<0.1	0,1	0,1	<0.1	<0.1	2,7	<0.1	<0.1	0,8	0,1
Ge	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
As	5,1	12,6	9,2	15,0	7,4	11,4	9,5	17,2	13,9	5,7	11,4
Se	1,0	2,7	1,3	3,1	1,0	1,7	1,5	1,5	0,7	0,4	2,6
Br	5,4	7,2	16,2	8,7	6,1	10,0	13,0	8,4	10,7	10,8	6,8
Rb	0,7	1,1	1,3	0,9	0,8	1,4	17,4	0,5	1,4	0,8	1,3
Sr	2,0	4,4	5,5	4,2	35,0	4,8	53	4,6	12,4	4,2	6,0
Y	0,2	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	3,8	0,2	0,4	1,2	0,2
Nb	548	546	541	534	530	535	534	533	531	529	527
Mo	0,1	0,1	0,2	0,4	0,1	0,9	0,2	0,1	0,2	17,0	0,6
Pd	35,7	7,5	4,8	4,5	5,7	8,5	45,9	5,5	6,2	7,4	5,4
Ag	5,3	9,2	5,9	6,9	6,3	23,5	5,4	6,0	6,5	7,5	6,5
Cd	2,44	3,25	2,71	3,08	3,38	17,62	3,18	2,93	4,0	10,2	2,2
In	1,4	4,2	1,6	2,4	1,8	7,3	2,7	1,6	3,1	7,1	2,1
Sn	2,6	3,7	1,6	8,7	1,5	7,8	2,9	1,1	1,3	11,1	1,2
Sb	4,5	7,6	3,9	7,2	4,1	53,4	10,8	3,6	4,6	8,0	3,5
Cs	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ba	2,7	5,0	5,0	13,7	99,7	12,0	19,6	0,9	2,7	0,8	1,4
La	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ce	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0,5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pt	0,1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0,3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Au	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Hg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Tl	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pb	5,1	28,5	26,9	43,0	17,0	19,8	29,0	7,3	29,4	5,4	20,1
Bi	0,1	0,2	0,5	1,0	7,8	1,0	1,0	0,1	0,3	0,1	0,6

Si se tiene en cuenta los picos horarios de cada mes (Tabla 4.1), las concentraciones duplican las obtenidas en elementos con afinidad crustal (Si, 62 µg/m<sup>3</sup>; Al, 32 µg/m<sup>3</sup>; Ca, 21 µg/m<sup>3</sup>; K 5.6 µg/m<sup>3</sup>; e Fe, 15.0 µg/m<sup>3</sup>) en marzo de 2022 y los elementos afines a sulfuros polimetálicos alcanzaron concentraciones de hasta 1.7 µg/m en Cu en el mes de febrero, 0.5 µg/m en Zn en los meses de noviembre y diciembre de 2021, y 183 ng/m<sup>3</sup> en As durante abril de 2022.

En conclusión, las máximas concentraciones horarias de los elementos crustales y afines a sulfuros polimetálicos pueden superar entre 1 y 2 magnitudes el promedio mensual horario y máximo promedio diario.

La legislación vigente considera promedios anuales como límites objetivos (no de obligado cumplimiento pero sí de estudio e investigación) de ciertos elementos (e. g. As,

Cd y Ni). Esta propuesta se consideró a principios del año 2000 (EU, 2004) cuando las técnicas NRT para la determinación de metales en PM aún estaban en desarrollo.

Los resultados de este estudio demuestran que la exposición de los contaminantes en PM a los que se somete la población en resolución horaria no es constante y que depende entre otros factores de la tasa de emisión y meteorología, aumentando entre 1 y 2 órdenes de magnitud los niveles promedio horarios en comparación con los anuales.

Por ello, los estudios toxicológicos que se realizan en la población sometida a alta concentraciones de metales deben considerar no solamente las concentraciones promedio anuales sino las concentraciones horarias con objeto de profundizar sobre las posibles relaciones causa-efecto en la población.

Tabla 4.6.- Máximo horario de cada mes de elementos analizados mediante XRF

ng/m <sup>3</sup>	sept-21	oct-21	nov-21	dic-21	ene-22	feb-22	mar-22	abr-22	may-22	jun-22	jul-22
Al	2576	3257	4867	4867	7654	3976	31858	1401	6028	3631	12306
Si	6197	7770	7211	7211	5067	6978	62061	3287	14586	6127	12953
P	74,8	1187,9	194,2	194,2	4,1	34,2	73,8	114,3	373,0	198,7	33,4
S	3791	3078	1880	1880	8616	2676	2166	1538	2408	2006	1742
Cl	2751	3542	4092	4092	8802	3805	8361	7479	8088	4206	2982
K	589	861	1101	1101	19674	1612	5601	1580	1101	1804	892
Ca	3299	5537	4682	4682	2298	4121	20811	4132	13067	9817	33150
Sc	<0.1	<0.1	0,1	0,1	0,2	0,3	<0.1	<0.1	<0.1	40,5	0,3
Ti	421	499	373	373	161	1492	1524	1787	1357	213	974
V	6,4	7,5	6,3	6,3	5,6	11,6	41,3	9,2	12,3	11,8	25,2
Cr	5,8	10,6	11,5	11,5	18,9	36,7	32,3	10,2	13,7	10,6	18,7
Mn	25,3	47,5	42,0	42,0	36,4	56,8	246	12	49,7	75,8	85,9
Fe	1767	2372	2719	2719	4225	6307	15020	1102	3636	2693	7982
Co	2,5	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	5,1	0,2	0,4	22,3	0,2
Ni	16,0	2,8	3,7	3,7	4,5	4,4	8,8	5,6	7,7	5,0	12,9
Cu	635	322	455	455	579	1731	499	272	644	659	539
Zn	86	253	523	523	163	317	256	187	232	310	384
Ga	0,2	0,2	0,4	0,4	0,2	0,2	5,8	0,2	0,7	2,1	0,6
Ge	0,0	0,2	0,1	0,1	<0.1	<0.1	<0.1	0,2	0,2	0,6	<0.1
As	30,4	77,1	77,1	77,1	29,1	71,5	51,5	182,7	110,0	31,9	98,1
Se	12,8	19,5	17,5	17,5	11,5	15,4	14,6	20,9	2,1	2,1	17,1
Br	13,9	14,0	144,6	144,6	26,4	18,2	47,0	16,5	14,8	27,2	21,1
Rb	3,8	5,9	4,4	4,4	2,7	3,4	32,6	2,2	7,5	3,5	7,2
Sr	10,5	13,9	12,6	12,6	518,6	11,3	95	10,7	21,7	11,3	35,4
Y	0,9	1,3	2,7	2,7	1,7	1,7	8,5	1,1	2,3	2,2	2,9
Nb	553	549	544	544	535	539	539	536	535	535	531
Mo	2,5	1,7	2,7	2,7	1,1	14,3	3,0	2,3	4,1	17,4	5,8
Pd	59,6	20,0	34,5	34,5	18,0	49,2	179,8	22,2	20,9	24,2	23,5
Ag	14,2	23,9	23,6	23,6	20,2	205,0	13,8	16,4	18,0	35,1	21,2
Cd	9,52	10,84	11,70	11,70	11,37	164,67	8,87	14,95	9,3	18,9	12,9
In	9,2	9,3	11,3	11,3	12,0	73,6	12,1	9,3	12,5	11,0	10,0
Sn	11,7	13,7	21,4	21,4	19,0	81,3	15,8	16,3	13,5	20,8	12,9
Sb	22,8	21,0	30,3	30,3	21,6	576,0	21,6	27,4	17,8	28,5	18,5
Cs	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0,2
Ba	22,5	28,6	39,9	39,9	1517,9	99,8	44,6	10,8	21,4	8,9	14,7
La	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0,4
Ce	0,4	0,3	0,5	0,5	0,5	0,9	3,75	0,6	0,5	0,4	0,6
Pt	0,3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	3,2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Au	0,0	<0.1	<0.1	<0.1	0,1	0,0	0,0	<0.1	<0.1	0,4	<0.1
Hg	0,4	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	0,3	0,2	0,4
Tl	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pb	47,3	132,4	341,8	341,8	62,9	164,5	232,2	59,0	217,4	30,1	207,6
Bi	1,2	2,9	7,6	7,6	141,6	9,0	10,7	2,0	3,4	0,7	10,5

### 4.3.2- Matriz de correlaciones y patrón de variación temporal

En la [Figura 4.5](#) se muestra una matriz de correlación y dendrograma, agrupándose los elementos analizados en 4 grupos principales:

- Mineral: Al+Si+K+Ca+Ti+V+Mn+Fe+Ni+Rb+Sr
- Marino: Cl+Br.
- Tráfico: Sb+Sn+Pd
- Industria: Se+Pb+As+Zn+Cu.

Estos grupos de elementos presentan similitudes en los patrones de variación temporales y fuentes similares.

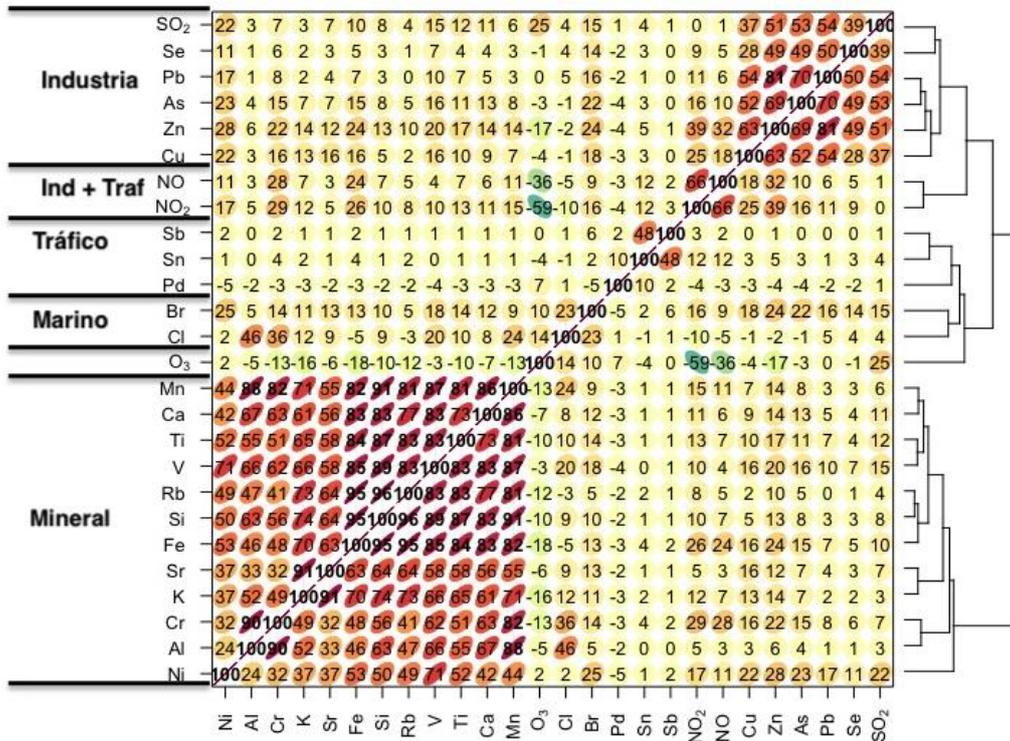


Figura 4.5.- Matriz de correlación y dendrograma entre los principales elementos analizados.

En la [Figura 4.6](#) se muestran los patrones de variación diarios, anuales y semanales de elementos mayoritarios en PM10 (Al, Si, S, Cl, K, Ca y Ti). Desde un punto de vista anual, y salvo S, las máximas concentraciones ocurrieron durante la influencia de las masas de aire norteafricana en marzo de 2022. Las concentraciones máximas en la mayoría de los casos ocurren al mediodía, debido a la influencia de resuspensión de partículas por acción del tráfico y obras próximas a la estación de muestreo.

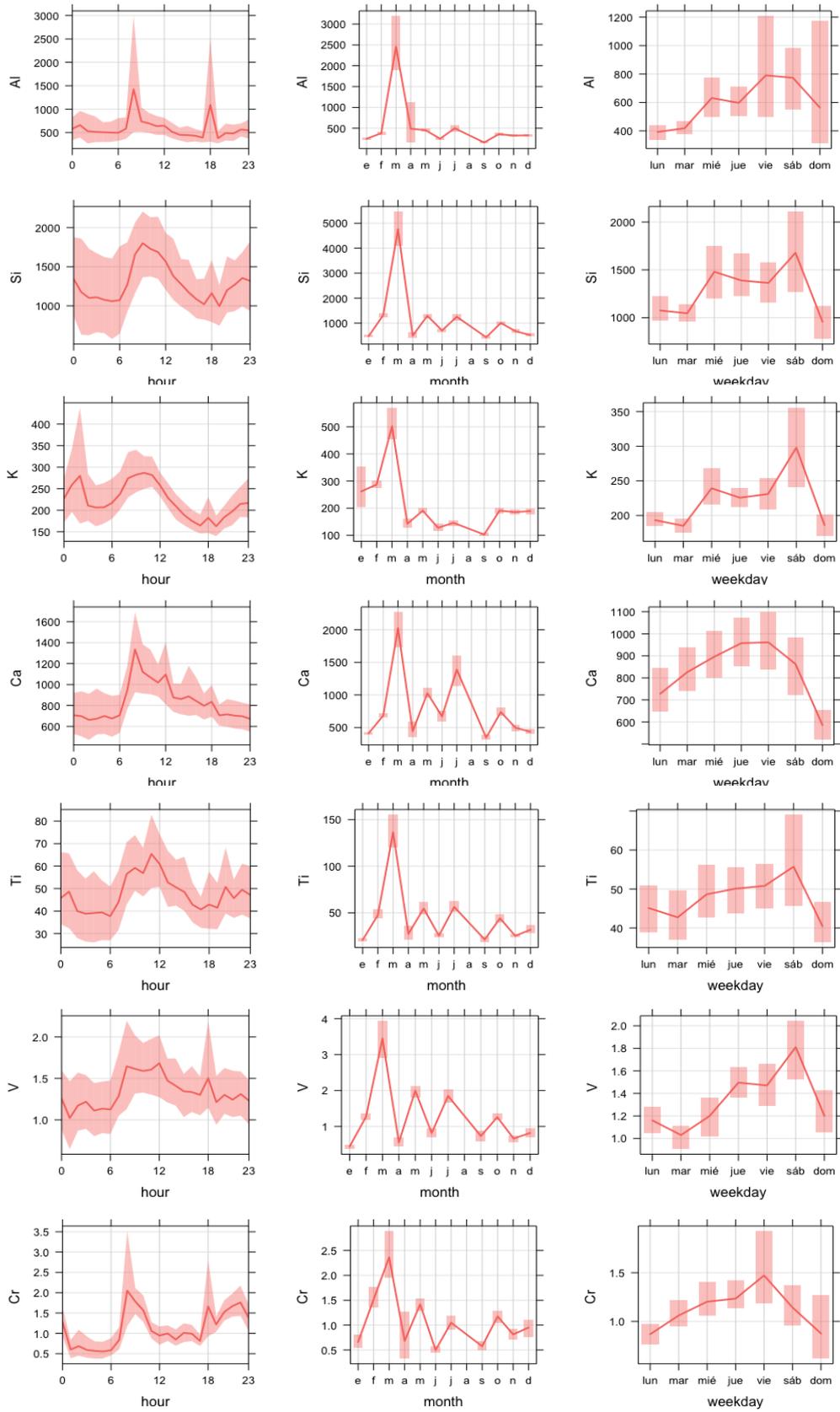


Figura 4.6.- Patrones de variación temporal de elementos con afinidad crustal

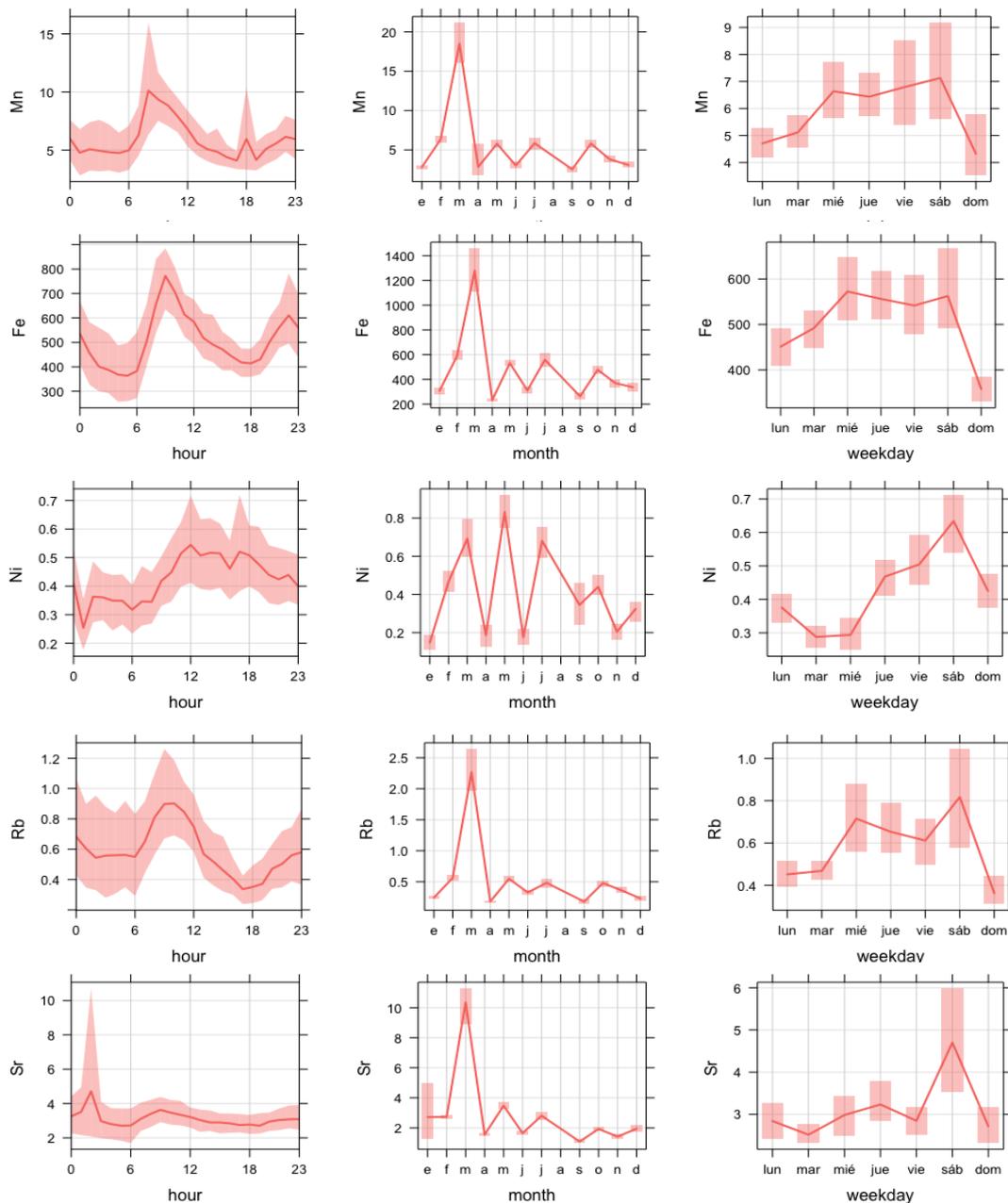


Figura 4.6 (continuación)- Patrones de variación temporal de elementos con afinidad cristal

El aerosol marino se encuentra caracterizado por Cl y Br. Las máximas concentraciones de Cl se alcanzan en diciembre y marzo - mayo, mientras que Br no presenta un patrón definido desde un punto de vista anual (Fig. 4.7). Las mínimas concentraciones de Cl se alcanzan al mediodía y en el caso de Br, entre las 12 a 24h.

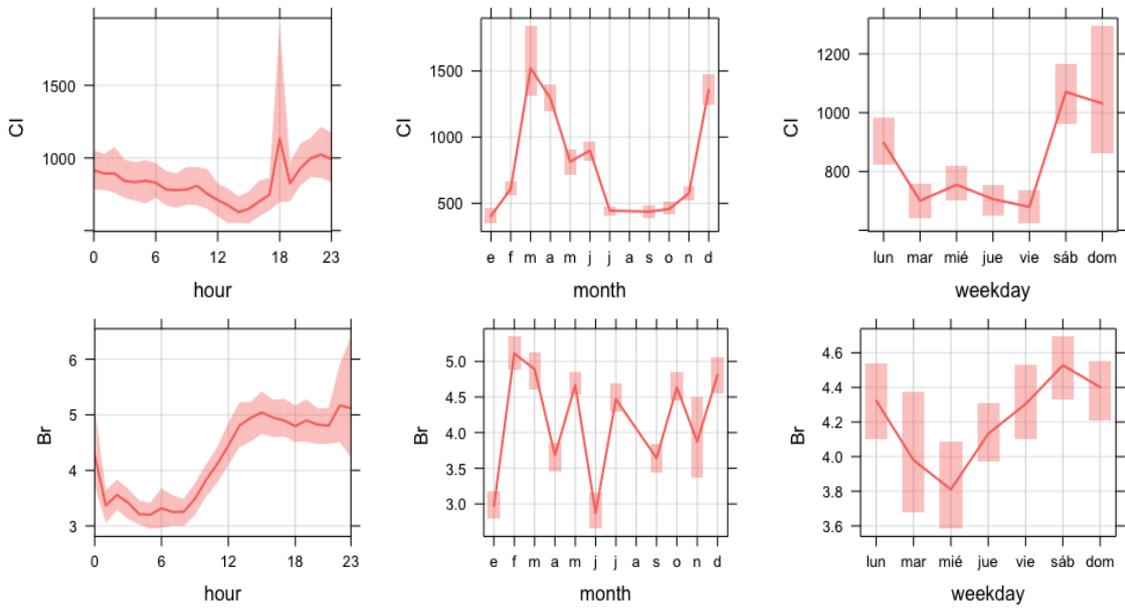


Figura 4.7.- Patrones de variación temporal de elementos de aerosol marino.

Aunque Sb, Sn y Pd son elementos característicos de emisiones de tráfico (desgaste de frenos y catalizadores), no se destaca un patrón temporal claro de variación (Fig. 4.8).

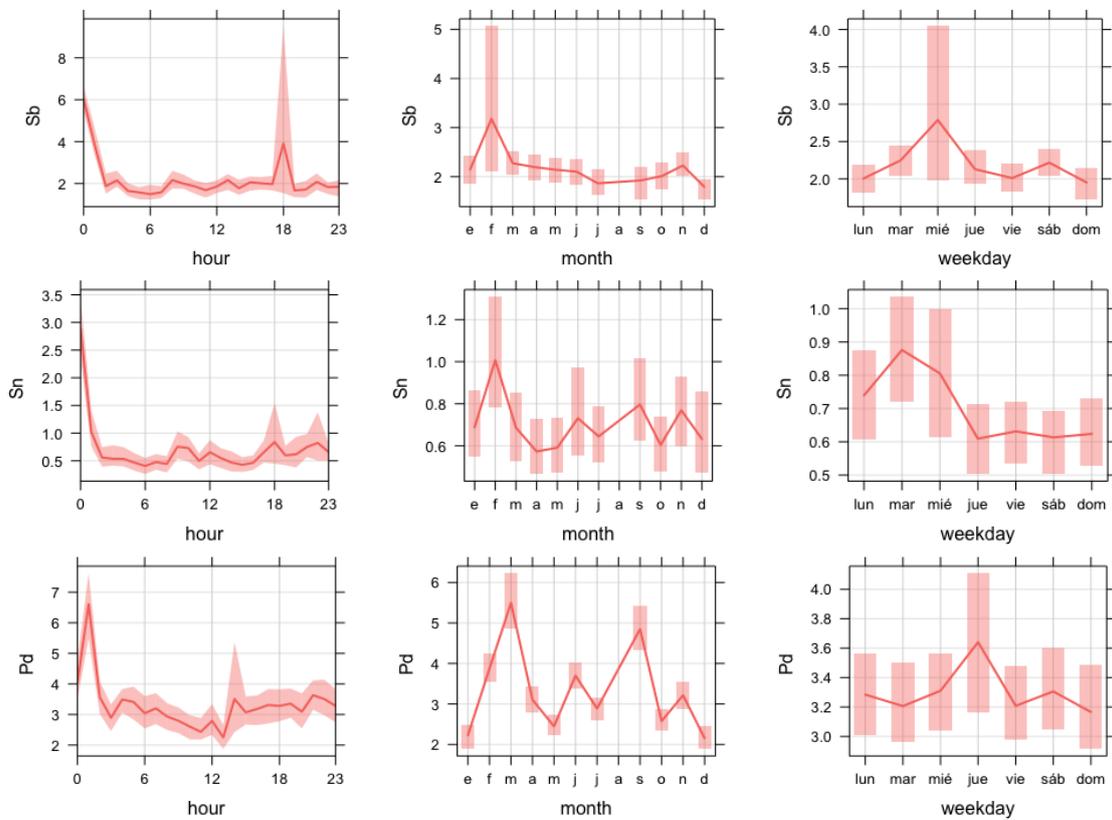


Figura 4.8.- Patrones de variación temporal de elementos afines al tráfico.

Los elementos afines a sulfuros polimetálicos (Cu, Zn, As, Se, Pb) poseen máximos de concentraciones a media tarde (Fig. 4.9). Las mayores concentraciones se obtuvieron en el mes de julio, coincidiendo con el dominio de brisa que permite la entrada de los penachos industriales a la ciudad de Huelva. Las máximas concentraciones se observan en los días de trabajo de la semana en comparación con el fin de semana.

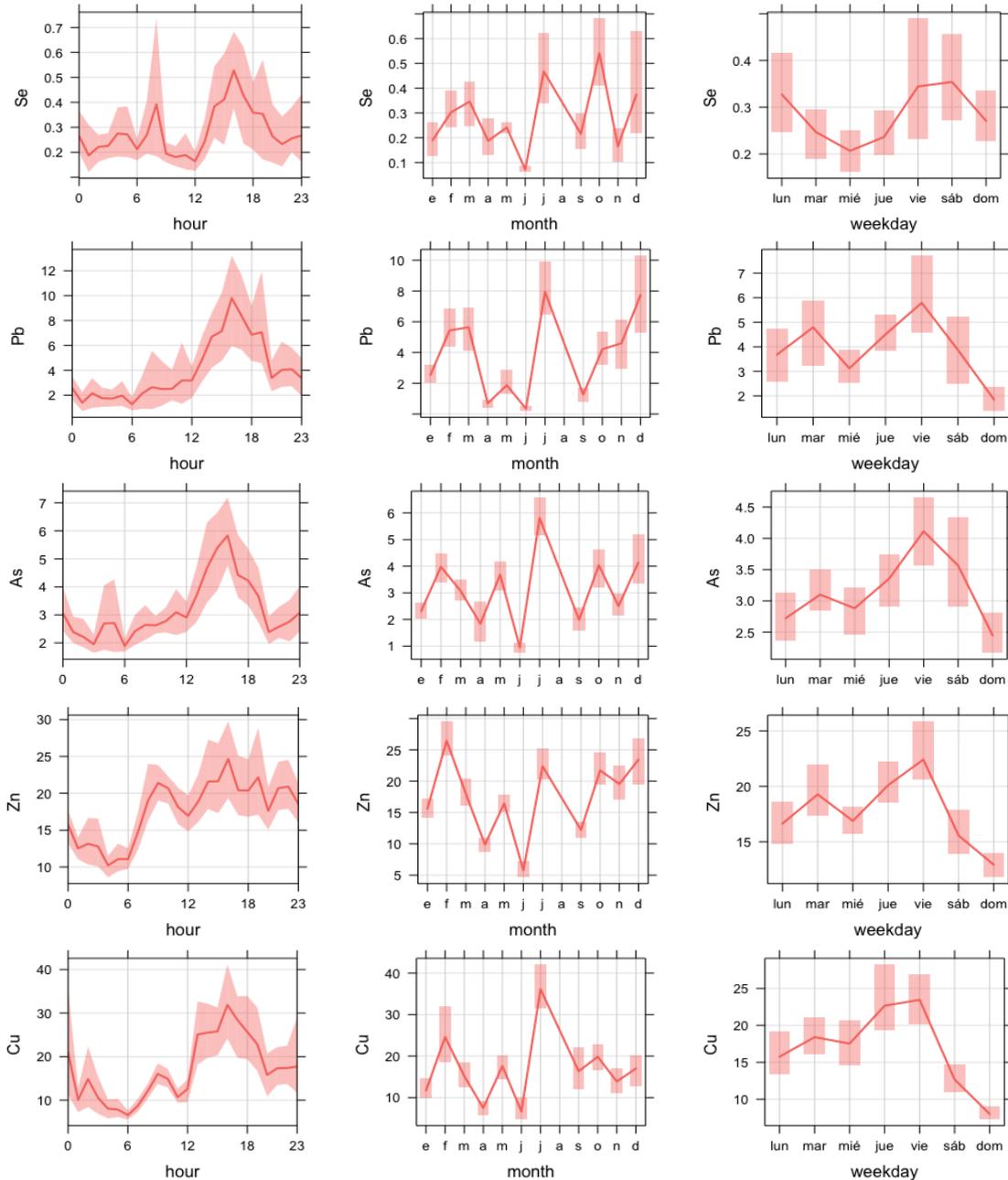


Figura 4.9.- Patrones de variación temporal de elementos con afinidad industrial.

### 4.3.3.- Origen de los contaminantes

Se ha representado la composición promedio horario de los metales analizados mediante Xact 625i en diagramas polares.

Los elementos con afinidad crustal (mineral) proceden principalmente del primer y segundo cuadrante (Fig. 4.10), salvo Ni, más afín al tercer cuadrante, y Cr más relacionado con las emisiones locales de tráfico, aunque originalmente, la matriz de correlación los relaciona con la componente crustal .

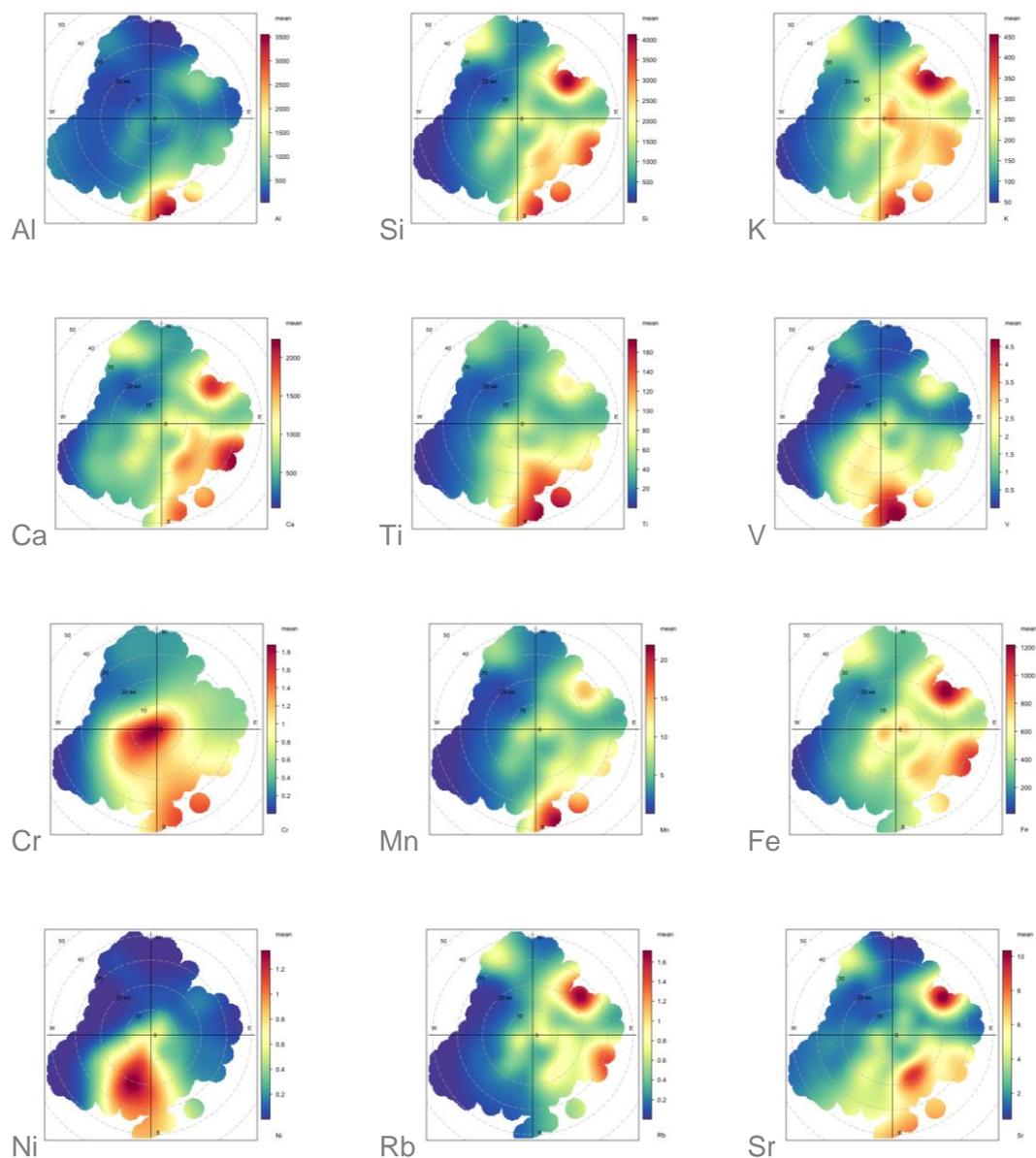


Figura 4.10.- Diagramas polares de elementos con afinidad crustal.

El aerosol marino, representado por Cl y Br procede principalmente del S a SW (Fig. 4.11), coincidiendo con las principales direcciones de entrada de borrascas en el Golfo de Cádiz.

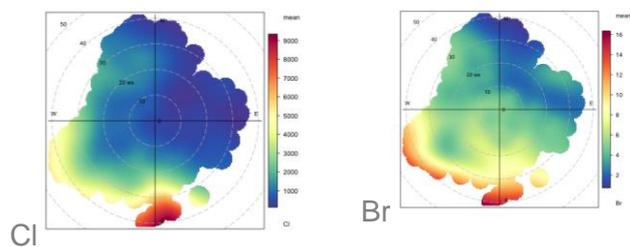


Figura 4.11.- Diagramas polares de elementos de elementos del aerosol marino

En la Figura 4.12, los diagramas polares de elementos relacionados con el tráfico (Sb y Sn, desgaste de pastilla de frenos), muestran máximas concentraciones en el cuarto cuadrante. En el caso de Sb, se observa también una procedencia del tercer cuadrante, similar al caracterizado por los elementos procedentes de la actividad industrial relacionada con la Metalurgia del Cu (Se, Pb, As, Zn y Cu, Fig. 4.13).

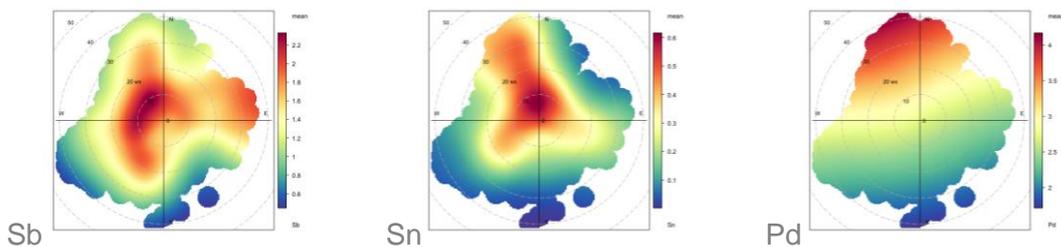


Figura 4.12.- Diagramas polares de elementos relacionados con tráfico.

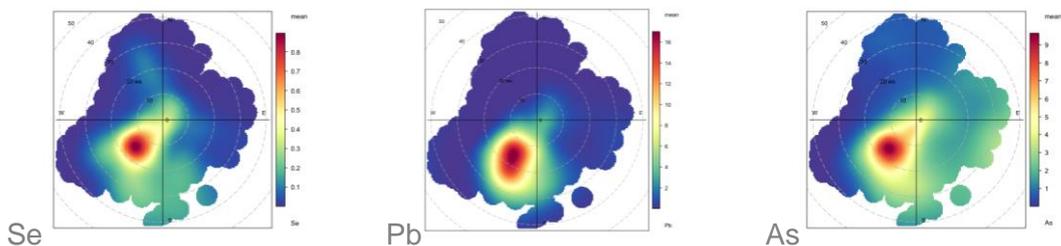


Figura 4.13.- Diagramas polares de elementos de origen industrial (metalurgia del Cu).

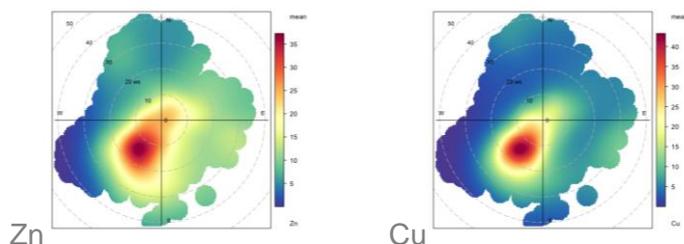


Figura 4.13. (continuación)- Diagramas polares de elementos de origen industrial (metalurgia del Cu).

#### 4.3.4.- Evento de supercalima

En la segunda mitad del mes de marzo, la Península Ibérica estuvo sometida a dos episodios de supercalima, cuya mayor incidencia fue en Andalucía. La primera tuvo lugar entre los días 14 al 17 de marzo, mientras que la segunda ocurrió entre el 24 y 27 de marzo de 2022. En la [Fig. 4.14](#) se muestra las imágenes satélites **Earth worldview** de los días con mayor concentración de polvo.

La intrusión de masa de aire norteafricana fue debida a un centro de baja presiones situado en el norte de África, permitiendo la salida de polvo en suspensión desde Argelia e impactando durante el día 14 en Almería. La masa de aire con polvo en suspensión progresa desde Andalucía Oriental a Occidental. La incidencia de la calma desciende a partir del viernes 18 debido a la aproximación de la borrasca Celia. El máximo de la segunda supercalima tuvo lugar durante el sábado 26. Este evento estuvo condicionado por otra nueva borrasca que evoluciona a través del Norte de África, permitiendo de nuevo la entrada de polvo sahariano desde Este a Oeste de Andalucía.

En la [Tabla 4.7](#) se ha representado los promedios diarios de PM10 en ocho estaciones representativas de las provincias de Andalucía con objeto de conocer las superaciones del Valor Límite Diario ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) que ocurrieron entre los días 13 al 28 de marzo de 2022 y coincidentes con la entrada de masa de aire norteafricano.

Durante el primer episodio de la entrada de masa de aire se inicia, en la estación de Mediterráneo (Almería) tuvo lugar durante los días 14 al 16 de marzo. En Granada Norte (Granada) y Príncipes (Sevilla) tuvieron lugar entre el 15 y 16 de marzo. En Ronda de Valle (Jaén), Lepanto (Córdoba) y Carranque (Sevilla) entre los días 15 al 17, y finalmente en Campus (Huelva) entre los días 16 y 17 de marzo.

Se destaca como la duración de esta masa de aire fue de hasta 72 h en Andalucía Oriental (Almería) y 24 h en Occidental (Huelva). Este evento supuso una superación de la escala de  $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  horario en las estaciones de Mediterráneo, Granada Norte y Ronda de Valle. Las concentraciones promedio diarios triplicaron en Andalucía Oriental ( $444 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) con respecto a Andalucía Occidental ( $162 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

En relación con el segundo episodio de supercalima, Mediterráneo es la estación donde también se inicia la entra de la masa de aire, ocurriendo entre los días 24 y 25 de marzo. Desde el 24 también se inicia en Granada Norte, Carranque, Ronda de Valle y Lepanto, y desde el día 25 en Príncipes, Campus y San Fernando extendiéndose mínimo hasta el día 28 de marzo. En este evento la influencia de altas concentraciones sobrepasó 72 horas.

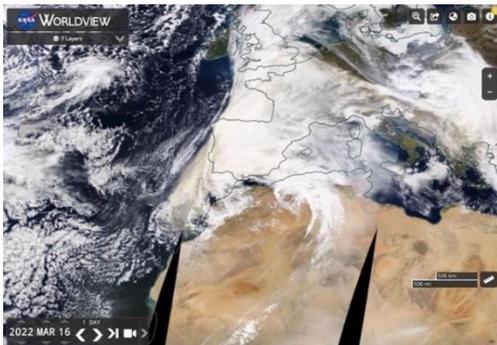


Figura 4.14.- Imágenes satélite WorldView de NASA para los días 14 al 17 y 24 al 27 de marzo de 2022, coincidiendo con el impacto de las dos principales calimas analizadas en este estudio.

Tabla 4.7.- Niveles de PM10 promedio diario obtenidos entre el 13 y 28 de marzo de 2022. En rojo, niveles altos por eventos de supercalimas.

PM10 (µg/m3)	Andalucía Occidental				Andalucía Oriental			
	San Fernando	Campus Príncipes	Lepanto	Carranque	Ronda de Valle	Granada Norte	Mediterráneo	
dom 13-03-22	10	8	7	8	10	7	8	20
lun 14-03-22	2	7	8	7	6	11	10	258
mar 15-03-22	0	14	141	145	222	593	487	948
mié 16-03-22	8	146	86	411	114	558	485	330
jue 17-03-22	37	145	49	59	52	47	29	28
vie 18-03-22	25	18	19	19	32	16	17	19
sáb 19-03-22	25	28	24	28	22	14	23	21
dom 20-03-22	28	27	28	28	32	24	25	28
lun 21-03-22	18	15	14	13	18	14	20	0
mar 22-03-22	18	21	15	13	24	13	22	36
mié 23-03-22	22	12	13	5	33	6	14	43
jue 24-03-22	19	16	44	68	253	110	161	209
vie 25-03-22	71	92	145	143	313	128	351	211
sáb 26-03-22	151	242	169	87	171	53	54	26
dom 27-03-22	60	90	101	65	84	69	75	70
lun 28-03-22	65	96	80	65	68	51	63	60

En las [Figura 4.15](#) y [4.16](#), se ha representado la evolución temporal horaria de NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y PM10 en ocho estaciones representativas de Andalucía entre los días 13 al 28 de marzo de 2022 donde se observa el desplazamiento de los máximos de PM10 desde Andalucía oriental a occidental durante los dos episodios de supercalimas.

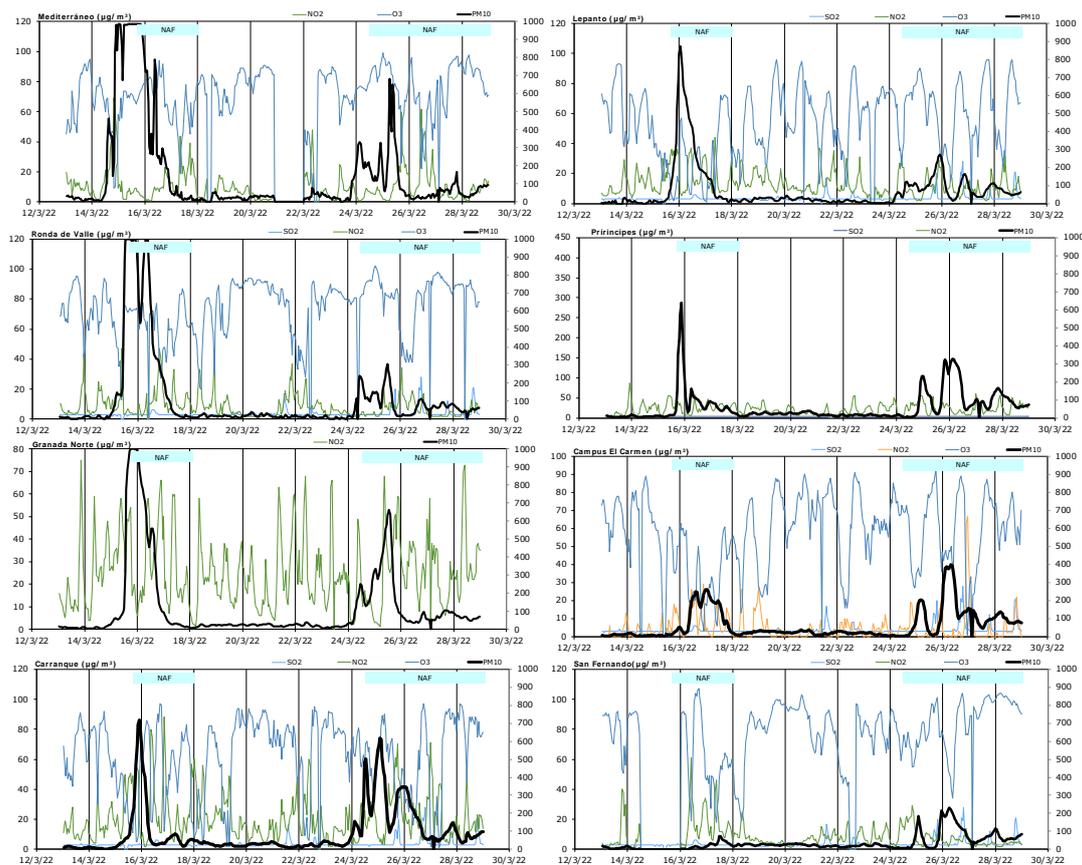


Figura 4.15.- Diagrama de variación de gases contaminantes (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) y PM10 promedio horario en la Cabina Campus del Carmen

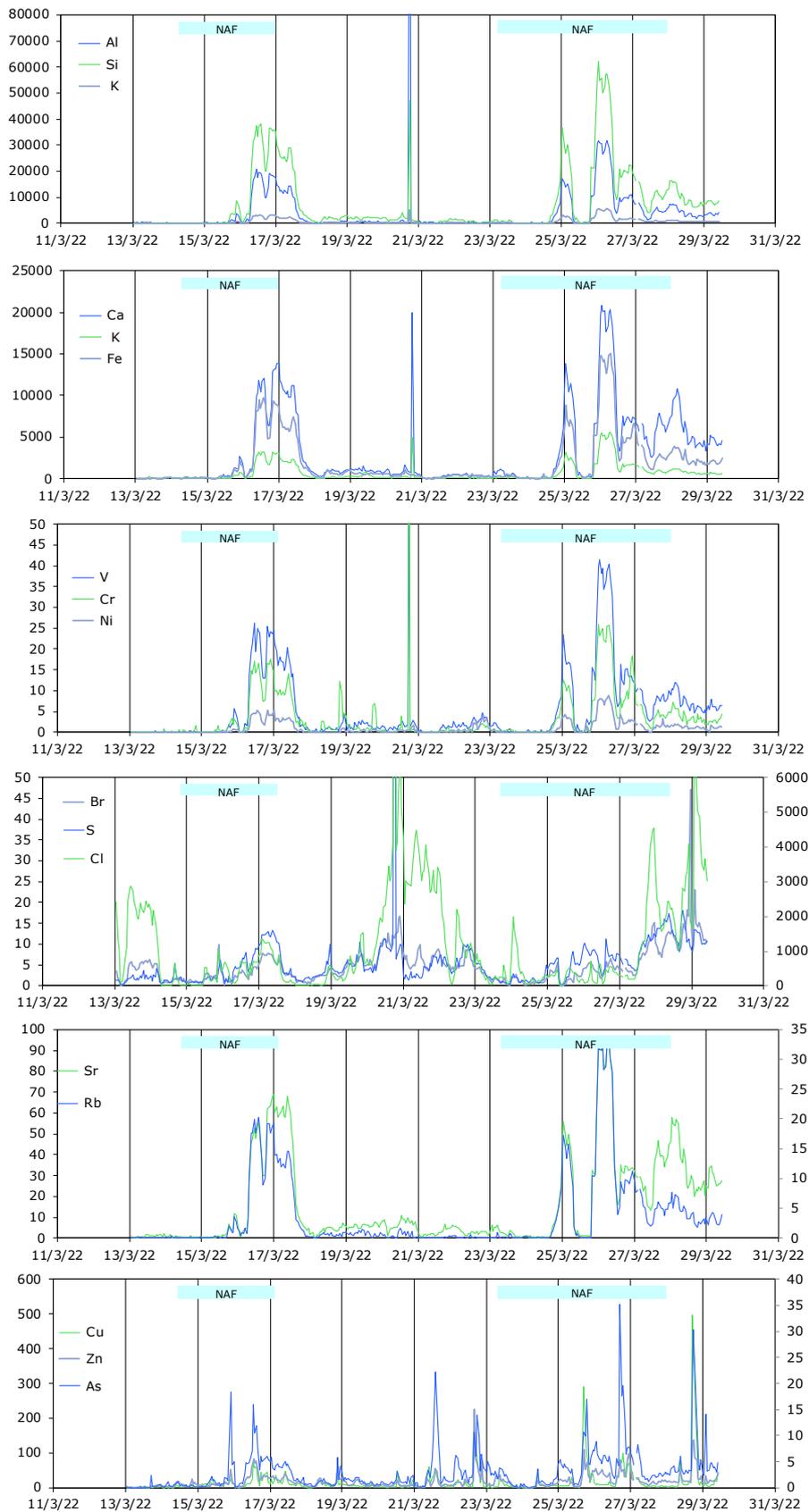


Figura 4.16.- Diagrama de variación de la composición química elementos analizados mediante Xact 625i en la estación Campus de Huelva entre los días 13 al 28 de marzo de 2022.

## 4.4. Intercomparación composición química off-line y NRT

Se ha realizado una intercomparación de la composición química obtenida mediante filtros muestreados con captadores de alto volumen y a través del equipo Xact 625i con objeto de conocer la correlación con métodos de análisis bien establecidos desde un punto de vista científico técnico .

Los elementos mayoritarios poseen un factor de intercomparación (concentración (Xact 625i) = F x concentración (ICP-MS, ICP-OES, IC)) comprendido entre 1.1 y 1.3, salvo K (1.8). El coeficiente de correlación (R<sup>2</sup>) es alto en todos los casos (0,75 y 0.93) (Fig. 4.17).

En relación a los elementos traza, las variaciones del factor de intercomparación son mayores, distinguiéndose valores bajos (As, 0.7), valores intermedios (1.3 a 1.6, Zn, V, Cr, Rb, Sr y Pb= y factores superiores a 3.7 (Cu, Ni, Ba y Bi). Estos últimos elementos, salvo el Bi, son contaminantes típicos de los filtros de fibra de cuarzo si se hace una digestión mediante HF+HClO<sub>4</sub>+HNO<sub>3</sub>, pudiendo interferir en los resultados cuando se trata de concentraciones bajas (Fig. 4.18).

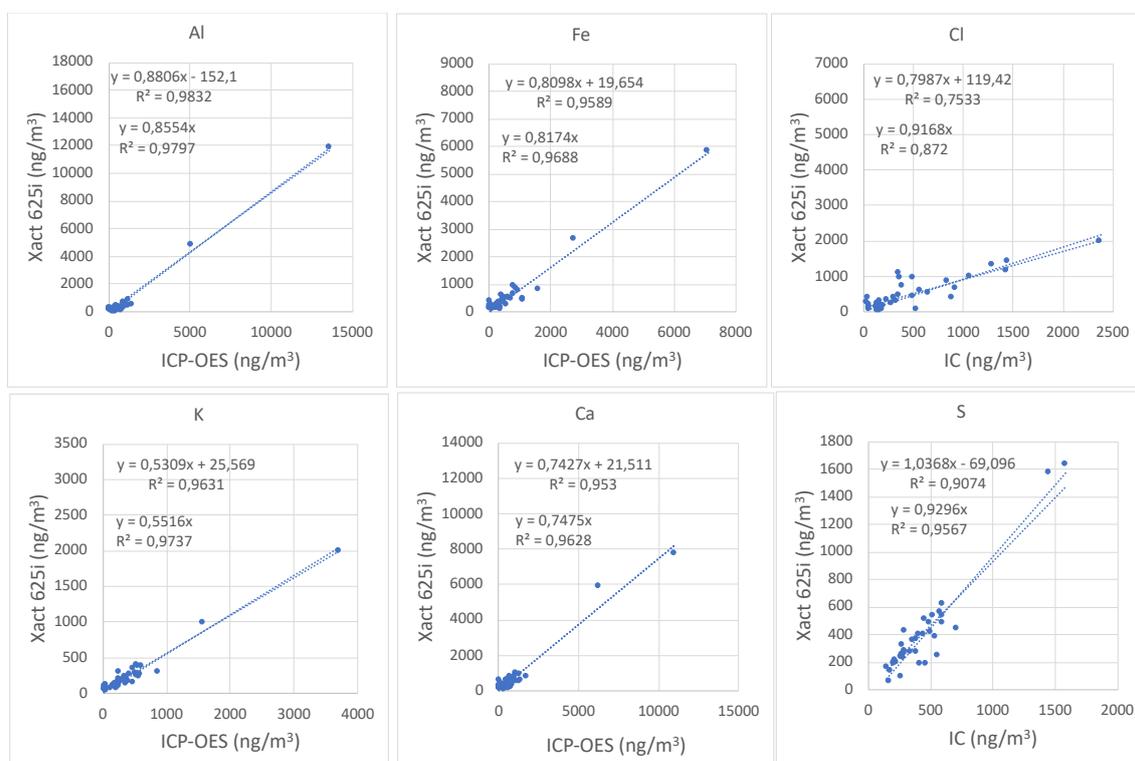


Figura 4.17.- Diagrama de intercomparación de elementos mayoritarios analizados mediante ICP-OES e IC y Xact 625i.

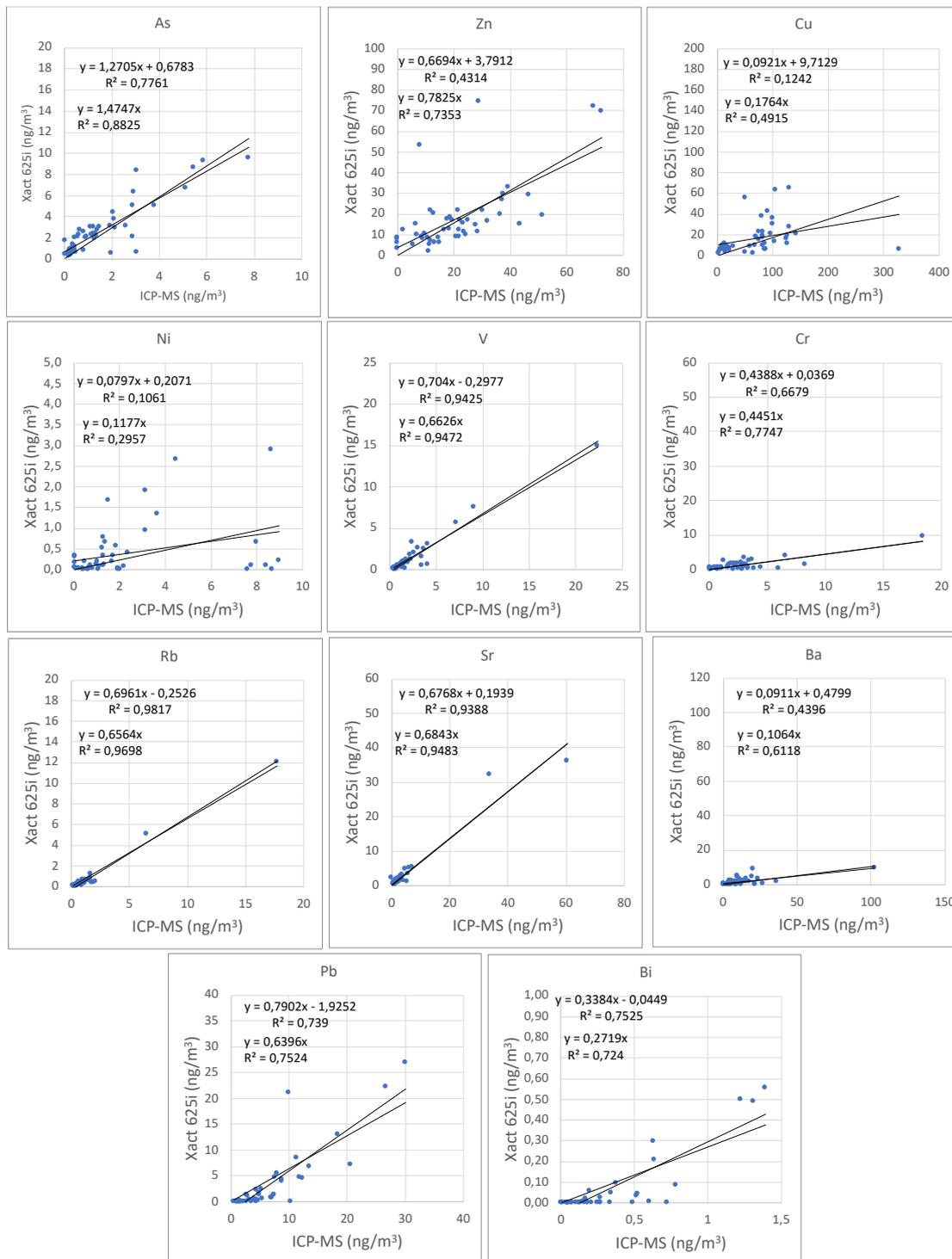


Figura 4.18.- Diagrama de intercomparación de elementos mayoritarios analizados mediante ICP-MS y Xact 625i.

Los resultados de la intercomparación promedio horario entre técnicas off-line y NRT son similares a los obtenidos por otros autores con las mismas técnicas analíticas (ICPMS vs XRF). [Tremper et al \(2018\)](#), obtuvo coeficientes de correlación ( $R^2$ ) superiores a 0,93 y un factor de intercomparación de 1.07 para los elementos As, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, V y Zn. [Furger et al \(2017\)](#) analizaron 24 elementos, siendo diez (S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Ba, Pb) los que alcanzaron buenas correlaciones con valores  $R^2$  superiores a 0,95.

## 5. CONCLUSIONES

El análisis de la composición química elemental con resolución horaria, obtenidos mediante un equipo de fluorescencia de Rayos X (Xact 625i), ha permitido profundizar sobre los patrones de variación química y origen de los elementos analizados en comparación con datos de resolución diaria en la ciudad de Huelva.

Se ha distinguido elementos con afinidad crustal (material mineral, Al, Si, S, Cl, K, Ca y Ti), marina (Cl y Br), tráfico (Sb, Sn y Pd) e industrial (Cu, Zn, As, Se, y Pb). Las máximas concentraciones obtenidas en la fuente crustal procede de los eventos de supercalimas.

La contribución de los elementos afines a sulfuros polimetálicos proceden del Sur-Suroeste de la ciudad de Huelva, impactando en la zona de estudio entre el mediodía y tarde. En ningún momento se ha superado el valor objetivo para metales según la legislación vigente en As, Ni, Cd y Pb. Altas concentraciones de elementos con afinidad industrial, tuvieron lugar en julio de 2022 (As, 5.0 ng/m<sup>3</sup>; Cu, 31 ng/m<sup>3</sup>; Pb, 6.4 ng/m<sup>3</sup>) tuvieron lugar en el mes de julio de 2022, coincidiendo con una mayor influencia de la brisa en la ciudad de Huelva.

Las máximas concentraciones horarias de los elementos crustales y afines a sulfuros polimetálicos pueden superan entre 1 y 2 magnitudes el promedio mensual horario y máximo promedio diario. Los picos horarios mensuales son importantes en Si, 62 µg/m<sup>3</sup>; Al, 32 µg/m<sup>3</sup>; Ca, 21 µg/m<sup>3</sup>; K 5.6 µg/m<sup>3</sup>; e Fe, 15.0 µg/m<sup>3</sup> en marzo de 2022, derivados de los eventos de supercalimas. En elementos afines a sulfuros polimetálicos alcanzaron concentraciones de hasta 1.7 µg/m en Cu en el mes de febrero, 0.5 µg/m en Zn en los meses de noviembre y diciembre de 2021, y 183 ng/m<sup>3</sup> en As durante abril de 2022.

La intercomparación entre las concentraciones promedio diarias obtenidas por Xact frente a los resultados obtenidos mediante ICP muestran factores de intercomparación (concentración (Xact 625i) = F x concentración (ICP-MS, ICP-OES, IC)) comprendido entre 1.1 y 1.3 en los elementos mayoritarios (Al, Fe, Cl, Ca y S), salvo K (1.8). El coeficiente de correlación (R<sup>2</sup>) en estos elementos es alto en todos los casos (0,75 y 0.93)

Con relación a los elementos traza, las variaciones del factor de intercomparación son mayores, distinguiéndose valores bajos (As, 0.7), valores intermedios (1.3 a 1.6, Zn, V, Cr, Rb, Sr y Pb) y valores superiores a 3.7 (Cu, Ni, Ba y Bi). Valores bajos, como es el caso del As, han sido obtenido de forma sistemática por otros autores.

Los resultados obtenidos de este estudio muestra el gran avance que supone la aplicación de la técnica de Fluorescencia de Rayos NRT en comparación con técnicas off-line en el control de la calidad del aire, sobre todo en zonas con influencia de emisiones antropogénicas y bajo la influencia de eventos naturales tales como calimas.



## 6. REFERENCIAS

- Acciai C, Zhang Z, Wang F, Zhong Z, Lonati G (2017) Characteristics and source analysis of trace elements in PM<sub>1.5</sub> in the urban atmosphere of Wuhan in spring. *Aerosol and Air Quality Research* 17: 2224-2234.
- AIQBE (2019). Asociación de Industrias Químicas, Básicas y Energéticas de Huelva (<http://aiqbe.es/aiqbe>)
- Alastuey A, Querol X, Plana F, Viana M, Ruiz Carmen, Sánchez de la Campa AM, de la Rosa J, Mantilla E y García dos Santos (2006) Identification and Chemical Characterization of Industrial Particulate Matter Sources in Southwest Spain. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56:7, 993-1006, DOI: 10.1080/10473289.2006.10464502
- AMS (American Meteorological Society) (2000) Glossary of Meteorology. Web link: [https://glossary.ametsoc.org/wiki/Air\\_pollution](https://glossary.ametsoc.org/wiki/Air_pollution)
- Belis, M, Pikridas M, Lucarelli F, Petralia E, Cavalli F, Calzolari G, Berico M y Sciare J. (2019) Source apportionment of fine PM by combining high time resolution organic and inorganic chemical composition datasets. *Atmospheric Environment: X* 3: 10004.
- Carslaw D, Ropkins K (2012) Openair- An R Package for air quality data analysis. *Environmental Modelling & Software* 27-28: 52-61.
- Chang, Y, Huang K, Xie M, Deng C, Zou Z, Liu S y Zhang Y.. (2018) First long-term and near real-time measurement of trace elements in China's urban atmosphere: temporal variability, source apportionment and precipitation effect, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 11793–11812.
- EC (2004) Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:023:0003:0016:EN:PDF>
- EC (2008) Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 may 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:EN:PDF>
- EPA (2007) SW-846 Test Method 6200: Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment. Web link <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-6200-field-portable-x-ray-fluorescence-spectrometry-determination>
- EPA 2012: Environmental Technology Verification Report. Cooper Environmental Services LLC Xact 625 Particulate Metals Monitor, Report no. EPA/600/R-12/680. Agency, U. S. E. P. A. (Ed.), U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, 5 OH 45268, 2012
- Fernández Camacho R, de la Rosa JD, Sánchez de la Campa AM, González Castanedo Y, Alastuey A, Querol X, Rodríguez S (2010) Geochemical characterization of Cu-smelter emission plumes with impact in an urban area of SW Spain. *Atmospheric Research* 96: 590- 601.
- Fernández Camacho, Brito Cabeza I, Aroba J, F.Gómez-Bravo, Rodríguez S, de la Rosa J (2015) Assessment of ultrafine particles and noise measurements using fuzzy logic and data mining techniques. *Science of The Total Environment*. Vol 512-513. Pp 103-113.

- Font A, Tremper AH, Priestman M, Kelly FJ, Canonaco F, Prévôt SH y Green DC (2022). Source attribution and quantification of atmospheric nickel concentrations in an industrial area in the United Kingdom. *Environmental Pollution* Vol. 293 , 118432.
- Fuller R et al. (30 autores) (2022) Pollution and health: a progress update. *The Lancet. Planetary Health* 6: E535-547.
- Furger, M., Minguillón, M. C., Yadav, V., Slowik, J. G., Hüglin, C., Fröhlich, R., Petterson, K., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: (2017) Elemental composition of ambient aerosols measured with high temporal resolution using an online XRF spectrometer. *Atmos. Meas. Tech.*, 10, 2061–2076.
- Furger, M, Pragati Rai, Jay G. Slowik, Junji Cao, Suzanne Visser, Urs Baltensperger, André S.H. Prévôt, (2020) Automated alternating sampling of PM10 and PM2.5 with an online XRF spectrometer. *Atmospheric Environment X*: 5, 100065
- González-Castanedo Y, Sánchez Rodas D, Sánchez de la Campa AM, Pandolfi M, Alastuey A, Chamorro V, Querol X, de la Rosa J.(2015) Arsenic species in atmospheric particulate matter as tracer of the air quality of Doñana Natural Park (SW Spain). *Chemosphere*. Vol 119 pp 1296-1303.
- Jeong C H, Wang J M , and Evans G J (2016). Source apportionment of Urban Particulate matter using hourly resolved trace metals, organics, and inorganic aerosol components. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* <https://doi.org/10.5194/acp-2016-189>.
- INE - Instituto Nacional de estadísticas (2021) Cifras oficiales de población resultantes de la revisión del Padrón municipal a 1 de enero 2021. (<https://www.ine.es/jaxiT3/Datos.htm?t=2911> )
- INE - Instituto Nacional de estadísticas (2022) Encuesta de Población Activa (EPA), Huelva, Sector económico. (<https://www.ine.es/jaxiT3/Datos.htm?t=3994#!tabs-grafico>)
- de Keijzer C et al. (2016) The association of air pollution and greenness with mortality and life expectancy in Spain: A small-area study. *Environ Int.* 99:170-176.
- Kelly t, Dindal A, McKernan J (2012) Environmental Technology Verification Report Cooper Environmental Services LLC† Xact 625 Particulate Metals Monitor; pp:31 web link: <https://archive.epa.gov/nrmrl/archive-etv/web/pdf/p100fk6b.pdf>
- Li H et al. (2013) Heavy Metals in Atmospheric Particulate Matter: A Comprehensive Understanding Is Needed for Monitoring and Risk Mitigation. *Environmental Science & Technology* 47: 13210-13211.
- Lieberman RN, Knop Y, Moreno N, de la Rosa J, Cohen H, Querol X (2017) Scrubbing Hazardous Wastes of the Spanish Phosphate Industry and Used Tires Ash via Coal Fly Ash and Incorporation of the Product in Concrete for Civil Engineering Purposes. 2017 World of Coal Ash (WOCA) Conference in Lexington, KY - May 9-11, 2017: 1-24.
- Lieberman RN, Knop Y, Izquierdo M, Moreno Palmerola N, J de la Rosa J, Cohen H, Muñoz-Quirós C, Cordoba P, Querol X (2018) Potential of hazardous waste encapsulation in concrete with coal fly ash and bivalve shells, *Journal of Cleaner Production* 185: 870-881.
- Manchanda C et al. (2021) Variation in chemical composition and sources of PM2.5 during the COVID-19 lockdown in Delhi. *Environment International* 153: 106541.
- Manousakas M, Furger M, K R Daellenbach, F Canonaco, G Chen, A Tobler, P Rai, L Qi, A H Tremper, D Green, C Hueglin, J G Slowik, I El Haddad, A S H Prevot (2022).

Source identification of the elemental fraction of particulate matter using size segregated, highly time-resolved data and an optimized source apportionment approach. *Atmospheric Environment: X* 14: 100165.

- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M.M., S. Castillo, J. Pey, S. Rodríguez, A. Cristóbal, S. Jiménez, M. Pallarés, J. De la Rosa, B. Artiñano, P. Salvador, M. Sánchez, S. García dos Santos, M.D. Herce Garraleta, R. Fernández Patier, S. Moreno-Grau, I. Negral, M.C. Minguillón, E. Monfort, M.J. Sanz, R. Palomo-Marín, E. Pinilla-Gil y E. Cuevas (2006) Material particulado en España: Niveles, composición y contribución de fuentes. *Atmospheric particulate matter in Spain: Levels, composition and source origin.* Edita Ministerio de Medio Ambiente, N.I.P.O.: 310-06-107-8; Depósito legal: M.40.716.2006; 82 pp web link <https://bit.ly/3QUCYsy>
- Margui E, González Fernández O, Hidalgo M, Pardini G, Queralt I (2011) Aplicación de la técnica de espectrometría de fluorescencia e rayos-X en el estudio de la dispersión de metales en áreas mineras *Bol Geol Min* 122: 273-286.
- Millán-Martínez M, Sánchez-Rodas D, Sánchez de la Campa AM, Alastuey A, Querol Q, de la Rosa J (2021a) Source contribution and origin of PM10 and arsenic in a complex industrial region (Huelva, SW Spain). *Environmental Pollution* 274.
- Millán-Martínez M, Sánchez-Rodas C, Sánchez de la Campa AM, de la Rosa J (2021b) Contribution of anthropogenic and natural sources in PM10 during North African dust events in Southern Europe. *Environmental Pollution* 118065.
- Millán-Martínez M, Sánchez de la Campa A.M., Sánchez-Rodas D, de la Rosa J (2022) Impact of the SARS-CoV-2 lockdown measures in Southern Spain on PM10 trace elements concentrations. *Chemosphere* 303: 134853.
- Moreno-Ríos AL et al. (2021) Sources, characteristics, toxicity, and control of ultrafine particles: An overview. *Geoscience Frontiers*, 101147.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Sánchez de la Campa, A., Artiñano, B., de la Rosa, J., Gibbons, W. (2006) Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Environment* 40: 6791-6803.
- Ortiz C, Linares C, Carmona R y Díaz J (2017) Evaluation of short-term mortality attributable to particulate matter pollution in Spain. *Environmental Pollution* 224: 541-551.
- Park SS, Cho SY, Jo MR, Gong BJ, Park JS y Lee SJ (2014) Field evaluation of a near-real time elemental monitor and identification of element sources observed at an air monitoring supersite in Korea, *Atmos. Pollut. Res.*, 5, 119–128, 2014.
- Potts PJ (1998) A perspective on the evolution of geoanalytical techniques for silicate rocks. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis* 22: 57-68.
- Querol X, Alastuey A, de la Rosa JD, Sánchez de la Campa A, Plana F, Ruiz CR (2002) Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain *Atmospheric Environment* 36, 3113-3125.
- Querol X, Alastuey, Viana MM, Rodríguez S, Artiñano B, Salvador P, Garcia do Santos S, Fernandez Patier R, Ruiz CR, de la Rosa J, Sanchez de la Campa AM, Menendez M, Gil JI (2004) Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain, *Journal of Aerosol Science* 35: 1151-1172.

- Querol, X., et al (21 autores) (2007) Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41: 7219-7231.
- Querol X et al (21 autores) (2008) Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999-2005. *Atmospheric Environment* 42: 3964-3979.
- Querol X, et al (23 autores) (2012) Bases científico-técnicas para un Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire. NIPO: 723-12-099-5, pp 349.
- Rai P, Furger M, Slowik J G, Canonaco F, Fröhlich R, HüglinC, Minguillón M C, Petterson K, Baltensperger U and Prévôt A S H (). Source apportionment of highly time-resolved elements during a firework episode from a rural freeway site in Switzerland. *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 1657-1674.
- Sánchez-de-la-Campa A., de la Rosa J., Alastuey A., Querol X, Mantilla E (2007) Geochemistry and origin of PM10 at rural background site in South-Western Spain. *Environmental Research* 103: 305-316.
- Sánchez de la Campa AM, de la Rosa JD, Sánchez Rodas D, Oliveira V, Querol X, Alastuey A, Gómez Ariza JL (2008) Arsenic speciation study of PM2.5 in an urban area near a copper smelter. *Atmospheric Environment* 42: 6487-6495.
- Sánchez-Rodas D, Sánchez de la Campa AM, de la Rosa JD, Oliveira V, Gómez Ariza JL, Querol X, Alastuey A (2007) Arsenic speciation of atmospheric particulate matter (PM10) in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Chemosphere* 66:1485-1493.
- Sánchez-Rodas D, Sánchez de la Campa AM, Millán Martínez M (2022) The role of metalloids (As, Sb) in airborne particulate matter related to air pollution. *Environmental and Biochemical Toxicology. Concepts, Case Studies and Challenges*. Edited by: Jürgen Gailer and Raymond J. Turner. De Gruyter. 171-192. Chapter DOI: 10.1515/9783110626285-007
- Schraufnagel, D.E. (2020) The health effects of ultrafine particles. *Exp Mol Med* 52, 311–317.
- Shukla A et al., (16 autores) (2021) Real-time quantification and source apportionment of fine particulate matter including organics and elements in Delhi during summertime. *Atmospheric Environment* 261: 118598.
- Torres R, Sánchez de la Campa AM, Beltrán M, Sánchez-Rodas D, de la Rosa JD (2017) Geochemical anomalies of household dust in an industrialized city (Huelva, SW Spain). *Science of The Total Environment* Vol. 587-588: 476-481.
- Torres-Sánchez R, Sánchez-Rodas D, Sánchez de la Campa AM, Kandler K, Schneiders K, de la Rosa JD (2019) Geochemistry and source contribution of fugitive phosphogypsum particles in Huelva, (SW Spain). *Atmospheric Research* 230: 104650.
- Torres-Sánchez R, Sánchez-Rodas R, Sánchez de la Campa AM, de la Rosa JD (2020) Hydrogen fluoride concentrations in ambient air of an urban area based on the emissions of a major phosphogypsum deposit (SW, Europe). *Science of The Total Environment* 714 136891.
- Tremper, A. H., et al. (12 autores) (2018) Field and laboratory evaluation of a high time resolution x-ray fluorescence instrument for determining the elemental composition of ambient aerosols, *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 3541–3557.

- Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prevot, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wahlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I. Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzenberger, R. (2008) Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science* 39: 827-849.
- WHO (2021) WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva: World Health Organization. 273 pp.
- Yiyong Yu, Shuyan He, Xilan Wu, Chi Zhang, Ying Yao, Hong Liao, Qin'geng Wang, Mingjie Xie (2019) PM<sub>2.5</sub> elements at an urban site in Yangtze River Delta, China: High time-resolved measurement and the application in source apportionment. *Environmental Pollution* Vol. 253.Pp 1089-1099.

## ANEXO 1.- DESCRIPCIÓN DEL SOFTWARE XACT CONTROL

El equipo Xact 625i, tal como se ha descrito en el apartado 1.3., dispone de un software propio para la configuración del equipo, mantenimiento y calibración del mismo, así como la adquisición de datos. A continuación se desarrollarán cada uno de los siete menús principales que dispone.

### Status

Se tiene acceso al estado general del equipo y desarrollo de los análisis. El propio equipo informa sobre el buen funcionamiento. Si hubiera algún fallo, quedaría reflejado en una alarma con distintos colores (rojo importante y amarillo poco importante). En la [Figura. 1](#) se muestra una alarma (amarillo) sobre la necesidad de un próximo cambio en la cinta de teflón.

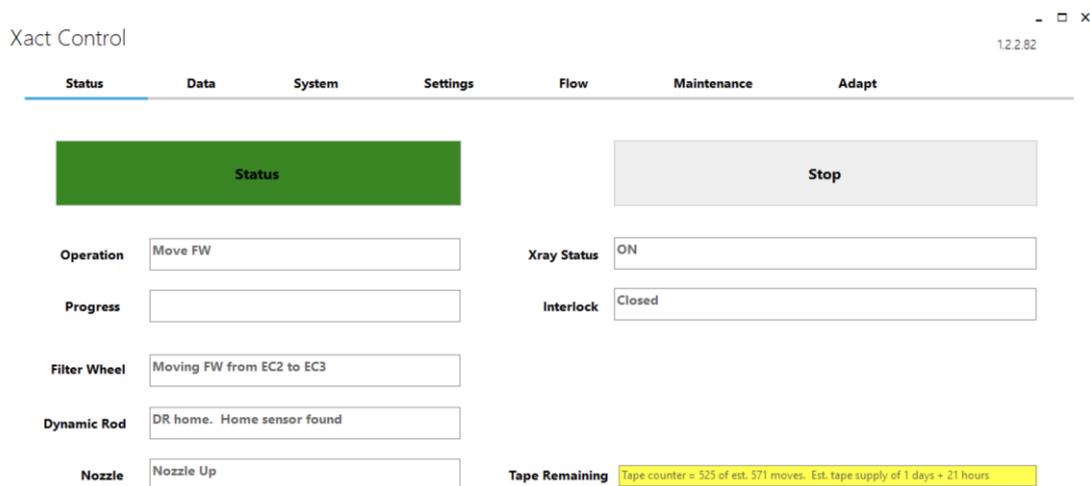


Figura 1.- Menú Status.

## Data

Se obtiene los resultados del último análisis realizado (Fig. 2). Además, en Output to File, se puede exportar todos los resultados en un periodo de tiempo determinado. El archivo que se obtiene es de tipo .txt (Fig. 3), el cual se exporta a xlsx y luego se hace un análisis de datos mediante Rstudio con el paquete Openair (Carslaw y Ropkins, 2012) permitiendo la realización de diagramas polares mediante el uso conjunto de concentración y datos meteorológicos para la determinación de las fuentes de emisión.

Xact Control 1.2.2.82

Status Data System Settings Flow Maintenance Adapt

Back Forward

Sample Start Time = 08/08/2022 07:00:00

At	Sym	At No	Mass	Mass $\sigma$	Conc	Conc $\sigma$
Al	13		00000.000	00000.000	00000.000	00000.000
Si	14		00357.018	00097.812	00364.515	00100.529
P	15		00000.000	00000.000	00000.000	00000.000
S	16		00657.724	00020.795	00671.534	00030.029
Cl	17		00774.818	00015.076	00791.087	00029.372
K	19		00145.196	00003.730	00148.245	00006.040
Ca	20		00526.313	00005.697	00537.364	00017.961
Sc	21		00000.000	00000.000	00000.000	00000.000
Ti	22		00024.445	00001.245	00024.958	00001.496
V	23		00000.263	00000.679	00000.268	00000.694
Cr	24		00000.005	00000.618	00000.067	00000.631
Mn	25		00001.913	00000.744	00001.953	00000.762
Fe	26		00254.623	00003.044	00259.969	00008.789
Co	27		00000.000	00000.000	00000.000	00000.000
Ni	28		00000.000	00000.000	00000.000	00000.000

Start Date: Monday, August 1, 2022 End Date: Tuesday, August 9, 2022 Output to File

Figura 2.- Menú Data



Figura 3.- Archivo exportado y tratamiento de datos mediante Openair (Rstudio).

## System

Las variables de T, HR, y parámetros de RX y flujo se encuentra en el menú System (Fig. 4).

Xact Control 12.2.82

Status	Data	System	Settings	Flow	Maintenance	Adapt
<b>Input / Output</b>		<b>Q A Upscale</b>				
Ambient Temp (C)	<input type="text" value="23.32"/>	Actual Xray (kV)	<input type="text" value="47.92"/>	SDD Temp (C)	<input type="text" value="-38.00"/>	
Enclosure Temp (C)	<input type="text" value="21.98"/>	Actual Xray (uA)	<input type="text" value="1041.38"/>	DPP Temp (C)	<input type="text" value="38.00"/>	
Sample Temp (C)	<input type="text" value="23.90"/>	Filament Mon (V)	<input type="text" value="3.10"/>	Volume (L)	<input type="text" value="602.05"/>	
Tube Temp (C)	<input type="text" value="30.60"/>	Wind Speed (m/s)	<input type="text" value="001.30"/>	Flow25 (L/m)	<input type="text" value="16.93"/>	
Relative Humidity (%)	<input type="text" value="57.89"/>	Wind Dir (deg)	<input type="text" value="205"/>	FlowStd (L/m)	<input type="text" value="16.80"/>	
Atm Pressure (mmHg)	<input type="text" value="760.09"/>			FlowAct (L/m)	<input type="text" value="16.70"/>	
Sample Pressure (mmHg)	<input type="text" value="681.03"/>					

Figura 4.- Menú System.

## Settings

Se incluye los parámetros de sintonía para los distintos elementos utilizados para calibración interna (Al, Pd y Cu) (Fig. 5).

Xact Control 12.2.82

Status	Data	System	Settings	Flow	Maintenance	Adapt	
Sample Time	<input type="text" value="60"/>	<input type="button" value="Enable Changes"/>			<input type="button" value="Save"/>		
EC1 kV	<input type="text" value="25"/>	EC2 kV	<input type="text" value="48"/>	EC3 kV	<input type="text" value="48"/>	EC4 kV	<input type="text" value="8"/>
EC1 uA	<input type="text" value="2000"/>	EC2 uA	<input type="text" value="1000"/>	EC3 uA	<input type="text" value="1000"/>	EC4 uA	<input type="text" value="2000"/>
EC1 Run Time %	<input type="text" value="20"/>	EC2 Run Time %	<input type="text" value="40"/>	EC3 Run Time %	<input type="text" value="40"/>	EC4 Run Time %	<input type="text" value="0"/>
EC1 Filter	<input type="text" value="Al"/>	EC2 Filter	<input type="text" value="Pd"/>	EC3 Filter	<input type="text" value="Cu"/>	EC4 Filter	<input type="text" value="Fourt"/>
EC1 Auto Current	<input type="text" value="ON"/>	EC2 Auto Current	<input type="text" value="ON"/>	EC3 Auto Current	<input type="text" value="ON"/>	EC4 Auto Current	<input type="text" value="ON"/>
Al Filter Pos	<input type="text" value="430"/>	Upscale Pos	<input type="text" value="2200"/>	Upscale Cr	<input type="text" value="1160"/>	Motor Com Port	<input type="text" value="3"/>
Pd Filter Pos	<input type="text" value="830"/>	Ecal Pos	<input type="text" value="3050"/>	Upscale Cd	<input type="text" value="91931"/>	Wind Com Port	<input type="text" value="1"/>
Cu Filter Pos	<input type="text" value="1230"/>	Ecal kV	<input type="text" value="25"/>	Upscale Pb	<input type="text" value="5299"/>	Modbus Com Port	<input type="text" value="2"/>
EC4 Filter Pos	<input type="text" value="1630"/>	Ecal uA	<input type="text" value="2000"/>	Upscale EC4	<input type="text" value="900"/>	Flow Control	<input type="text" value="Act"/>
		Ecal Time (s)	<input type="text" value="100"/>	Upscale Alarm %	<input type="text" value="10"/>	Flow Sum	<input type="text" value="Act"/>
				Nb	<input type="text" value="541"/>	Inlet Heater %rh	<input type="text" value="45"/>
				Nb Alarm %	<input type="text" value="15"/>		<input type="button" value="Options"/>

Figura 5.- Menú Settings.

## Flow

En la [Figura 7](#) se muestra el menú Flow, donde se describen los valores de flujo empleados.

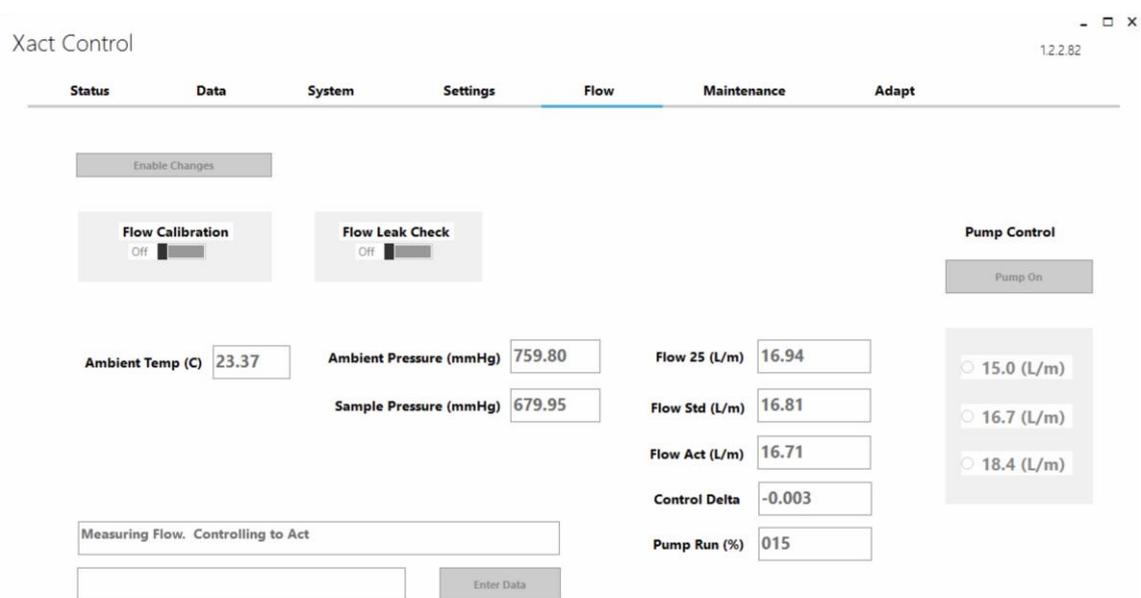


Figura 7.- Menú Flow.

## Maintenance

Finalmente, en el menú Maintenance ([Fig. 8](#)) se realiza un diagnóstico general del equipo. Aquí se realiza operaciones principales tales como el calentamiento del tubo de RX si no se analiza en más de 24h ó el control de la cinta de teflón, entre otros.

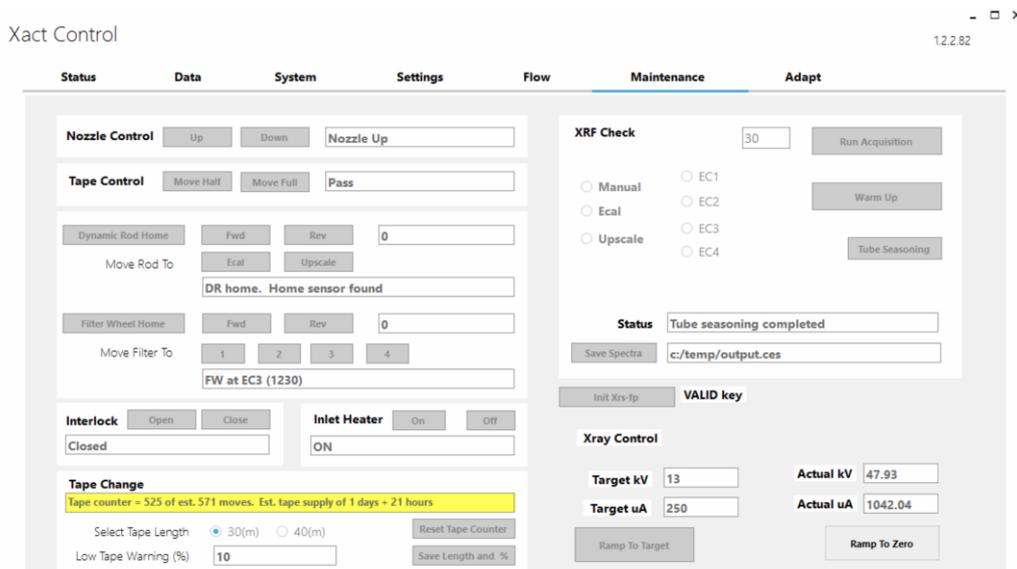


Figura 8.- Menú Maintenance.

## Adapt

El tratamiento de datos según la velocidad y dirección del viento se realiza mediante el programa Adapt (Fig. 9), con salida desde Chrome de Google, representándose una rosa de viento y las concentraciones elementales en las últimas 24 h de análisis.



Figura 9.- Menú Adapt.