

ORIGINALES**COMPOSICION IONICA DEL AEROSOL ATMOSFERICO EN
AREAS INDUSTRIALES DEL NORTE DE ESPAÑA****R. Fernández Patier (1), M. Esteban Lefler (1), J. García Sánchez (1),
C. Egusquiaguirre Barroso (2)**

(1) Centro Nacional de Sanidad Ambiental. Instituto de Salud Carlos III.

(2) Servicio Vasco de Salud. Dirección de Salud de Vizcaya.

RESUMEN

Durante 1986, 1987 y 1988 se han realizado en Bilbao, Sestao y Erandio determinaciones de la concentración máscica de partículas totales en suspensión y de los componentes aniónicos (cloruros, nitratos y sulfatos) y catiónicos (sodio, potasio, calcio, magnesio y amonio) contenidos en las mismas. La determinación de la masa de partículas se ha realizado por gravimetría y la de la composición química por cromatografía iónica.

Las concentraciones de partículas en Bilbao y Sestao, durante el período de medición, son más altas que en Erandio. Los estudios de concentraciones, de porcentajes y correlaciones demuestran la existencia de focos altos de emisión de calcio en una estación y niveles altos de cloruros en todas ellas. Sorprendentemente, el contenido en nitratos y amonio en todas las estaciones es bajo en comparación con otros puntos urbanos e industriales del interior de la Península.

Palabras Clave: Atmósfera, Partícula, Zona industrial.

ABSTRACT**Ionic Composition of Atmospheric
Aerosols in the Northern Spanish
Industrial Regions**

Over the years 1986, 1987 and 1988 determinations of the mass concentration of total particles in suspension and of the anionic components (chlorides, nitrates and sulphates) and cationics (sodium, potassium, calcium, magnesium and ammonia) contained in these was carried out in Bilbao, Sestao and Erandio. The determination of the mass of particles was carried out by gravimetry and chemical composition by ionic chromatography.

The particle concentrations in Bilbao and Sestao, over the measuring period, were higher than those in Erandio. The studies of concentrations, percentages and correlations show the existence of centres of calcium emission during one season and high levels of chlorides during all of them. Surprisingly enough, the nitrate and ammonia content for all the seasons is low in comparison with other urban and industrial centres of the Peninsular inland.

Key Words: Atmosphere, Particle, Industrial area.

1. INTRODUCCION

El estudio detallado del aerosol atmosférico es actualmente uno de los pilares básicos en la predicción de los efectos, tanto sanitarios como ambientales, de la Contaminación Atmosférica, entendiéndose por aerosol toda mezcla de partículas y gases que presenta estabilidad en el

campo gravitacional¹, y definiéndose las partículas como aquellos fragmentos de sólido o líquidos, de tamaño superior al de una molécula.

Estas partículas atmosféricas son heterogéneas en composición química, tamaño, forma y propiedades ópticas, lo que origina que el estudio de sus efectos sea más complicado que el de los contaminantes gaseosos, de carácter homogéneo, y mucho más debido a la diversidad existente de fuentes de partículas. Las partículas naturales en la atmósfera proceden de diferentes fuentes como partículas

Correspondencia:

Rosalia Fernández Patier

Centro de Salud de Sanidad Ambiental.

Instituto de Salud Carlos III. Ctra. Majadahonda a Pozuelo
Km. 2

28220 - Majadahonda (Madrid).

minerales del suelo arrastradas por el viento, evaporación del aerosol marino, volcanes, fuegos forestales, meteoritos, oxidación de gases como dióxido de azufre y oxidación de vapores orgánicos emitidos por la vegetación. Los aerosoles antropogénicos proceden de todos los tipos de actividades humanas y, a veces, son indistinguibles de los procedentes de fuentes naturales.

Debido a sus diferentes fuentes emisoras, las partículas en la atmósfera tienen distinta composición química que, a su vez, está influenciada por factores meteorológicos y topográficos. Es pues necesario el conocimiento de la composición química de las partículas, tratándose de un primer paso decisivo para establecer los efectos que sobre la salud del hombre y de los ecosistemas tienen los aerosoles atmosféricos en cada punto de muestreo. Siendo este el objetivo del presente trabajo en unos puntos industriales del norte de España, y que será en fecha próxima completado con el estudio de la composición química del aerosol fraccionado en dos tamaños: fracción de partículas respirable y fracción no respirable, que aportará más luces sobre los efectos sanitario-ambientales de estos aerosoles atmosféricos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Puntos y duración del muestreo

Para caracterizar el aerosol atmosférico se han elegido, en el área de Vizcaya, cuatro puntos con diferentes características ambientales, estando localizados en Bilbao, Sestao, Erandio-Tartanga y Erandio-Arriagas.

El período de muestreo abarca tres años en Bilbao y Sestao (desde 1986 a 1988), siendo menor en las estaciones de Erandio, al haberse realizado la toma de muestras durante 1987 y 1988 en Erandio-Tartanga y solamente en 1988 en Erandio-Arriagas. Debido a la infraestructura exis-

tente en estos emplazamientos, la frecuencia del muestreo es semanal, siguiendo el criterio de muestreo intermitente recomendado en estos casos por la OMS², que consigue obtener muestras representativas anuales al muestrear un día de cada ocho, de manera que se tengan muestras de todos los días de la semana, incluidos sábados y domingos.

2.2. Técnicas de muestreo y análisis

Las partículas integrantes del aerosol atmosférico han sido captadas con muestreadores de alto volumen³, a un flujo de $35 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, en filtros de fibra de vidrio Whatman GF/A.

La determinación de la masa de partículas totales en suspensión se ha realizado por gravimetría³, mientras que los aniones y los cationes se han determinado por cromatografía iónica (Dionex 2010i y Dionex 4000, respectivamente). Los aniones integrantes del aerosol evaluados han sido cloruros, nitratos y sulfatos, si bien, en muchos cromatogramas aparecían fluoruros, fosfatos y nitritos en concentraciones próximas a sus límites de detección. Por su parte, los cationes determinados han sido sodio, potasio, amonio, magnesio y calcio, siendo destacable la presencia en dos muestras de picos de litio.

Los eluyentes utilizados para aniones fueron: 0,75 mM de HCO_3Na y 2,2 mM de CO_3Na_2 , utilizando una solución 0,025N de SO_4H_2 como regenerante. Del mismo modo, los eluyentes utilizados para cationes monovalentes fueron: 25 mM de HCl y 0,25 mM de DAP • HCl (clorhidrato del ácido diaminopropiónico) y para divalentes: 48 mM de HCl y 10,7mM de DAP • HCl, habiéndose utilizado tetrabutamonio hidróxido 100 mM como regenerante en ambos tipos de cationes.

En las condiciones cromatográficas y de muestreo utilizadas, los límites de detección conseguidos han sido:

Masa	$1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
Cl^-	$0,07 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
NO_3^-	$0,24 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
SO_4^{2-}	$0,20 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
Na^+	$0,01 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
NH_4^+	$0,11 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
K^+	$0,01 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
Mg^{2+}	$0,01 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
Ca^{2+}	$0,03 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

la concentración del mismo, en cuanto a masa de partículas y de compuestos integrantes de las mismas. A tal efecto se ha realizado la tabla 1 que presenta las concentraciones medias anuales del aerosol atmosférico en las cuatro estaciones estudiadas.

Debido al número de muestras existentes en Bilbao y Sestao se ha procedido, en estos dos puntos, al estudio por períodos estacionales durante los años 1986, 1987 y 1988, figurando en la tabla 2 el correspondiente a Bilbao y en la tabla 3 el de Sestao.

El número de muestras estudiadas ha sido de 127 en Bilbao, 94 en Sestao, 41 en Erandio-Tartanga y 15 en Erandio-Arriagas, lo que da un conjunto de 2.493 parámetros evaluados.

3. RESULTADOS

3.1. Concentraciones de masa e iones en el aerosol atmosférico

Un primer paso para caracterizar el aerosol atmosférico consiste en evaluar

3.2. Porcentaje de iones en el aerosol atmosférico

Para conocer qué fracción del total másico de partículas representan los iones y cationes particulados atmosféricos, se ha realizado un estudio porcentual. Así, en la tabla 4 se muestran los correspondientes porcentajes de aniones y cationes por períodos anuales.

TABLA 1
Concentraciones anuales medias ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) del aerosol atmosférico

ESTACION	Año	TSP	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Bilbao	1986	112	2,97	3,47	12,98	2,76	0,34	0,93	0,26	9,26
	1987	111	3,09	2,50	14,37	3,24	0,18	0,51	0,33	6,30
	1988	111	3,31	2,25	14,04	2,48	0,36	0,53	0,35	6,48
Sestao	1986	91	3,99	3,05	13,53	3,64	0,46	1,26	0,22	4,63
	1987	98	3,72	2,32	15,62	3,79	0,28	0,62	0,47	3,89
	1988	83	4,87	1,84	14,26	3,22	0,30	0,75	0,43	2,89
Erandio-Tartanga	1987	44	4,54	0,63	7,47	1,68	0,48	0,37	0,22	1,62
	1988	50	3,10	1,06	9,21	1,54	1,77	0,48	0,14	1,91
Erandio-Arriagas	1988	52	4,49	0,44	6,68	1,26	1,13	0,47	0,13	1,75

TABLA 2
Concentraciones medias estacionales ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) del aerosol de Bilbao

PERIODO	Año	TSP	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Invierno	1986	120	5,45	2,38	11,69	2,43	0,05	2,09	0,08	3,83
Primavera	1986	76	2,17	2,90	11,60	—	—	—	—	—
Verano	1986	112	1,95	4,90	14,03	3,14	0,06	0,85	0,26	7,95
Otoño	1986	135	2,97	3,38	14,25	2,46	0,68	0,75	0,31	11,78
Invierno	1987	116	2,88	2,55	11,90	3,22	0,08	0,54	0,28	7,58
Primavera	1987	91	2,39	2,74	12,08	3,73	0,05	0,39	0,22	4,27
Verano	1987	128	2,57	2,83	20,66	3,61	0,44	0,67	0,39	7,86
Otoño	1987	115	4,06	2,08	14,17	2,65	0,18	0,49	0,42	6,18
Invierno	1988	116	4,10	1,85	11,18	3,04	0,45	0,46	0,24	4,69
Primavera	1988	95	2,43	3,61	15,90	2,49	0,33	0,65	0,50	7,09
Verano	1988	100	2,91	1,64	13,03	2,49	0,53	0,54	0,41	6,47
Otoño	1988	136	3,85	1,74	15,26	2,01	0,18	0,46	0,24	7,36

TABLA 3
Concentraciones medias estacionales ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) del aerosol de Sestao

PERIODO	Año	TSP	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Invierno	1986	76	4,14	2,00	9,26	4,12	0,05	0,67	0,35	2,18
Primavera	1986	66	3,92	2,47	9,55	—	—	—	—	—
Verano	1986	109	4,73	3,99	16,99	3,67	0,54	0,92	0,11	4,50
Otoño	1986	101	3,06	3,39	16,19	3,52	0,46	1,72	0,30	5,25
Invierno	1987	107	3,72	1,56	14,43	4,79	0,22	0,50	0,45	2,96
Primavera	1987	94	4,03	2,57	13,07	4,65	0,12	0,56	0,65	4,24
Verano	1987	86	1,98	1,01	16,70	3,66	0,62	0,35	0,43	4,06
Otoño	1987	109	4,71	3,35	17,81	2,65	0,21	0,85	0,33	3,77
Invierno	1988	90	6,16	4,23	18,98	2,92	0,23	0,77	0,42	3,29
Primavera	1988	59	5,55	1,18	11,40	3,28	0,12	0,64	0,43	2,30
Verano	1988	85	2,90	0,36	13,82	3,16	0,61	0,50	0,29	2,70
Otoño	1988	95	4,67	1,24	12,19	3,58	0,24	1,07	0,58	3,18

TABLA 4
Porcentaje de iones en el aerosol atmosférico

<i>ESTACION</i>	<i>Año</i>	<i>Aniones (%)</i>	<i>Cationes (%)</i>
Bilbao	1986	17,32	12,09
	1987	17,93	9,49
	1988	17,50	9,11
Sestao	1986	22,55	11,19
	1987	21,99	9,19
	1988	25,36	9,18
Erandio-Tartanga	1987	24,69	8,76
	1988	21,34	8,10
Erandio-Arriagas	1988	20,89	7,92

TABLA 5
Porcentaje de iones en el aerosol atmosférico de Bilbao

<i>PERIODO</i>	<i>Año</i>	<i>Aniones (%)</i>	<i>Cationes (%)</i>
Invierno	1986	16,27	7,07
Primavera	1986	22,05	—
Verano	1986	18,57	10,90
Otoño	1986	15,30	11,87
Invierno	1987	14,97	10,11
Primavera	1987	18,89	9,51
Verano	1987	20,36	10,13
Otoño	1987	17,68	8,64
Invierno	1988	14,74	7,64
Primavera	1988	23,14	11,66
Verano	1988	17,67	10,49
Otoño	1988	15,31	7,53

De igual modo al efectuado en la concentración másica, y debido al número de muestras, se ha realizado el estudio porcentual en primavera, verano, otoño e

invierno en el aerosol de Bilbao y Sestao, el cual se muestra en las tablas 5 y 6, respectivamente.

TABLA 6
Porcentaje de iones en el aerosol atmosférico de Sestao

PERIODO	Año	Aniones (%)	Cationes (%)
Invierno	1986	20,36	9,74
Primavera	1986	21,07	—
Verano	1986	23,62	8,95
Otoño	1986	22,38	11,12
Invierno	1987	18,48	8,36
Primavera	1987	20,93	10,87
Verano	1987	22,81	10,56
Otoño	1987	23,71	7,16
Invierno	1988	32,68	8,49
Primavera	1988	30,58	11,42
Verano	1988	20,06	8,53
Otoño	1988	19,87	9,06

FIGURA 1
Porcentaje de iones en el aerosol atmosférico

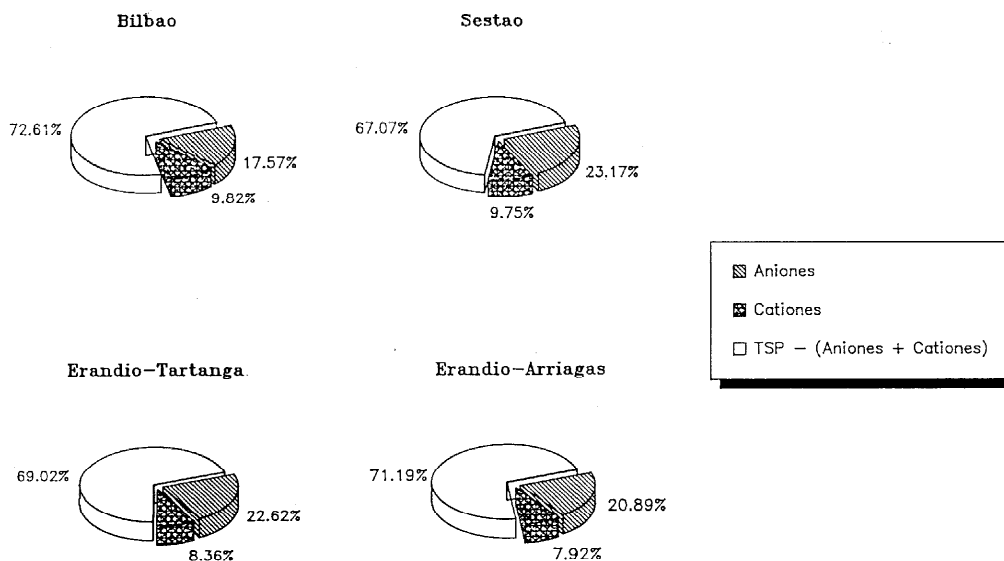


FIGURA 2
Porcentaje de cada tipo de ión en el total correspondiente. Bilbao

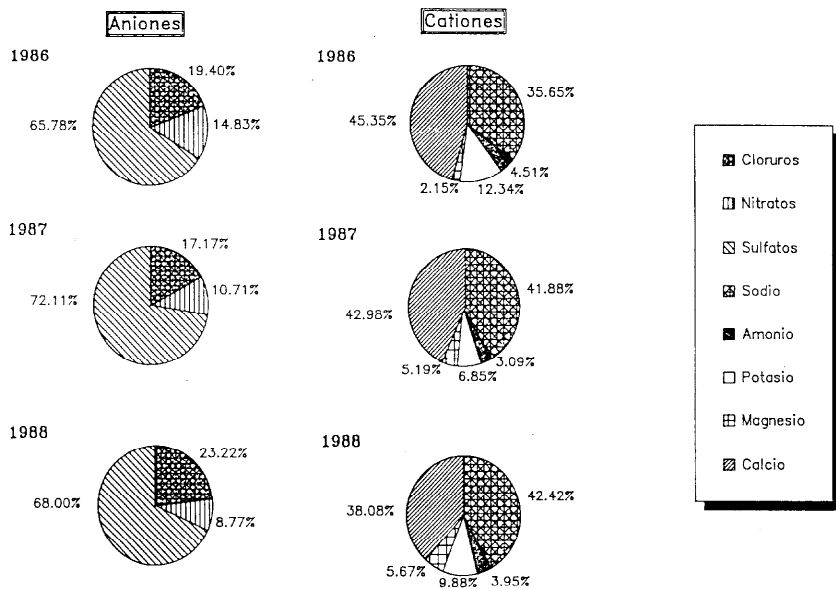


FIGURA 3
Porcentaje de cada tipo de ión en el total correspondiente. Sestao

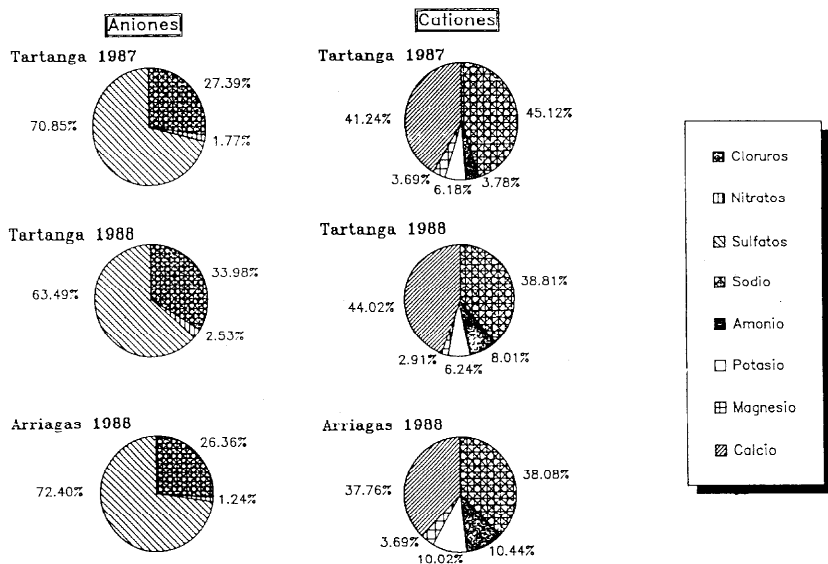


TABLA 7
Coefficientes de correlación de las regresiones lineales. Bilbao (n = 127)

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	NH_4^+	Na^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	TSP
Ca^{2+}	1								
Mg^{2+}	0,5117**	1							
K^+	0,4504**	0,3140**	1						
NH_4^+	0,0106	-0,0334	0,1710	1					
Na^+	0,0561	0,4472**	0,1588	0,0244	1				
SO_4^{2-}	0,4936**	0,4194**	0,4413**	0,2994**	0,2111*	1			
NO_3^-	0,5047**	0,4361**	0,4572**	0,0216	0,1932	0,4941**	1		
Cl^-	-0,1144	0,2463**	-0,0645	-0,1743	0,3263**	0,0896	-0,2096	1	
TSP	0,6086**	0,3660**	0,5415**	0,0728	0,0996	0,6220**	0,4183**	0,0619	1

** p < 0,01 * p < 0,05

FIGURA 4
Porcentaje de cada tipo de ión en el total correspondiente. Erandio

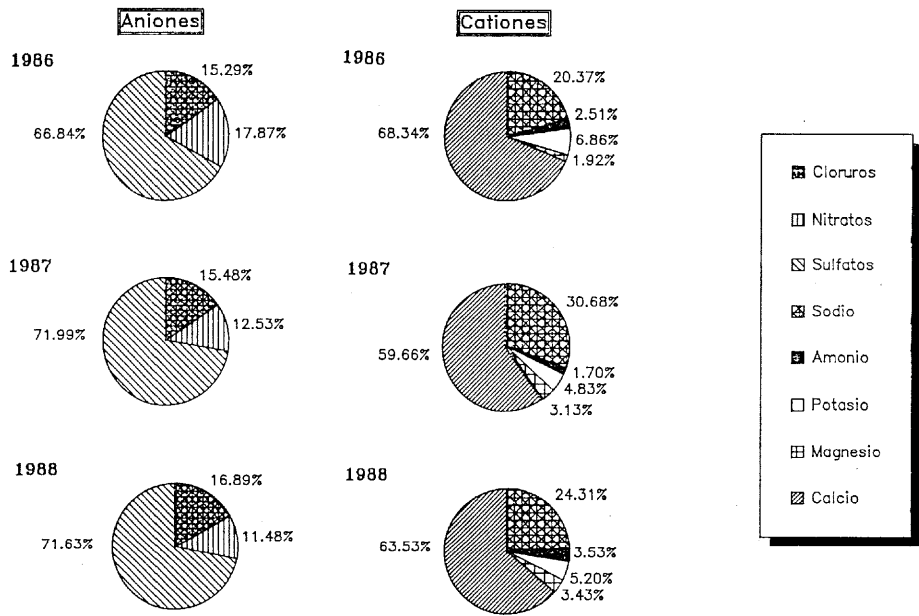


TABLA 8

Coeficientes de correlación de las regresiones lineales. Sestao (n = 94)

** p < 0,01 * p < 0,05

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	TSP
Ca ²⁺	1								
Mg ²⁺	0,0138	1							
K ⁺	0,1778	0,0935	1						
NH ₄ ⁺	0,0570	-0,2834	0,0234	1					
Na ⁺	0,0630	0,2597	0,1651	0,2274**	1				
SO ₄ ²⁻	0,4051**	-0,0244	0,3150**	0,5039**	0,2642*	1			
NO ₃ ⁻	0,4571*	-0,1016	0,3422**	0,1887	0,0544	0,6282**	1		
Cl ⁻	0,0198	0,1014	0,0927	-0,2905	0,0933	0,0200	0,1995*	1	
TSP	0,6724**	0,1008	0,2708	0,1216	0,2514*	0,5625**	0,5384**	0,1316	1

TABLA 9

Coeficientes de correlación de las regresiones lineales. Erandio-Tartanga (n = 41)

** p < 0,01 * p < 0,05

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	TSP
Ca ²⁺	1								
Mg ²⁺	0,3878*	1							
K ⁺	0,4441**	0,2097	1						
NH ₄ ⁺	0,3174*	0,0929	0,4469**	1					
Na ⁺	0,3658*	0,6358**	0,4798**	0,1422	1				
SO ₄ ²⁻	0,5055**	0,3069**	0,7220**	0,5624**	0,5289**	1			
NO ₃ ⁻	0,1564	0,1075	-0,0288	-0,1856	0,0077	-0,1243	1		
Cl ⁻	0,6383**	0,4719**	0,0947	0,0634	0,3060*	0,1813	0,3134	1	
TSP	0,8034**	0,3536*	0,6022**	0,3855*	0,3460*	0,7002**	0,1380	0,6029**	1

TABLA 10

Coeficientes de correlación de las regresiones lineales. Erandio-Arriagas (n = 15)

** p < 0,01 * p < 0,05

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	TSP
Ca ²⁺	1								
Mg ²⁺	0,7517**	1							
K ⁺	0,7658**	0,6901**	1						
NH ₄ ⁺	0,0785	0,3303	0,0868	1					
Na ⁺	0,4595	0,7181**	0,4785	0,1937	1				
SO ₄ ²⁻	0,2797	0,3556	0,4356	0,4930	0,5531*	1			
NO ₃ ⁻	0,1987	0,0095	0,2130	-0,3057	0,0777	-0,2043	1		
Cl ⁻	0,9287**	0,8294**	0,8003	0,0117	0,5274*	0,3576	0,1617	1	
TSP	0,8124**	0,6312**	0,7658**	-0,0042	0,4030	0,5662*	0,1916	0,8829**	1

Un resumen global de estos estudios fraccionados se muestra en la figura 1.

Dentro de los aniones y los cationes se han realizado estudios del porcentaje de cada tipo de ión en el total correspondiente. Esto se muestra en las figuras 2, 3 y 4, donde aparecen representadas Bilbao, Sestao y Erandio, respectivamente.

3.3. Correlaciones interparamétricas

Con objeto de establecer el posible co-origen de los elementos integrantes del aerosol atmosférico y/o procesos de formación de los mismos, se ha procedido al análisis de correlación mediante regresiones lineales. En la tabla 7 figuran los coeficientes de correlación de las regresiones lineales entre los diferentes parámetros estudiados en Bilbao y su nivel de significancia al 99 % y 95 %. Del mismo modo, las tablas 8, 9 y 10 muestran los

coeficientes de correlación de las regresiones interparamétricas en Sestao, Erandio-Tartanga y Erandio-Arriagas, respectivamente.

4. DISCUSION

La finalidad primordial de los estudios de contaminación atmosférica es deducir las repercusiones que ésta tiene para la salud del hombre y de su ecosistema terrestre. En tal sentido, los efectos sobre la salud de las partículas en suspensión, pueden establecerse por comparación con los valores guía, estimados por la Organización Mundial de la Salud⁴ y que, para el caso de las partículas en suspensión totales medidas por gravimetría, son:

- *Media aritmética anual*, comprendida entre 60 y 90 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.
- *Percentil 98 de los valores diarios*, comprendidos entre 150 y 230 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

La Legislación española, en lo referente a partículas en suspensión ⁵, establece los niveles admisibles de partículas, o bien asociados con los de dióxido de azufre o bien aislados, pero determinados en ambos casos por el método de medición del humo normalizado, por lo que estos valores no pueden ser aplicados en este trabajo. La Directiva 80/779/CEE ⁶ relativa a los valores límite y a los valores guía de calidad atmosférica para el SO₂ y las partículas en suspensión es más amplia, al considerar la determinación de partículas tanto como humo normalizado como totales por gravimetría y así, en la reciente modificación de la misma ⁷, se establecen valores asociados de partículas con SO₂ y aislados, dando un valor límite para las partículas en suspensión, medidas por el método gravimétrico, de 150 µg · m⁻³ como media aritmética de los valores medios diarios registrados durante el año.

Para disponer de un juicio de calidad sanitario de las partículas totales en suspensión, hacemos referencia a la tabla 1, que recoge las concentraciones medias anuales en las estaciones de toma de muestra estudiadas, donde observamos que las medias máximas se encuentran en Bilbao (112 µg · m⁻³), seguido de Sestao (entre 83 y 98 µg · m⁻³), y con concentraciones prácticamente de la mitad las dos estaciones de Erandio. Estableciendo una comparación de la situación atmosférica en estas ciudades norteñas con las de otras zonas españolas ⁸ y frente al resto del mundo ⁹, diremos que los valores de Bilbao y Sestao son superiores a los de otras zonas industriales como Puertollano, urbanas como Madrid y, lógicamente, mucho mayores que en estaciones de carácter rural. Por otra parte, Bilbao y Sestao sobrepasan los valores guía anuales que establece la OMS, mientras que, de los resultados hallados en otras ciudades del mundo, más de la mitad superan estos valores, destacando el hecho de la ciudad de Kuwait con

concentraciones medias anuales de hasta 600 µg · m⁻³.

Según se ha dicho anteriormente, estos valores gravimétricos no pueden ser comparados con la normativa española, que expresa la concentración de partículas por otro método de determinación (el humo normalizado) y son inferiores a los establecidos como valores límite en la Directiva Comunitaria ⁷.

Las partículas en suspensión en el aire son portadoras de diferentes compuestos, entre ellos aniones y cationes, cuyas concentraciones medias anuales aparecen igualmente en la tabla 1. Los cloruros no presentan variación apreciable en las diferentes estaciones, encontrándose incluso concentraciones ligeramente superiores en las estaciones de Erandio, en donde la concentración másica de partículas era la mitad de las otras estaciones. Todas estas concentraciones son entre cuatro y cinco veces superiores a las encontradas en puntos urbanos e industriales del interior de la península ⁸, al estar las estaciones objeto de estudio claramente influenciadas por la contaminación natural del aerosol marino y a la antropogénica, de procesos fabriles y algo superiores a las encontradas por Willison ¹⁰ en el condado de Lancaster (Reino Unido).

Si nos referimos a los nitratos, procedentes principalmente de la oxidación de los óxidos de nitrógeno, los valores más altos se encuentran en Bilbao y Sestao, registrándose una disminución a lo largo del período estudiado y resultando bastante próximos a los existentes en Madrid ⁸. Son de destacar los niveles anuales de nitratos encontrados en las estaciones de Erandio, que son del orden de los existentes en las estaciones de fondo del centro de España ⁸. Comparando con estaciones mundiales, los valores de Bilbao y Sestao son inferiores a los encontrados por Harrison y Pfo ¹¹ en Lancaster, y similares a los de

Clarke y col.¹² en el Reino Unido, tanto en zonas urbanas como rurales.

Los sulfatos particulados siguen la misma tendencia que el soporte en el que van, pues se encuentran en mayores concentraciones en Bilbao y Sestao y en casi la mitad de éstos en las dos estaciones de Erandio, siendo estas últimas similares a las citadas por Harrison y Pio¹¹ en el noroeste de Inglaterra y las de Bilbao más próximas a las encontradas por Brosset¹³ en Onsala, por Müller y col.¹⁴ en Alemania y por Elshout y col.¹⁵ en Holanda.

Si consideramos la media diaria de $25 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ de sulfato particulado como límite admisible, cifra establecida en algunos Estados de USA que tienen legislación para este contaminante, este valor se ha superado, el 7 % de los días en Bilbao, el 12 % en Sestao, el 15 % en Erandio-Tartanga y el 13 % en Erandio-Arriagas. La repercusión sanitaria de estos sulfatos depende del catión que lleven asociado¹⁶.

Con referencia a las concentraciones de cationes integrantes del aerosol atmosférico muestreado, los valores más altos de sodio se encuentran en Sestao, mostrando Bilbao concentraciones próximas y cerca de la mitad de las estaciones situadas en Erandio. Como se puede observar, este anión no muestra la misma tendencia que los cloruros, con los cuales en un principio y, debido a su posible origen marino, debería estar relacionado llevando a sospechar de la existencia de una fuente de cloruros ajena a la fuente natural marina en Erandio. Al ser el origen del sodio principalmente marino, aunque en ocasiones sea terrestre, su comparación con concentraciones encontradas en otras ubicaciones no resulta pertinente, pues su mayor o menor abundancia depende de su mayor o menor proximidad al litoral.

El ion amonio, cuyo origen natural son los procesos biológicos, mientras que antropogénicamente es introducido en la atmósfera por procesos industriales y agrícolas, presenta sus concentraciones mayores en las estaciones de Erandio, y concentraciones muy bajas en Bilbao y Sestao. En conjunto, todos los niveles son inferiores a los encontrados en la literatura, tanto en zonas rurales^{17,18} como en episodios de alta contaminación¹⁹, pudiendo deberse estas diferencias a la utilización por los otros autores de métodos de análisis convencionales espectrofotométricos y, principalmente, a que el amonio atmosférico estuviese unido a nitrato de alta volatilidad y no retenido en las partículas.

La existencia de potasio en las partículas puede deberse, tanto a un origen térrico (natural) como a procesos industriales y agrícolas (artificial), siendo las concentraciones de este ion superiores en Bilbao y Sestao que en las estaciones de Erandio, y encontrándose los niveles mayores en 1986. Estos niveles son superiores a los existentes en estaciones rurales inglesas¹⁷, americanas²⁰ y suecas²¹, inferiores a los encontrados en episodios de alta contaminación¹⁹ y muy similares a los de zonas urbanas e industriales americanas²².

Los iones magnesio y calcio tienen los mismos orígenes naturales y antropogénicos que el potasio, presentando las concentraciones menores en las estaciones de Erandio, y siendo significativas las altas concentraciones de calcio encontradas en Bilbao. Las concentraciones de magnesio no son mucho más elevadas que las encontradas en atmósferas de fondo^{17,20}, sucediendo lo contrario con los niveles medios de calcio, similares a los detectados en episodios de alta contaminación¹⁹ y demostrando la existencia de focos emisores de calcio en estas áreas, y principalmente en Bilbao.

De los estudios por períodos estacionales, realizados en Bilbao (tabla 2) y en Sestao (tabla 3), se deduce que no hay una diferencia muy significativa en la concentración de partículas a lo largo del año, si bien las concentraciones menores se alcanzan en primavera. De igual modo, no se aprecia variación estacional significativa en ninguno de los componentes del aerosol estudiados. Este hecho es contrario a lo encontrado en otras localizaciones del interior⁸ en las que hay aumento en las concentraciones de aniones en el período otoñal e invernal.

Las concentraciones de aniones y cationes que integran el aerosol atmosférico ya han sido presentadas anteriormente, por lo que va ahora a examinarse el porcentaje de aniones y cationes respecto al total de la masa de partículas, y cada anión y catión frente al total de aniones y cationes, respectivamente. En este sentido, la tabla 4 presenta el porcentaje anual de iones en el aerosol atmosférico en los cuatro puntos de muestreo. Como se observa, los aniones representan entre el 17,32 % (Bilbao 1986) y el 25,36 % (Sestao 1988), mientras que los cationes van del 7,92 % (Erandio-Arriagas 1988) al 12,09 % (Bilbao 1986). Estos porcentajes de aniones son superiores al existente en Madrid (13,82 %)⁸ y a los encontrados por Lee y col.²³ y por Harrison y Pio¹¹ en Gran Bretaña.

Al igual que en las concentraciones, no se observa ninguna variación significativa en el estudio porcentual por períodos estacionales en Bilbao y Sestao.

Estos porcentajes expresados en el período total (figura 1) muestran unos valores muy estables en las diferentes estaciones, con un ligero predominio de aniones en Sestao y de cationes en Bilbao, siendo el contenido de aniones entre dos y tres veces superior al de cationes.

Dentro de los aniones (figuras 2, 3 y 4), el predominante es el sulfato, seguido de los cloruros y posteriormente de los nitratos, mientras que la secuencia en puntos del interior⁸ invierte el orden de cloruros y nitratos, habiendo también una ligera alteración de los porcentajes en valor numérico. En cuanto a los cationes, el calcio es el catión claramente predominante en Bilbao, seguido del sodio y potasio, y habiendo porcentajes bastante similares de amonio y magnesio. Este predominio de calcio no se manifiesta en las otras estaciones, presentándose porcentajes muy similares en torno al 40 % de sodio y calcio, y variables según las estaciones de potasio, magnesio y amonio. Estos resultados demuestran el predominio del ion cloruro en todas las estaciones y principalmente en las de Erandio, lo cual no solamente puede atribuirse al aerosol marino, como ya se ha mencionado, sino a fuentes antropogénicas.

Para el estudio de las correlaciones existentes entre los diferentes parámetros analizados, vamos a establecer cuatro grupos:

- a) Correlaciones entre partículas en suspensión totales y componentes de las mismas.
- b) Correlaciones interaniónicas.
- c) Correlaciones intercatiónicas.
- d) Correlaciones aniones vs. cationes.

Con respecto a las correlaciones entre masa de partículas y su contenido químico, es de resaltar los excelentes coeficientes de correlación obtenidos en las regresiones lineales entre TSP y Cl^- en las dos estaciones de Erandio y con los aniones posiblemente secundarios NO_3^- y SO_4^{2-} en Bilbao y Sestao. Mientras que con los cationes, la correlación es buena con K^+ y Mg^{2+} en todas las estaciones excepto en Sestao, con Na^+ sólo en Sestao y excelente

con Ca^{2+} en todas las estaciones. Por otra parte, en ninguno de los puntos de muestreo se han obtenido significativos coeficientes de correlación con el ion amonio contenido en las partículas.

En las correlaciones interaniónicas, es importante destacar las buenas correlaciones existentes en Bilbao y Sestao entre nitratos y sulfatos, pero no en las dos estaciones de Erandio. Por su parte, en las correlaciones intercатиónicas es de destacar la práctica ausencia de correlación del NH_4^+ con los otros cationes, así como los excelentes coeficientes obtenidos en las correlaciones entre sodio y magnesio en todas las estaciones y los obtenidos entre Mg^{2+} y Ca^{2+} en todos los puntos, excepto Sestao.

Las relaciones entre aniones y cationes nos llevan al establecimiento de significantes correlaciones, excepto en Sestao, entre Cl^- y N_3^+ y entre Cl^- y Mg^{2+} , así como las obtenidas entre NO_3^- y K^+ y NO_3^- y Ca^{2+} en Bilbao y Sestao. En cuanto al sulfato, es importante señalar la buena correlación existente con el NH_4^+ excepto en Erandio-Arriagas.

De todo lo anteriormente expuesto se pueden establecer quizás dos tipos de aerosol, uno en Bilbao y Sestao, en el cual destacan las buenas correlaciones entre la masa de partículas y los aniones sulfato y nitrato y de estos aniones entre sí, la posible unión en ellos de sulfato con amonio y de nitrato con potasio y calcio. Lo más característico del otro tipo de aerosol, el de Erandio, es la relación entre el contenido másico de partículas y los cloruros y la ausencia de correlación entre los aniones secundarios, aunque es necesario proseguir en los muestreos, debido al escaso número de muestras utilizadas en estas estaciones.

5. CONCLUSIONES

Las concentraciones másicas de partículas totales en suspensión en Bilbao y Sestao son más elevadas que en Erandio.

Los niveles de cloruros son superiores a los encontrados en puntos urbanos e industriales del interior de la Península, debido tanto a su origen marino como a las emisiones industriales. Los nitratos particulados, por el contrario, no muestran valores superiores a los de otras estaciones urbanas españolas, debido probablemente a su carácter secundario y urbano procedente de las emisiones de óxidos de nitrógeno en alto grado, de los automóviles. Por último, los sulfatos presentan valores altos y esporádicamente superan los valores admisibles establecidos en normativas extranjeras.

De los niveles de cationes resaltaremos las bajas concentraciones de amonio en todas las estaciones y las elevadas concentraciones de calcio principalmente en Bilbao.

Los porcentajes de aniones respecto al total de la masa oscilan entre el 17,32% (Bilbao 1986) y el 25,36% (Sestao 1988), mientras que los cationes van del 7,92% (Erandio-Arriagas 1988) al 12,09% (Bilbao 1986).

La secuencia en el porcentaje de aniones es sulfato seguido de cloruros y de nitratos, lo que lo diferencia de otros aerosoles urbano-industriales. El de cationes muestra diferencias entre las distintas ubicaciones, existiendo predominio de calcio en Bilbao (~60%), mientras que en las otras estaciones calcio y sodio están en torno cada uno al 40% y presentando ligeras variaciones los demás cationes.

Apoyando lo expuesto anteriormente y mediante el estudio de correlaciones, se pueden establecer dos tipos de aerosoles,

uno el de Bilbao y Sestao y otro el de Erandio.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su reconocimiento explícito a D. Gabriel Merinero Riesco, del Centro Nacional de Sanidad Ambiental, por las determinaciones gravimétricas de partículas.

BIBLIOGRAFIA

1. Hidy GM, Brock JR. An assesment of the global sources of tropospheric aerosol. En: Englund HM, Beery WT. Editors Proceeding Secon Clean Air Congress. 1970 Dic 6-11. Washington DC. New York: Academy Press, 1971.
2. World Health Organization. Air monoto-ring programme design for urban and industrial areas. Ginebra: WHO; 1977 ofset publication 38.
3. Boletín Oficial del Estado. Orden Ministerial de 10 de agosto de 1976, por la que se dictan normas técnicas para análisis y valoración de contaminantes atmosféricos de naturaleza química. B.O.E. núm. 266, 5/11/76.
4. World Health Organization. Sulfur oxides and suspended particulate matter. Ginebra: WHO; 1979. Environmental Health Criteria 8.
5. Boletín Oficial del Estado. Real Decreto de 1 de agosto 1985, por el que se dictan "Nuevas normas de calidad del aire en lo referente a contaminación por dióxido de azufre y partículas". BOE núm. 1613.
6. Diario Oficial de las Comunidades Europeas, Directiva 80/779/CEE, relativa a los valores límite y a los valores guía de calidad para el SO₂ y las partículas en suspensión. DOCE, 1980.
7. Diario Oficial de las Comunidades Europeas, Directiva 89/427/CEE, modificación parcial de la Directiva 80/779/DOCE, 1989.
8. Fernández Patier R. Investigación de iones sulfato en las partículas en suspensión en el aire. Influencia meteorológica y relación con otros contaminantes [Tesis doctoral]. Madrid: Universidad Complutense. Facultad de Farmacia, 1990.
9. World Health Organization. "Global pollution and health-related environmental monitoring". Ginebra: WHO, 1987.
10. Willison MJ, Clarke AG, Zeki EM. Seasonal variation in atmospheric aerosol concentration and composition at urban and rural sites in Northern England. Atmosph Environ 1985; 19: 1081-1089.
11. Harrison RM, Pio CA (1983). "A comparative study of the ionic composition of rainwater and atmospheric aerosols: Implications of the mechanism of acidification of rainwater". Atmosph Environ 1983; 17: 2539-2543.
12. Clarke AG, Willison MJ, Zeki EM (1984). A comparison of urban and rural aerosol composition using dichotomus samplers. Atmosph Environ 1984; 18: 1767-1775.
13. Brosset C. Water-soluble sulphur compounds in aerosols. Atmosph Environ 1978; 12: 25-38.
14. Müller J, Reuver H, Jost D. Measurements of F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ ions rainwater and particulate matter by aid of ionic-chromatography. En: Proceeding of the second European Symposium Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants. 20 Sept-10 Oct 1981. Varese. Italia: 440-445.
15. Elshout AJ, Viljeer JW, Van Duvren H. Sulphates and sulphuric acid in the atmosphere in the years 1971-1976 in the Netherlands. Atmosph Environ 1978; 12: 785-790.
16. Amdur MO, Bayles J, Ugro V, Underhill DW. Comparative irritant potency of sulphate salts. Environ Res 1978; 16: 1-8.
17. Harrison RM, Pio CA. Size-differentiated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and polluted continental origin. Atmosph Environ 1983; 17: 1733-1738.
18. Harrison RM, Pio CA. An investigation of the atmospheric HNO₃ - NH₃ - NH₄NO₃ equilibrium relationship in a cool humid climate. Tellus 1983; 35: 155-159.

19. Demuyneck M, Rahn KA, Janssens M, Dams R. Chemical analysis of airborne particulate matter during a period of unusually high pollution. *Atmosph Environ* 1976; 10: 21-26.
20. Dutkiewicz VA, Malstead JA, Parekh PP, Khan A, Husain L. Anatomy of an episode of high sulfate concentration at Whiteface Mountain, New York. *Atmosph Environ* 1983; 17: 1475-1482.
21. Lannefons H, Hansson HC, Granat L. "Background aerosol composition in southern Sweden-fourteen micro and macro constituents measured in seven particle size intervals at one site during one year". *Atmosph Environ* 1983; 17: 87-101.
22. Robert K. Sampling and analysis of atmospheric sulfates and related species. *Atmosph Environ* 1978; 12: 55-8.
23. Lee RE, Caldwell J, Akland GG, Fankhauser R. The distribution and transport of airborne particulate matter and inorganic components in Great Britain. *Atmosph Environ* 1974; 8: 1095-1109.