ACADEMIA DE FARMACIA DE LA COMUNITAT VALENCIANA

AEROSOL ATMOSFÉRICO: BASES TEÓRICAS

ALGUNOS DATOS SOBRE LA MATERIA PARTICULADA EN CARTAGENA

Discurso de presentación del Académico Numerario

Excmo. Sr. Dr. D. José Luis Moreno Frigols

Discurso de recepción como Académica correspondiente

Ilma. Sra. Dra. Dña. Stella Moreno Grau

Leídos en Valencia el día 9 de diciembre de 2019

Aerosol atmosférico: Bases teóricas
Algunos datos sobre la materia particulada en Cartagena

© Stella Moreno Grau. 2019
I.S.B.N. 978-84-09-17096-8

Edición e impresión:
Art Grafic, Fotografía y Artes Gráficas S.L.
C/ San Francisco de Borja, 12 bajo. 46007 Valencia
www.artgrafic.es · correo@artgrafic.es · 96 384 13 10

Impreso en España
Valencia, 2019

Este libro no podrá ser reproducido, ni total ni parcialmente, sin el permiso previo y por escrito de su autor. Ninguna de las partes de la misma puede ser reproducida, almacenada ni transmitida en ninguna forma ni por medio alguno, electrónico, mecánico o de grabación, incluido fotocopias, o por cualquier otra forma.
Reservados todos los derechos.

ACADEMIA DE FARMACIA DE LA COMUNIDAD VALENCIANA

DISCURSO DE PRESENTACIÓN DEL ACADÉMICO NUMERARIO,

EXCMO. SR. DR. D. JOSÉ LUIS MORENO FRIGOLS

Excelentísimo Sr. Presidente de la Academia de Farmacia de la Comunidad Valenciana,

Excelentísimos e Ilustrísimos Sres. Académicos,

Estimados compañeros y amigos,

Señoras y Señores:

Pocas cosas hay tan gratas para quienes hemos dedicado buena parte de nuestro quehacer profesional a la docencia universitaria, como el contemplar que las enseñanzas más o menos elevadas que hemos tratado de impartir han servido para establecer vínculos tales

como la amistad y el afecto. Lazos estos que me unen a la Dra. Dª. Stella Moreno Grau, a quien hoy tengo la satisfacción de presentar ante la Academia. Con ello no hago más que corresponder, pues el 30 de septiembre de 2008 tuve el honor de ingresar como Correspondiente en la Academia de Farmacia Santa María de España de la Región de Murcia. De mi presentación se encargó una Ilustrísima Académica a la que yo miraba como una chiquilla, puesto que era, y así lo dije: "*Mi Stella, aquella casi adolescente que un día, cuando estudiaba el segundo curso de la carrera, me expresó su deseo de trabajar conmigo en el Laboratorio de Radioisótopos del Hospital Clínico de Valencia. Aquel fue el comienzo de una relación ininterrumpida que se prolonga hasta hoy, en que, con cariño y orgullo, la veo transformada en Catedrática de la Universidad Politécnica de Cartagena*."

Así pues, mi primera relación con Stella se remonta a 1977, y por tanto, tal relación supera ampliamente las cuatro décadas. Entonces la tuve como alumna de Fisicoquímica en la joven Facultad de Farmacia de Valencia, a cuya tercera promoción pertenece. Pero comencemos por el principio:

Procedía de Cartagena, pero había nacido en Alcoy, donde su abuelo materno ejercía como farmacéutico. A este antecedente se une el hecho de que su padre procedía de una larga estirpe de boticarios cuyo comienzo se remonta a finales del siglo XVIII. Esa tradición fue la que le llevó desde muy pequeña a decir que ella iba a ser también farmacéutica.

Estudió el Bachillerato en el Colegio Santa Joaquina de Vedruna, de las Hermanas Carmelitas de la Caridad, en Cartagena, y el Curso de Orientación Universitaria en el Instituto Jiménez de la Espada de Cartagena, donde sus profesores realizaron con ella una excelente labor a juzgar por la magnífica base que Stella presentaba en la Facultad. Puedo dar fe de ello, pues como queda dicho, fue mi alumna en Fisicoquímica. Dado su estupendo carácter, no tuvo problemas en adaptarse a una nueva vida, lejos de casa y en el Colegio Mayor de las Hermanas Reparadoras, en Gobernador Viejo, en el que no tenía al llegar ni una cara conocida.

Le encantó la Fisicoquímica de segundo, y al empezar tercero me "asaltó" (eso dice ella) tras una clase de Técnicas Instrumentales para

preguntarme si podría ir a hacer prácticas al departamento. Como ese fue el año del traslado a lo que había sido Ciencias, el laboratorio no estaba todavía equipado y le invité a colaborar en la Unidad de Radiofarmacia del Servicio de Isótopos del Clínico, donde se me personó al día siguiente con su bata dispuesta a trabajar y aprender todo lo que pudiera. Allí pasó parte de las mañanas del resto de la carrera, y convivió con personas que le dejaron tan buenos recuerdos: Luis, Onofre, Carmelo, el Prof D. Vicente Belloch Zimmermann, etc., que la acogieron con naturalidad y afecto. Es obligado nombrar a Lola Latorre y a Mari Paz Arviza. Sobre todo, con Lola llegaron a una compenetración tal que una continuaba lo que había empezado la otra sin ningún tipo de problema en el resultado final.

Finalizada la carrera en 1981, y dentro de la línea de Estructura de Radiofármacos que se seguía en el Departamento de Fisicoquímica, realizó y defendió su tesina de Licenciatura, **"Radiofármacos del ^{99m}Tc con el ácido Iminodiacético y derivados"**, que dirigió el Dr. Jorge Gálvez Álvarez.

A continuación, se incorporó a la Cátedra de Química de la Escuela Universitaria Politécnica de Cartagena, como encargada de curso de Nivel A, bajo la dirección de su padre, Joaquín Moreno Clavel, que era el titular de la Cátedra. Aunque estamos con la presentación de Stella, o quizá con este motivo, es obligado que nos detengamos a considerar la figura de Joaquín, Doctor en Ciencias Químicas, docente vocacional e investigador infatigable en temas relacionados con el medio ambiente que afectaban muy directamente a su ciudad. Persona entrañable, conversador amenísimo, fue sin duda alguna quien inculcó en Stella el aprecio por los valores que rigen la Ciencia. A su jubilación, su hija organizó la publicación de un Libro-Homenaje que ocupó dos gruesos volúmenes, en el que tuve el placer de colaborar, y en el que se recopilaron trabajos realizados por discípulos, compañeros y amigos de todas partes del mundo, llamando la atención el hecho de que una persona tan centrada en los problemas de su entorno, recibiera reconocimientos de procedencias tan diversas.

Posteriormente, una estancia de 6 semanas en la Fundación Universitaria Luxemburguesa, en Arlon (Bélgica) con el Dr. Michel Radoux condujo a que su tesis doctoral versara sobre la aplicación de humedales artificiales a la depuración de aguas residuales. Dicha tesis se tituló

"Depuración de aguas residuales urbanas de Cartagena por macrofitas en planta piloto: Estudio Bioquímico y Modelización", se defendió en la Universidad de Valencia y obtuvo la máxima calificación, Apto "*cum laude*", aquella fórmula tan inexpresiva, aunque equivalente al clásico Sobresaliente "*cum laude*" que la obstinación de los dirigentes universitarios de entonces obligó a utilizar durante unos años. La dirección de la tesis fue realizada por Joaquín Moreno Clavel con la colaboración de este que os habla.

El final de la tesis coincidió con el interés del Ayuntamiento de Cartagena en profundizar en el estudio del aerosol atmosférico, y de modo casi simultáneo se produjeron unos brotes de asma alérgico en la ciudad. Todo ello llevó a que las líneas de trabajo se centraran en el estudio de la materia particulada, tanto abiótica (depósitos y en suspensión) como biótica.

Desde su incorporación a la Cátedra desempeñó puestos de calificación creciente hasta llegar a 1986 en que, mediante concurso, obtuvo la plaza de Profesora Titular de Escuela Universitaria, pasando a Titular de Universidad adscrita a la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales en 1992 y a Catedrática de Universidad en el 2000. Hay que citar la estancia en el *Eligth Laser Systems* de Belín en el año 2003, como muestra de la infatigable inquietud científica de Stella pues siendo ya una catedrática consolidada, no tuvo reparo en acudir a otro centro en busca de la ampliación de conocimientos.

La actividad docente de Stella ha mostrado una gran versatilidad, pues en sus comienzos en la Escuela Universitaria Politécnica de Cartagena (E.U.P.C.) impartió clases teóricas y prácticas de Química General, Química Física, Análisis Químico II, Bioquímica, Complementos de Química y Diseño de Biorreactores y Enzimología. Con motivo de su incorporación a la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (E.T.S.I.I.) comenzó a impartir materias más acordes con su especialidad: Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente, Ingeniería Ambiental e Higiene Industrial.

Su actividad investigadora se ha desarrollado a través de las líneas de investigación existentes en la Cátedra a la que se incorporó. Por un lado, en la depuración de aguas residuales por métodos blandos, que se desarrollaba en colaboración con el Departamento de Quí-

mica Técnica de la Facultad de Ciencias y, por otro, en la vigilancia de la calidad del aire, un problema de gran magnitud en la Cartagena de aquellos años.

Como consecuencia de su labor docente e investigadora, y sin ánimo de ser exhaustivos, pueden citarse:

56 publicaciones con ISBN

Alrededor de 70 Trabajos de Investigación en revistas nacionales e internacionales, muchos de ellos con factor de impacto superior a 6

Informe anual al Excmo. Ayuntamiento de Cartagena sobre las redes de alto y bajo volumen del aerosol atmosférico. En cumplimiento del convenio suscrito (1999-2010).

13 tesis doctorales dirigidas.

Muy numerosos Proyectos de Fin de Carrera Varios Proyectos de Innovación Docente

24 proyectos de investigación subvencionados

Numerosísimas ponencias y comunicaciones a congresos

Numerosos cursos de postgrado y masteres impartidos y recibidos. Alguno en 2017, lo que demuestra su permanente afán de perfeccionar su formación.

Coordinadora del Programa de Doctorado Ingeniería Ambiental. Departamento de Ingeniería Química. Cartagena. Universidad de Murcia. Bienios 1991-1993, 1992-1994, 1993-1995, 1994-1996, 1995-1997, 1996-1998,1997-1999 y 1998-2000. El programa de doctorado obtuvo financiación de la Secretaría de Estado de Universidades dentro de las dos Convocatorias Experimentales a Programas de doctorado de Calidad en los años 1995 y 1996, siendo el único Programa de Doctorado de la Universidad de Murcia que ha recibido este tipo de ayudas.

En el año 2006 ingresó como Académica de Número en la Academia de Farmacia Santa María de España de la Región de Murcia, en donde ha desempeñado diversos cargos directivos. Su discurso de ingreso versó sobre "*La Vigilancia de la Contaminación Atmosférica: Pasado, Presente y Futuro*"

Es de señalar como una destacada actividad académica la Coordinación del curso "*Apuntes de Salud a través de la Academia de Farmacia*". Aula permanente de mayores de la Universidad Politécnica de Cartagena.

En 2015 entró a formar parte de la Academia de Ciencias Veterinarias de la Región de Murcia. Su discurso de ingreso se tituló "*De alérgenos Aerovagantes: La Red Aerobiológica de la Región de Murcia*".

Querida Stella, es para mí un motivo de satisfacción y orgullo el realizar esta apretada y seguramente incompleta enumeración de tus méritos académicos y científicos, sólo igualados por tus extraordinarias cualidades personales. Estoy seguro de que tu incorporación supondrá un considerable enriquecimiento para esta, que es ya tu tercera Academia.

He dicho.

Stella Moreno Grau

AEROSOL ATMOSFÉRICO: BASES TEÓRICAS

ALGUNOS DATOS SOBRE LA MATERIA PARTICULADA EN CARTAGENA

Excelentísimo Sr. Presidente de la Academia de Farmacia de la Comunidad Valenciana,

Excelentísimos e Ilustrísimos Sres. Académicos,

Estimados compañeros y amigos,

Señoras y Señores:

Es para mí una gran alegría y todo un honor el estar hoy aquí empezando este discurso que me servirá para formar parte de la Academia de Farmacia de la Comunidad Valenciana, agradezco enormemente a todos los Académicos el que me hayáis aceptado entre vosotros, espero poder contribuir a las actividades de vuestra Academia y establecer una sólida colaboración.

Quiero agradecer al Dr. Moreno Frigols no solo sus cariñosas palabras, sino también sus enseñanzas y su amistad a lo largo de todos estos años. Como ha explicado soy una Alcoyana criada en Cartagena, y estudié farmacia por tradición familiar, nunca me plantee otra cosa, tampoco que he arrepentido nunca.

Somos cuatro hermanos, Mª Dolores que estudió Químicas, como nuestro padre; Joaquín, que se Licenció en Derecho; José Mª que es Ingeniero Agrónomo y yo, que soy la segundona de la familia. Estoy casada, y tengo dos hijas, en este momento un yerno, un nieto y otro en proyecto. Antonio, Stella, Sofía (boticaria en ciernes), Ricardo, Quino y

la niña que estará pronto entre nosotros, junto con mis hermanos y sus familias constituyen mi núcleo familiar más próximo, todos ellos son piezas fundamentales en mi día a día. Conforme me hago mayor, me doy más cuenta de la importancia que tiene la familia en el desarrollo de una persona. Muchas veces nos damos cuenta tarde de este valor, cuando algunos ya se han ido. Por fortuna, otros van llegando y renacen ilusiones y esperanzas.

No puedo dejar de agradecer a mis maestros a lo largo de la vida sus enseñanzas, de los profesores del Colegio querría destacar a las hermanas Dolores Aguado y Josefina Sabater. Hice el curso de orientación universitaria en el Instituto Jiménez de la Espada de Cartagena, su nivel de exigencia fue muy positivo en mi formación, especial agradecimiento a Julia Urgel y a José Antonio Cascales.

Conservo a mis amigas de la infancia Mª José, Luli y Sesé y a las del Colegio Mayor, las dos Cármenes, Pizarro y Villamañán, les agradezco de todo corazón su amistad y apoyo a lo largo de tantos años. Fueron fundamentales para mí durante los años en la Universidad mis compañeras de curso Marisa y Lidón, y la familia Lloret Barral que me acogió como uno más de ellos. Muchas gracias también a todas las personas con las que compartí mi vida en el laboratorio de isótopos del Hospital Clínico y en el departamento de físico-química.

Como alumna de la tercera promoción de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Valencia muchos de vosotros habéis sido mis profesores. De todos guardo un grato recuerdo, todos habéis contribuido a mi formación académica y como persona, cuatro quedaron en mi memoria de un modo especial, Francisco Bosch Serrat, Ángel Villar del Fresno y José Mª Pla Delfina que nos dieron lecciones que nunca podré olvidar, y por supuesto mi maestro, José Luis Moreno Frigols, ya os ha contado él cómo empecé a colaborar con ellos y nuestra relación fortalecida a lo largo de los años.

De entre los Académicos Fundadores de vuestra Academia, y en nada, también mía, estáis varios de mis profesores, además de José Luis Moreno Frigols, que fue mi profesor de Técnicas Instrumentales; Agustín Llopis González que nos dio parte de la Higiene y Sanidad Ambiental; Rafael Santandreu Ramón, creo que nos impartió una parte de la Microbiología Especial de quinto curso, ¡menuda diferencia con la de tercero!,

y Diego Cortés Martínez, que nos dio alguna clase de Farmacognosia, creo que una de ellas fue la primera clase tras defender su tesis doctoral, vino acompañado por D. Ángel y otros compañeros del departamento y nos habló, entre otras cosas, del aceite de almendras amargas…. Víctor Jiménez Torres me dio clase de Química Inorgánica, lamento mucho su repentina muerte.

Como ha dicho José Luis, cuando acabé la carrera me incorporé a la Cátedra de Química de la Escuela Universitaria Politécnica de Cartagena. Allí he desarrollado toda mi actividad profesional, que en relación con la investigación inicié en la depuración de aguas residuales por métodos blandos, y luego, en temas relacionados con la contaminación atmosférica.

Coincidió con el fin de la tesis el interés del Ayuntamiento de Cartagena en profundizar en el estudio del aerosol atmosférico, y de modo casi simultáneo se produjeron unos brotes de asma alérgico en la ciudad, todo ello llevó a que nuestras líneas de trabajo se centraran en el estudio de la materia particulada, tanto abiótica (depósitos y en suspensión) como biótica. Tuve la suerte de entrar en contacto con los Dres. Seoane-Camba y Suárez-Cervera de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Barcelona que son los responsables de la puesta en marcha en Cartagena de los estudios aerobiológicos. María Suárez-Cervera es mi maestra en palinología. He tenido la gran fortuna de además de ser su discípula, poder contar con su amistad y una intensa colaboración científica a lo largo de los años.

En el plano profesional, José Luis Moreno Frigols, María Suárez-Cervera y Joaquín Moreno Clavel son los referentes más importantes y las personas a las que más tengo que agradecer sus enseñanzas, ayuda, apoyo y confianza.

En la vida nada se hace en solitario. Cuando llegué a la Escuela dedicados a la investigación no estaban más que mi padre, y su mano derecha, nuestro Jefe de Laboratorio, Lorenzo Vergara Pagán con el que he compartido mi día a día durante 38 años. No sin esfuerzo, hemos podido ir conformando un grupo de trabajo sólido y estable. Se han incorporado personas que luego, por circunstancias, han encontrado otras salidas profesionales, y han llegado otras. Todos y cada uno de ellos han hecho posible que esté hoy aquí. En este momento, compartimos las

alegrías y los sinsabores del día a día Lorenzo Vergara Pagán, Lorenzo Vergara Juárez, Belén Elvira Rendueles, Sele Moreno, Mª José Martínez García, Paula García e Isabel Costa, a todos ellos muchas gracias. Muchas gracias también a las personas que he conocido a lo largo de los años y que me han honrado con su amistad, cariño y confianza.

En el año 2004 me aceptaron como Académica de Número en la Academia de Farmacia Santa María de España de la Región de Murcia, gracias a ellos he podido conocer el mundo de las Academias y a tantas personas que han enriquecido mi vida profesional y personal. Años después entré a formar parte de la Academia de Ciencias Veterinarias de la Región de Murcia. A todos los miembros de las dos Academias, muchas gracias por abrirme la puerta a tantas experiencias gratificantes.

A todos, familia, maestros, amigos y compañeros, mi agradecimiento, mi cariño y afecto, gracias a todos vosotros soy lo que soy y estoy aquí ahora….

Muchas gracias

1.-Introducción

Entendemos por aerosol atmosférico al **conjunto de partículas sólidas y líquidas suspendidas en un medio gaseoso, el aire, que pueden ser observadas y medidas**, Vincent (1989), Wark and Wagner (1991), Baron and Willeke (1993). El estudio de los aerosoles atmosféricos ha acuñado una serie de términos para definir determinados tipos de aerosoles, así nos referimos a polvo como a las partículas sólidas formadas por fricción u otro tipo de ruptura mecánica del material. Normalmente tienen formas irregulares y tamaños mayores de 0,5 μm; se habla de niebla o neblina cuando el aerosol está formado por partículas líquidas, que pueden haberse formado por condensación de vapores sobresaturados o por procesos de nebulización, formación de espumas, etc.; el término humo que en español es ambiguo, pues puede referirse a los humos sólidos, generalmente metálicos, en inglés "*fume*", las partículas que resultan de la condensación de vapores y posterior aglomeración.

Los humos sólidos consisten típicamente en partículas de dimensiones submicrométricas, <0,05 μm. Son el resultado de la combustión y de otros procesos a altas temperaturas y, por otro lado, el humo procedente de la combustión incompleta o de la condensación de vapores sobresaturados, constituido por partículas sólidas y líquidas, lo que en inglés se denomina "*smoke*". Otro término de interés es el de smog o nieblas fotoquímicas, que contienen partículas sólidas y líquidas cuyo origen es, por lo menos en parte, debido a la acción de la luz solar sobre vapores. El término proviene de la combinación de los términos *smoke* y *fog*, con frecuencia se utiliza para hablar del conjunto de los contaminantes, incluyendo los gaseosos.

La forma y el tamaño de las partículas son parámetros de gran interés en el estudio de los aerosoles atmosféricos, ya que van a definir su comportamiento en el seno del gas. La primera característica en cualquier aerosol de origen natural es su heterogeneidad, tanto en la forma de las partículas como en sus tamaños y composición. (*figura 1*)

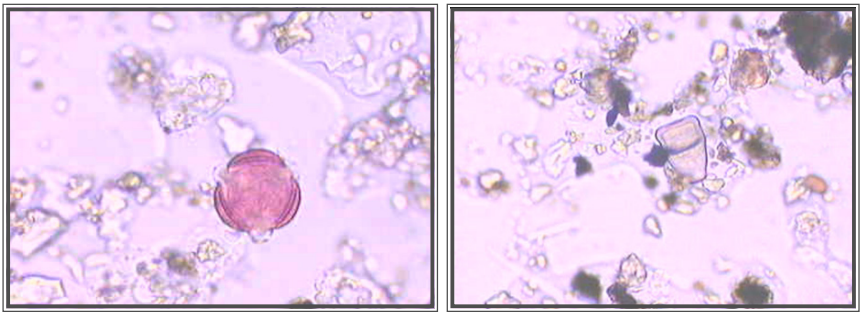

Figura 1.- Fotografías de muestras de aerosoles atmosféricos observadas a microscopio óptico

Si nos centramos en el tamaño de las partículas, en un aerosol natural podemos encontrar desde partículas arrastradas por el viento, por ejemplo, un grano de arena, hasta virus, es decir, la variabilidad en el tamaño de las partículas se extiende hasta los 5 o 6 órdenes de magnitud. Si pensamos en un aerosol biológico, un grano de polen muy grande podría tener unas 100 µm de diámetro, mientras que un virus puede tener un tamaño entre 20 y 200 nm (0,02-0,2 µm), 4 órdenes de magnitud.

Otra cuestión de interés va a ser su forma, en el estudio de los aerosoles atmosféricos se asimilan las partículas a esferas perfectas y, además, se define para ellas un diámetro aerodinámico equivalente, el diámetro de la partícula esférica y de densidad 1 g/cm^3, que tiene la misma velocidad de sedimentación que la partícula que se estudia. Por lo tanto, ya no hablamos de tamaño real de una partícula, sino del tamaño que tendría la partícula esférica de densidad igual a la del agua que tuviera la misma velocidad de sedimentación, la *figura 2* recoge para una partícula de 15 µm, los diámetros aerodinámicos equivalentes en función de la densidad de la partícula.

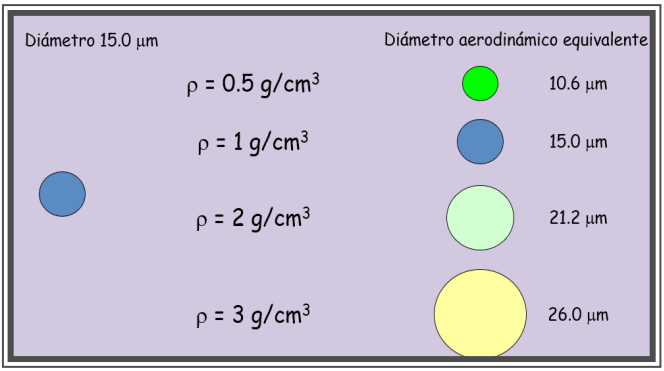

Figura 2.- Diámetro aerodinámico equivalente de una partícula de 15 μm y diferentes densidades

La tercera cuestión relaciona el tamaño de la partícula con su origen y da idea de la gran heterogeneidad que afecta al tamaño de la partícula, a su origen y a su composición. Ya en el año 1976 Whitby y Cantrell encontraron un comportamiento trimodal en los aerosoles naturales, *Whitby (1978)* (*figura 3)*.

A) Clase modal núcleo (núcleos de Aitken), partículas con un diámetro menor de 0,1 μm, con una distribución con una media geométrica de su diámetro de 0,018 μm. Esta moda se forma por condensación de gases atmosféricos en partículas primarias que coagulan en agregados. La coagulación incrementa el tamaño de las partículas, sin embargo, la moda "núcleo" no tiende a crecer por coagulación consigo misma hasta tallas del modo acumulación. En cambio, las partículas de la moda "núcleo" se mueven entre las de la moda acumulación, coagulando con ellas. Los núcleos tienen vidas medias relativamente cortas y usualmente no son muy abundantes, excepto en la vecindad de fuentes de combustión.

B) Clase modal acumulación, partículas con diámetros comprendidos entre 0,1 y 2 μm, y una media geométrica de su diámetro de 0,21 μm. Se forma por conversión de gases a partículas a través de reacciones químicas y condensación, así como coagulación. La tasa de crecimiento de la partícula por condensación se retarda conforme se incrementa su diámetro. Sin embargo, el crecimiento de las gotas en

este modo continúa hasta que ocurre la deposición, usualmente durante uno o dos días, esto condiciona el tamaño final de la partícula. Como consecuencia. la moda acumulación no se extiende mucho más allá de pocas micras de diámetro y se mantiene distinto de la moda "grueso".

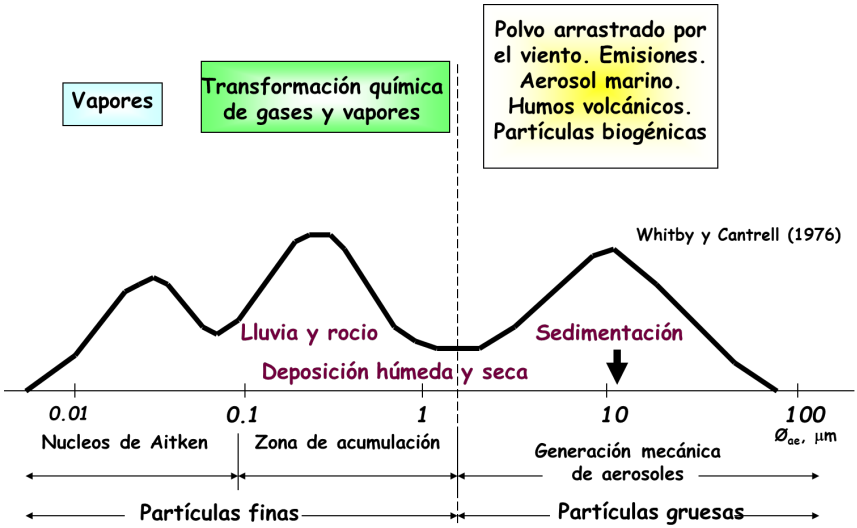

Figura 3.- Distribución trimodal de las partículas en función del diámetro aerodinámico equivalente, adaptado de Whitby (1978)

C) Clase modal grueso, partículas con diámetros desde 2 µm hasta mayores de 100 µm, con una media geométrica de 4,9 µm. Consiste, principalmente, en partículas formadas por procesos mecánicos. Esta moda contiene polvo arrastrado por el viento, aerosol de sal marina y material vegetal. La talla modal y la composición es variable, dependiendo de la naturaleza del terreno, y de las condiciones atmosféricas, principalmente de la velocidad del viento. El origen y la composición de esta moda "grueso" es cualitativamente diferente de las otras dos clases modales. Las modas núcleo y acumulación están constituidas por partículas pequeñas, mientras que la moda "grueso" está constituida por partículas mayores. La línea divisoria entre pequeño y grueso se sitúa alrededor de las 2 µm, que es aproximadamente el mínimo entre las dis-

tribuciones de acumulación y grueso.

John et al (1990) pusieron de manifiesto una distribución bimodal dentro del rango de la distribución acumulación. Estas dos modas corresponden a "condensación", alrededor de 0,2 μm y a la moda "gotícula", a 0,6 μm. Se cree que el modo "gotícula" crece a partir del modo "condensación" por la adición de sulfato y agua. El tamaño de las partículas en el modo "gotícula" está en el punto óptimo para la dispersión de la luz, y la consecuente reducción de la visibilidad.

La composición química de las modas "núcleo" y "acumulación", la fracción pequeña del aerosol atmosférico, reflejan su formación desde gases inorgánicos, como el dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno, así como desde gases orgánicos. El ácido sulfúrico y los compuestos de nitrógeno son, al menos parcialmente, neutralizados por el amoniaco presente en el ambiente, formando sales amónicas. El sulfato amónico y el nitrato amónico son las sales inorgánicas principales en el aerosol de las zonas urbanas. En estas partículas pequeñas se encuentra también carbono elemental (hollín), y compuestos orgánicos. La presencia de carbono elemental explica el color negro típico de los depósitos de las partículas pequeñas. Este reduce la visibilidad por absorción, mientras que las partículas inorgánicas y los compuestos orgánicos la reducen por dispersión. Las partículas en la moda "gotícula" son las más eficientes en la dispersión de la luz, ya que tienen un diámetro del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la luz visible.

La distribución multimodal del aerosol atmosférico es una característica universal, que permite la descripción de la composición química en estos términos.

2.-Comportamiento de las partículas en el seno de un gas

Los aerosoles contienen dos componentes, un gas o una mezcla de gases, y las partículas suspendidas en él. El comportamiento de las partículas depende en gran medida de las condiciones de movimiento y de las propiedades intrínsecas del gas.

Las partículas se comportan de modo distinto en función del tamaño y se encuentran gobernadas por fuerzas físicas diferentes. Por ejemplo, las partículas pequeñas presentan movimiento Browniano, mientras que las partículas mayores se ven afectadas primariamente por la fuerza de la gravedad y la fuerza de inercia. Las moléculas de gas y las partículas pequeñas van a verse afectadas por los gradientes de concentración, desplazándose por difusión de las zonas con mayor concentración hacia las de menos concentración, produciéndose un flujo neto en el sentido de la menor concentración, hasta igualarlas, este flujo viene gobernado por la Ley de Fick, Vincent (1989, 2007), Baron and Willeke (2001).

La teoría cinética de los gases puede aplicarse a las partículas submicrométricas, <0,1 μm de diámetro. Las partículas mayores pueden ser tratadas como si estuvieran inmersas en un medio continuo, gaseoso o más extensamente fluido. Las herramientas de la dinámica de flujo continuo son más adecuadas en este caso. Las partículas de talla intermedia pueden ser tratadas, normalmente, con ecuaciones del régimen continuo modificadas.

Cuando se estudia un aerosol, es básico para conocer lo que sucede con éste en el medio ambiente, la elucidación del modelo de flujo del gas. Cuando las partículas siguen el flujo, sus trayectorias pueden ser desviadas debido a varias fuerzas externas.

La equivalencia del movimiento de los fluidos para objetos de tallas variadas puede ser descrita en base a las fuerzas implicadas. El modelo de flujo, que puede ser laminar o turbulento, está gobernado por

la relación entre la fuerza de inercia del gas y la fuerza de fricción del gas que se mueve sobre una superficie. Esta relación viene expresada por el número de Reynolds:

$$Re = \frac{d * v * \rho_g}{\eta} \qquad (1)$$

donde:

d dimensión característica del objeto, L

v velocidad del gas, LT-1

ρ_g densidad del aire, ML-3

η viscosidad, ML-1T-1

υ viscosidad cinemática η/ρ_g, L^2T^{-1}

Este número adimensional caracteriza el flujo, y como puede observarse depende de la densidad del gas y no de la de la partícula. Como en condiciones normales de presión y de temperatura (20ºC y 1 atm), la ρ_g = 1.192x10^{-3} g/cm^3 y η= 1.833x10^{-4} dyn s/cm^2, la ecuación se reduce a:

$$Re = 6.5\ d\ v \qquad (2)$$

para d en cm y v en cm/s.

Obsérvese que el número de Reynolds del flujo describe el flujo de un gas en un tubo o canal con una sección de diámetro d, mientras que el número de Reynolds de la partícula describe el flujo del gas alrededor de una partícula, de diámetro d_p, que se encuentra en ese tubo o canal. La dimensión característica es el diámetro de la partícula y v representa la velocidad relativa entre la partícula y el flujo de gas. Como la diferencia entre estas velocidades es generalmente pequeña, y la dimensión de la partícula es también pequeña, el número de Reynolds de las partículas tiene normalmente valores muy pequeños.

Cuando las fuerzas de fricción dominan el flujo de una gas, bajos números de Reynolds, el flujo es laminar. Para altos números de Reynolds, las fuerzas de inercia dominan y aparecen curvas en las líneas de corriente hasta un número de Reynolds lo suficientemente alto en el que el flujo se vuelve turbulento.

2.1.-Flujo molecular de un gas y régimen de transición

En el aerosol atmosférico las partículas grandes, por encima de las 10 - 20 μm de diámetro aerodinámico equivalente, alcanzan velocidades de sedimentación altas y, en ausencia de otras fuerzas externas, como el viento, sedimentan con facilidad sobre las superficies. El comportamiento de las partículas muy pequeñas en el seno de un gas puede ser descrito mediante la teoría cinético molecular de los gases, y el recorrido libre medio define la distancia media que la partícula atraviesa antes de chocar con otra, Vincent (1989, 2007), Baron and Willeke (2001). El recorrido libre medio permite definir una magnitud adimensional, el número de Knudsen (K_n), que es la relación entre el recorrido libre medio y el radio de la partícula (la mitad del diámetro aerodinámico equivalente).

$$K_n = \frac{2\,\lambda}{d_{aep}} \qquad (3)$$

Un número de Knudsen grande (K_n >1) implica que la partícula recorre distancias mucho mayores que su radio, por lo que estaremos ante partículas pequeñas a las que se les puede aplicar la teoría cinético molecular de los gases. Por el contrario, número de Knudsen pequeños, ponen de manifiesto partículas con poca autonomía, recorridos libres medios mucho menores que el radio de la partícula, en estos casos la forma de tratar el comportamiento de las partículas se ajusta al flujo continuo (K_n <1) para los valores de números de Knudsen intermedios, (K_n entre 0,4 y 20) se define el régimen de transición, o el régimen de flujo por deslizamiento.

2.3.-Fuerza de arrastre o de resistencia de una partícula en el seno del gas

Las fuerzas externas que se aplican sobre una partícula se equilibran mediante la fuerza de arrastre. Esta fuerza de arrastre relaciona la resistencia del gas al movimiento de la partícula en su seno. Si la partícula es suficientemente grande, frente a las moléculas del gas, este puede ser considerado un fluido continuo, Vincent (1989, 2007), Baron and Willeke (2001). En estas condiciones la fuerza de arrastre la podemos definir como el producto del coeficiente de arrastre, por el área proyectada por la partícula y por la presión de estancamiento:

$$F_D = -C_D * \left(\pi * r_p^2\right) * \left(\frac{1}{2} * \rho_g * v^2\right) = - C_D * \left(\pi * \frac{d_p^2}{4}\right) * \left(\frac{1}{2} * \rho_g * v^2\right)$$

$$F_D = - \frac{C_D \, \pi \, d_p^2 \, \rho_g \, v^2}{8} \qquad (4)$$

Si multiplicamos y dividimos por 3, y recordamos que

$$Re_p = \frac{d_p \, v \, \rho_g}{\eta} \qquad (1)$$

Podemos reescribir la ecuación como:

$$F_D = - \frac{C_D \, R_e}{24} \left(3 \, \pi \, \eta \, d_p \, v\right) \qquad (5)$$

Para números de Reynolds < 1; $C_D = \frac{24}{Re_p}$; la ecuación toma la forma

$$F_D = - \left(3 \, \pi \, \eta \, d_p \, v\right) \qquad (6)$$

Que es la expresión de la Ley de Stokes.

2.3.1.-Régimen de transición y partículas no esféricas

Como hemos indicado, para números de Knudsen entre 0,4 y 20, al calcular la fuerza de arrastre los resultados teóricos no coinciden con los datos experimentales, nos encontramos en el régimen de transición, Vincent (1989, 2007), Baron and Willeke (2001). Cuando la talla de las partículas se acerca al recorrido libre medio de las moléculas del gas, se produce un "deslizamiento" entre las partículas y las moléculas del gas, de tal manera que la fuerza de arrastre o de resistencia es menor que la esperada, por lo que hay que introducir en la ecuación de la fuerza de arrastre un factor de corrección denominado factor de corrección de Cunningham o de deslizamiento.

$$F_D = -\frac{C_D \ R_e}{24 \ C_c} \left(3 \pi \eta \ d_p v\right) \qquad (7)$$

Todas estas ecuaciones se han desarrollado considerando que la partícula es esférica, si no lo es, tampoco van a coincidir los resultados teóricos y los experimentales, por lo que nuevamente hay que introducir un factor de corrección, en este caso de forma, resultado la ecuación final:

$$F_D = -\frac{C_D \ R_e}{24 \ C_c} \left(3 \pi \eta \ d_p v\right) \chi \qquad (8)$$

2.4.-Ecuación general de movimiento de una partícula aerovagante bajo la acción de una fuerza externa

Cuando sobre una partícula actúa una fuerza externa, en este caso la fuerza de la gravedad, a esta fuerza se opondrá la fuerza de arrastre, (*figura 4)*, el resultado neto será:

$$F_{neta} = F_{gravedad} + F_D \qquad (9)$$

Teniendo en cuenta que:

$$F_{neta} = m\ a \qquad (10);$$

$$F_{gravedad} = m\ g \qquad (11);\ y$$

$$F_D = -\frac{C_D\ R_e}{24}\left(3\ \pi\ \eta\ d_p\ v\right) \qquad (5)$$

Podemos reescribir como:

$$m\frac{dv_y}{dt} = mg + \frac{-C_D\ \mathrm{Re}_p}{24} 3\pi\eta d_p v_y \qquad (12)$$

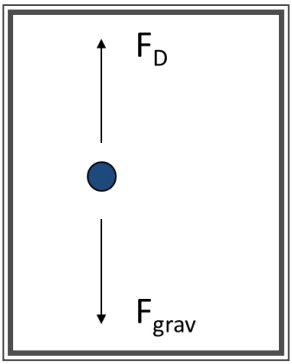

Figura 4.- Equilibrio de fuerzas sobre una partícula sometida a la acción de la gravedad

Dividiendo por m, y teniendo en cuenta que

$$m = \rho\ V = \frac{1}{6}\ \rho_p\ \pi\ d_p^3 \qquad (13)$$

Resulta que

$$\frac{dv_y}{dt} = g + \frac{-\ C_D\ Re_p}{24}\frac{18\ \eta}{\rho_p\ d_p^2}\ v_y \qquad (14)$$

Si llamamos tiempo de relajación, a:

$$\tau = \frac{24}{C_D Re_p}\frac{\rho_p d_p^2}{18\ \eta} \qquad (15)$$

La ecuación se puede reescribir como:

$$\frac{dv_y}{dt} + \frac{v_y}{\tau} - g = 0 \qquad (16)$$

Ecuación diferencial lineal de primer orden cuya solución es:

$$v_y = \tau\ g\ \left(1 - e^{\frac{-t}{\tau}}\right) \qquad (17)$$

Función cuya representación gráfica se recoge en la *figura 5*. Como puede apreciarse en ella, para valores de t>>> τ, $v_y = \tau g$, que es la velocidad máxima cuando se alcanza la asíntota, y se denomina velocidad de sedimentación, v_{sed}. En este caso, cuando el tiempo $= \tau$, la velocidad de caída v_y = 0,63 v_{sed}.

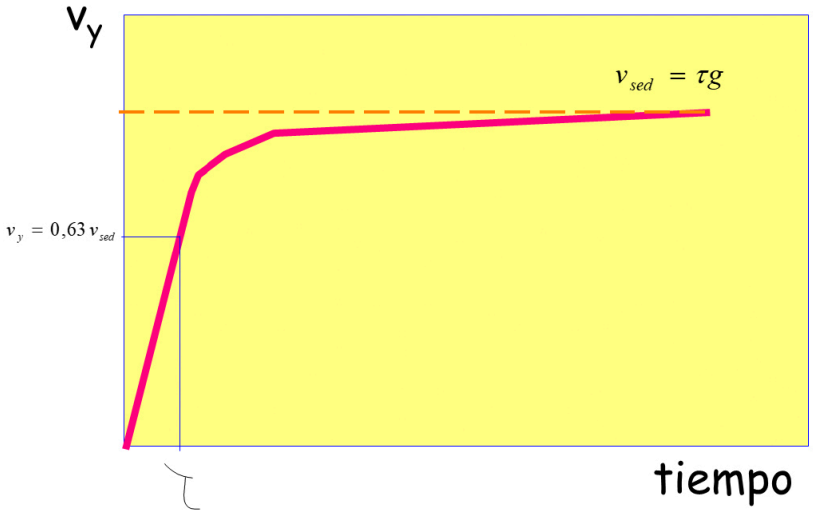

Figura 5.- Variación de la velocidad de caída por acción de la gravedad con el tiempo

2.5.-Movimiento en el aire de una partícula provista de una velocidad inicial

Supongamos una partícula que describe un movimiento en el plano xy. Una partícula que es proyectada con una fuerza inicial F_i, a esa fuerza se opondrá una fuerza de rozamiento, F_r. Pero sobre ella también actuará la fuerza de la gravedad, $F_{gravedad}$, y a esta fuerza se opondrá la fuerza de arrastre, F_D. La *Figura 6a* muestra este conjunto de fuerzas. El resultado será un movimiento curvilíneo, *Figura 6b*. Inicialmente, tendremos una velocidad mayor en el eje x que en el eje y, como consecuencia

del equilibrio entre las diferentes fuerzas, se irá perdiendo velocidad en x y ganando en y. Por lo tanto, podemos considerar que en un primer momento la velocidad en y es despreciable frente a la velocidad en x, y podemos analizar el movimiento de la partícula en "ausencia de fuerzas externas", Vincent (1989, 2007), Baron and Willeke (2001).

Si despreciamos el efecto de la gravedad, la fuerza neta que actúa sobre la partícula será:

$$F_{neta} = F_i - F_r \qquad (18)$$

La fuerza neta tendrá la expresión recogida en (10), mientras que F_i y F_r, tendrán la forma de la ecuación (5).

Por lo que podemos escribir:

$$m\ \frac{dv_x}{dt} = \frac{C_D Re_p}{24} 3\pi d_p \eta v_x - \frac{C_D Re_p}{24}\ 3\pi d_p \eta u \qquad (19)$$

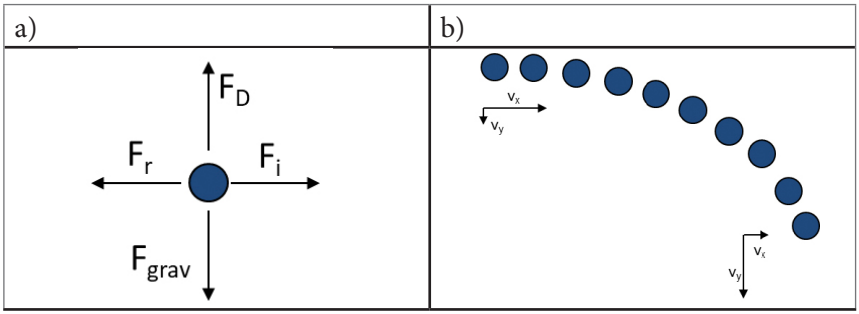

Figura 6.-a) Equilibrio de fuerzas sobre una partícula proyectada paralela al eje x con una fuerza Fi. b) Movimiento curvilíneo

Dónde v_x es la velocidad de la partícula (en el eje x) y u la velocidad del aire. Ecuación que podemos reescribir como

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{C_D Re_p}{24m} 3\pi d_p \eta (v_x - u) \qquad (20)$$

Recordando las ecuaciones (13) y (15) y realizando las sustituciones oportunas resulta:

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{1}{\tau}\,(v_x - u) \qquad (21), \quad \text{si } u = 0$$

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{1}{\tau}\,v_x \qquad (22)$$

Cuya solución es:

$$v_x = v_{x_0} e^{\frac{-t}{\tau}} \qquad (23)$$

La *figura 7* muestra la evolución de la velocidad en el eje a lo largo del tiempo. Como puede verse, la velocidad irá disminuyendo desde la velocidad inicial. Cuando el tiempo sea igual al tiempo de relajación, la velocidad tomará un valor que será $1/e$ de la velocidad inicial (0,368 v_{x_0}) El tiempo de relajación es uno de los importantes parámetros en el estudio del comportamiento de las partículas en el seno del gas y podemos interpretarlo como el tiempo requerido para que una partícula ajuste su velocidad a una nueva condición de fuerzas.

Surge aquí otro de los parámetros de partícula de más interés, la distancia de parada, que resulta de multiplicar la velocidad inicial de la partícula por el tiempo de relajación. La distancia de parada viene a representar la distancia que una partícula dotada de una velocidad inicial recorrerá antes de que una fuerza externa pueda actuar sobre ella.

$$S = \tau\, v_{x_0} \qquad (24)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (15), podemos decir que:

$$S \cong \rho_p\, d_p^2\, v_{x_0} \qquad (25)$$

Es decir, para un tipo de partícula determinada, con una velocidad inicial dada, su distancia de parada será una función del cuadrado de

su diámetro, lo que viene a querer decir que partículas de determinado tamaño recorrerán grandes distancias antes de que una fuerza externa pueda actuar sobre ellas. Esto es esencial en higiene industrial, para proteger a los trabajadores de las partículas producidas en procesos mecánicos es necesario interponer una barrera física.

No podemos cerrar este apartado sin referirnos a otro importante parámetro de partícula, el número de Stokes, que es el cociente entre la distancia de parada y una dimensión característica. El número de Stokes da una idea de la facilidad o dificultad de una partícula para adaptarse a los cambios de dirección en el flujo del gas. Para una misma distancia de parada, cambiando la dimensión característica variará el número de Stokes, permitiendo el diseño de equipos que permitan recoger o permitir el paso de las partículas de d_{ae} de interés. Es una parámetro esencial en el diseño de equipos inerciales, bien de muestreo o para el control de emisiones.

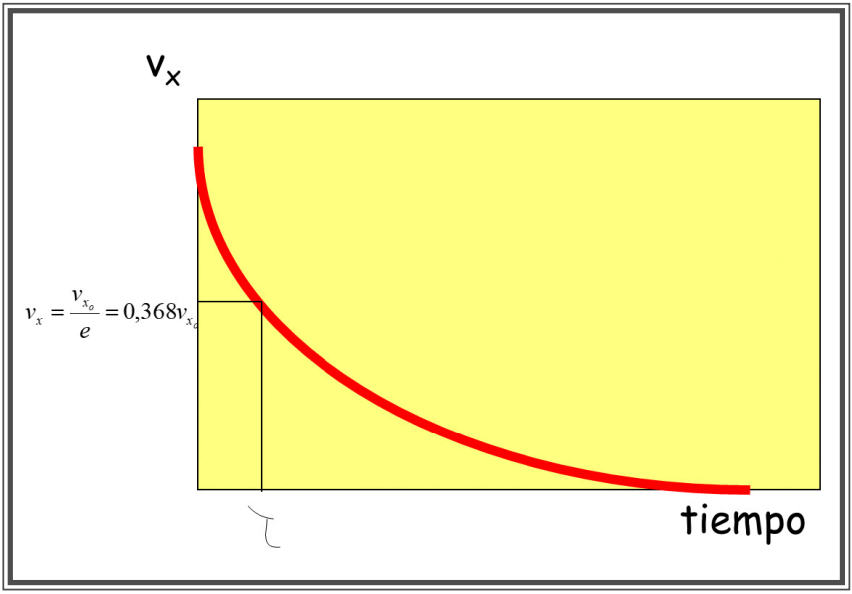

Figura 7.- Evolución de la velocidad de una partícula en el aire en ausencia de fuerzas externas

3.-Cambios físicos y químicos en la fase particulada. Estabilidad biológica.

Los aerosoles atmosféricos son inestables, de tal manera que tanto su concentración como las propiedades de las partículas cambian en el tiempo y en el espacio. Un aerosol natural además de inestable es polidisperso y multicomponente. Algunos de los cambios son consecuencia de la actuación de fuerzas externas (como la gravedad), pero otros cambios son consecuencia de procesos físicos o químicos. En relación con los bioaerosoles, también nos interesa la estabilidad biológica.

3.1.-Cambios físicos

Condensación, el paso del estado gaseoso al estado líquido y evaporación, el paso al estado gaseoso desde el estado líquido. Cuando una gota de un líquido puro se encuentra en un ambiente sobresaturado, en el que la presión parcial del vapor (p) es mayor que la presión de saturación (p_S) se producirá la condensación del gas en la gota y su crecimiento. Se denomina cociente de saturación a la relación entre estas dos variables:

$$S = \frac{p}{p_s} \qquad (26)$$

Para los procesos de condensación y evaporación esta relación es importante. Si en igual a 1, la mezcla está saturada, si en mayor que 1 está sobresaturada y cuando es menor que 1 no está saturada, Hinds (2001).

Nucleación, puede ser homogénea y heterogénea. La nucleación homogénea es un proceso complejo que requiere de altos valores de cocientes de saturación, y es un proceso menos fácil de identificar en la atmósfera, Seinfeld y Pandis (1998). El sistema binario de nucleación homogénea más importante en la atmósfera es el sistema agua-ácido sulfúrico. La nucleación en fase heterogénea es el mecanismo más habitual. Implica la existencia de partículas submicrométricas, los núcleos de condensación. En condiciones de sobresaturación, los núcleos de condensación insolubles servirán como superficies pasivas para la condensación y el crecimiento de la partícula. En condiciones de sobresaturación un núcleo de condensación cuya superficie sea capaz de humedecerse puede adsorber en esa superficie moléculas del vapor, que, si se dan las condiciones adecuadas, condensarán en su superficie.

Si el núcleo de condensación es de una sustancia soluble en agua, el mecanismo es más complejo e importante. En la atmósfera hay gran cantidad de núcleos de condensación de sustancias solubles, por ejemplo, de cloruro sódico. Estos núcleos de condensación tienen una gran afinidad por el agua, produciéndose el crecimiento de la gota con cocientes de saturación menores que en el caso de los núcleos insolubles.

Evaporación, es el proceso inverso al de la condensación e implica cocientes de saturación menores de la unidad.

Coagulación, es el proceso de crecimiento de las partículas que forman un aerosol como resultado de la colisión entre las partículas que lo forman. Si las colisiones son consecuencia del movimiento browniano, el proceso se denomina coagulación térmica o browniana. Si es el resultado del movimiento originado por fuerzas externas, se denomina coagulación cinemática, Celada y Salcido (2012).

3.2.-Reacciones químicas

Las partículas del aerosol atmosférico pueden participar en reacciones químicas de tres modos diferentes: por reacciones entre com-

puestos de dentro de la propia partícula; por reacción entre partículas con diferente composición química y por reacción entre la partícula y una o más especies presentes en la fase gaseosa que la rodea. Hay que tener en cuenta que el área superficial para una masa determinada de aerosol atmosférico es mucho mayor que la que correspondería a esa masa si el material estuviera agregado. Esta alta relación de superficie específica/masa produce una gran interacción entre las partículas (sólidas y líquidas) y el gas que las rodea. Todas estas reacciones pueden producirse en fase homogénea o heterogénea, Hinds (2001).

Las reacciones entre compuestos que forman parte de la misma partícula vienen gobernadas por la cinética de la reacción. Un ejemplo de este tipo de reacciones sería la nucleación binaria de SO_2 y H_2O, que da como resultado la formación de aerosoles con tres productos diferentes (SO_2 hidratado; ión bisulfito, HSO_3^- , y ión sulfito, $SO_3^=$), Seinfeld y Pandis (1998).

En el caso de reacciones entre partículas con diferente composición química, la velocidad de reacción vendrá controlada por la velocidad a la que las partículas llegan unas a otras, es decir, será el proceso de coagulación el limitante del proceso. Una vez que las partículas entran en contacto, será la cinética de reacción la que controle el proceso.

Cuando la reacción se produce por la interacción entre alguna de las moléculas del gas que la circunda, la velocidad de llegada de las moléculas de gas vendrá controlada por el proceso de condensación. Si la partícula es sólida, la difusión del gas en su interior será lenta, a pesar de que las distancias implicadas sean pequeñas. Si la partícula es líquida, la velocidad de difusión es mayor. En estos casos la difusión es la que controla la velocidad de reacción.

Absorción y adsorción son dos procesos que se van a producir sobre las partículas. En el primero, absorción, las moléculas del gas se disuelven en una partícula en estado líquido. En el segundo, adsorción, las moléculas del gas se transfieren a la superficie de una partícula en estado sólido. Puede producirse un proceso de fisisorción (intervienen fuerzas de Van de Waals) o de quimisorción (con transformación de las especies implicadas).

3.3.-Estabilidad biológica

Las partículas biológicas aerotransportadas se ven sometidas a factores externos que afectan a su estabilidad biológica. Para muchas de ellas el aire es el mecanismo normal de propagación, y les permite cumplir su función biológica, por lo que es fácil comprender que posean mecanismos adaptativos que les permitan sobrevivir o mantener su viabilidad en condiciones en las que otros seres vivos o sistemas no lo harían. En este capítulo entrarían aspectos como la supervivencia, la capacidad de mantener la infectividad o su finalidad biológica. Por ejemplo, los granos de polen de especies anemófilas pueden recorrer grandes distancias, que afecta a la estructura de los ecosistemas y el flujo genético, contribuyendo a la distribución espacial de las plantas, Sofiev et al. (2013).

Factores meteorológicos, como la humedad y la temperatura, afectan también a la estabilidad biológica de los bioaerosoles. En general, los seres vivos solo pueden mantener su viabilidad en un rango determinado de temperaturas. Por otro lado, muchos materiales biológicos son higroscópicos y presentan histéresis en sus isotermas de absorción, Cox (1995). Las partículas biológicas aerotransportadas van a sufrir desecación e hidratación en función de las condiciones del aire que las rodea. En el caso concreto de los granos de polen se da el fenómeno de la harmomegacia, "*proceso por el cual los granos de polen y las esporas cambian de forma para adaptarse a las variaciones en el volumen del citoplasma causado por la hidratación cambiante*", Punt et al. (2007). Así, en la anteras de *Zypgophyllum fabago*, se han podido identificar dos tipos de granos de polen, unos desecados y otros hidratados y cubiertos de *pollen kit*, los primeros son transportados por los insectos, mientras que los segundos lo hacen a través del aire, Castells et al. (1999, 2002).

Otro aspecto de interés sería el efecto que los contaminantes presentes en la atmósfera puedan tener sobre la supervivencia y viabilidad de las partículas de origen biológico, por ejemplo, el ozono y otros oxidantes de origen fotoquímico. La radiación incidente también es un factor para considerar. Los efectos negativos de la radiación se ven incrementados en condiciones de deshidratación y en presencia de agentes oxidantes, Cox (1995).

4.- Composición química del aerosol atmosférico y su dependencia del tamaño de partícula

Los constituyentes mayoritarios de la materia particulada son los iones sulfato, nitrato, amonio e hidrógeno; agua unida a partículas; carbono elemental; una gran variedad del compuestos orgánicos y material proveniente de la corteza terrestre (crustal); además de un gran número de elementos en diversos compuestos, USEPA (2001).

Si recordamos las clases modales de la *figura 3*, la composición de estas fracciones puede describirse en base a su origen. Así dentro de la fracción fina, que comprende las clases modales núcleo y acumulación, encontramos partículas que provienen de procesos de combustión, procesos a altas temperaturas y resultado de reacciones en la atmósfera. En la clase modal núcleo, se forman por nucleación, condensación y coagulación. Estudios de modelación sugieren que la formación de nuevas partículas con agua, ácidos, bases y sustancias orgánicas es responsable de la mayoría de los núcleos de condensación de nubes presentes en la atmósfera, Wyslouzil y Wölk (2016). Las especies que se encuentran en este rango de tamaño son sulfatos, carbono elemental, compuestos metálicos, compuestos orgánicos con muy bajas presión de vapor de saturación a la temperatura ambiente. Son sustancias generalmente menos solubles que las que se encuentran en la moda acumulación. Su tiempo de permanencia, vida media, en la atmósfera va de minutos a horas y el mecanismo de eliminación se debe a su crecimiento dentro de la clase modal acumulación, USEPA (2001).

En la clase modal acumulación los fenómenos que se producen son reacción química de gases y vapores, nucleación homogénea, condensación, coagulación. En esta clase modal vamos a encontrar iones

sulfato, nitrato, amonio, hidrógeno; carbono elemental; una gran variedad de compuestos orgánicos; metales (compuestos de plomo, cadmio, vanadio, níquel, cobre, cinc, manganeso, hierro, etc.) y agua ligada a partículas. Muchos de los compuestos son solubles, higroscópicos y delicuescentes. Provienen de la combustión de carbones, aceites, combustibles (gasolina, diésel), madera, se produce la transformación química desde los óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre o compuestos orgánicos, incluyendo los de origen biológico. También se encuentran en esta clase modal las partículas provenientes de procesos que se producen a altas temperaturas, fundiciones, acerías, etc. La vida media de estas partículas en la atmósfera se extiende desde días a semanas. El mecanismo de eliminación incluye la deposición húmeda y seca. Pueden ser transportadas desde cientos a miles de kilómetros, John (2001), USEPA (2001).

La clase modal grueso está formada por partículas que se producen en procesos mecánicos, bien de origen natural o antropogénico. Polvo y partículas arrastradas por el viento; desintegración de sólidos o gotas de mayor tamaño; procesos de trituración, molienda o abrasión de superficies; formación de aerosoles líquidos o sólidos; reacción de gases en o sobre partículas. En esta clase modal se encuentran partículas del suelo resuspendidas o polvo de las calles, cenizas volantes de procesos de combustión incontrolado de carbón, aceites o madera; nitrato que proviene principalmente de la reacción del ácido nítrico en fase gaseosa con partículas gruesas preexistentes; óxidos de elementos presentes en la corteza terrestre; carbonato cálcico; cloruro sódico (sal marina); granos de polen, esporas de hongos; fragmentos de plantas y animales; partículas procedentes de neumáticos, pastillas de freno y restos de desgaste de la carretera. La mayor parte son insolubles y no higroscópicas. Proceden de la resuspensión de polvos industriales, del polvo de carreteras, caminos, calles, actividades agrícolas, ganaderas, mineras, construcción y demolición; la combustión incontrolada; erupciones volcánicas; aerosol marino. Su vida media en la atmósfera va de minutos a horas. El mecanismo de eliminación implica la deposición seca y húmeda. Dependiendo de las condiciones meteorológicas puede recorrer en la atmósfera distancias variables, desde menos de 1 a decenas de km, a cientos o miles de km, USEPA (2001).

5.-El estudio del aerosol atmosférico

Para estudiar el aerosol atmosférico lo primero que hay que definir es el objetivo del estudio, ¿qué es lo que queremos estudiar?, ya que dependiendo del rango de tamaño que nos interese, tendremos que seleccionar el tipo de muestreo a realizar. Si nos referimos a las redes de vigilancia de la calidad del aire, la *Ley 34 /2007* de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera y los *Reales Decretos 102/2001*, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire y *39/2017*, de 27 de enero, por el que se modifica el anterior, constituyen el marco normativo de referencia.

Esta legislación determina los contaminantes gaseosos y la materia particulada a estudiar dentro de las redes de vigilancia, definiendo para determinados contaminantes valores límite; valores objetivo; umbrales inferior y superior de evaluación; umbrales de información y de alerta.

En el BOE de 28 de marzo de 2019 se ha publicado la *Orden TEC/351/2019*, de 18 de marzo, por la que se aprueba el índice nacional de calidad del aire, que se basa en las partículas en suspensión PM10 y PM2,5; el ozono troposférico; el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre.

Para el cálculo del índice se utilizarán los valores de concentración horaria de los tres contaminantes gaseosos, y la media móvil de las 24 horas anteriores para la materia particulada. Define cinco rangos de valores para cada contaminante, desde muy malo a muy bueno, debiendo reflejar el índice el peor nivel de cualquiera de los cinco contaminantes.

La Ley *34/2007* en su artículo 2.2. excluye de su ámbito de aplicación, entre otros, a los contaminantes de origen biológico, de los que indica que se regirán por su normativa específica, que no se ha desarrollado. Sin embargo, en relación con el muestreo de granos de polen y esporas de hongos se ha desarrollado la norma *EN 16868: 2019 - Ambient air sampling and análisis of airborne pollen grains and fungal spores for networks related to allergy - Volumetric Hirst method*.

Pero para poder contextualizar los estudios de aerosol atmosférico realizados en Cartagena debemos hacer un recorrido por el marco normativo cambiante relacionado con la contaminación atmosférica. El primer precedente lo encontramos en la *Ley 38/1972*, de 22 de diciembre, de protección del ambiente atmosférico, que se desarrolló mediante el Decreto 833/1975, de 6 de febrero, que fija criterios de calidad del aire para partículas en suspensión, y distingue entre los contaminantes principales el polvo, separando las partículas sedimentables de las partículas en suspensión.

La Orden de 10 de agosto de 1976 establece las normas técnicas para el análisis y valoración de los contaminantes de naturaleza química presentes en la atmósfera, en la que se describe la metodología de muestreo para materia particulada en suspensión (con un método de muestreo de alto volumen y el método de humo normalizado) y sedimentable. El *Real Decreto 1613/1985*, de 1 de agosto modifica parcialmente el *Decreto 833/1975*, de 6 de febrero, y establece nuevas normas de calidad del aire en lo referente a contaminación por dióxido de azufre y partículas. En relación con estas últimas fija únicamente el método del humo normalizado. El *Real Decreto 1321/1992*, de 30 de octubre, vuelve a modificar al anterior, en el que se reintroduce el método gravimétrico (coexistiendo con el del humo normalizado). El *Real Decreto 717/1987*, de 27 de mayo, vuelve a modificar el *R.D. 833/1975*, e introduce la medida del plomo, fijando valores límite para este contaminante en la materia particulada en suspensión.

La *Directiva Marco 96/62/CE*, del Consejo, de 27 de septiembre de 1996, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, junto con dos de las directivas hijas, la *1999/30/CE* y la *2000/69/CE* fueron transpuestas a derecho interno en el *Real Decreto 1073/2002*, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitró-

geno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono, en la que se define la materia particulada con puntos de corte PM10 y PM2,5, se dan valores límite para PM10 y lo hacen en condiciones ambientales (hasta ahora se hacía en condiciones normales). Se definen como métodos de referencia para la fracción PM10 del aerosol atmosférico, la norma, ya anulada, *UNE-EN 12341 "Calidad del aire-Determinación de la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia*" y para el plomo, la norma *UNE 77230:1998 "Aire ambiente. Determinación del plomo particulado en aerosoles, captados en filtros. Método de espectrometría de absorción atómica"*, equivalente a ISO 9855:1993.

La tercera directiva hija, *Directiva 2002/37CE*, relacionada con el ozono en el aire ambiente, se traspone en el *Real Decreto 1796/2003* y la cuarta directiva hija, *Directiva 2004/107/CE*, se traspone en el *Real Decreto 812/2007*, de 22 de junio, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos. En la que se fijan valores objetivo para el arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno en la materia particulada recogida con captadores PM10, e introduce la cuantificación de las especies químicas a las que se refiere, en los depósitos.

Además, indica la necesidad de complementar la medida de benzo(a)pireno con otra serie de compuestos: benzo(a)antraceno, benzo(b) fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k) fluoranteno, indeno(1,2,3-cd) pireno y dibenzo(a,h)antraceno. En cuanto a los métodos de referencia, se cita la norma *EN-UNE 14902: 2006 Calidad del aire ambiente*. Método normalizado para la medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión. Mientras que para el muestreo y análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente se indica que se está trabajando en un método de referencia para la toma de muestra equivalente a la *Norma EN-UNE 12341* y que para la cuantificación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos se podrán utilizar métodos normalizados nacionales o métodos ISO tales como la *Norma UNE 77250: 2001* (equivalente a la *Norma ISO 12884*), y la *Norma UNE 16362: 2006* (equivalente a la *Norma ISO 16362: 2005*).

Los métodos de referencia se han ido actualizando, y en este momento el *Real Decreto 102/2011*, modificado por el *Real Decreto 39/2017,*

establece como métodos de referencia para los contaminantes que se determinan en el aerosol atmosférico:

El método de referencia para la toma de muestras y la medición de PM10 y PM2,5 el que se describe en la *Norma UNE-EN 12341: 2015 "Aire ambiente. Método de medición gravimétrico normalizado para la determinación de la concentración másica PM10 o PM2,5 de la materia articulada en suspensión*", que ha sustituido a la anulada de 1999. También es el método de referencia para la toma de muestra de las determinaciones de plomo, arsénico, cadmio, níquel e hidrocarburos aromáticos policíclicos en aire ambiente.

Los métodos de referencia para la medición de plomo, arsénico, cadmio y níquel en el aire ambiente son los que se describen en la *Norma UNE-EN 14902: 2006 "Calidad del aire ambiente-Método normalizado para la medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión*".

El método de referencia para la medición del benzo(a)pireno en el aire ambiente es el que se describe en la *Norma UNE-EN 15549: 2008 "Calidad del aire. Método normalizado para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en el aire ambiente*".

El método de referencia para la toma de muestra y determinación de los depósitos de arsénico, cadmio y níquel es el que se describe en la *Norma UNE-EN 15841: 2010 "Calidad del aire ambiente. Método normalizado para la determinación de arsénico, cadmio, plomo y níquel en depósitos atmosféricos*".

El método de referencia para la toma de muestra y determinación de los depósitos de mercurio es el que se describe en la *Norma UNE-EN 15853: 2010 "Calidad del aire ambiente. Método normalizado para la determinación de la deposición de mercurio*".

El método de referencia para la toma de muestra y determinación de los depósitos de benzo(a)pireno y los demás hidrocarburos policíclicos a que se refiere el artículo 9, es el que se describe en la *Norma UNE-EN 15980: 2011 "Calidad del aire. Determinación de la deposición de benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo [k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-cd] pireno*".

En ausencia de métodos normalizados CEN (por ejemplo, para otros hidrocarburos) se remite a las normas nacionales o métodos ISO.

5.1.-Depósitos: Materia particulada sedimentable

El *Real Decreto 102/2011* define depósito total como la masa total de un contaminante transferida de la atmósfera a las superficies como, por ejemplo, suelos, vegetación, agua, edificios, etc., en un área determinada y durante un periodo determinado. La *norma UNE-EN-15841* recoge tres tipos de equipos, el captador global, Bergerhoff y el captador solo húmedo.

En Cartagena estudiamos los depósitos, la materia particulada sedimentable, en 6 puntos de la ciudad (*figura 8)* con un captador global, desde el año 1986 hasta el año 2009. La *tabla 1* recoge el numero de muestras recogidas y las determinaciones realizadas para cada año.

Para los puntos de muestreo de Los Mateos, RENFE y FEVE, lo que denominamos zona industrial, los valores del peso de la fracción soluble son mayores que el de la fracción insoluble, con significación estadística. No se alcanzan diferencias significativas entre estos valores en el resto de los puntos de muestreo. Además, los valores tanto del peso soluble como insoluble son mayores en los puntos de muestreo de la zona industrial, frente a los puntos de muestreo de la Plaza de España y Plaza de San Agustín (C. Higiene), que consideramos corresponden a la zona urbana. El sexto punto de muestreo, en la Media Legua presenta un comportamiento intermedio, siendo para algunos parámetros similar a la zona industrial y para otros más parecido a la zona urbana, Moreno-Grau et al. (2002), Vergara et al. (2009).

Durante el periodo de estudio tuvieron lugar dos hechos significativos, el cierre de la fundición de plomo de Peñarroya en marzo de 1992 y el de Potasas en diciembre de 2001. Si se analiza la influencia que el cese de estas actividades tuvo en la materia particulada sedimentable en el conjunto de la ciudad, encontramos que, para el peso de la fracción soluble, el cierre de Peñarroya no tuvo influencia con significación estadística, mientras que el de potasas supuso una disminución en este parámetro

del 56,7 % (la disminución desde antes del cierre del Peñarroya hasta después del de potasas fue del 51,0 %). En cuanto al peso de la fracción insoluble, el cese de la actividad en la fundición de plomo supuso una disminución del 27,8 % y el de Potasas del 22,3 %, siendo del 35,9 % si se considera el periodo completo.

Si repetimos este análisis para los metales cinc y plomo en la fracción insoluble, para el primero no hay variación con significación estadística ligada al cese de estas actividades, mientras que, para el plomo, el cese de la actividad en Peñarroya supone una disminución del plomo en un 81,2 %, el cese de la actividad en Potasas, del 46,1 %, siendo el descenso entre el periodo inicial y el final del 89,9 %. En la fracción soluble se tienen datos de cloruros para el periodo completo, el cese de la actividad en la fundición de plomo supuso una disminución en su valor medio del 40,2 %, y el cese de la actividad en Potasas, del 71 %. La disminución desde antes del cierre de Peñarroya hasta después del cierre de Potasas es del 82,7 %.

En cuanto a lo ocurrido con el pH, el cese de la actividad de Peñarroya está asociado a una pequeña disminución en los valores medios de pH en el conjunto de la ciudad (de 6,6 a 6,2), mientras que, tras el cese de la actividad en Potasas, el pH aumenta (valor medio de 7,3).

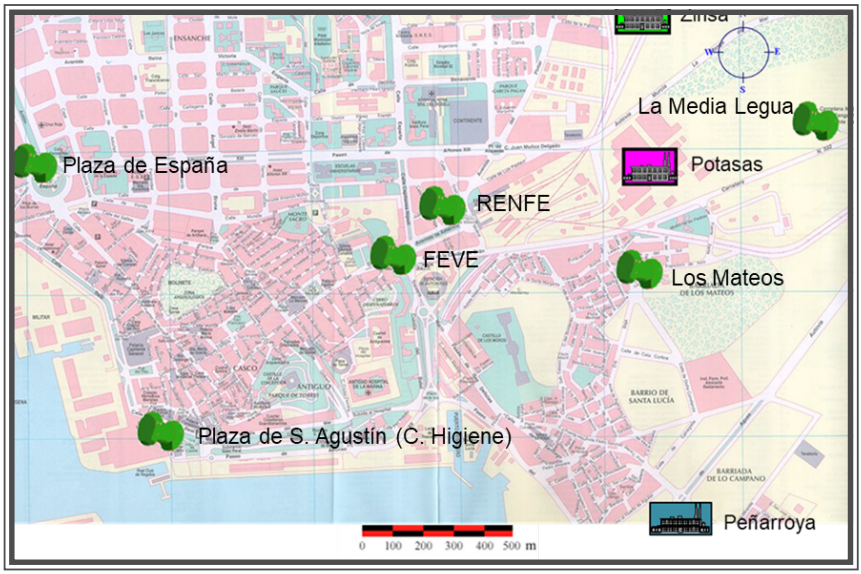

Figura 8.-Ubicación de los puntos de muestreo de la materia particulada sedimentable. Se indica la ubicación aproximada de Zinsa, Potasas y la fundición de plomo de Peñarroya

Año	Peso Fracción Soluble Peso Fracción Insoluble Peso Total depositado pH	Fracción Insoluble	Fracción Soluble		
		Zn, Pb, Cu, Cd, Fe, Co, Ni, Cr, Ca, Mg, Al, Mn, SiO_2	Cl^-	NO_3^-, PO_4^{-3}, SO_4^{-2}	Na, NH_4^+, K, Ca, Mg
1986	42	42	42	42	-
1987	42	42	42	42	-
1988	42	42	-	-	-
1989	66	66	-	-	-
1990	60	60	-	-	-
1991	45	45	45	-	-
1992	56	56	55	15	-
1993	61	61	27	27	-
1994	51	51	-	-	-
1995	47	47	-	-	-
1996	46	46	26	26	-
1997	54	54	32	32	-
1998	58	58	-	-	-
1999	65	64	65	65	-
2000	65	65	65	65	-
2001	56	56	56	56	25
2002	41	41	41	41	41
2003	42	42	42	42	42
2004	54	-	54	54	54
2005	66	-	66	66	66
2006	72	-	72	72	72
2007	52	-	52	52	52
2008	49	-	49	49	49
2009[1]	10	-	10	10	10

1.-Suspendido el muestreo el 19 de febrero de 2009

Tabla 1.-Número de muestras y determinaciones realizadas en la materia particulada sedimentable

Un comportamiento muy interesante es el del mercurio, que se determinó en la fracción insoluble en las muestras desde 1992 a 2003. Las medias anuales del mercurio constituyen grupos homogéneos en los periodos 1992-1997; 1998-2001 y 2002-2003. El descenso producido en el año 1998 lo consideramos relacionado con el cese de actividad minera en nuestro país, y la necesidad de importar las menas metálicas para la producción de cinc de latinoamérica.

5.2.-Materia particulada en suspensión

La norma *UNE-EN 12341: 2015* define materia particulada en suspensión como la noción de todas las partículas rodeadas de aire en un volumen de aire dado y no perturbado. En la revisión de la legislación relacionada con la calidad hemos visto cómo a lo largo del tiempo se han cuantificado diferentes parámetros dentro del aerosol en suspensión. En el seno del Convenio de colaboración con el Ayuntamiento de Cartagena, en el año 1990 iniciamos el estudio del aerosol en suspensión con tres muestreadores de alto volumen MCV CAV-A, sin punto de corte específico, es decir, partículas totales en suspensión (PTS), situados en tres puntos de la ciudad. En el año 2003 instalamos un captador con punto de corte a 10 µm (PM10), (Digitel modelo DH80) en el punto de muestreo de la Plaza de Bastarreche, manteniendo en este punto de muestreo durante tres meses las determinaciones con el captador PTS. La tabla 2 recoge las muestras y determinaciones de TSP.

El Ayuntamiento de Cartagena decidió el traslado de la estación de vigilancia de la calidad del aire de la Plaza de Bastarreche al Puente de Mompeán en julio de 2005. En el año 2004 iniciamos un estudio coordinado por el Dr. Querol Carceller para el Ministerio de Medio Ambiente, Querol et al. (2005, 2006a y 2006b). Para este estudio se dispuso de dos captadores (uno PM10 y otro PM2,5; MCV y Digitel DH80, respectivamente) en Santa Ana, y del PM10 situado en Bastarreche (trasladado a Mompeán meses después). El captador PM2,5 de Santa Ana se trasladó a Mompeán en el año 2006. Las tablas 2 y 3 recogen los periodos de muestreo y las determinaciones realizadas.

ESTACIÓN DE MUESTREO DE BASTARRECHE

Año	Peso (FB)	Pb (FB/AA)	Otros Metales (AA)
1990	214	209	-
1991	191	214	25 (Zn, Cd, Cu)
1992	198	245	47 (Zn, Cd, Cu)
1993	202	246	48 (Zn, Cd, Cu)
1994	146	186	46 (Zn, Cd, Cu)
1995	158	197	42 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
1996	185	215	29 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
1997	180	210	33 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
1998	190	240	51 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
1999	209	232	17 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
2000	198	241	43 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
2001	128	127	-
2002	205	205	-
2003 (hasta 30/6)	113	113	-

ESTACIÓN DE MUESTREO DE LO CAMPANO

Año	Peso (FB)	Pb (FB/AA)	Otros Metales (AA)
1990	201	197	-
1991	184	203	19 (Zn, Cd, Cu)
1992	188	231	43 (Zn, Cd, Cu)
1993	195	239	47 (Zn, Cd, Cu)
1994	149	195	46 (Zn, Cd, Cu)
1995	164	195	39 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
1996	183	214	31 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
1997	177	210	33 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
1998	189	241	52 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
1999	209	242	17 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
2000	189	228	39 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
2001 (hasta 23/7)	120	120	-

ESTACIÓN DE MUESTREO DE SAN GINÉS

Año	Peso (FB)	Pb (FB/AA)	Otros Metales (AA)
1990	216	209	-
1991	186	207	21 (Zn, Cd, Cu)
1992	181	219	41 (Zn, Cd, Cu)
1993	203	244	47 (Zn, Cd, Cu)
1994	149	193	48 (Zn, Cd, Cu)
1995	139	178	38 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
1996	175	204	29 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
1997	172	204	32 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
1998	180	228	48 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
1999	209	242	18 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
2000	201	239	38 (Zn, Cd, Cu, Fe, Mn)
2001	163	162	-
2002	202	202	-
2003 (hasta 30/6)	114	116	-

Tabla 2.- Número de muestras y determinaciones realizadas en la materia particulada en suspensión (TSP), estaciones de muestreo de Bastarreche, Lo Campano y San Ginés

ESTACIÓN DE MUESTREO DE BASTARRECHE

Inicio de la toma de muestra 30 de marzo de 2003 finaliza el 25 de julio de 2005

Año	Peso (FB,FQ)	Pb (FB,FQ)	Otras especies (FQ)
2003	272	247	-
2004	362	275	78 [1]
2005	145	145	20 [1]

ESTACIÓN DE MUESTREO DE MOMPEÁN

Fecha de puesta en funcionamiento en Mompeán 26 de julio de 2005

Año	Peso (FB,FQ)	Pb (FB,FQ)	Otras especies (FQ)
2005	189	199	-
2006	364	350	8 [1]
2007	365	285	78 [1]
2008	359	358	151(Cd, Ni, As)
2009	320	320	132(Cd, Ni, As)

ESTACIÓN DE MUESTREO DE MOMPEÁN

Año	Peso (FQ/FB)	Pb (FQ)	Otros Metales (FQ)
2006	65	14	14 [1]
2007	89	81	81 [1]
2008	47	-	-
2009	327	-	-

ESTACIÓN DE MUESTREO DE SANTA ANA

Año	Peso (FQ/FB)	Pb (FQ)	Otros Metales (FQ)
2004	83	83	83 [1]
2005	15	15	15 [1]

1 Analitos cuantificados Al (Al2O3), Ca, K, Na, Mg, Fe, S (SO42-), P, Ti, Li, Co, As, Se, Rb, Y, Zr, Cd, Sn, Sb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Hf, Tl, Th, U y Mo.

Tabla 3.- Número de muestras y determinaciones realizadas en la materia particulada en suspensión (PM10), estaciones de muestreo de Bastarreche y Mompeán

La *figura 9* recoge la ubicación de los puntos de muestreo en la ciudad, el tipo de captador y las muestras y determinaciones realizadas por año se recogen en las tablas 2 a 4. Los filtros utilizados fueron de fibra de vidrio (FB), ésteres de celulosa (AA) y fibra de cuarzo (GQ).

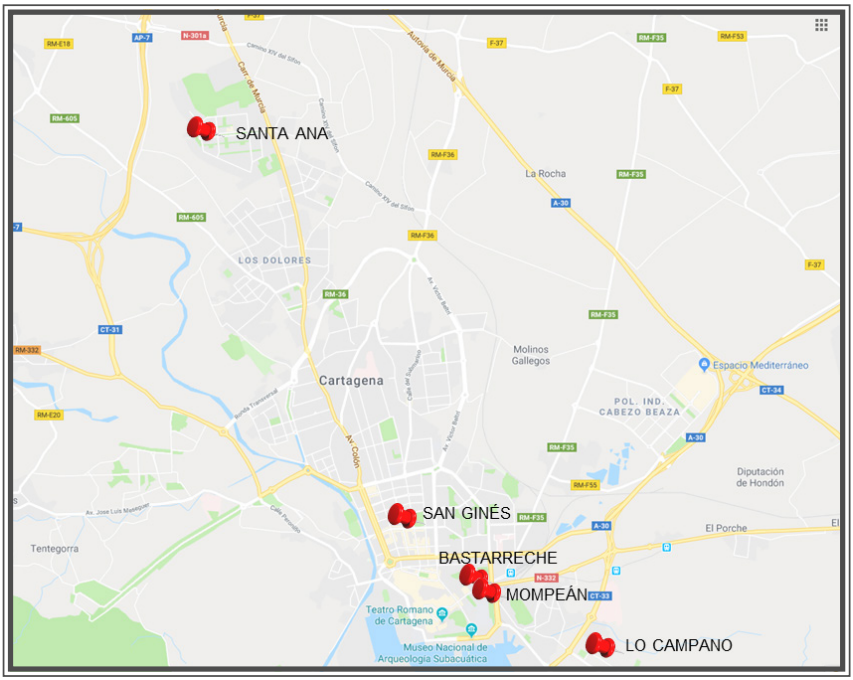

Figura 9.-Ubicación de los puntos de muestreo de PTS, PM10 y PM2,5 en Cartagena

En relación con las partículas totales en suspensión (TSP) de los tres puntos de muestreo el que presentaba los valores más altos era la Plaza de Bastarreche, seguida de Lo Campano y San Ginés. Aunque para algunos años, 1993 y 1998, no se encuentra significación estadística en la diferencia de medias entre Lo Campano y San Ginés. Hay que señalar la importante variación espacial y temporal. Para el plomo, en los años 1990 a 1992 el punto con mayores concentraciones es Lo Campano, disminuyendo de modo drástico los valores de plomo en este punto de muestreo como consecuencia del cese de la actividad en la fundición de plomo. Repercutiendo esta disminución de un modo también

acusado en la Plaza de Bastarreche y con menos intensidad, pero una clara disminución, en San Ginés. Los valores medios de plomo siguen disminuyendo, aunque de un modo mucho menos acusado, hasta el año 2003, Moreno-Grau et al. (1997, 1999, 2000) Negral et al. (2008), *figuras 10 a y 10 b*.

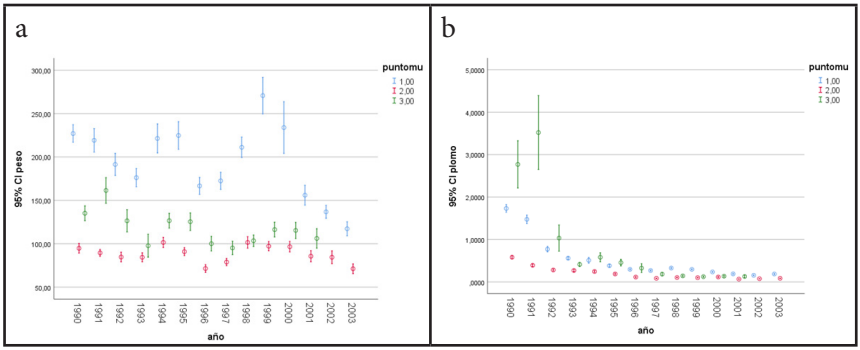

Figura 10.-Partículas totales en suspensión. 1 Bastarreche, 2 San Ginés, 3 Lo Campano. a) masa de las PTS, µg/m3. b) contenido en plomo, µg/m³

¿Qué supuso en la ciudad el cese de la actividad de la fundición de plomo?, la disminución de la media de los valores de las PTS anteriores al cierre de Peñarroya en relación con la media tras su cierre y antes del de potasas supuso un 24,6 % en Lo Campano; un 13,9 % en Bastarreche y un 2,2 % en San Ginés. En cuanto al plomo, la disminución en Lo Campano es del 88,6 %, en Bastarreche del 77,6 % y en San Ginés del 67,4 %. Mientras que el cese de la actividad de Potasas produjo un disminución del 40,3 % en las PTS en Bastarreche y del 10,6 % en San Ginés, y una disminución del plomo del 48,9 % en Bastarreche y del 48,8 % en San Ginés, (*figura 11a* y *11 b)*. Hay que recordar que la prohibición definitiva de venta de gasolina con plomo fue en noviembre de 2002, por lo que una parte de la disminución del plomo es atribuible al incremento progresivo en el uso de combustibles sin este aditivo, hasta su prohibición total.

Otro aspecto interesante para comentar es el efecto del cambio en el tipo de muestreo, cuando se incorpora un cabezal PM10 al muestreo, se están eliminado una parte considerable de las partículas de mayor tamaño,

por lo que el efecto en la masa debe ser importante. En el periodo que mantuvimos funcionando en paralelo el captador de PTS y el PM10 se produjo una diminución en el valor medio mensual de la masa recogida entre el 61,3 y el 64,3 %, con un valor medio de 62,7 %. Mientras que en el plomo la disminución fue del 32,0 % al 49,9 % con un valor medio de 41,6 %. Lo que dicho de otra forma viene a querer decir que en las partículas que se desechan en el muestreo con el cabezal con punto de corte a 10 µm, sigue habiendo plomo, donde estamos eliminando un 60 % de masa, solo eliminamos un 40 % de plomo. Esto me lleva a una reflexión: desde mi punto de vista los estudios del aerosol atmosférico deben mirar todos los rangos de tamaño y no centrarse especialmente en aquellos que implican las regiones traqueobronquial de las vías respiratorias, ya que en los efectos negativos entran en juego otros factores que pueden ser importantes a la hora de definir los efectos sobre la salud.

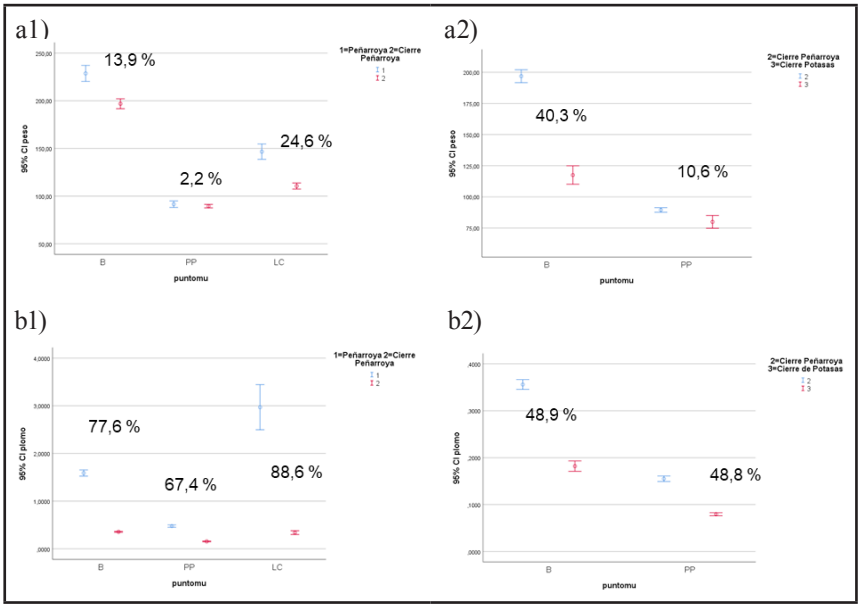

Figura 11.-Efecto del cese de las actividades industriales en la masa y el plomo en el aerosol atmosférico en suspensión (PTS) en cada punto de muestreo. a) Masa de las PTS, µg/m³. a1) Cese de la actividad en la fundición de plomo de Peñarroya. a2) Cese de la actividad en la planta de fertilizantes de Potasas y derivados. b) Contenido en plomo en las PTS, µg/m3. b1) Cese de la actividad en la fundición de plomo de Peñarroya. b2) Cese de la actividad en la planta de fertilizantes de Potasas y derivados. B Plaza de Bastarreche, PP San Ginés, LC Lo Campano

A partir del año 2003 estudiamos la fracción PM10 del aerosol atmosférico en la Plaza de Bastarreche, punto de la red de vigilancia de la calidad del aire que fue traslado a una ubicación próxima, menos afectada por el tráfico rodado, el 25/26 de julio del año 2005, la nueva ubicación se localiza en el cruce de la calle Mompeán con el Paseo de Delicias. Se produce una disminución estadísticamente significativa en los valores medios anuales de la fracción PM10 con el traslado a Mompeán, del 23,2 % para la masa y del 55,4 % para el plomo.

Los mayores valores de PM10 se encuentran en los años 2003 (42,8 μg/m^3) y 2004 (39,1 μg/m^3), muy próximos al valor límite anual para la protección a la salud humana, que en el año 2003 se situaba en 43,2 μg/m^3 y en el año 2004 en 41,6 μg/m^3. Los valores medios de anuales de los años 2005 (33,7 μg/m^3) [37,52 μm/m^3 de los días muestreados en Bastarreche, y 28,8 μm/m^3 de los días muestreados en Mompeán]; 2006 (33,8 μg/m^3); 2007 (34,2 μg/m^3); 2008 (29,4 μg/m^3) y 2009 (25,4 μg/m^3) se encuentran todos por debajo del valor límite anual fijado por la legislación (40 μg/m^3). Hay que señalar que los valores de Mompeán se encuentran en el rango de concentraciones de fondo urbano en España y en Europa, Querol et al. (2006a), (2006b).

Los años estudiados encontramos superaciones del valor límite diario de protección de la salud humana (que en 2003 se situaba en 60 μg/m^3, en 2004 en 55 μg/m^3 y a partir de 2005 en 50 μg/m^3), superándose en Bastarreche en 2003 en 25 días, en 2004 en 45 ocasiones y en 33 días en 2005 (en el periodo muestreado), siendo 35 el máximo de días admisibles de superación. En Mompeán los días con superación del valor límite diario son 4 (en el periodo muestreado) en 2005 (serían 37 días en el año completo teniendo en cuenta los dos puntos de muestreo) y 33; 29 y 18 para 2006, 2007 y 2008.

En cuanto al plomo, se mantiene la tendencia a la disminución en los valores medios anuales encontrada ya para el plomo en las PTS. Los valores medios fueron de 0,091 μg/m^3 en 2003; 0,057 μg/m^3 en 2004; 0,027 μg/m^3 de los días muestreados en Bastarreche y 0,025 μg/m^3 de los días muestreados en Mompeán en el año 2005; 0,036 μg/m^3 en 2006; 0,034 μg/m^3 en 2007; 0,035 μg/m^3 en 2008 y 0,015 μg/m^3 en 2009.

El disponer de modo simultáneo de captadores con punto de corte a 10 µm y 2,5 µm, permite analizar las diferencias entre las especies presentes en los dos tipos de muestras. Centrándonos en los datos de masa y plomo:

Para el punto de muestreo de Santa Ana, en el año 2004 el valor medio de la fracción PM10 fue de 47,0 µm/m^3 y la de PM2,5 de 22,55 µm/m^3, lo que supone una disminución del 52,0 %, mientras que en Mompeán los datos de PM2,5 de 2006, 2007 y 2008 son, respectivamente 24,6; 22,3 y 21,5 µm/m^3, que supone un disminución en el periodo completo del 31,2 % (26,7 % al 35,2 %).

En cuanto al plomo, en Santa Ana, en la fracción PM10 el contenido en plomo en 2004 fue de 0,009 µm/m^3, y en la fracción PM2,5 de 0,005 µm/m^3, lo que supone un 36,8 %. En Mompeán el valor medio anual de plomo en la fracción PM2,5 fue de 0,014 µm/m^3 en 2006 y en 2007, que supone para el conjunto de los dos años un 30,1 %.

En 2004 el valor medio anual encontrado para la fracción PM10 en Santa Ana excede el valor límite legal establecido, dato sorprendente, pues Santa Ana es un área residencial de la ciudad. Se dio la circunstancia de que se realizaban obras en la vecindad de la Estación de vigilancia de la calidad del aire. Las partículas provenientes de procesos mecánicos, hemos visto ya que son partículas gruesas, por lo que al utilizar un captador con punto de corte a 2,5 µm estamos eliminando una masa importante de partículas, en este caso algo más del 50 % de la masa de la fracción PM10 corresponde a partículas que son rechazadas por el cabezal PM2,5, la disminución en el contenido en plomo en la fracción PM2,5 en este punto de muestreo es menor que la disminución de la masa, lo que indica que las partículas que se rechazan contienen este metal. En Mompeán la reducción en la masa es aproximadamente de la misma magnitud que la reducción de plomo (sobre el 30 %), las partículas rechazadas contienen plomo, pero el orden de magnitud del descenso es similar en los dos puntos de muestreo, no así el de la masa de las partículas. Dicho de otro modo, en los dos casos el cabezal PM2,5 rechaza partículas con contenido en plomo, pero en Santa Ana el rechazo tiene un menor contenido en este metal.

En relación con la fracción PM2,5 en ninguno de los años estudiados en cada uno de los dos puntos de muestreo se supera el limite

anual, aunque el valor de Mompeán en 2006 está muy próximo. Otro aspecto destacable la similitud en los valores medios anuales entre Santa Ana y Mompeán, con valores por encima de los estimados para el fondo urbano en los años 2004 a 2007.

5.2.1.-Modelos de receptor

Dentro de la gestión de la calidad del aire se pueden plantear dos tipos de modelos, los de fuente y los de receptor. Un modelo de fuente requiere conocer las emisiones de las fuentes, las ecuaciones que gobiernan la dispersión de los contaminantes, los factores físicos y ambientales implicados, y los procesos de transformación química. Como la atmósfera es un sistema muy complejo, aunque este tipo de modelos se han desarrollado enormemente siguen requiriendo una gran cantidad de recursos para los cálculos y se tienen que introducir simplificaciones, por lo que no siempre los modelos matemáticos permiten abordar el conjunto de estrategias necesarias para la gestión de la calidad del aire, Hopke y Cohen (2011).

Así se han desarrollado otras herramientas complementarias, los modelos de receptor que buscan definir el origen de los contaminantes que causan unos niveles de calidad del aire en un punto determinado. Los modelos de receptor más utilizados se engloban en dos grandes categorías, los basados en el balance químico de masa y los fundamentados en análisis factorial. En el enfoque del balance químico de masa, se utilizan las concentraciones de los contaminantes a nivel de receptor, incluidas sus incertidumbres, junto con las huellas químicas de las fuentes, los perfiles de fuente. En el enfoque del análisis multivariable de factores, se utilizan las concentraciones ambientales y sus incertidumbres y el modelo calcula el perfil de los factores y la masa atribuible a cada uno, Watson et al. (2008), Belis et al. (2015).

A los datos de aerosol atmosférico de Cartagena obtenidos en Bastarreche y Santa Ana entre 2004 y 2008 se le aplicaron dos tipos de modelo de receptor, uno basado en el Análisis de componentes principales y regresión lineal múltiple y el segundo en la metodología de factorización matricial positiva, Negral et al. (2008).

Los factores extraídos por el ACP-RLM, con sus contribuciones en porcentaje a la masa total de PM10 y PM2,5, se asocian a las siguientes fuentes:

a) Para PM10 en Bastarreche: Mineral o crustal 25,0 %; Tráfico 19,0 %; Secundario 17,0 %; Fábrica local de producción de zinc electrolítico 3,0 %; Marino 3,0 % y Astillero 2,0 %.

b) Para PM10 en Santa Ana: Mineral o crustal 30,0 %; Tráfico 26,0 %; Secundario 22,0 %; Industrial de Cartagena 12,0 % y Marino 5,0 %.

c) PM2,5 en Santa Ana: Tráfico 40,0 %; Industrial de Cartagena 27,0 %; Mineral o crustal 9,0 %; Marino 2,0 % y Fábrica local de producción de zinc electrolítico 0,03 %.

Los factores extraídos por la PMF, con sus contribuciones en porcentaje a la masa total de PM10 y PM2,5, se asocian a las siguientes fuentes:

a) Para PM10 en Bastarreche: Tráfico 22,0 %; SO_4^{2-} secundario 19,0 %; NO^{3-} secundario 16,1 %; Marino 16,0 %; Central eléctrica e influencia local 8,2 %; Refinería 7,7 %; Intrusión y otros crustales 6,4 % y Fábrica local de producción de zinc electrolítico 4,5 %.

b) Para PM10 en Santa Ana: NO^{3-} secundario 26,0 %; Tráfico 16,0 %; Intrusión y otros crustales 15,6 %; Marino 13,9 %; SO_4^{2-} secundario 9,8 %; Refinería 8,4 %; Central eléctrica e influencia local 8,1 % y Fábrica local de producción de zinc electrolítico 2,0 %.

c) Para PM10 en Mompeán: NO^{3-} secundario 34,5 %; SO_4^{2-} secundario 15,4 %; Marino 12,5 %; Tráfico 11,1 %; Intrusión y otros crustales 11,0 %; Refinería 8,1 %; Central eléctrica e influencia local 7,4 % y Fábrica local de producción de zinc electrolítico 0,0 %.

d) PM2,5 en Santa Ana: NO^{3-} secundario 27,2 %; SO_4^{2-} secundario 26,5 %; Marino 14,6 %; Tráfico 7,3 %; Influencia de la construcción 7,0 %; Refinería 6,2 %; Intrusión y otros crustales 5,8 % y Fábrica local de producción de zinc electrolítico 5,3 %.

e) PM2,5 en Mompeán: SO_4^{2-} secundario 26,4 %; NO^{3-} secundario 26,1 %; Intrusión y otros crustales 13,1 %; Central eléctrica e influencia local 9,5 %; Marino 8,1 %; Refinería 6,5 %; Fábrica local de producción

de zinc electrolítico 6,2 % y Tráfico 4,0 %.

Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto la complementariedad de los dos modelos de receptor aplicados, aportando una visión coherente de la contribución de las diferentes fuentes antropogénicas y naturales al material particulado, destacando la importancia del tráfico rodado como fuente antropogénica de gran relevancia, Querol et al. (2007), (2008), Negral et al. (2008).

5.2.2.-Episodios de origen natural

Uno de los objetivos del estudio coordinado por el Dr. Querol para el Ministerio de Medio Ambiente era el definir los días con episodios de partículas de origen natural para poder aplicar lo dispuesto para los aportes naturales en la *Directiva 2008/50/CE*. Para dar cumplimiento a este objetivo se utilizaron diversas herramientas: de información geográfica, con información meteorológica sobre las situaciones sinópticas a diferentes altitudes, y las condiciones meteorológicas locales, el análisis de retrotrayectorias, mapas de aerosoles, imágenes de satélite. Con el análisis de retrotrayectorias se clasificaron los días estudiados en función de la procedencia de las masas de aire. En base a este conjunto de información se definieron los escenarios de intrusión de polvo africano. Diversos autores han estudiado los escenarios de intrusión, con cuatro situaciones bien definidas, Escudero et al. (2005):

Tipo A: Alta norteafricana a nivel de superficie, el arco atlántico es la vía por la que el polvo africano alcanza la Península Ibérica. En esta situación no está presente el anticiclón de las Azores.

Tipo B: Depresión atlántica centrada en el noroeste de África, el oeste de la Península Ibérica o el sudoeste de la costa portuguesa con una cresta asociada sobre el mar Mediterráneo. El polvo africano llega a la Península Ibérica debido a un flujo hacia el norte desde África que transporta el polvo en los niveles inferiores y superiores, un sistema de bajas presiones se sitúa al oeste de la Península Ibérica.

Tipo C: Una depresión norteafricana. Un sistema de tres centros de presión controla los flujos que afectan el sur de Europa y la cuenca del Mediterráneo: un sistema de bajas presiones sobre el norte de Áfri-

ca, el anticiclón centrado en las Azores y altas presiones sobre Europa del Este o la cuenca del Mediterráneo oriental. Este escenario podría considerarse una rotación del patrón anterior, con la depresión en una posición oriental. En este caso, el transporte de polvo africano hacia la Península Ibérica se realiza a través del Mediterráneo y se limita a los niveles más bajos.

Tipo D: Altas presiones en las capas altas sobre el norte de África. Este escenario está asociado con bajas térmicas en el norte de África, o incluso en la Península Ibérica, debido al intenso calentamiento en verano. Una vez que el sistema convectivo ha inyectado el polvo en la parte media de la trosposfera (hasta 5000 m), un transporte masivo de polvo cubre la cuenca del Mediterráneo occidental y la Península Ibérica, formando un gran penacho de polvo hacia el norte.

Tipo E: Débil gradiente de presión a nivel de superficie, Negral et al (2012). Situación que se produce al principio, al final o en la transición entre dos escenarios de los tipos A a D descritos. El anticiclón de las Azores se encuentra debilitado, este estancamiento, ante situaciones de calentamiento, favorece procesos convectivos, favoreciendo la resuspensión de polvo, por lo que sería especialmente intenso en los meses de verano.

5.3.-Bioaerosol: aeropalinología

Como hemos indicado, no se ha desarrollado la legislación específica en relación a la contaminación de origen biológico. Existen diversas Asociaciones Científicas a nivel internacional centradas en el estudio del contenido en granos de polen y esporas de hongos en la atmósfera que han promovido la puesta en marcha de la norma *EN 16868: 2019* desarrollada por el grupo de trabajo 39 del Comité técnico 264 de Calidad del aire del Comité Europeo de Normalización (CEN) *"Ambient air. Sampling and analysis of airborne pollen grains and fungal spores for networks related to allergy-Volumetric Hirst Method*", tras varias revisiones de borradores anteriores.

Nuestro grupo de investigación, antes de incorporar en el año 1993 el muestreo con el método volumétrico de Hirst, utilizamos el método volumétrico desarrollado por Suárez-Cervera y Seoane-Camba (1983, 1988) y que tuvimos operativo para la caracterización de la aeromicoflora de Cartagena hasta 1997. La base de datos aeropalinológica de Cartagena, por el método de Hirst, se inicia en el año 1993 y se mantiene hasta la actualidad.

Si analizamos el índice polínico anual (IPA) para el polen total y para el conjunto de los tipos polínicos herbáceos y arbóreos del bioaerosol de Cartagena en el periodo 1993-2018, observamos una importante variabilidad interanual, con un primer periodo con una clara disminución de los IPA, y un posterior aumento, para producirse una nueva disminución hasta 2017. Si observamos las precipitaciones en la ciudad para el mismo periodo de tiempo, podemos ver que en el periodo 1993-2002 todos los años menos 2000 se encuentran por debajo de la isoyeta de 300 mm, en el periodo 2003-2010, salvo 2005 y 2006, el resto de años se encuentran por encima de esa isoyeta, para nuevamente en el periodo 2011-2018 registrase precipitaciones anuales por debajo de los 300 mm. Hemos calculado los valores medios de las precipitaciones en esos tres periodos, resultando 191,1; 337,1 y 175,8 mm, respectivamente. La *figura 12* recoge las precipitaciones anuales (a) y los IPA para el polen total y el conjunto de granos de polen en el bioaerosol de especies herbáceas y arbóreas.

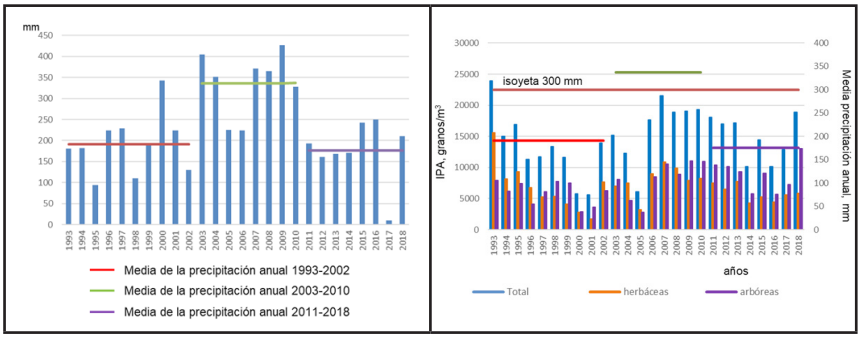

Figura 12.-Precipitaciones anuales en Cartagena e índices polínicos anuales para el polen total, y el conjunto de granos de polen de especies herbáceas y arbóreas

La *figura 13* presenta la evolución de los valores de los IPA para el polen total, de plantas herbáceas y arbóreas para cada uno de los periodos, con la línea de tendencia. La tendencia es negativa para el primer y el tercer periodo, y positiva en el segundo. La pendiente de la recta de tendencia es significativa al 95 % para el descenso del polen total y de las plantas herbáceas en el primer periodo, y para el incremento de las plantas arbóreas en el segundo periodo. Encontrando para este segundo periodo que el aumento del polen total es significativo al 94,7 %. No hay significación estadística para el tercer periodo.

Este comportamiento lo interpretamos como la fuerte dependencia de las plantas herbáceas de las precipitaciones, ya indicado por otros autores como García Mozo et al. (2019). En los periodos con una pluviometría favorable, los tipos polínicos de plantas herbáceas en el bioaerosol de Cartagena predominan sobre las arbóreas, cuando se producen descensos en las precipitaciones las especies que responden con mayor rapidez son las herbáceas, y aunque el descenso se produce para los dos tipos, el de las herbáceas es más acusado, invirtiéndose la predominancia de unas sobre otras.

En el bioaerosol de la Región de Murcia hemos identificado 63 tipos polínicos. 52 en Cartagena de los que consideramos mayoritarios 14: Amaranthaceae, *Artemisia*, Cupressaceae, *Morus*, *Olea*, Palmae, *Pinus*, *Plantago*, *Platanus*, Poaceae, *Quercus*, *Rumex*, Urticaceae y *Zygophyllum*; minoritarios 8: *Acer*, *Betula*, Brassicaceae, *Casuarina*, *Mercurialis*, *Populus*, Theligonaceae y Tubiliflorae (compuestas tipo *Senecio*) y muy minoritarios 22: *Alnus*, Apiaceae, Cucurbitaceae, Cyperaceae, *Echium*, *Efedra*, Ericaceae, Fabaceae, *Fraxinus*, *Juglans*, Lamiaceae (Labiadas), Liguliflorae (compuesta tipo *Sonchus*), *Ligustrum*, *Lilium*, Myrtaceae, *Salix*, *Schinus*, *Sideritis*, *Tamarix*, Thymelaea, *Typha* y *Ulmus*. Encontrando de modo irregular y en pequeñas cantidades los tipos polínicos: *Araucaria*, *Larix*, *Cannabis*, *Laurus*, Mimosaceae, *Rhamnus*, *Ricinus* y *Sambucus*.

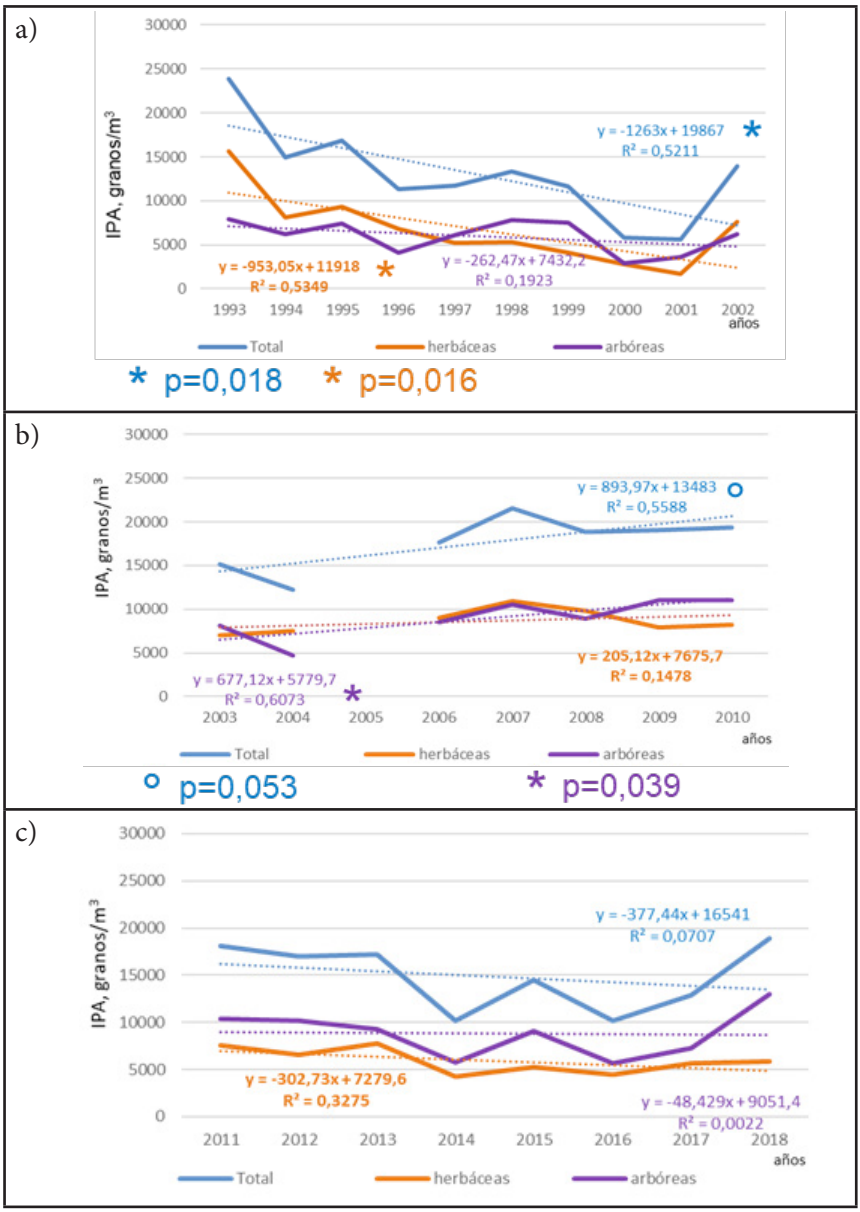

Figura 13.- Evolución de los valores del índice polínico anual (IPA, granos/m3) para el polen total de plantas herbáceas y arbóreas en Cartagena 1993-2018. a) 1993-2002. b) 2003-2010 y c) 2011-2018

6.- Líneas de trabajo actuales y perspectivas de futuro

Nuestro grupo de trabajo en este momento está implicado en un estudio piloto sobre la repercusión de la actividad portuaria en la calidad del aire en Cartagena, preferentemente debida al tráfico de cruceros, utilizando sensores de bajo coste con el complemento del análisis de los datos de la red de vigilancia de la calidad del aire de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.

Los estudios aerobiológicos se han realizado con continuidad desde su puesta en marcha. En el año 2008 se nos concedió un Proyecto de la Fundación Séneca *(08849/PI/08)*, que nos permitió, con la colaboración del Colegio Oficial de Farmacéuticos de la Región de Murcia y los Servicios de Alergia e Inmunología Clínica de los Hospitales Reina Sofía de Murcia y Rafael Méndez de Lorca, poner en marcha la Red Aerobiológica de la Región de Murcia, con un punto de muestreo en Murcia desde 2009 y en Lorca desde 2010. Los datos de las red se difunden a través de la web del COFRM, de la Asociación AlergoMurcia, del Comité de Aerobiología de la Sociedad Española de Alergia e Inmunología Clínica, de la Red Española de Aerobiología y de la Red Europea de Aeroalérgenos. Acabamos de firmar un Convenio de colaboración con el Ayuntamiento de Murcia, por lo que en breve la información de Murcia también estará disponible en el área de salud de la web de ese Ayuntamiento.

En colaboración con la Universidad de Castilla-La Mancha hemos obtenido financiación del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, para el proyecto titulado Situaciones meteorológicas de singular importancia para la composición aerobiológica de la atmósfera y pro-

yecciones en escenarios de cambio climático *(RTI2018-096392-B-C21)*, en el que queremos averiguar cómo influyen determinadas situaciones meteorológicas en la composición aerobiológica del aerosol atmosférico, como pueden ser las intrusiones de aire procedentes del continente africano, o eventos locales intensos, fuertes precipitaciones o rachas de viento. En este proyecto, además de los recuentos de granos de polen y esporas de hongos tradicionales se emplearán técnicas moleculares de secuenciación masiva y se complementará el muestreo aerobiológico con el método de Hirst con el estudio del contenido en tipos polínicos y fúngicos en el aerosol atmosférico sedimentable. Los resultados se integrarán en un modelo general proyectado al futuro para analizar los efectos previstos en los cambios en el clima.

En Cartagena, en relación con el estudio del aerosol atmosférico, considero que hay tres focos de atención. El primero, ya está siendo abordado por la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia y está relacionado con la posible exposición a metales pesados de la población que reside en los pueblos de la Sierra Minera. El segundo, está relacionado con la intensa actividad industrial que se desarrolla en el Valle de Escombreras, en el que además de la Refinería de Petróleos, se acumulan una gran cantidad de empresas del sector químico como CLH, Química del estroncio, Ecocarburantes españoles, Phosphea, Alkion, etc. En mi opinión se debería estudiar la presencia de compuestos orgánicos tanto en la fase gaseosa como en el aerosol atmosférico.

El tercero, vinculado a la planta de plásticos de SABIC, en la pedanía de La Aljorra, en la que se elabora bisfenol A, reconocido como disruptor endocrino por la UE desde 2017 e incluida en la lista de sustancias altamente preocupantes de la Agencia Europea de sustancia Químicas (ECHA), ECHA (2017). Se debería realizar también un estudio de la presencia de este compuesto en el aerosol atmosférico de la Región de Murcia y una evaluación de su efecto como alterador endocrino.

Bibliografía

Baron, P.A., Willeke, K. (2001). *Aerosols Fundamentals. In: Aerosol Measurement. Principles, Techniques and Applications*. Edited by Klaus Willeke and Paul B. Baron. Van Nostrahd Reinhold. New York. 45-60.

Belis, C. A., Karagulian, F., Amato, F., Almeida, M., Artaxo, P., Beddows, D. C. S., et al. (2015). *A new methodology to assess the performance and uncertainty of source apportionment models II: The results of two European intercomparison exercises.* Atmospheric Environment, 123, 240–250. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.10.068

Castells, T., Arcalís, E., Márquez, J., García, A., Moreno-Grau, S., Bayo, J., Elvira-Rendueles, B., & Suárez-Cervera, M. (1999). *Pollen morphology of Zygophyllum fabago L. and its relationship with pollination.* Geo-Eco-Trop, 22: 197-207.

Castells, T., Arcalís, E., Moreno-Grau, S., Bayo, J., Elvira-Rendueles, B., Belchí, J., et al. (2002). *Immunocytochemical localization of allergenic proteins from mature to activated Zygophyllum fabago L. (Zygophyllaceae) pollen grains*. *European Journal of Cell Biology*, *81*(2), 107–115. doi:10.1078/0171-9335-00223

Cox, C., S., (1995). *Stability of airborne microbes and allergens. In: Bioaerosols handbook.* Edited by Cox, C. S., & Wathes, C. M. Boca Raton: Lewis Publishers. 77-99.

Decreto 833/1975, de 6 de febrero, por el que se desarrolla la Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de protección del ambiente atmosférico. BOE 96 de 22 de abril de 1975. Accesible on line en: https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1975-8450. [20/05/2019].

Directiva 1996/62/CE del Consejo, de 27 de septiembre de 1996, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente. DOCE 296 de 21 de noviembre de 1996. Accesible on line en: https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-1996-81917. [20/05/2019].

Directiva 1999/30/CE del Consejo, de 22 de abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. DOCE 163 de 29 de junio de 1999. Accesible on line en: https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-1999-81189. [20/05/2019].

Directiva 2000/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de noviembre de 2000, sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente. DOCE 313 de 13 de diciembre de 2000. Accesible on line en: https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2000-82419. [20/05/2019].

Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. DOUE 152 de 11 de junio de 2008. Accesible on line en: https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2008-81053. [20/05/2019].

Escudero, M., Stein, A., Draxler, R. R., Querol, X., Alastuey, A., Castillo, S., & Avila, A. (2006). *Determination of the contribution of northern África dust source areas to PM10 concentrations over the central Iberian Peninsula using the Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model (HYSPLIT) model*. Journal of Geophysical Research, 111(D6). doi:10.1029/2005JD006395

García-Mozo, H., Mestre, A., & Galán, C. (2010). *Phenological trends in southern Spain: A response to climate change. Agricultural and Forest Meteorology*, 150(4), 575–580. doi:10.1016/j.agrformet.2010.01.023

Hinds, W.C. (2001). *Physical and chemical changes in the particulate phase*. En: Baron, P.A. y Willeke, K. Eds. Aerosol Measurement: Principles, Techiniques and Applications. 2 Ed. Wiley Interscience. New York. pp. 83-98.

Hopke, P. K., & Cohen, D. D. (2011). *Application of receptor modeling methods. Atmospheric Pollution Research*, 2(2), 122–125. doi:10.5094/APR.2011.016

John, W. (2001). *Size distribution chracteristics of aerosols*. En: Baron P.A. y Willeke K. Eds. Aerosol Measurement: Principles, Techiniques and Applications.2 Ed. Wiley Interscience. New York. pp. 99-116.

Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera. BOE 275, de 16/11/2007. Accesible on line en: https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2007-19744. [20/05/2019].

Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de Protección del Ambiente Atmosférico. BOE 309 de 26/12/1972. Accesible on line en: https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1972-1885. [20/05/2019].

Moreno-Grau, S., Cascales-Pujalte, J. A., Martinez-Garcia, M. J., Angosto, J. M., Moreno, J., Bayo, J., et al. (2002). *Relationships between levels of lead, cadmium, zinc, and copper in soil and settleable particulate matter in Cartagena (Spain). Water Air and Soil Pollution*, 137(1–4), 365–383. doi:10.1023/A:1015541116891

Moreno-Grau, S., Pérez Tornell, A., Bayo, J., Serrano, J., Moreno, J., & Moreno-Clavel, J. (1997). *Determination of lead in aerosol samples collected on glass fiber filters by an improved atomic absorption spectrometry method. Water Air and Soil Pollution*, 96, 145–153.

Moreno-Grau, S., Pérez-Tornell, A., Bayo, J., Moreno, J., Angosto, J.M., Serrano Aniorte, J., & Moreno-Clavel, J. (1999) *Partículas totales en suspensión y plomo en el aerosol de las zonas urbanas e industrial de Cartagena, 1990-1997.* En: *Libro Homenaje al Profesor Dr. Joaquín Moreno Clavel. pp.* 717-732. ISBN: 84-8371-104-4.

Moreno-Grau, S., Pérez-Tornell, A., Bayo, J., Moreno, J., Angosto, J. M., & Moreno-Clavel, J. (2000). *Particulate matter and heavy metals in the atmospheric aerosol from Cartagena, Spain.* Atmospheric Environment, 34(29–30), 5161–5167. doi:10.1016/S1352-2310(00)00349-6

Negral, L., Moreno-Grau, S., Moreno, J., Querol, X., Viana, M. M., & Alastuey, A. (2008). *Natural and Anthropogenic Contributions to PM10 and PM2,5 in an Urban Area in the Western Mediterranean Coast. Water, Air, and Soil Pollution*, 192(1–4), 227–238. doi:10.1007/s11270-008-9650-y

Negral, L., Moreno-Grau, S., Querol, X., Moreno, J., Viana, M., García-Sánchez, A., et al. (2012). *Weak Pressure Gradient over the Iberian Peninsula and African Dust Outbreaks: A New Dust Long-Transport Scenario. Bulletin of the American Meteorological Society*, 93(8), 1125–1132. doi:10.1175/BAMS-D-10-05000.1

Norma EN 16868: 2019. *Ambient air. Sampling and analysis of airborne pollen grains and fungal spores for networks related to allergy* - Volumetric Hirst method. Bruselas: CEN.

Norma UNE 16362: 2006. Aire ambiente. Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase particulada por cromatografía líquida de alta resolución. (ISO 16362:2005). Madrid: AENOR. 32 pp.

Norma UNE 77230: 1998 Aire ambiente. Determinación del plomo particulado en aerosoles, captados en filtros. Método de espectrometría de absorción atómica. Equivalente a ISO 9855:1993. Madrid: AENOR. 14 pp.

Norma UNE 77250: 2001. Calidad del aire. Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos totales (fase gaseosa y partículas). Captación en filtros de adsorción y análisis por cromatografía de gases/espectrometría de masas. Madrid: AENOR. 30 pp.

Norma UNE-EN 12341: 1999. Calidad del aire. Determinación de la fracción PM 10 de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia. Madrid: AENOR. 28 pp. (Anulada)

Norma UNE-EN 12341: 2015. Aire ambiente. Método de medición gravimétrico normalizado para la determinación de la concentración másica PM10 o PM2,5 de la materia particulada en suspensión. Madrid: AENOR. 54 pp.

Norma UNE-EN 14902: 2006 Calidad del aire ambiente. Método normalizado para la medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión. Madrid: AENOR. 56 pp.

Norma UNE-EN 15549: 2008. Calidad del aire. Método normalizado para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en el aire ambiente. Madrid: AENOR. 54 pp

Norma UNE-EN 15841: 2010. Calidad del aire ambiente. Método normalizado para la determinación de arsénico, cadmio, plomo y níquel en depósitos atmosféricos. Madrid: AENOR. 34 pp.

Norma UNE-EN 15853: 2010. Calidad del aire ambiente. Método normalizado para la determinación de la deposición de mercurio. Madrid: AENOR. 36 pp.

Norma UNE-EN 15980: 2011. Calidad del aire ambiente. Determinación de la deposición de benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno. Madrid: AENOR. 36 pp.

Orden de 10 de agosto de 1976 por la que se establecen las normas técnicas para el análisis y valoración de los contaminantes de naturaleza química presentes en la atmósfera. BOE 266 de 5 de noviembre de 1976. Accesible on line en: https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1976-22131. [20/05/2019].

Orden TEC/351/2019, de 18 de marzo, por la que se aprueba el Índice Nacional de Calidad del Aire. BOE 75 de 28 de marzo de 2019. Accesible on line en: https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2019-4494. [20/05/2019].

Punt, W., Hoen, P. P., Blackmore, S., Nilsson, S., & Le Thomas, A. (2007). *Glossary of pollen and spore terminology. Review of Palaeobotany and Palynology*, 143(1–2), 1–81. doi:10.1016/j.revpalbo.2006.06.008

Querol X., Alastuey A.,Moreno T., Viana MM., Castillo S., Pey J.,Rodríguez S., Cristóbal A., Jiménez S., Pallarés M., de la Rosa J., Artiñano B., Salvador P., Sánchez M., García dos Santos S., Herce Garraleta MD., Fernández Patier R., Moreno-Grau S., Negral l., Minguillón MC., Monofort E., Sanz MJ., Palomo-Marín R., Pinilla-Gil E., Cuevas E. (2006b). *Material Particulado en España: Niveles, composición y contribución de fuentes. Edición bilingüe Español/Inglés*, 41pp/39pp. NIPO 310-06-107-8. Madrid: Ministerio de Medio Ambiente.

Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M. M., Castillo, S., Pey, J., et al. (2008). *Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2,5) across Spain 1999–2005*. Atmospheric Environment, 42(17), 3964–3979. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.10.071

Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., et al. (2007). *Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain*. Atmospheric Environment, 41(34), 7219–

Querol, X.; Alastuey, A.; Moreno, T.; Cristóbal, A.; Pallarés, M.; Pey, J.; Viana, M.; Moreno-Grau, S.; Negral, L.; Salvador, P.; Artiñano, B.; Palomo, R.; Pinilla, E. & Calvo, L. (2005). *Interpretación de series temporales (1999-2003) de niveles de partículas en suspensión en España*. Madrid: MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE. Secretaría General Técnica. Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental. 301 pp.

Querol, X.; Alastuey, A.; Moreno, T.; Viana, M.M.; Castillo, S.; Pey, J.; Rodríguez, S.; Cristóbal, A.; Jiménez, S.; Pallarés, M.; De La Rosa, J.; Artiñano, B.; Salvador, P.; Sánchez, M.; García Dos Santos, S.; Herce Garraleta, M.D.; Fernández-Patier, R.; Moreno-Grau, S.; Negral, L.; Minguillón, M.C.; Monfort, E.; Sanz, M.J.; Palomo-Marín, R.; Pinilla-Gil, E. & Cuevas, E. (2006[a]). *Niveles y composición de PM10 y PM2,5 en España*. Madrid: MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE. Secretaría General para la Prevención de la Contaminación y el Cambio Climático. Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental. 443pp.

Real Decreto 102/2001, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. BOE 25 de 29 de enero de 2011. Accesible on line en: https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2011-1645. [20/05/2019].

Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. BOE 25 de 25 de enero de 2011. Accesible on line en: https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2011-1645. [20/05/2019].

Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono. BOE 260 de 30 de octubre de 2002. Accesible on line en: https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2002-20933. [20/05/2019].

Real Decreto 1321/1992 de 30 de octubre, por el que se modifica parcialmente el Real Decreto 1613/1985, de 1 de agosto, y se establecen nuevas normas de calidad del aire en lo referente a la contaminación por dióxido de azufre y partículas. BOE 289 de 2 de diciembre de 1992. Accesible on line en: https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-1992-26721. [20/05/2019].

Real Decreto 1613/1985, de 1 de agosto, por el que se modifica parcialmente el Decreto 833/1975, de 6 de febrero, y se establecen nuevas normas de calidad del aire en lo referente a contaminación por dióxido de azufre y partículas. BOE 219 de 12 de septiembre de 1985. Accesible on line en: https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1985-19376. [20/05/2019].

Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. BOE 24 de 28 de enero de 2017. Accesible on line en: https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2017-914. [20/05/2019].

Real Decreto 717/1987, de 27 de mayo, por el que se modifica parcialmente el Decreto 833/1975, de 6 de febrero, y se establecen nuevas normas de calidad del aire en lo referente a contaminación por dióxido de nitrógeno y plomo. Accesible on line en: https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-1987-13418. [20/05/2019].

Seinfeld, J. H., Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. New York: Wiley.

Sofiev, M, Bergmann, K.Ch. (2013). *Allergenic Pollen: a Review of the Production, Release, Distribution and Health Impacts*. Erscheinungsort nicht ermittelbar: Springer.

Suárez-Cervera, M., & Seoane-Camba, J. (1983). *Estudio del contenido polínico de la atmósfera de Barcelona, según un nuevo método de filtración*. Collectanea Botanica (Barcelona) 14: 587-615.

Suárez-Cervera, M., & Seoane-Camba, J. (1988). *Informe aerobiológico en relación con el asma epidémico de Barcelona. En: Brots d'Asama produits per la inhalació de pols de soja*. Ed. Grp. Col.laboratiu per léstudi de l'asma a Barcelona: 1.57-1.60.

USEPA (2001). Air Quality Criteria for Particulate Matter. EPA 600/P-99/002aB. Office of Research and Developement. Washington: EPA. Accesible on line en: https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=20810. [20/05/2019].

Vergara, N., Moreno-Grau, S., Garcia-Sanchez, A., Moreno, J., Elvira-Rendueles, B., Martinez-Garcia, M. J., & Moreno-Clavel, J. (2009). *Response of Bulk Deposition to Changes in Industrial Activities in a Mediterranean Urban Region*. Fresenius Environmental Bulletin, 18(5B), 816–823.

Vincent, J.H. (1989). *Aerosol sampling: science and practice.* Ed. Wiley. Chichester.

Vincent, J.H. (2007). *Aerosol sampling: science, standards, instrumentation and applications*. John Wiley & Sons. Chichester.

Wark, K., Warner, C.F. (1991). *Contaminación del Aire: Origen y Control*. Limusa Noriega. México. 193-202.

Watson, J. G., Antony Chen, L.-W., Chow, J. C., Doraiswamy, P., & Lowenthal, D. H. (2008). *Source Apportionment: Findings from the U.S. Supersites Program. Journal of the Air & Waste Management Association*, 58(2), 265–288. doi:10.3155/1047-3289.58.2.265

Whitby K.T. (1978). *The physical characteristics of sulfur aerosols*. Atmospheric Environment 12:135-159.

Wyslouzil, B. E., & Wölk, J. (2016). Overview: *Homogeneous nucleation from the vapor phase—The experimental science*. The Journal of Chemical Physics, 145(21), 211702. doi:10.1063/1.4962283

Colegio Oficial
de Farmacéuticos
de la Provincia
de Alicante

MICOF
MUY ILUSTRE COLEGIO OFICIAL
DE FARMACÉUTICOS DE VALENCIA

ICOF CS
Il·lustre
Col·legi Oficial
de Farmacèutics
de Castelló