

ESTUDO DOS NIVEIS DE ARSÉNICO, CADMIO, CHUMBO, NÍQUEL E BENZO(A)PIRENO EN AEROSOIS ATMOSFÉRICOS NUNHA AGLOMERACIÓN DE GALICIA



Proxecto Financiado con Fondos FEDER

Este estudo foi encargado pola Subdirección Xeral de Tecnoloxía e Control Ambiental da Dirección Xeral de Calidade e Avaliación Ambiental da Consellería de Medio Ambiente e Desenvolvemento Sostible (Xunta de Galicia) e elaborado polo grupo de investigación Química Analítica Aplicada (QANAP) no Instituto Universitario de Medio Ambiente (Universidade da Coruña).

Coordinador do grupo QANAP: Dr. Darío Prada Rodríguez

Directora do Departamento de Química Analítica: Dra. Soledad Muniategui Lorenzo

Decembro 2007



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Metais pesados	2
1.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos	3
2. CONTEXTO LEGAL	6
3. OBXECTIVO	9
4. METODOLOXÍA	10
4.1. Análise de As, Cd, Pb e Ni	18
4.2. Análise de benzo(a)pireno	19
5. RESULTADOS	20
6. CONCLUSIÓNS	34
7. BIBLIOGRAFÍA	35



1. INTRODUCCIÓN

O aire é un ben común indispensable para a vida e que, por tanto, debe estar suxeito a normas que garanten unha calidade necesaria para o desenvolvemento normal dos seres vivos e a conservación do patrimonio natural e cultural da humanidade. Todos os cidadáns teñen dereito a respirar aire limpo e sen riscos para a saúde. Porén, na actualidade atopamos unha ampla porcentaxe de poboación urbana que soporta concentracións elevadas de contaminación atmosférica.

Estímase que mais das tres cuartas partes da poboación española que vive en contornos urbanos e unha parte importante desta atópase sometida a elevadas concentracións de contaminantes. Ademais, existe unha demanda crecente de información sobre a calidade do aire por parte dos cidadáns que están interesados na súa saúde.

A calidade do aire, ou mellor dito a súa degradación ou contaminación, é o resultado de fenómenos complexos derivados dunha pluralidade de causas e efectos asociados, en xeral, á actividade humana e á emisión de contaminantes á atmosfera.

A calidade do aire nun territorio determinado ven dada pola distribución xeográfica das fontes de emisión, as cantidades de contaminantes emitidas, os procesos físico-químicos que se producen na atmosfera e a climatoloxía e a orografía, que condicionan enormemente os procesos de dispersión e transporte. En xeral, as concentracións de calquera contaminante nun punto da superficie responden en cada momento ao balance entre diferentes procesos de aporte e eliminación dos contaminantes implicados.

Entre os procesos de aporte atópanse as emisións primarias desde fontes naturais e antropoxénicas (causadas polo home), a formación *in situ* de compostos secundarios como resultado das transformacións químicas que teñen lugar na atmosfera (moitas destas activadas pola enerxía da radiación solar) e o aporte de contaminantes desde áreas veciñas.

En canto aos procesos de eliminación ou destrución, os mais importantes son as reaccións químicas, que implican a formación de compostos secundarios a partir doutros compostos primarios e secundarios que desaparecen, os procesos de deposición seca e húmida sobre a superficie e o transporte de contaminantes provocado por movementos atmosféricos, tanto na dimensión horizontal (advección) como na vertical (turbulencia mecánica e/ou convectiva, e inxección/transporte vertical por interacción entre masas aéreas ou por forzamento orográfico).

Ademais, as concentracións poden variar como resposta a cambios na profundidade da capa de mestura (a capa atmosférica en contacto coa superficie onde a turbulencia térmica e mecánica inducida por este contacto mantén a composición do aire relativamente homoxénea). A redución desta altura da capa de mestura, como ocorre baixo situacións de inversión térmica, pode incrementar significativamente as concentracións ao reducir o volume de mestura. Nas aglomeracións urbanas hai que considerar tamén o deseño das cidades, que pode ter unha gran influencia na dispersión. Por exemplo, nas zonas vellas das cidades, caracterizadas por rúas estreitas, esta dispersión pode estar restrinxida polo que os niveis de concentración dos contaminantes poden ser elevados a pesar de que nestas zonas non se produzan as emisións máis importantes.

Tendo en conta os seus importantes efectos na saúde e no medio ambiente, un aire limpo converteuse nun obxectivo prioritario da política ambiental e das estratexias de desenvolvemento sostible, xa que é un factor determinante da calidade de vida e que se percibe como unha demanda social crecente.

Segundo a Lei 8/2002, do 18 de decembro, de protección do ambiente atmosférico de Galicia, a contaminación atmosférica defínese como a introducción na atmosfera polo home, directa ou indirectamente, de substancias ou formas de enerxía que, por si mesmas ou como consecuencia da súa transformación, teñan unha acción nociva de tal natureza que implique un risco sobre a saúde humana ou o medio ambiente, que lles cause danos, inmediatos ou diferidos, ou molestias ás persoas, aos recursos biolóxicos, aos ecosistemas e aos bens de calquera natureza.

1.1. Metais pesados

Nos últimos anos, varios metais e compostos metálicos identificáronse como contaminantes do aire e púxose en vigor a lexislación reguladora co fin de limitar a súa emisión á atmosfera.

Os metais que aparecen na atmosfera, na inmensa maioría, teñen como orixe as actividades humanas. Aparecen a nivel illado ou xunto con outros produtos, como o po, formando aerosois. Os procesos industriais, o transporte e a combustión son as principais fontes de metais no aire. En concreto, en moitos combustibles volatilízanse chumbo, cinc e cadmio. O chumbo utilizouse como antidetonante nas gasolinas, aínda que este uso está prohibido na Unión Europea desde 2001. As pinturas levan metais nos pigmentos tales como chumbo (pinturas vermellas ao minio, laranxas ou amarelas), cadmio (pinturas amarelas), cromo (pinturas anticorrosión) ou mercurio (certas pinturas amarelas).

Os metais pesados máis comúns desde o punto de vista da contaminación atmosférica son os seguintes: chumbo (Pb), arsénico (As), cadmio (Cd), berilio (Be), cinc (Zn), torio (Th), vanadio (V), mercurio (Hg), níquel (Ni) e cromo (Cr).

Destes metais, os que actualmente están lexislados en aire, asociados á materia particulada en suspensión (PM10), son chumbo, arsénico, cadmio, níquel e mercurio e que se pasan a describir brevemente as súas fontes de emisión.

O chumbo atópase amplamente distribuído na natureza, pero normalmente o risco máximo xorde das emisións antropoxénicas á atmosfera. Os fumes e o po proceden da fundición do chumbo, da fabricación de insecticidas, pinturas, vidros e baterías de almacenamento. As concentracións de chumbo no aire son relativamente elevadas en áreas con produción de aceiro e cerámica.

O arsénico atópase libre na natureza e tamén formando diversos minerais. Os seus principais usos son como aliaxes en numerosos metais, e na agricultura e gandería para combater insectos e parasitos. Os niveis de arsénico en aire son relativamente elevados en áreas con industria metalúrxica do cobre ou de produción de cerámica e con centrais térmicas de combustión de carbón.

O cadmio é outro metal problemático no que a contaminación atmosférica se refire. As principais fontes de emisión son a súa extracción e uso en acumuladores, pilas, tratamento de superficies, combustión de plásticos (incineración de residuos).

O níquel emítese á atmosfera en certos procesos industriais e en diversas manufacturas, como nas petroquímicas, industria do aceiro e aliaxes de níquel, combustión de fuel-oil, así como na combustión de aceites residuais.

O mercurio atmosférico pode proceder da industria (industrias de cloro, sosa), a incineración de residuos urbanos ou a minaría de sulfuros. Neste estudo non se incluíu o mercurio xa que a lexislación vixente indica a súa avaliación como depósito e en fase gas (RD 1073/2002).

1.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos

A contaminación das atmosferas urbanas por compostos carbonosos recibiu considerable atención durante a última década do século XX, principalmente debido ao risco de saúde pública asociado ás partículas finas e aos efectos mutaxénicos dos HAP (hidrocarburos aromáticos policíclicos). A gran variedade de compostos orgánicos detectados nas partículas urbanas pódese dividir en dous grupos maioritarios: os que se orixinan

directamente pola combustión incompleta de combustibles fósiles e se adsorben na superficie do material particulado, e os hidrocarburos oxidados que se poden producir durante reaccións de oxidación atmosférica.

Os HAP constitúen un gran grupo de compostos orgánicos que presentan unhas estruturas moleculares que conteñen dous ou máis aneis aromáticos unidos. Inicialmente emítense como gases durante os procesos de combustión. Os de menor peso molecular (de dous a tres aneis), que xeralmente non son canceríxenos, continúan en fase gas. Os de maior peso molecular (con máis de tres aneis) adhírense rapidamente ás partículas existentes, normalmente partículas de feluxe, por adsorción ou condensación durante o arrefriamento do gas. O máis coñecido é o benzo(a)pireno que contén cinco aneis. As fontes naturais inclúen a combustión (incendios forestais e erupcións volcánicas) e a biosíntese (dióxese de sedimentos e conversión biolóxica de precursores bioxénicos). As fontes maioritarias de HAP en atmosferas urbanas son fontes antropoxénicas, que inclúen os vehículos de motor diesel e gasolina, as calefaccións domésticas, tanto de gas coma doutros derivados do petróleo, as incineradoras municipais e a combustión do carbón utilizada para xerar enerxía eléctrica e calorífica, así como a industria do aceiro.

Os niveis de HAP de orixe natural son moi baixos e, polo tanto, difíciles de estimar exactamente mentres que os orixinados en procesos de combustión inducidos ou controlados polo home, son máis importantes e fáciles de cuantificar. Porén, son as fontes naturais as que proporcionan as concentracións de fondo destes compostos no medio ambiente. A biosíntese do benzo(a)pireno e outros HAP foi demostrada en plantas (sementes de trigo e centeo) e en algas (*Chlorella vulgaris*). Ademais, foron extraídos HAP con propiedades carcinoxénicas dunha gran variedade de plantas, incluíndo follas e raíces de vexetais, froitas, cereais e fungos e cogumelos comestibles, onde ao parecer concéntranse principalmente nos tecidos activos, ademais de en varias bacterias mariñas e fitoplancton.

A exposición aos HAP está asociada con efectos que inclúen toxicidade na reprodución, na medula ósea e cardiovascular, supresión do sistema inmune e toxicidade no fígado. Non obstante, o efecto tóxico máis importante como resultado da exposición aos HAP é o cancro.

A Axencia de Protección do Medio Ambiente de EEUU (EPA) cataloga 16 HAP (figura 1) como contaminantes prioritarios: naftaleno (Naf), acenaftileno (Aci), acenafteno (Ace), fluoreno (Fl), fenantreno (Fe), antraceno (Ant), fluoranteno (Ft), pireno (Pir), benz(a)antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo(b)fluoranteno (BbFt), benzo(k)fluoranteno (BkFt), benzo(a)pireno (BaP), dibenz(a,h)antraceno (DBahA), benzo(ghi)perileno (BghiP) e

indeno(1,2,3-cd)pireno (IP).

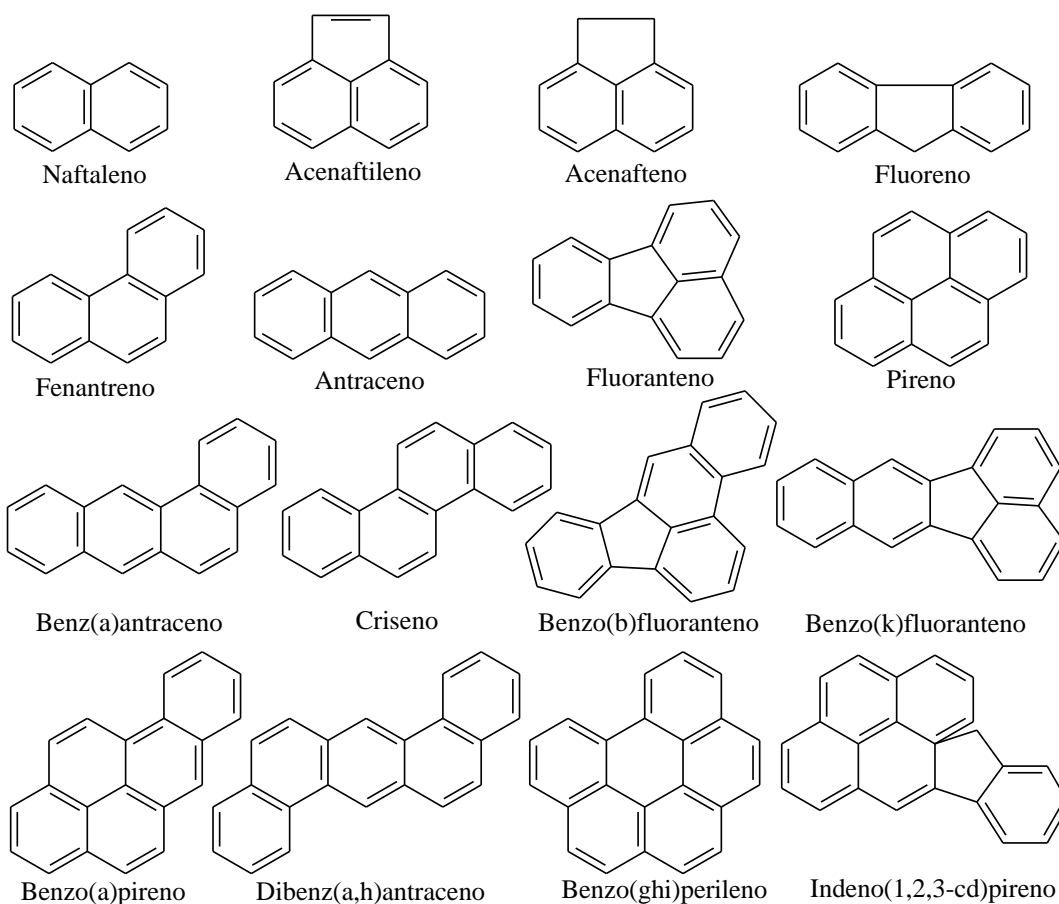


Figura 1. HAP catalogados pola EPA como contaminantes prioritarios

Neste estudo só se determinou o benzo(a)pireno porque como se verá no seguinte parágrafo, este composto foi elixido como representativo dos HAP debido á súa toxicidade.

2. CONTEXTO LEGAL

A normativa vixente en España sobre a calidade do aire iniciase coa Lei 38/1972, do 22 de decembro, de protección do ambiente atmosférico, anterior á Constitución Española que sinala no artigo 45 o dereito dos españois a dispor dun medio ambiente san, incluíndo, naturalmente o medio atmosférico.

En xeral, pode considerarse unha normativa bastante obsoleta aínda que se foron incluíndo actualizacións para ir incorporando ao noso regulamento xurídico as directivas que se foron promulgando na Unión Europea.

A Directiva 96/62/CE do Consello, do 27 de setembro de 1996, sobre avaliación e xestión da calidade do aire ambiente (Directiva marco) proporciona un marco comunitario para as medidas nacionais, rexionais e locais destinadas a mellorar a calidade do aire ambiente cando sexa necesario e mantela cando sexa boa. Esta directiva supón un cambio importante na avaliación e xestión da calidade do aire ambiente. Como consecuencia desta directiva o Consello desenvolve nos seguintes anos ata catro novas directivas: a 1999/30/CE, que establece criterios de avaliación e valores límite para o dióxido de xofre (SO₂), o dióxido de nitróxeno (NO₂) e óxidos de nitróxeno (NO_x), partículas (PM₁₀) e chumbo, a Directiva 2000/69/CE, para o monóxido de carbono (CO) e o benceno (C₆H₆), a Directiva 2002/3/CE sobre ozono e a directiva relativa ao arsénico, o cadmio, o mercurio, o níquel e os hidrocarburos aromáticos policíclicos en aire ambiente (Directiva 2004/107/CE).

A Directiva 1999/30/CE e a Directiva 2000/69/CE foron incorporadas á lexislación estatal mediante o Real decreto 1073/2002, do 18 de outubro, sobre avaliación e xestión da calidade do aire ambiente en relación co dióxido de xofre, dióxido de nitróxeno, óxidos de nitróxeno, partículas, chumbo, benceno e monóxido de carbono, que implica a derogación dos Reais Decretos 717/1987 e 1321/1992, así como do Decreto 833/75 no que se refire ao monóxido de carbono, establecendo novos valores límite e límites de alerta para os contaminantes que regula. Enténdese por valor límite o nivel que non debe superarse e que foi fixado baseándose en coñecementos científicos, co fin de evitar, previr ou reducir os efectos nocivos para a saúde humana e para o medio ambiente no seu conxunto.

Para a maioría dos valores límite establécese unha marxe de tolerancia (MdT), que se define como “a porcentaxe do valor límite ou cantidade no que este pode superarse segundo unhas condicións establecidas”. Esta porcentaxe vai reducíndose anualmente de forma gradual ata alcanzar o valor límite nun período de tempo determinado no Real Decreto.

A Directiva 2002/3/CE sobre ozono foi tamén incorporada xa ao regulamente xurídico español como Real Decreto 1796/2003.

A recente incorporación ao dereito interno español da directiva relativa ao arsénico, o cadmio, o mercurio, o níquel e os hidrocarburos aromáticos policíclicos en aire ambiente (Directiva 2004/107/CE) como Real Decreto 812/2007 supón un novo instrumento dentro da Estratexia Española de Calidade do Aire para reducir a contaminación dunhas substancias particularmente prexudiciais para a saúde humana. O artigo 3 deste real decreto indica que as comunidades autónomas adoptarán todas as medidas necesarias que non xeren custos desproporcionados para garantir que, a partir do 31 de decembro de 2012, as concentracións de arsénico, cadmio, níquel e benzo(a)pireno no aire ambiente non superen os valores obxectivo que se establecen no anexo I e que se presentan nas táboas I e II.

Táboa I. Valor límite de chumbo referido ao contido total de PM10 segundo o RD 1073/2002

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Valor límite	Concentración	Umbral inferior	Umbral superior
Pb	Media anual	0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Táboa II. Valores obxectivo para As, Cd, Ni e BaP referido ao contido total de PM10 segundo o RD 812/2007

	Valor obxectivo	Concentración	Umbral inferior	Umbral superior
As	Media anual	6 ng/m^3	2.4	3.6
Cd	Media anual	5 ng/m^3	2	3
Ni	Media anual	20 ng/m^3	10	14
BaP	Media anual	1 ng/m^3	0.4	0.6

Polo tanto, tal e como se indica neste real decreto, as comunidades autónomas avaliarán a calidade do aire polo seu contido en arsénico, cadmio, níquel e benzo(a)pireno asociados a PM10 nos seus respectivos territorios. Para isto deberán medir obrigatoriamente a calidade do aire en lugares fixos, nas zonas e aglomeracións onde os niveis se sitúen entre os umbrais de avaliación inferior e superior e cando superen o nivel de avaliación superior establecido.

Como se comentou ao comezo deste apartado, en España a necesidade dunha nova lei básica que contemplase unha mais ampla gama de instrumentos parecía ineludible para

unha recuperación máis eficaz da calidade do aire das cidades españolas. O Ministerio de Medio Ambiente impulsou unha nova lexislación en liña coa moderna normativa comunitaria e que foi aprobada o pasado ano como a Lei 34/2007, do 15 de novembro, de calidade do aire e protección da atmosfera e entrou en vigor o 1 de xaneiro de 2008 e quedou así derogada a Lei 38/1792.

Esta lei está baseada nos principios de prevención, de corrección na fonte e de quen contamina paga. O seu principal obxectivo é reducir as emisións contaminantes nos núcleos urbanos, especialmente as asociadas ao transporte. Como principais aspectos positivos hai que destacar:

- As comunidades autónomas e as cidades tomarán medidas para garantir unha calidade mínima do aire, de tal forma que cando se superen determinados límites se poderán paralizar ou crear limitacións a certas actividades contaminantes, como o tráfico de automóbiles ou as emisións de diversas industrias.
- A estrutura das cidades pode contribuír de maneira decisiva á solución do problema da contaminación. A lei obriga a concellos e comunidades autónomas a ter en conta a contaminación atmosférica para aprobar os novos planos urbanísticos e de ordenación do territorio.

A clasificación das zonas e aglomeracións dentro de cada comunidade autónoma realizouse en Galicia hai uns anos e como resultado obtívose un mapa dividido en quince zonas de calidade de aire equivalente, sete das cales correspóndense cos núcleos principais de poboación (aglomeracións).

A análise da calidade do aire centrouse nos cinco principais contaminantes que contribúen á contaminación do aire nas zonas urbanas: dióxido de xofre (SO₂), óxidos de nitróxeno (NO_x), partículas (PM₁₀), ozono (O₃) e monóxido de carbono (CO). Todos, excepto o ozono, proceden directamente das fontes de emisión, é dicir, son contaminantes primarios. Ademais destes contaminantes, existen outros moi significativos que terán que terse en conta, tales como os hidrocarburos aromáticos policíclicos e os metais.

Tal e como se indica na disposición adicional única do Real Decreto 812/2007, as administracións públicas competentes (neste caso, a Xunta de Galicia) deberán realizar unha avaliación preliminar dos niveis de arsénico, cadmio, níquel e benzo(a)pireno cando non se dispoñan de medidas representativas en todas as zonas e aglomeracións, como é o caso de Galicia.

3. OBXECTIVO

Debido ao deber de informar sobre as concentracións de arsénico, cadmio, chumbo, níquel e benzo(a)pireno á Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental do Ministerio de Medio Ambiente sobre as zonas e aglomeracións onde se supere algún dos valores obxectivo que se establecen no anexo I do Real Decreto 812/2007 e debido á non dispoñibilidade de datos relacionados con estes contaminantes en ningunha zona ou aglomeración galega, o Grupo de Investigación de Química Analítica Aplicada que desenvolve as súas actividades no Departamento de Química Analítica e no Instituto Universitario de Medio Ambiente da Universidade de A Coruña realizou unha avaliación da calidade do aire ambiente polo seu contido en arsénico, cadmio, níquel, benzo(a)pireno e chumbo atendendo aos criterios establecidos polo Real Decreto 812/2007 (Artigo 5) e o Real Decreto 1073/2002 (Artigo 9).

O estudo realizouse na aglomeración da Coruña a partir de datos recollidos en tres estacións de diferente tipoloxía (industrial, urbana e suburbana), nun radio de 30 km arredor da cidade de A Coruña.

4. METODOLOXÍA

Segundo o que dispón o Real Decreto 812/2007, as concentracións de arsénico, cadmio, níquel, chumbo e benzo(a)pireno hai que referilas ao contido total na fracción da materia particulada PM10 (as partículas que pasan a través dun cabezal de tamaño selectivo, definido na Norma UNE-EN 12341, para un diámetro aerodinámico de 10 μ m, cunha eficiencia de corte do 50%). Polo tanto, para avaliar as concentracións destes contaminantes, recolléronse mostras de PM10 empregando tres equipos gravimétricos (Graseby-Andersen e Tisch), que cumpren os requisitos da Norma UNE-EN 12341. O tempo de mostraxe foi de 24 horas, cun fluxo de mostraxe de 68 m³/h. Despois de cada operación de mantemento ou calquera avaría verificouse o dito caudal.

Na figura 2 preséntanse as localizacións e o contorno dos emprazamentos onde se realizou a toma de mostras. Como se pode observar tamén se localizan as principais actividades industriais nun radio duns 45 quilómetros que poden ter impacto nos niveis dos contaminantes obxecto de estudo.

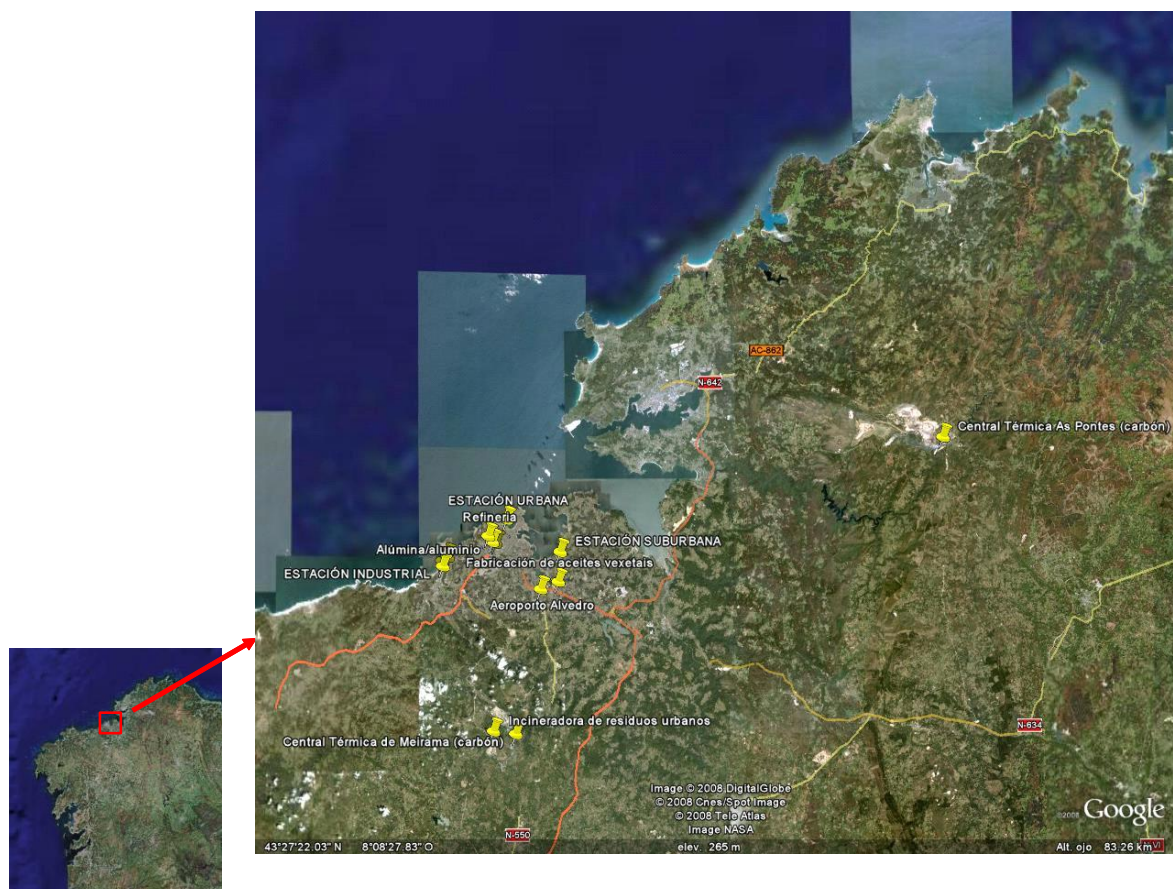


Figura 2. Localización dos lugares de toma de mostra e principais actividades industriais

As actividades industriais mais afastadas como as Centrais Térmicas de Sabón, Incineradora de residuos e a Central Térmica de As Pontes poderían ter influencia nos emprazamentos elixidos dependendo da dirección do vento.

Como representativa dun ambiente industrial, elixiuse una cabina da rede de calidade do aire de FerroAtlántica (43°19'36"N; 08°30'02"O), situada no polígono de Sabón, para colocar o captador de alto volume Tisch no seu tellado (figura 3).



Figura 3. Lugar de mostraxe do contorno industrial

Esta área industrial situada ao Suroeste da Coruña ten varias industrias: a central térmica de Sabón (combustible principal: fuel-oil) e FerroAtlántica (a única fábrica en España dedicada á produción de silicio metal), e no polígono da Grela, ao Noroeste de Sabón, a refinería de petróleo de Repsol, etc, entre outras, que se localizan na figura 4.



Figura 4. Contorno dos emprazamentos industrial e urbano

Como se pode ver na figura 4, a zona industrial de Sabón e A Grela están situadas ao Sur-Suroeste da cidade da Coruña, con aproximadamente 250 000 habitantes. Como emprazamento representativo do ambiente urbano escolleuse a sede da Consellería de Sanidade da Xunta de Galicia (rúa Miguel Hernández) (43°22'04"N; 08°25'08"O), que facilitou a instalación do captador de alto volume Graseby-Andersen (figura 5).



Figura 5. Contorno urbano

Este emprazamento está localizado no lateral da Ronda de Nelle que é unha rúa moi transitada (entre 16000 e 32000 vehículos/día). Este emprazamento está principalmente afectado por emisións locais como o tráfico, que diminúe os sábados e domingos, sobre todo porque ao redor do captador se atopa o aparcadoiro do persoal da Consellería de Sanidade. Dependendo da dirección do vento, pode recibir a influencia da zona industrial que está situada ao Sur-Suroeste da cidade como se comentou anteriormente.

O emprazamento suburbano elixido é a sede do Instituto Universitario de Medio Ambiente da Universidade da Coruña ($43^{\circ}20'12''N$; $08^{\circ}21'9''O$), que dispón dunha estación de medida da calidade do aire dende o ano 2003 (figura 6).



Figura 6. Contorno suburbano

Está localizado nunha zona residencial e suburbana da cidade da Coruña con escasa influencia da cidade e da zona industrial (só cando a dirección de vento é Noroeste/Oeste) (figura 7).



Figura 7. Contorno dos emprazamentos urbano e suburbano

Realizouse a mostraxe simultánea nos tres emprazamentos repartida ao longo de 12 meses (maio 2004-abril 2005), gardando unha representatividade de días laborais e fines de semana e o número de mostras a analizar foi de 29 mostras para os elementos (2 por mes, aproximadamente) e 15 mostras para benzo(a)pireno (1 por mes, aproximadamente) en cada unha das localizacións (polo tanto 87 mostras en total para As, Cd, Pb e Ni e 45 mostras para benzo(a)pireno).

Para a recollida de PM₁₀, empregáronse filtros de fibra de cuarzo (Schleicher&Schuell) acondicionados durante 48 horas antes da pesada, a 20±1°C e 50±5% humidade relativa na sala de balanzas que se amosa nas figuras 8 e 9 (segundo os requisitos da Norma UNE-EN 12341).



Figura 8. Sala de balanzas con temperatura e humidade controlada no IUMA (exterior)



Figura 9. Sala de balanzas con temperatura e humidade controlada no IUMA (interior)

Para coñecer en todo momento as condicións de temperatura e humidade relativa desta sala, o sensor Escort Data logging Systems LTD recolle os datos de temperatura e humidade da sala cada 5 minutos. Este sensor prográmase para recoller todos os días datos de 9 da mañá a 9 da mañá do día seguinte. Cada día, estes datos descárganse nun ordenador co seu programa de descarga e calcúlase a media diaria. Si están dentro do intervalo permitido (entre 19 e 21°C e entre 45 e 55% de humidade relativa), poden pesarse filtros ese día. En caso contrario non se poden realizar pesadas dos filtros. Estes datos tamén nos permiten introducir modificacións nas condicións de traballo do sistema de aire acondicionado e do deshumidificador en caso de que fose necesario.

Con estes datos constrúense gráficas de control (figuras 10 e 11) que recollen os datos trimestrais para poder comprobar de forma rápida a evolución destes parámetros.

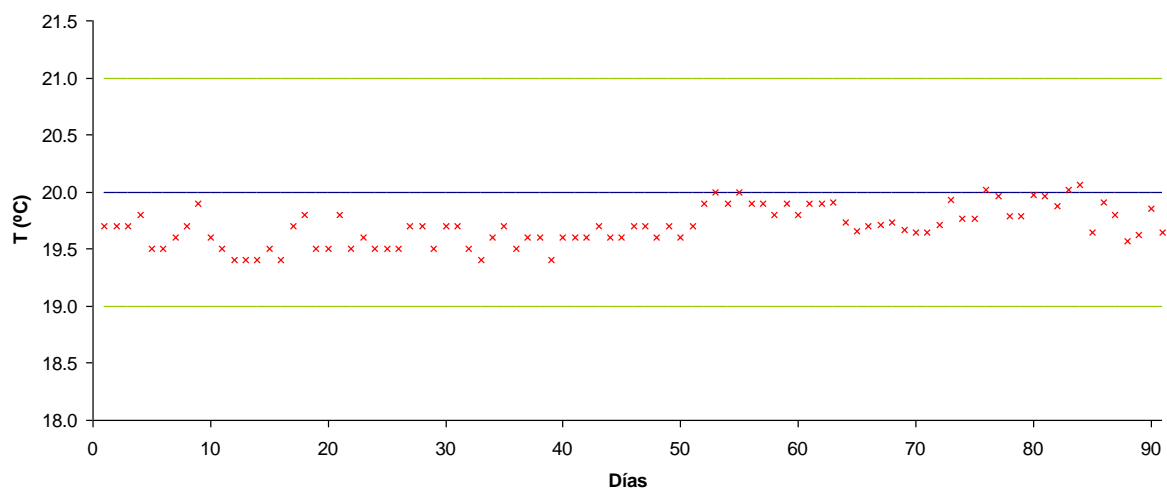


Figura 10. Gráfica de control da temperatura na sala de balanzas

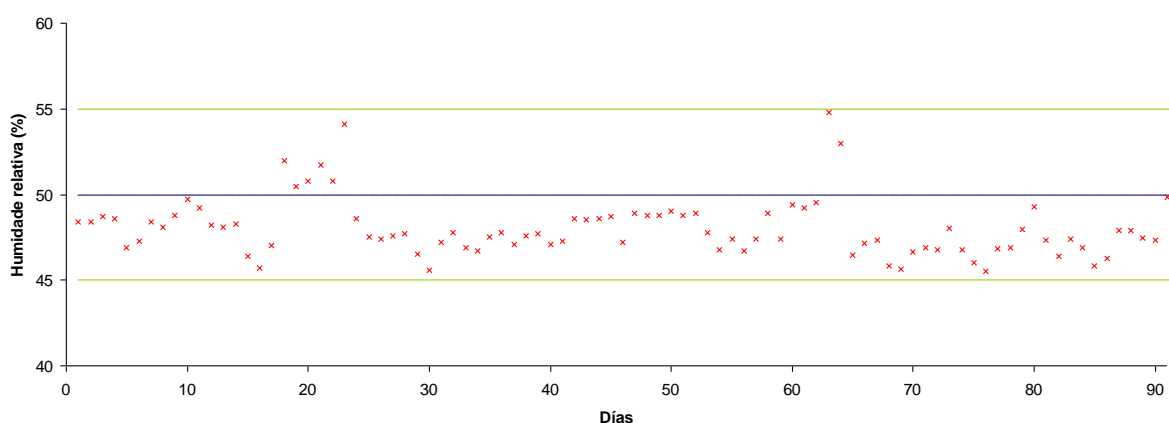


Figura 11. Gráfica de control da humidade relativa na sala de balanzas

Despois da mostraxe, as mostras mantivéronse a 20°C e 50% humidade durante 48 horas antes da determinación gravimétrica de PM10. Posteriormente, gárdanse no conxelador a -18°C ata a análise. Como medida de control da estabilidade da materia particulada nos filtros, escolléronse varios filtros e despois de varios días no conxelador, pesáronse de novo e comprobouse que non había perdas da materia particulada recollida.

Antes do seu tratamento, que se comenta en diante, os filtros sácanse 48 horas antes do conxelador para estabilizar na sala de balanzas. Despois córtanse en anacos de determinados diámetros como se mostra na figura 12 empregando pinzas de teflón.



Figura 12. Procedemento de corte dos filtros

4.1. Análise de As, Cd, Pb e Ni

Para a determinación destes elementos, os filtros díxense durante 12h, con ácido nítrico e ácido fluorhídrico nunha estufa a 90°C. Posteriormente, os ácidos evapóranse a 230°C, nunha placa calefactora (figura 13) despois de engadir ácido perclórico para eliminar a materia orgánica segundo a norma UNE 77230 para a determinación de chumbo.



Figura 13. Placa calefactora e reactores de teflón durante a evaporación dos ácidos despois da dixestión dos filtros

Tras evaporar os ácidos, o residuo recupérase con ácido nítrico e enrásase a un volume determinado con auga Milli-Q. A determinación analítica realízase mediante ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry). A validación do procedemento realizouse empregando o material de referencia certificado SRM 1648 "Urban Particulate Matter", de matriz similar ao particulado atmosférico, xa que é materia particulada en suspensión, que presenta valores certificados para estes elementos. Calculouse a incerteza expandida e pódese afirmar que o método non ten erros significativos.

4.2. Análise de benzo(a)pireno

A determinación de benzo(a)pireno comprende a extracción dos filtros no forno microondas Millestone Ethos Sel con hexano/acetona (1:1) aplicando unha potencia de 700W durante 15 minutos para alcanzar a temperatura de extracción de 105°C (figura 14).



Figura 14. Forno microondas para a extracción orgánica dos filtros

Os reactores, unha vez que alcanzan temperatura ambiente, ábreanse e filtranse os extractos. O disolvente elimínase en rotavapor e en corrente de nitróxeno, redísólvense en hexano e purifícanse en columnas de vidro recheas con xel de sílice e Na_2SO_4 anhidro, preparadas no laboratorio. Os hidrocarburos aromáticos policíclicos elúense con diclorometano/hexano (30:70) despois dun lavado da columna con hexano para eliminar os compostos máis apolares. Posteriormente, os eluatos lévanse a sequidade e redísólvense en acetonitrilo para a súa análise por cromatografía de líquidos con detección de fluorescencia programada (HPLC-FI) empregando a columna Waters PAH e como fases móbiles acetonitrilo e auga en gradiente.

A validación do procedemento realizouse empregando o material de referencia certificado SRM 1649a "Urban Dust" de matriz similar ao particulado atmosférico, xa que é un po recollido nas rúas, que presenta concentracións certificadas para o benzo(a)pireno. Calculouse a incerteza expandida e pódese afirmar que o método non ten erros significativos. Aínda que non existe polo momento un procedemento normalizado para a análise do benzo(a)pireno en particulado atmosférico, o grupo QANAP participou nos exercicios de intercomparación dos métodos para a análise de benzo(a)pireno que realizou o grupo de traballo correspondente do Comité Europeo de Normalización.

5. RESULTADOS

Nas táboas III, IV e V preséntanse as concentracións en ng/m^3 obtidas para As, Cd, Pb, Ni e benzo(a)pireno nos diferentes emprazamentos segundo os días de mostraxe que se indican na primeira columna. Os valores obtidos redondeáronse ao decimal mais próximo seguindo as recomendacións do Grupo de Trabajo sobre Optimización de Redes, Campañas Experimentales e Interpretación de Datos do V Seminario de la Calidad del Aire en España (no caso dos elementos a un decimal¹ e para o benzo(a)pireno a dous decimais).

Aínda que o número de datos non é moi elevado e non se poden extraer conclusións firmes, para interpretar as concentracións obtidas solicitáronse ao Centro Meteorolóxico Territorial en Galicia da Coruña diferentes datos meteorolóxicos entre os que se atopaban as frecuencias de dirección de vento. Dada a curta distancia entre os lugares de mostraxe, creouse unha base de datos en que se indica a dirección de vento con maior frecuencia ao longo de cada día de mostraxe.

¹É preciso aclarar que para o Pb, aínda que a recomendación é de redondeo a 2 decimais exprésase en $\mu\text{g/m}^3$, como os valores atopados son tan baixos, optouse por expresalos en ng/m^3 e, por tanto, seguir a mesma regra que para os outros tres elementos.

Táboa III. Concentracións de As, Cd, Pb, Ni e BaP (ng/m³) por mostra no emprazamento industrial

	As	Cd	Pb	Ni	BaP
07/05/2004	0.6	0.1	4.5	0.6	0.05
08/05/2004	0.2	0.1	1.4	1.6	
08/06/2004	2.4	0.1	8.5	5.4	0.42
09/06/2004	1.8	0.04	5.2	3.5	
02/07/2004	0.8	0.2	12.3	2.8	1.04
03/07/2004	0.6	0.1	6.5	1.4	
03/08/2004	0.6	0.01	0.8	1.4	0.07
04/08/2004	0.8	0.1	6	3.3	
04/09/2004	1.4	0.2	8.6	2.5	0.9
05/09/2004	2	0.3	8	9.8	
06/10/2004	1.1	0.1	12.9	7.9	1.65
07/10/2004	1.7	0.1	12.1	8.7	
07/11/2004	1.8	0.3	21.3	14.2	6.92
08/11/2004	1.5	0.1	6.4	12.6	
15/11/2004	3.8	0.3	9.6	23.6	0.88
01/12/2004	6.1	0.2	9.5	12.9	0.81
02/12/2004	1.6	0.2	13.6	10.6	
02/01/2005	0.7	0.3	8.6	4.5	1.87
03/01/2005	1.7	0.2	7.8	5.5	
02/02/2005	2.1	0.3	7.6	13.4	
03/02/2005	2.4	0.3	13.7	11.3	5.76
07/03/2005	2.5	0.8	12.3	9	2.13
15/03/2005	3.5	0.1	4.9	12.2	0.14
16/03/2005	2.7	0.2	17.2	6.6	
01/04/2005	1.5	0.1	7.1	5.6	
08/04/2005	1.5	0.1	3.4	7.4	0.57
09/04/2005	0.6	0.1	4.6	4.3	
02/05/2005	0.7	0.1	1.3	1.6	0.04
03/05/2005	0.9	0.1	2	1.8	

Na figura 15 preséntanse as concentracións medias de cada un dos contaminantes segundo o sector de maior frecuencia da dirección do vento. Como se pode observar e tendo en conta as figuras 2 e 4, os niveis de As e Ni vense influenciados polas emisións das industrias de Meirama-Cerceda, mentres que as concentracións medias máis altas de BaP coinciden co sector 0-90° onde se atopa a refinería de petróleo. A curta distancia do emprazamento de mostraxe ao mar en dirección Oeste fai que os niveis máis baixos de todos os contaminantes se atopen cando o vento sopra desa dirección.

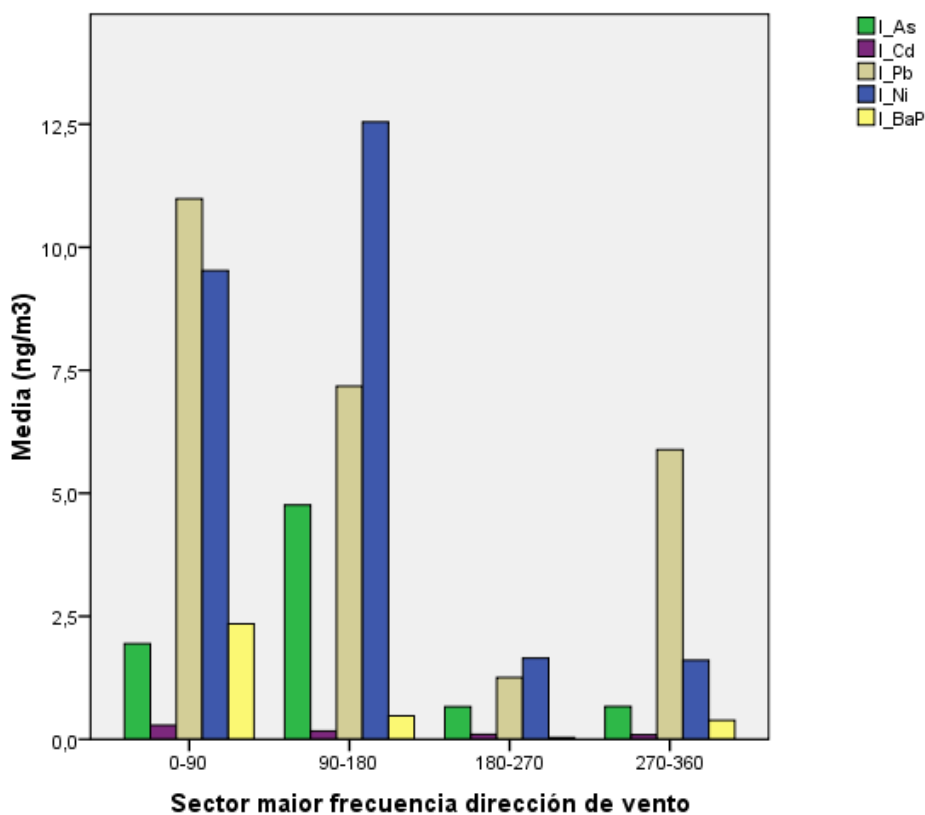


Figura 15. Concentracións medias de As, Cd, Pb, Ni e BaP no emprazamento industrial segundo o sector de maior frecuencia de dirección de vento

Táboa IV. Concentracións de As, Cd, Pb, Ni e BaP (ng/m³) por mostra no emprazamento urbano

	As	Cd	Pb	Ni	BaP
07/05/2004	0.5	0.2	4.2	1	3.63
08/05/2004	0.7	0.1	3.5	1.6	
08/06/2004	0.3	0.2	19.4	4.1	0.29
09/06/2004	0.5	0.3	8.3	3.2	
02/07/2004	0.9	0.1	6.5	4.4	0.16
03/07/2004	0.7	0.1	8.3	3	
03/08/2004	0.6	0.1	2.8	3.4	0.2
04/08/2004	0.6	0.1	6.1	4.4	
04/09/2004	0.9	0.2	17.7	3.6	1.32
05/09/2004	1	0.2	9.8	4.5	
06/10/2004	0.3	0.2	13.3	2.6	0.24
07/10/2004	0.5	0.2	8.9	1.1	
07/11/2004	0.6	0.3	21.3	3.3	0.18
08/11/2004	0.3	0.04	7	3	
15/11/2004	1.1	0.4	16.2	4.7	0.56
01/12/2004	1.2	0.4	10.4	6.1	3.53
02/12/2004	1	0.3	18.3	6.1	
02/01/2005	0.4	0.3	14.3	4.1	0.35
03/01/2005	1.5	0.6	20.3	9.5	
02/02/2005	0.6	0.1	9.4	2.7	
03/02/2005	0.4	0.2	15.5	4.7	0.33
07/03/2005	1.8	0.3	11.2	3.4	0.59
15/03/2005	1.1	0.7	12.7	6.9	2.62
16/03/2005	1.2	0.4	28.5	7.2	
01/04/2005	0.9	0.2	10.6	5.3	
08/04/2005	0.5	0.1	3.9	0.7	0.06
09/04/2005	0.4	0.2	25.1	1.4	
02/05/2005	0.9	0.3	6.6	12.9	9.78
03/05/2005	0.8	0.1	3.5	3	

Na figura 16 preséntanse as concentracións medias de cada un dos contaminantes segundo o sector de maior frecuencia da dirección do vento. Como se pode observar e tendo en conta as figuras 2, 4 e 7, os niveis de Ni e BaP vense influenciados polas emisións da refinería de petróleo xunto co tráfico, mentres que a combustión de carbón parece influír nas concentracións de As. En canto ao Pb, o tráfico é a fonte principal deste metal. Cabe destacar que os niveis máis baixos de todos os contaminantes se atoparon cando as masas de aire proceden do mar.

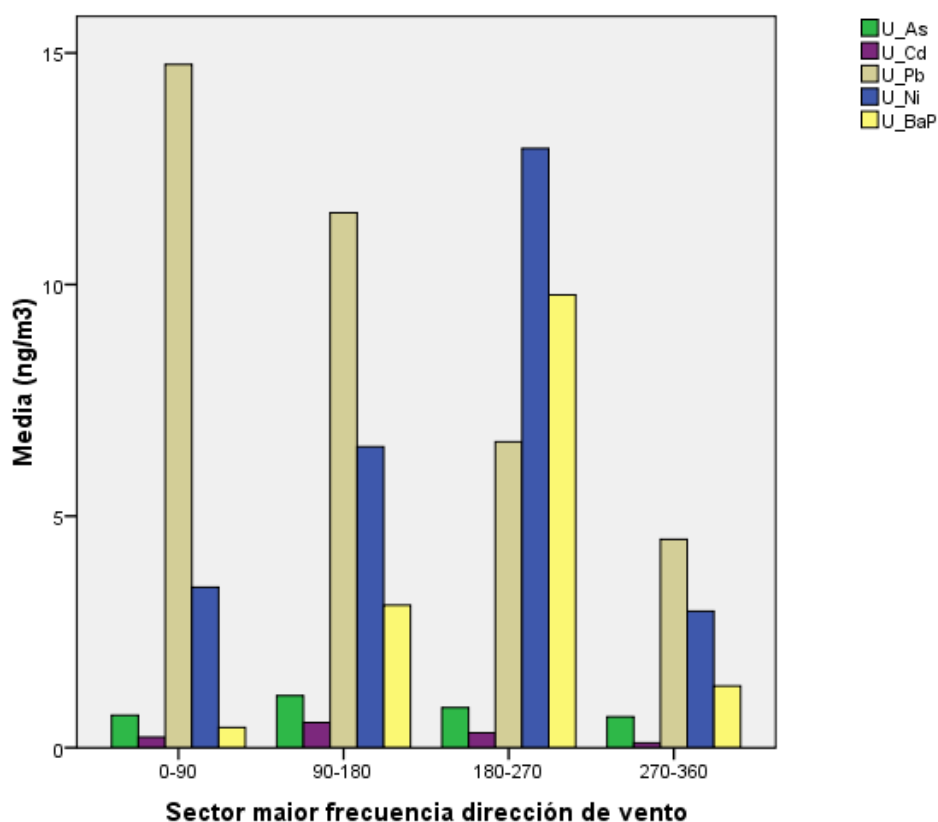


Figura 16. Concentracións medias de As, Cd, Pb, Ni e BaP no emprazamento urbano segundo o sector de maior frecuencia de dirección de vento

Táboa V. Concentracións de As, Cd, Pb, Ni e BaP (ng/m³) por mostra no emprazamento suburbano

	As	Cd	Pb	Ni	BaP
07/05/2004	0.2	0.05	2.1	1.9	2.33
08/05/2004	0.3	0.1	4.5	3.4	
08/06/2004	0.5	0.1	4	2.5	0.15
09/06/2004	0.7	0.1	6.4	1.8	
02/07/2004	0.3	0.04	1.7	2.2	0.09
03/07/2004	0.7	0.1	5.7	2.2	
03/08/2004	0.4	0.1	3.3	4.9	1.66
04/08/2004	0.5	0.02	2.1	2.2	
04/09/2004	1.1	0.2	11.3	2.3	1.22
05/09/2004	1.1	0.2	7.7	5.2	
06/10/2004	0.4	0.1	13.5	2.3	0.24
07/10/2004	0.6	0.1	10.1	2.6	
07/11/2004	0.8	0.3	24.7	2.6	0.08
08/11/2004	0.5	0.1	11.2	2.8	
15/11/2004	1.4	0.2	6.1	3.8	0.52
01/12/2004	0.6	0.1	3.8	1.9	0.79
02/12/2004	1.9	0.2	9.9	5	
02/01/2005	0.5	0.2	10.1	1.2	0.35
03/01/2005	0.7	0.2	6.8	2.8	
02/02/2005	0.9	0.1	3.8	1.2	
03/02/2005	0.6	0.5	15.2	4	0.08
07/03/2005	0.8	0.2	8.6	0.4	0.37
15/03/2005	0.6	0.2	8.3	2.9	0.16
16/03/2005	1	0.1	6.6	3.4	
01/04/2005	0.6	0.1	8.7	4.3	
08/04/2005	0.5	0.1	5	1.5	0.09
09/04/2005	0.8	0.02	3.3	0.6	
02/05/2005	0.3	0.1	2.3	0.9	0.05
03/05/2005	0.7	0.1	4.3	1.7	

Na figura 17 preséntanse as concentracións medias de cada un dos contaminantes segundo o sector de maior frecuencia da dirección do vento. Como se pode observar e tendo en conta as figuras 2 e 7, os niveis de BaP e Ni vense influenciados polas emisións das industrias da refinaría de petróleo, mentres que as concentracións medias de As parecen estar influenciadas polas centrais térmicas de carbón.

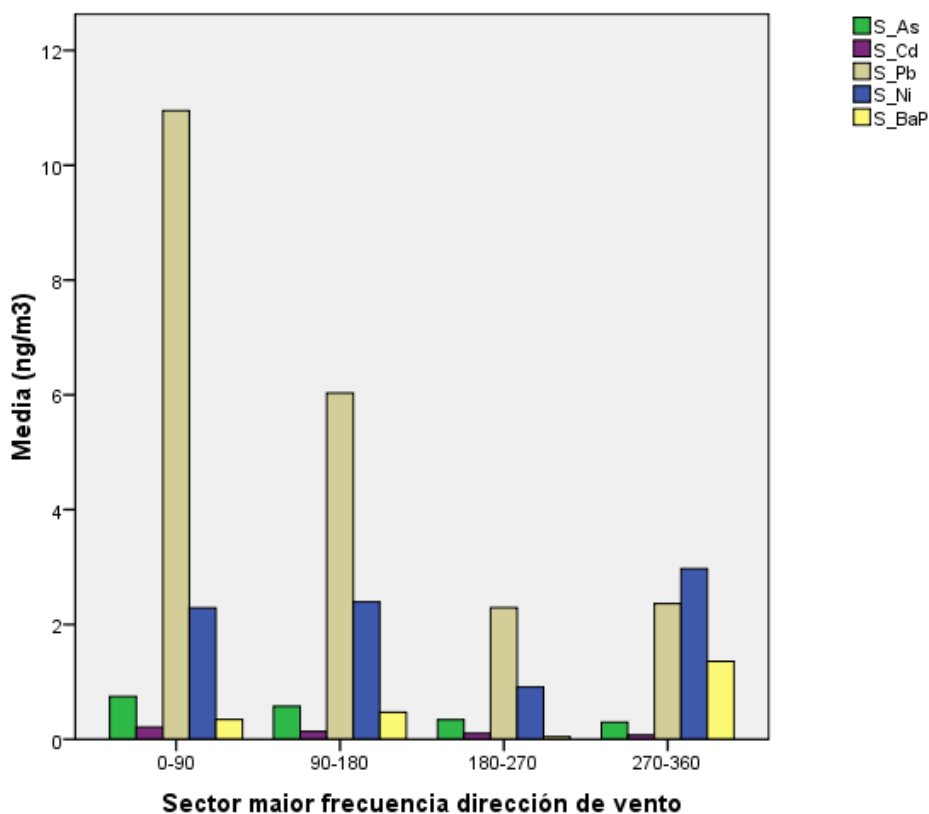


Figura 17. Concentracións medias de As, Cd, Pb, Ni e BaP no emprazamento suburbano segundo o sector de maior frecuencia de dirección de vento

A modo de resumo e como comparativa dos tres emprazamentos as figuras 18-22 amosan a variación dos niveis de As, Cd, Pb, Ni e BaP, respectivamente, ao longo do ano de medida.

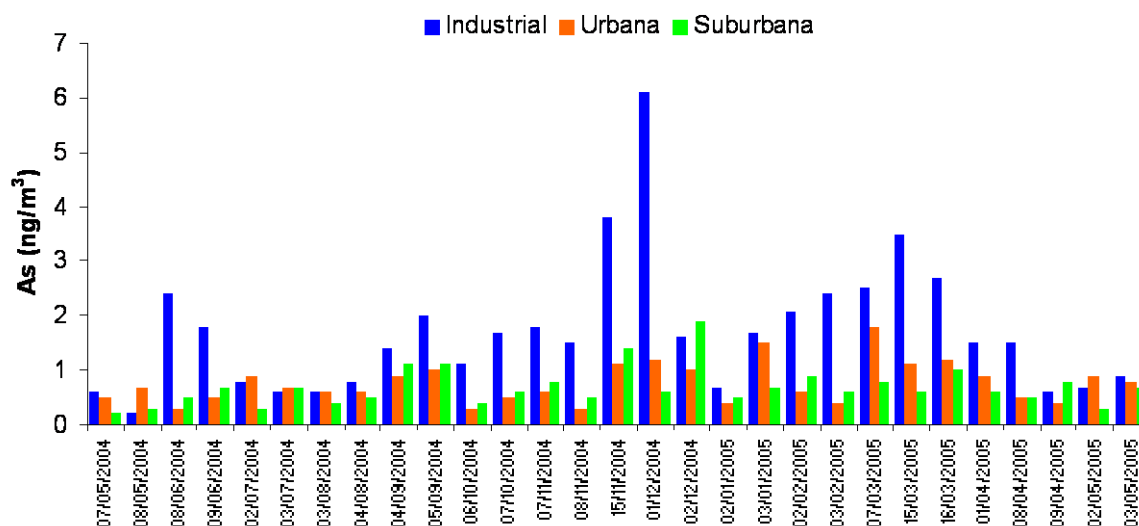


Figura 18. Evolución anual das concentracións diarias de As (ng/m^3) nos contornos industrial, urbano e suburbano

As concentracións de As máis elevadas atópanse na zona industrial aínda que destaca que, sobre todo no período estival, cando a dirección de vento é Noreste, as seguintes concentracións maioritarias foron as medidas na zona suburbana. Durante os días 15/11, 1/12 e en marzo, producíronse os niveis mais elevados nos tres emprazamentos, provocados pola ausencia de precipitacións e condicións atmosféricas moi estables (alturas de capa de mestura moi baixas) o que dificulta a dispersión dos contaminantes.

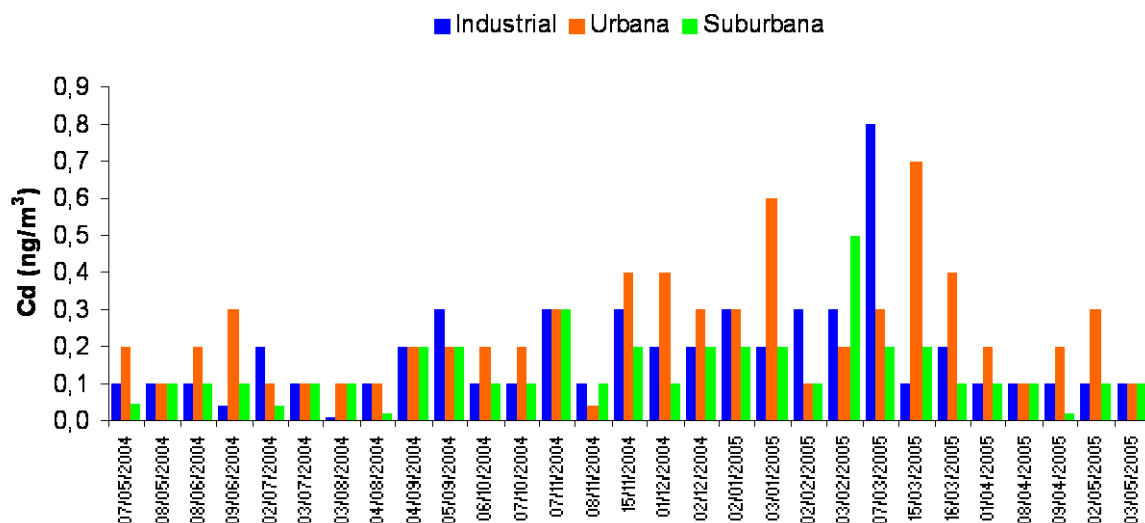


Figura 19. Evolución anual das concentracións diarias de Cd (ng/m^3) nos contornos industrial, urbano e suburbano

As concentracións de Cd nos tres emprazamentos son moi baixas se as comparamos co valor obxectivo anual ($5 \text{ ng}/\text{m}^3$). Isto débese a que non existen na zona actividades industriais que poidan emitir este contaminante en grandes cantidades. Ademais non se observa un perfil similar ao dos outros elementos e as concentracións son moi similares nos tres emprazamentos exceptuando certos episodios puntuais.

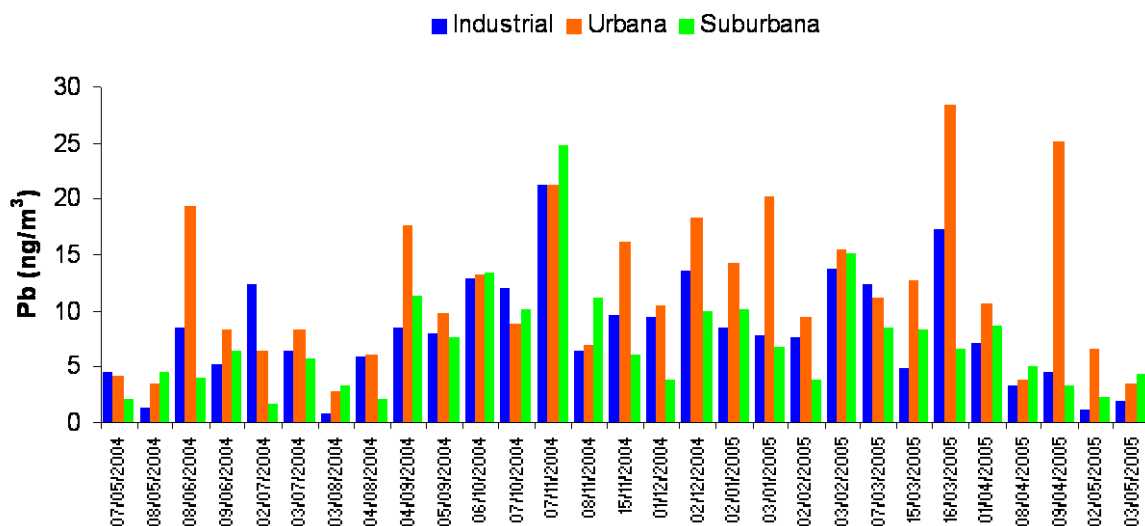


Figura 20. Evolución anual das concentracións diarias de Pb (ng/m^3) nos contornos industrial, urbano e suburbano

As concentracións de Pb nos tres emprazamentos son moi baixas se as comparamos co valor obxectivo anual (500 ng/m^3) e na zona urbana é onde se atopan as maioritarias.

Aínda que este contaminante xa se deixou de emitir en grandes cantidades ao deixar de empregarse os seus derivados alquílicos como antidetonantes nas gasolinas, aínda permanece na terra cerca das estradas moi transitadas e nas zonas urbanas.

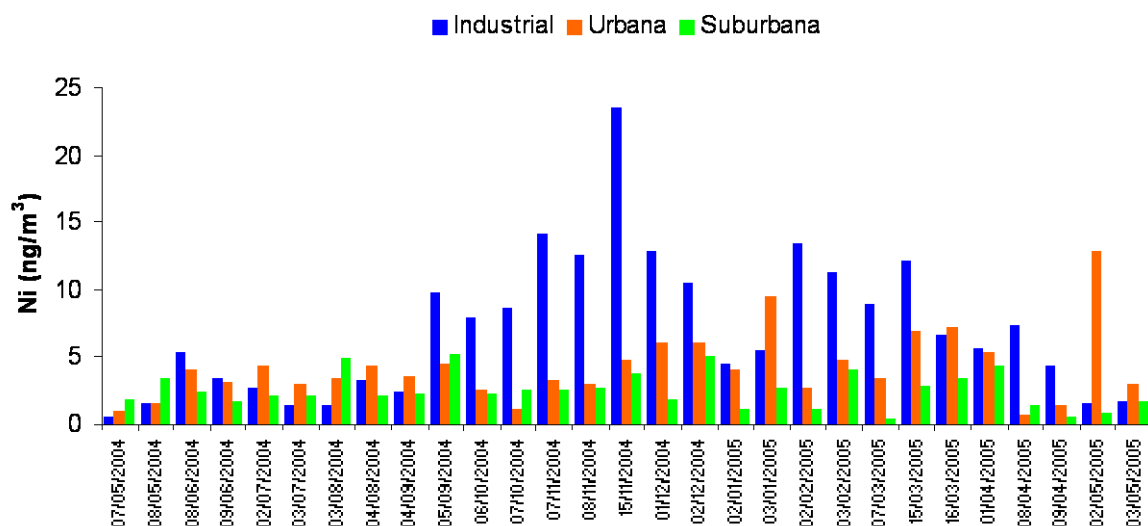


Figura 21. Evolución anual das concentracións diarias de Ni (ng/m^3) nos contornos industrial, urbano e suburbano

O Ni presenta as maiores concentracións no emprazamento industrial seguido case sempre da zona urbana. As concentracións máis elevadas producíronse nos meses de inverno.

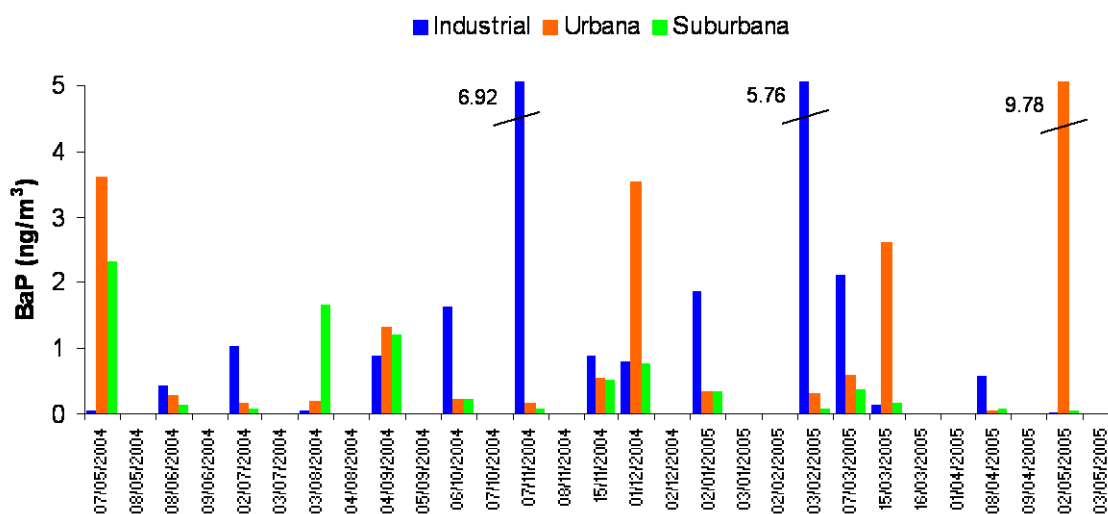


Figura 22. Evolución anual das concentracións diarias de BaP (ng/m^3) nos contornos industrial, urbano e suburbano

En canto ao BaP as mostras diarias analizadas foron menores e non se atopa un perfil similar aos outros elementos.

Na táboa VI preséntanse os valores medios de todas as mostras analizadas por emprazamento e os valores obxectivo (valor límite para o chumbo-Real Decreto 1073/2002-) e umbrais superior e inferior de avaliación para cada un dos contaminantes.

Táboa VI. Concentracións medias de As, Cd, Pb, Ni e BaP (ng/m^3) nos emprazamentos industrial, urbano e suburbano e valores obxectivo e umbrais de avaliación

ng/m^3	Industrial	Urbano	Suburbano	Valor obxectivo	Umbral inferior	Umbral superior
As	1.7	0.8	0.7	6	2.4	3.6
Cd	0.2	0.2	0.1	5	2	3
Pb	8.2	11.8	7.3	500	250	350
Ni	7.1	4.2	2.6	20	10	14
BaP	1.55	1.59	0.54	1	0.4	0.6

Aínda que os datos corresponden a mostras recollidas durante os anos 2004 e 2005, para determinar si se superan os umbrais superior e inferior de avaliación de cada un dos contaminantes, tivéronse en conta os obxectivos de calidade dos datos establecidos no Real Decreto 812/2007 (anexo IV) que para medicións indicativas (como é este caso, xa que se trata dunha avaliación preliminar), a cobertura mínima temporal será do 14% dos datos (51 mostras ao longo dun ano) aínda que podería ser menor pero nunca inferior ao 6 por cento (22 mostras ao longo dun ano).

Como se pode observar, para o caso dos elementos cúmprese este requisito por emprazamento (29 mostras) (facendo a media dos tres emprazamentos da mesma aglomeración sería un total de 87 mostras cuns valores medios de $1.1 \text{ ng}/\text{m}^3$ de As, $0.2 \text{ ng}/\text{m}^3$ de Cd, $9.1 \text{ ng}/\text{m}^3$ de Pb e $4.6 \text{ ng}/\text{m}^3$ de Ni). As concentracións medias obtidas durante un ano están por debaixo dos umbrais inferiores de avaliación, pero para poder determinar se superan os ditos umbrais hai que tomar como base as concentracións de cinco anos (Anexo II do Real Decreto 812/2007). Polo tanto, será necesario facer mais medicións destes contaminantes nesta aglomeración aínda que á vista dos resultados poderían utilizarse campañas de medición de curta duración cos resultados obtidos da información procedente da modelización e inventarios de emisións.

Porén, con respecto ao benzo(a)pireno haberá que dispoñer de datos de mais mostras xa

que non se chega ao requisito mínimo (15 mostras) por emprazamento aínda que si temos en conta os tres emprazamentos o número de mostras sería suficiente por ano (45 mostras). As concentracións obtidas están por encima do umbral inferior de avaliación nos tres emprazamentos e tendo en conta a media dos tres (1.23 ng/m^3) este valor é incluso superior ao valor obxectivo a cumprir a partir do 31 de decembro do 2012. Polo tanto, cumpre analizar máis mostras para determinar este composto como indicador dos hidrocarburos aromáticos policíclicos, xa que de seguir este mesmo patrón, nesta aglomeración da Coruña sería necesario realizar medicións fixas deste contaminante.

Se queremos comparar as concentracións obtidas neste estudo, compre dicir que en España se poden atopar varios estudos realizados nos últimos anos en canto á composición inorgánica (incluídos os elementos traza e os metais obxecto deste estudo) da materia particulada atmosférica.

Desde os seus comezos, os membros do grupo de investigación QANAP da UDC veñen traballando en temas relacionados coa calidade do aire e xa no ano 1997 publicaron varios traballos sobre as concentracións de certos metais pesados como Pb, Cd, Mn, V, Zn e Fe en dous emprazamentos na cidade da Coruña: polígono industrial e campus universitario (Beceiro e cols., 1997). É preciso indicar que estes metais foron analizados en mostras de TSP (materia particulada en suspensión total) xa que por aquel entón era o parámetro lexislado e a instrumentación dispoñible. Posteriormente no ano 2001, o grupo realizou un estudo preliminar no campus da Zapateira recollendo mostras de PM₁₀, PM_{2.5} e PM₁ (Piñeiro-Iglesias, 2002), pero como o equipo empregado era de baixo volume foi necesario un tempo de mostraxe dunha semana o que fai estes resultados non comparables coa lexislación vixente.

Recentemente, Querol e cols. (2006) publicaron "*Material particulado en España: niveles, composición y contribución de fuentes*" onde aparecen datos correspondentes á estación do Saviñao (Lugo), que é unha estación de fondo rexional, e á de Bemantes (A Coruña) que está clasificada como rural (fondo rexional) (táboa VII). Malia isto, esta última estación non se pode considerar representativa da aglomeración da Coruña por atoparse nun contorno rural. Na táboa VII pódense comparar os niveis destes metais en zonas industriais, urbanas e suburbanas doutros lugares de España.

Táboa VII. Rangos de concentración anual de metais traza (ng/m^3) en PM10 determinados en diferentes estacións rurais e de fondo urbano de España (Querol e cols., 2006)

ng/m^3	Fondo rural		Fondo urbano	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
As	0.3	0.4	0.3	1.5
Cd	0.2	0.2	0.1	0.7
Pb	5	10	7	57
Ni	2	3	2	7

As concentracións medias dos metais traza obtidas neste estudo atópanse entre os valores mínimos e máximos de fondo urbano.

En canto aos PAH, os datos en España son moi escasos sobre todo referido a PM10 xa que existen varios estudos pero analizaron estes compostos asociados a TSP (táboa VIII) que resumiu Gutiérrez-Dabán e cols. (2005) e que ampliamos cos datos de Callen e cols. (2008), Yúsá e cols. (2006) e Viana e cols. (2008) ao igual que o grupo QANAP no ano 1995 (López-Mahía et al., 2001). Como se dixo no parágrafo anterior, no ano 2001 o grupo realizou un estudo preliminar no campus da Zapateira pero os resultados non poden ser comparados coa lexislación polas razóns xa comentadas.

A concentración media obtida ($1.23 \text{ ng}/\text{m}^3$) é superior ás concentracións medidas en outras cidades españolas pero similares ás que se detectaron en outras cidades europeos. Porén, as comparacións hai que facelas con precaución debido ás características singulares de cada un dos emprazamentos de mostraxe, as diferentes épocas do ano e os diferentes procedementos de toma de mostra e análise, sobre todo tendo en conta que aínda non hai un procedemento normalizado para a determinación deste composto.

Táboa VIII. Comparación das concentracións de BaP (ng/m³) en diferentes lugares de España e Europa (Gutiérrez-Dabán e cols., 2005)

País	Lugar de mostraxe	Tipo	Período	Fracción	BaP (ng/m ³)
España	Sevilla	Tráfico	2000-2001	TSP	0.56
	Zaragoza	Tráfico	1999-2001	TSP	0.78
		Urbana	2001-2002	PM10	0.45
	Jinamar (Canarias)	Tráfico/industrial	1999-2000	TSP	0.34
	Barcelona	Industrial/tráfico	1993		10.8
	Barcelona	Industrial/tráfico	1991	TSP	22.0
	Comunidade Valenciana*	Urbana e rural	2004	PM10	0.53
	Hospital La Fe (Valencia)**	Urbana	2004-2005	PM2.5	0.27
	Burjassot (Valencia)**	Urbana	2004-2005	PM2.5	0.32
	L'Eliaña (Valencia)**	Suburbana	2004-2005	PM2.5	0.08
	Villar del Arzobispo (Valencia)**	Rexional	2004-2005	PM2.5	0.01
	Paterna (Valencia)**	Suburbana	2005	PM2.5	0.27
	Lliria (Valencia)**	Suburbana	2005	PM2.5	0.26
	País Vasco**	Urbana		PM10	0.50
	Madrid**	Urbana		PM10	0.15
	Madrid**	Tráfico		PM10	0.11
Italia	Nápoles	Tráfico	1996-1997	PM10	1.72
	Roma	Tráfico	1994	TSP	1.73
				PM10	1.56
Grecia	Atenas	Tráfico	2000	TSP	0.17
	Petrana**	Rexional		PM10	0.02
	Florina**	Urbana		PM10	0.82
Alemania	Munich	Tráfico/industrial	1996-1998	TSP	0.45
Reino Unido	Londres**	Rexional		PM10	0.43
	Londres**	Urbana		PM10	1.44

*Yusá e cols. (2006)

**Viana e cols. (2008)

6. CONCLUSIÓNS

Os valores medios de cada contaminante atópanse moi por debaixo dos valores de referencia definidos pola lexislación vixente en materia de protección da saúde das persoas fronte á contaminación atmosférica por metais pesados, e pódese afirmar que non se identificaron problemas na calidade do aire debidos á presenza destes contaminantes en Galicia. Porén, de acordo coa lexislación vixente é necesario realizar unha avaliación preliminar das concentracións de As, Cd, Pb, Ni e BaP nas aglomeracións e zonas de Galicia, tendo en conta a avaliación que se presenta neste informe da aglomeración da Coruña.

En segundo lugar e á vista dos resultados obtidos, cómpre realizar mais campañas de medición indicativas para avaliar as concentracións de benzo(a)pireno na aglomeración da Coruña e sería conveniente dispoñer de máis datos das concentracións de As, Cd, Pb e Ni.

7. BIBLIOGRAFÍA

Beceiro-González E., Andrade-Garda J.M., Serrano-Velasco E., López-Mahía P. Metals in airborne particulate matter in La Coruña (NW Spain). *The Science of the Total Environment* (1997) 196, 131–139.

Calidad del aire en las ciudades: Clave de sostenibilidad urbana. Observatorio de la Sostenibilidad en España. Universidad de Alcalá. 2007.

Callén M.S., de la Cruz M.T., López J.M., Murillo R., Navarro M.V., Mastral A.M. Long-Range Atmospheric Transport and Local Pollution Sources on PAH Concentrations in a South European Urban Area. Fulfilling of the European Directive. *Water Air and Soil Pollution* (2008) 190, 271–285.

Caracterización química y origen de la materia particulada atmosférica en entornos urbano, industrial y rural de Galicia (REN2003-08603-C04-01). Ministerio de Ciencia y Tecnología. Investigador principal: Dra. Purificación López Mahía.

Determinación de metales formadores de vapor mediante generación de hidruros acoplada a espectroscopía de absorción y fluorescencia atómica. Carmen M^a Moscoso Pérez. Tese de doutoramento. Departamento de Química Analítica, Universidade da Coruña. 2003.

Directiva 1996/62/CE do Consello de 27 de setembro de 1996 sobre avaliación e xestión da calidade do aire ambiente. DOCE núm. L296, do 29 de novembro de 1996.

Directiva 1999/30/CE do Consello de 22 de abril de 1999 relativa aos valores límite de dióxido de xofre, dióxido de nitróxeno e óxidos de nitróxeno, partículas e chumbo no aire ambiente. Diario Oficial núm. L296, do 21 de novembro de 1996, 0055-0063.

Directiva 2000/69/CE do Parlamento Europeo e do Consello de 16 de novembro de 2000 sobre os valores límite para o benceno e o monóxido de carbono no aire ambiente. DOCE, núm. 313, do 13 de decembro de 2000, 12-21.

Directiva 2002/3/CE do Parlamento Europeo e do Consello de 12 de febreiro de 2002 relativa ao ozono no aire ambiente. DOCE núm. 67, do 9 de marzo de 2002, 14-30.

Directiva 2004/107/CE do Parlamento Europeo e do Consello de 15 de decembro de 2004 relativa ao arsénico, o cadmio, o mercurio, o níquel e os hidrocarburos recendentes policíclicos no aire ambiente. DOCE núm. 23, do 26 de xaneiro de 2005, 3-16.

Especiación química y física de metais en la materia particulada atmosférica: aplicación al estudio de la contaminación ambiental de la ciudad de Sevilla. Antonio José Fernández Espinosa. Universidad de Sevilla. Fundación Focus-Abengoa. 2001.

Estudio de métodos de análisis y niveles de hidrocarburos en aire. Caracterización del particulado atmosférico. María Piñeiro Iglesias. Tese de doutoramento. Departamento de Química Analítica, Universidade da Coruña, 2002.

Grupo de Trabajo sobre Optimización de Redes, Campañas Experimentales e Interpretación de Datos. V Seminario de la Calidad del Aire en España. Santander, 16, 17 e 18 de outubro de 2006.

Gutiérrez-Dabán A., Fernández-Espinosa J., Ternero-Rodríguez M., Fernández-Álvarez F. Particle-size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air in southern Spain. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2005) 381, 721–736.

Lei 34/2007, do 15 de novembro, de calidade do aire e protección da atmosfera. BOE núm. 275, do 16 de novembro de 2007, 46962-46987.

Lei 38/1972, do 22 de decembro, de protección do ambiente atmosférico. BOE núm. 309, do 22 de decembro de 1972, 23031-23034.

Lei 8/2002, do 18 de decembro, de protección do ambiente atmosférico de Galicia. DOG núm. 252, do 31 de decembro de 2002, 18009-18025.

Materia particulado en España: niveles, composición y contribución de fuentes. Querol X., Alastuey A., Moreno T., Viana M.M., Castillo S., Pey J., Cristóbal A., Jiménez S., Pallarés M., de la Rosa J., Artíñano 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.. Ministerio de Medio Ambiente y Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 2006.

Monitorización físico-química da calidade do aire. Purificación López Mahía, Miguel Costoya Rivera, María Piñeiro Iglesias, Soledad Muniategui Lorenzo, Darío Prada Rodríguez. *Enciclopedia Galicia-Serie de Ecología*. Editorial: Hércules de Ediciones S.A. Tomo XLVIII: Ciencia y Tecnologías Ambientales II. ISBN: 84-96341-36-7. Capítulo 5. pp. 176-223.

Norma UNE 77230:1998. "Aire ambiente. Determinación del plomo particulado en aerosoles captados en filtros. Método de espectrometría de absorción atómica". AENOR.

Norma 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". AENOR.

Real Decreto 1073/2002, do 18 de outubro, sobre avaliación e xestión da calidade do aire ambiente en relación co dióxido de xofre, dióxido de nitróxeno, óxidos de nitróxeno, partículas, chumbo, benceno e monóxido de carbono. BOE núm. 260, do 30 de outubro de 2002, 38020-38033.

Real Decreto 1796/2003, do 26 de decembro, relativo ao ozono ambiente. BOE núm. 11, do 13 de xaneiro de 2004, 1071-1081.

Real Decreto 812/2007, do 22 de xuño, sobre avaliación e xestión da calidade do aire ambiente en relación co arsénico, o cadmio, o mercurio, o níquel e os hidrocarburos aromáticos policíclicos. BOE núm. 150, do 23 de xuño de 2007, 27171-27177.

Viana M., Querol X., Alastuey A., Ballester F., Llobb S., Espluges A., Fernández-Patier R., García dos Santos S., Herce M.D. Characterising exposure to PM aerosols for an epidemiological study. *Atmospheric Environment* (2008) 42, 1552–1568.

Yusà V., Quintas G., Pardo O., Pastor A., de la Guardia M. Determination of PAHs in airborne particles by accelerated solvent extraction and large-volume injection–gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta* (2006) 69, 807–815.