



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

**MASTER UNIVERSITARIO EN CIENCIAS, TECNOLOGÍAS Y GESTIÓN
AMBIENTAL**

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE MÁSTER

CURSO 2014-2015

Orientación: Profesional

**Actividades analíticas y evaluación de la calidad del
aire como experiencia profesional en el Laboratorio de
Medio Ambiente de Galicia**

**Actividades analíticas e avaliación da calidade do aire
como experiencia profesional no Laboratorio de Medio
Ambiente de Galicia**

**Analytical activities and evaluation of air quality as
professional experience in the Laboratoio de Medio
Ambiente de Galicia**

Ausín Neira, David

Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia

Tutor en la empresa: María Asunción Marchante Hernández

Tutor académico: Purificación López Mahía

Septiembre, 2015

HOJA DE CONFORMIDAD

Este apartado está dedicado a declarar la conformidad tanto por el autor de la memoria, como la de los tutores de la entidad y la universidad. Por una parte el tutor de la empresa con su firma consta que ha revisado dicha memoria y que está de acuerdo con lo expuesto en este documento, así como con la prevención de la ley de protección de datos según la Ley Orgánica 15/1999, de 13 de diciembre, publicada en <<BOE>> núm. 298, de 14/12/1999. Por otra parte el tutor de la universidad con su firma hace constar que ha revisado la memoria y que el alumno David Ausín Neira está preparada para defender su Trabajo Fin de Máster. Para que conste:

Purificación López Mahía
Catedrática de la UDC
Tutor de la UDC

Firma:

Fecha: 01/09/2015



María Asunción Marchante Hernández
Jefe del departamento de Calidad del Aire
Tutor en la empresa LMAG

Firma:

Fecha: 01/09/2015



P.A.
Mercedes Baniada Pereira

David Ausín Neira
Autor de la memoria
Alumno de la UDC

Firma:

Fecha: 01/09/2015



Agradecimientos

Me gustaría expresar mi más profundo agradecimiento a la tutora de empresa de este proyecto, María Asunción Marchante Hernández, por su guía, enseñanza y supervisión durante la realización de este Trabajo Fin de Máster. Del mismo modo, agradecerle a Mercedes Barriada Pereira y María Luz Macho Eiras su ayuda en la escritura del presente trabajo.

Agradecer a Purificación López Mahía, que ha ofrecido su apoyo y colaboración a este trabajo como tutora por parte de la Universidad de A Coruña (UDC).

Dar mi sincero agradecimiento al Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia (LMAG) el haber permitido la realización de las prácticas en sus instalaciones, teniendo la oportunidad personal de experimentar por primera vez un ambiente laboral real y aprender acerca de un tema de interés, la calidad ambiental. Además, agradecer al personal del mismo por su buena acogida y haber dedicado su tiempo y paciencia en la enseñanza de las tareas.

Agradecer a mi compañera, Sonia Quintela, con quien he compartido esta experiencia.

Mi familia y amigos por su cariño y apoyo moral.

A todos ellos.

Gracias

Sumario

Este trabajo de fin de máster se centra en la de evaluación de la calidad de aire. Su desarrollo ha sido realizado en el Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia (LMAG), perteneciente a la Secretaría Xeral de Calidade e Avaliación Ambiental, que es el organismo competente para la evaluación de la calidad del aire en la Comunidad Autónoma de Galicia.

A lo largo de la duración del TFM, se ha trabajado en las diferentes etapas de la evaluación de calidad de aire, las cuales incluyen la toma de muestras, análisis en el laboratorio y realización de los informes con los resultados y la evaluación de los mismos.

Adicionalmente, se ha participado en otras actividades analíticas del laboratorio.

Resumo

Este traballo fin de máster céntrase na avaliación da calidade do aire. O seu desenvolvemento foi realizado no Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia (LMAG), pertencente á Secretaría Xeral de Calidade e Avaliación Ambiental, o cal é o organismo competente para a avaliación da calidade do aire na Comunidade Autónoma de Galicia.

Durante a realización do TFM, traballouse nas diferentes etapas da avaliación da calidade do aire, as cales inclúen mostraxe, análise no laboratorio e realización dos informes cos resultados e a avaliación dos mesmos.

Adicionalmente, participouse noutras actividades analíticas do laboratorio.

Summary

This End-of-Master's degree Project focuses on the evaluation of air quality. Its development has been done at the Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia (LMAG), which is the competent organism for carrying out these studies in the Autonomous Community of Galicia.

Throughout the duration of TFM, I have worked in different phases of the evaluation of air quality, which include both sampling and laboratory analysis, as well as the writing of the reports with the results and their evaluation

Furthermore, he has participated in other analytical laboratory activities.



1

EL LABORATORIO
DE MEDIO AMBIENTE
DE GALICIA

Las prácticas correspondientes a este trabajo de fin de máster han sido realizadas en el Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia (LMAG), dependiente de la Consellería de Medio Ambiente, Territorio e Infraestructuras de la Xunta de Galicia [1].

Específicamente, el trabajo se ha realizado en la sede de A Coruña, cuyos datos se muestran a continuación:

Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia (A Coruña)

C/Torres Quevedo 3-5

Polígono de A Grela

15008 A Coruña

Tlf. 881 881 600



1.1. Funciones y competencias del LMAG

El Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia (LMAG) se encarga de aportar soporte analítico a todos los programas de la Secretaría General de Calidad. Así viene citado en el Decreto 44/2012, del 19 de enero, sobre la estructura orgánica de la Consellería de Medio Ambiente, Territorio e Infraestructuras [2].

Por otra parte, en el Decreto 164/1999, del 27 de mayo, por el que se establecen las competencias y funciones del Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia se le adjudican las competencias de la realización de estudios, análisis e informes técnicos sobre establecimiento de parámetros, técnicas, y procedimientos analíticos previstos en las normas medioambientales y la realización de la labor de investigación de las técnicas y modelos de análisis en consonancia con los avances científicos y las disposiciones normativas aplicables [3].

Por lo tanto, el objetivo principal del LMAG es promover y ayudar a la obtención de un medio ambiente gallego mejor.

1.2. Organización del LMAG

Según el Decreto 44/2012, del 19 de enero, sobre la estructura orgánica de la Consellería de Medio Ambiente, Territorio e Infraestructuras, el LMAG es una unidad dependiente de la Subdirección Xeral de Meteoroloxía e Investigación [2].

La estructura del LMAG se muestra en la figura 1. En el organigrama pueden observarse dos áreas diferentes de trabajo: las redes y el laboratorio. Mientras que los trabajadores de la sección de redes se dedican a planificar y evaluar, en el laboratorio se encargan



de los análisis necesarios para las evaluaciones del estado ambiental de aire y masas de agua. Para una mayor facilidad de trabajo, estructuración y funcionamiento, el área de redes se comporta como un cliente del laboratorio.

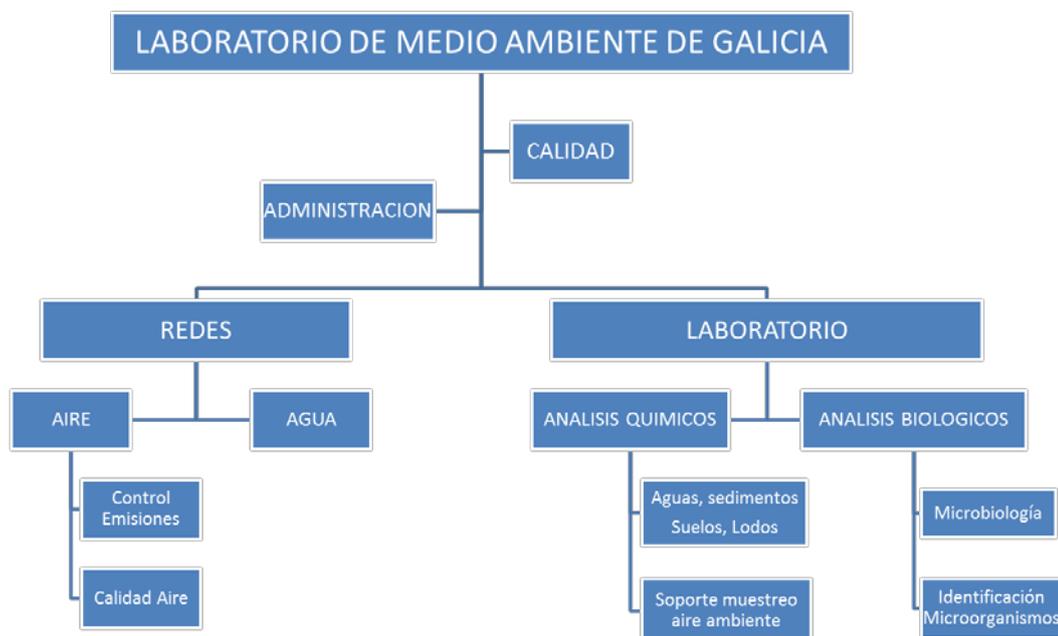


Figura 1. Organigrama del Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia.

Actualmente, el LMAG tiene dos sedes. La primera se encuentra situada en el Polígono de A Grela (A Coruña), y está dedicada al análisis de contaminantes químicos y al control y evaluación de la calidad del aire ambiente; esta sede es el lugar donde fue realizado este trabajo de fin de máster. Mientras que la otra, situada en Pontevedra, se especializa en análisis biológicos y el control y vigilancia de la calidad de las aguas; para ello dispone de un laboratorio de identificación de microorganismos, otro de microbiología y un laboratorio químico dedicado a los nutrientes.

El Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia está acreditado por ENAC como laboratorio de ensayo en el área de aguas y de atmósfera de acuerdo a los requisitos de la Norma UNE-EN-ISO/IEC 17025:2005; así como está certificado su sistema de gestión de la calidad para la prestación del servicio de evaluación de información de los datos oficiales procedentes de la red gallega de vigilancia de la calidad del aire ambiente y para el mantenimiento de las estaciones de la red automática de vigilancia de la calidad del aire propiedad de la Xunta de Galicia de acuerdo a la Norma ISO 9001:2008 [4 -5].



Con el fin de realizar todas sus tareas y funciones, cumpliendo con los niveles de calidad exigidos, el LMAG posee un equipamiento científico altamente moderno y adecuado para los análisis en los diferentes campos medioambientales, así como dispone de grupos profesionales responsables y experimentados. Consecuentemente, el LMAG es un centro de referencia estatal tanto en lo referente a vigilancia y control de la calidad como en la investigación aplicada al medio ambiente.

1.3. Actividades del LMAG

De forma global, se pueden dividir las actividades realizadas por el LMAG en tres campos: el control de emisiones a la atmósfera, la evaluación de la calidad del aire y la evaluación del estado químico y ecológico de las aguas. A continuación se citan las principales actividades de esta organización:

- *Control de emisiones a la atmósfera:*

- Comprobar y supervisar los sensores en continuo y en tiempo real de que disponen las instalaciones industriales para el control de sus emisiones e inmisiones.
- Controlar el Registro Estatal de emisiones y fuentes contaminantes.
- Realizar el seguimiento de las emisiones a la atmósfera de las empresas ubicadas en el territorio de Galicia.
- Controlar el registro gallego de emisiones de compuestos volátiles.
- Informar sobre el contraste analítico y de referencia para la aplicación de los tributos ambientales en los casos en los que le sea solicitado por los órganos sustantivos con competencias sectoriales en la gestión de dichos tributos.
- En colaboración con Aguas de Galicia participa en la gestión de las redes de control de calidad de las aguas que se derivan de la Directiva Marco del Agua. [6] Estas tareas incluyen la realización de los análisis químicos y biológicos para evaluar el estado químico y ecológico de las aguas. Incluye la realización de análisis de sustancias peligrosas.
- Soporte analítico de las actividades de seguimiento de las Autorizaciones Ambientales Integrales llevadas a cabo por el servicio de Intervención Ambiental.

- *Evaluación de la calidad del aire*

- Gestión de la red de calidad del aire de Galicia.
- A partir de los datos de medición de contaminantes de la Red de Estaciones de Calidad del Aire de Galicia y agua de lluvia.
- Sistema de mantenimiento de la red de estaciones de la Xunta y de control de datos de las redes industriales Certificado ISO 9001:2008.



- Supervisión de los sistemas de mantenimiento de las estaciones de las redes privadas de calidad del aire
 - Modelización en calidad del aire (MeteoGalicia).
 - Información a la población (Índice de Calidad del Aire, ICA).
 - Agentes interesados.
 - Asociaciones ecologistas.
 - Colaboración con otras administraciones.
 - Autorización Ambiental Integrada (Consellería de Medio Ambiente Territorio e Infraestructuras, Augas de Galicia y la Consellería de Sanidade, CMATI).
 - Comunicación al Ministerio y a la Comisión Europea.
- *Evaluación del estado químico y ecológico de las masas de agua.*
- Ejecución de los programas de control de la Directiva 2000/60/CE o Directiva Marco del Agua (DMA) en colaboración con Aguas de Galicia, orientado a alcanzar el buen estado ecológico en todas las masas de agua superficiales de competencia gallega [6].
 - Seguimiento y Control de cianobacterias, Demarcación Galicia Costa (CMATI).
 - Seguimiento de la calidad de los embalses mediante boyas de medida automáticas.
 - Seguimiento integral de la cuenca del río Umia.
 - Colabora en otras actividades.
 - Registro de especies invasoras y especies amenazadas (Conservación de la Naturaleza).
 - Programas de modelización de la dispersión de coliformes fecales en la ría de Arousa (en el marco del proyecto EASYCO, con Intecmar, Consellería de Medio Rural e do Mar).

A parte de sus actividades principales, el LMAG también participa en proyectos de investigación y grupos de trabajo relacionados con sus competencias. Del mismo modo actúa como centro de formación y prácticas colaborando con las universidades y escuelas de formación profesional gallegas.

En cuanto a los grupos de trabajo, el LMAG está integrado, a nivel nacional, en el Subgrupo de Atmósfera de la Conferencia Sectorial de Medio, coordinado por el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. Otros son el Grupo de Trabajo de Estado de las masas de agua continentales, confederaciones hidrográficas y

demarcaciones intracomunitarias y la red temática RETEMCA, Red Ibérica de Modelización de la Contaminación Atmosférica.

Además, el LMAG participa en el “Plan Proxecta” con su programa educativo “Protexe o teu medio”. A través de él, el LMAG pretende extender un mayor conocimiento de la calidad de aire y agua en la comunidad de profesores, alumnos y científicos; en medio de una iniciativa de la Consellería de Cultura, Educación e Ordenación Universitaria en colaboración con diferentes organismos, dirigida a fomentar la innovación educativa en los centros a través de programas que desarrollen de manera paralela las competencias básicas y la educación en valores.

1.4. Red de control de calidad del aire

La red de vigilancia de calidad del aire gallego se divide en dos partes. La red propia de la Xunta de Galicia, compuesta por las estaciones de la tabla 1, las cuales se encuentran bajo la responsabilidad administrativa del LMAG, y la red privada, donde se engloban las estaciones que las empresas de actividades industriales están obligadas a colocar y regentar por sus características contaminantes, en base a su Autorización Ambiental Integrada. En total la red gallega posee 42 estaciones de calidad del aire.

Tabla 1. Red oficial Xunta de Galicia actual [7]

Estación	Zona	Coordenadas	
		Longitud	Latitud
A Coruña - Riazor	ES1201	-8,420599°	43,367091°
A Coruña - Torre de Hércules	ES1201	-8,409211°	43,382786°
Ferrol	ES1202	-8,243313°	43,481255°
Lugo	ES1204	-7,550728	42,997922°
Ourense	ES1205	-7,877667°	42,353033°
Pontevedra - Mollabao	ES1206	-8,664424°	42,420431°
Pontevedra - Campolongo	ES1206	-8,644102°	42,425956°
Santiago - Campus	ES1203	-8,559172°	42,875988°
Santiago - San Caetano	ES1203	-8,531091°	42,887759°
Vigo - Coia	ES1207	-8,742058°	42,219002°
Vigo - Lope de Vega	ES1207	-8,711103°	42,222502°
Pontearreas	ES1212	-8,523765°	42,181423°
Laza	ES1212	-7,408814°	42,061651°



2

TRABAJO

REALIZADO

En el conjunto de este trabajo de fin de máster, se ha participado en todas las áreas que afectan a la evaluación del aire. De esta forma, se divide la experiencia desarrollada en trabajo de campo, trabajo analítico en laboratorio y análisis y evaluación de resultados.

2.1. Trabajo de campo para la evaluación de calidad del aire

El trabajo de campo se encuentra básicamente relacionado con la toma de muestra de material particulado y agua de lluvia en las estaciones de control de la calidad de aire de la red de Galicia (Figura 2).



Figura 2. Estación de calidad de aire de Torre de Hércules (A Coruña)

Toma de muestra de PM₁₀ y PM_{2.5}

Por una parte, las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} corresponden a dos fracciones del material particulado en suspensión en el aire. Se realiza un muestreo activo utilizando captadores de alto y/o bajo volumen. Se muestrea de forma continua en periodos de 24 horas haciendo pasar aire a caudal fijo por el filtro, donde el material particulado queda retenido. Según el cabezal instalado en el equipo se recoge una fracción u otra.

En cada uno de esos períodos de 24 horas, se genera un filtro con muestra de material particulado del aire ambiente y una medida del volumen de aire captado. Para evitar la asistencia diaria a la estación, el LMAG instaló en las estaciones bajo su control equipos automáticos que permiten grupos muestrear durante 15 días de forma continua, siendo el propio sistema de muestreo el encargado de cambiar el filtro cada día. Esto supone solamente dos desplazamientos al mes del personal de laboratorio, para la recogida de las muestras y el cambio de filtro.

Este proceso consiste sencillamente en quitar los filtros usados, anotar los volúmenes correspondientes a cada una de las muestras recogidas, colocar la nueva tanda de filtros y programar de nuevo el equipo con las horas de comienzo y fin de muestreo.

Toma de muestra de agua de lluvia

Las muestras de agua de lluvia se recogen mensualmente, excepto en los días con abundantes lluvias. Hay dos tipos de muestreadores de deposición seca y húmeda. En la mayoría de estaciones se utilizan los de deposición seca, y solamente en unas pocas estaciones se emplean los de deposición húmeda.

El montaje para la recogida de la deposición seca consiste en una botella grande de plástico bajo un embudo, el cual tiene un filtro para evitar el paso de sólidos gruesos. En este caso, para la toma de muestra se desmonta el sistema y, empleando un poco de la muestra, se arrastran las sustancias en las paredes del embudo. A continuación, el embudo y el filtro se lavan con agua destilada y se recoloca el montaje con una nueva botella.

En contraposición, para la deposición húmeda se necesita emplear un equipo con sistema de apertura automática en caso de precipitación. El equipo empleado posee como recipiente 8 botellas pequeñas, entre las cuales va rotando botella por día, más una para desbordamientos. Al igual que en la situación anterior, se cambian las botellas por las nuevas y, se limpia el sistema. Junto las botellas se anota la cantidad de horas totales muestreadas que marca el equipo, el cual se vuelve a cero, y se coloca de nuevo el inicio de la rotación a la posición 1.

Todas las muestras recogidas se llevan al laboratorio para la realización de los análisis correspondientes.

2.2. Trabajo en el laboratorio de análisis

En el laboratorio del LMAG se realizan las tareas analíticas de las muestras medioambientales obtenidas, mediante procedimientos normalizado y validados para garantizar la calidad técnica y adecuación al fin de los resultados.

En los filtros se determina el contenido en particulado atmosférico, benzo(a)pireno y metales.

En las muestras de agua de lluvia se analizan pH, conductividad, sólidos, metales e iones.



2.2.1. Material particulado

Todos los análisis de material particulado se realizan sobre los filtros muestreados recogidos en trabajo de campo del personal del LMAG o enviados por empresas privadas con estaciones de calidad de aire. Estos filtros son pretratados de acuerdo a la norma europea UNE EN 12341:1999, siendo acondicionados durante 48 horas en la sala de balanzas bajo condiciones ambientales controladas ($20 \pm 1^\circ\text{C}$ de temperatura y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa) y pesados, antes de ser enviados a las estaciones para el muestreo [8]. El uso de estos filtros es válido dentro de un plazo de 28 días.

Determinación de la fracción PM₁₀

Las indicaciones para el procedimiento de la determinación de la fracción PM₁₀ en el material particulado en suspensión vienen establecidas por la norma UNE EN 12341:1999 y tiene como fin su cuantificación en el aire atmosférico mediante una determinación gravimétrica de la masa, para su posterior expresión en unidades de masa por volumen de aire muestreado [8].

El proceso es sencillo y no tiene muchos factores clave, de los cuales cabe remarcar las condiciones ambientales de la sala donde se sitúan las balanzas ($20 \pm 1^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa) y la resolución de la balanza a emplear (10 μg). La técnica a emplear es una gravimetría diferencial entre el filtro sin muestrear y el muestreado.

Los filtros muestreados, son recogidos en el laboratorio y colocados en la sala de balanzas para su acondicionamiento. Tras 48 horas, los filtros se pesan; dicha pesada se repetirá cada día hasta un peso constante del filtro. Posteriormente, se restan las pesadas y se divide por el volumen de aire filtrado, obteniendo el valor cuantitativo de la fracción PM₁₀ en m³ de aire.

El montaje de medida se compone de la balanza y un dispositivo antiestático situado en el lateral de la misma, por el cual se pasará el filtro para eliminar la electricidad electrostática. La balanza deberá estar bien calibrada y encenderse 6 horas antes de empezar a pesar, con el fin de asegurar la estabilidad del instrumento, comprobando además la buena nivelación a través de la burbuja de aire y una correcta tara. Antes de pesar, se evaluará el funcionamiento de la balanza midiendo pesas certificadas como test externo y filtros de control preparados.

Con el objetivo de generalizar los criterios de aceptación y validación, se emplean en este caso los aplicados a la fracción de PM_{2.5} en su determinación en el aire (véase pág.

18 “Determinación de la fracción PM_{2.5}”), debido a que estos son más exigentes que los requerimientos para la fracción PM₁₀.

Determinación de la fracción PM_{2.5}

Las indicaciones para el procedimiento de la determinación de la fracción PM_{2.5} de la materia particulada en suspensión vienen establecidas por la norma UNE EN 14907:2006 y tiene como fin su cuantificación en el aire atmosférico. [9]

El proceso es en base igual al de PM₁₀, aplicando la técnica de gravimetría diferencial en una sala de condiciones ambientales controladas ($20 \pm 1^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa) y una balanza de resolución alta (10 μg).

Los filtros muestreados, son recogidos en el laboratorio y colocados en la sala de balanzas para su acondicionamiento. Tras 48 horas, los filtros se pesan; dicha pesada se repetirá cada día hasta un peso constante del filtro. Posteriormente, se restan las pesadas y se divide por el volumen de aire filtrado, obteniendo el valor cuantitativo de la fracción PM_{2.5} en aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

El montaje de medida se compone de la balanza y un dispositivo antiestático situado en el lateral de la misma, por el cual se pasará el filtro para eliminar la electricidad electrostática. La balanza deberá estar bien calibrada y encenderse 6 horas antes de empezar a pesar, con el fin de asegurar la estabilidad del instrumento, comprobando además la buena nivelación a través de la burbuja de aire y una correcta tara. Antes de pesar, se evaluará el funcionamiento de la balanza midiendo pesas certificadas como test externo y filtros de control preparados.

Los criterios de aceptación y validación para la determinación de la fracción de PM_{2.5} en aire están determinados por la propia norma UNE EN 14907:2006 [9].

Medición de la concentración de benzo(a)pireno y otros hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)

Este análisis sigue el método normalizado por la norma europea UNE-EN 15549:2008, para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en el aire ambiente [10]. Tiene como fin la determinación y cuantificación de HAP en la fracción de PM₁₀ de la materia particulada del aire. Para ello se realiza la extracción de los compuestos de un filtro PM₁₀ con ayuda de la energía microondas y se determina el benzo(a)pireno empleando la técnica de cromatografía de líquidos de alta resolución con detector de fluorescencia.

La extracción se realiza en un tubo. Si en el muestreo se han utilizado filtros de 47 mm de diámetro, se realiza la extracción sobre la totalidad del filtro y si el filtro es de 150 mm, se selecciona una porción por medio de un sacabocados de 2 cm de diámetro. En ambos casos se añaden a continuación 100 µL de un patrón interno de 7-metilbenzo(a)pireno de 0,5 mg/L. A continuación se extraen los analitos con 25 mL de una mezcla de disolventes orgánicos acetona:hexano (1:1) con asistencia mecánica y de microondas bajo condiciones herméticas. El programa del microondas consiste en una rampa de calentamiento de 15 minutos hasta 105°C y mantener otros 15 minutos.

Una vez extraídos los analitos, se transvasa el contenido del tubo con una jeringa, haciéndolo pasar por un filtro hidrofóbico de 0,45µm. El tubo receptor del sobrenadante contiene 40µL de polietilenglicol adicionado previamente. Se realizan dos lavados del tubo con 4mL de la mezcla acetona:hexano empleada en la extracción.

Seguidamente, se procede a eliminar el disolvente utilizando un sistema Syncore, con condiciones de calentamiento (40°C), agitación (280 rpm) y una rampa de vacío. Con este paso se elimina el disolvente de extracción, quedando el polietilenglicol. Este paso requiere mucho cuidado y vigilancia, dado que existe la posibilidad de que se produzcan salpicaduras en los tubos perdiendo analito e invalidando el proceso. En la práctica se puede identificar de antemano la posibilidad de este fenómeno con la presencia de burbujeo al comenzar el proceso de concentración.

Finalmente, se añaden 960 µL de acetronitrilo y se pasa el conjunto a un vial para la inyección cromatográfica que es realizada por el personal de laboratorio para este fin. La separación cromatográfica se realiza con una columna de sílica gel como fase estacionaria, una mezcla de agua ultrapurísima y acetronitrilo como fase móvil y un detector de fluorescencia. Para asegurar un correcto funcionamiento del equipo, coloca un control instrumental del orden del límite de cuantificación (5 ng/mL) cada 10 muestras.

Los criterios de aceptación de resultados se basan en la evaluación de los resultados obtenidos para el patrón interno.

Determinación de metales en PM₁₀

Se emplea un procedimiento interno que tiene como fin la determinación cualitativa y cuantitativa de los metales presentes en la fracción PM₁₀ del material particulado en aire. Para ello se extraen los analitos de una alícuota de la muestra mediante una digestión



ácida asistida con energía de microondas y posterior determinación mediante la técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo ICP-MS.

Este procedimiento se realiza sobre grupos de 16 determinaciones: 3 blancos de reactivos, 3 blancos de filtro, 4 materiales de referencia y 6 muestras. Todos los reactivos empleados son de calidad adecuada para la determinación de metales.

Al igual que se describió en el procedimiento anterior de determinación de HAP, se selecciona la porción adecuada de filtro muestreado, en función de su tamaño. Con el fin de facilitar la digestión, las muestras se trocean con unas tijeras de plástico para evitar contaminación con metales. Para el blanco de filtro se añade la misma cantidad de filtro sin muestra, y en los tubos para el material de referencia la mitad se añade una cantidad determinada, en función de la concentración presente en el mismo, con el fin de tener la misma matriz.

A continuación se añade material de referencia en los tubos correspondientes y se adicionan los reactivos, H_2O_2 al 30% para oxidar la materia orgánica y HNO_3 concentrado para disolver los metales. La digestión se realiza en tubos cerrados herméticamente con asistencia de microondas. En microondas se aplica una rampa de calentamiento de 20 minutos hasta 180°C , se mantiene 5 minutos y se calienta a 220°C en un tiempo de 15 minutos, manteniendo esa temperatura 15 minutos. Una vez finalizada la digestión, las disoluciones se filtran.

El filtrado obtenido se lleva al instrumento de medida (ICP-MS) encargándose de la determinación el responsable del laboratorio encargado de esta tarea.

Determinación del sodio en PM_{10}

Este análisis es reciente en el Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia. Por lo tanto, no posee todavía un procedimiento reglamentado escrito. La propuesta de esta determinación surge con la necesidad de demostrar, ante Europa, la participación de la intrusión marina en el material particulado ubicado en Galicia y, de ser posible, cuantificarlo.

El procedimiento realizado emplea la técnica de cromatografía iónica para el análisis del sodio, previamente extraído de la muestra de material particulado. En estos experimentos solo se emplean filtros de 150 mm de diámetro.

En primer lugar, se extraen 12 bocados del filtro con muestra con un sacabocados de 2 cm de diámetro, las posiciones de la extracción se han fijado para todas las muestras

de manera general. (Figura 3). Dado que el sodio marino procede de la sal cloruro de sodio, este debería ser fácilmente extraíble con agua ultrapura, por lo que se utilizará como extractante. Cada grupo de muestras se acompaña con un blanco de agua y de un material de referencia, además del blanco de filtro que se realiza en todos los procedimientos de los análisis sobre material particulado en aire.

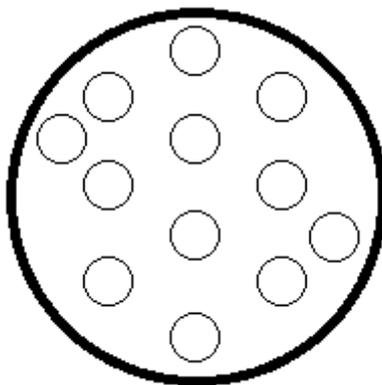


Figura 3. Filtro con porciones de muestra extraídas.

La porción de muestra se sitúa en un tubo donde se extrae el sodio con 15mL de agua Milli-Q® baja en iones en condiciones herméticas con asistencia mecánica y de energía de microondas, donde se mantiene a 50°C durante 10 minutos. El extracto se trasvasa a una probeta donde se mide el volumen final de líquido recuperado, el cual debe ser aproximadamente igual para todo el grupo de muestras, en torno a 10-12 mL.

A continuación se pasa a un matraz aforado de 25 mL por un filtro hidrofílico de 0,45µm (Figura 4) mediante jeringa y se enrasa a 25 mL con agua Milli-Q® baja en iones. Finalmente se lleva al instrumento de cromatografía iónica iónico, con detector de conductividad, donde la persona responsable del laboratorio para esta tarea se encargará de realizar la determinación.



Figura 4. Filtración de la alícuota por un filtro de 0,45 µm

2.2.2. Agua de lluvia

Los análisis de las muestras de agua de lluvia se realizan de forma encadenada siguiendo la siguiente secuencia de determinaciones analíticas:

- Sólidos en suspensión.
- Sólidos disueltos.
- Metales disueltos.
- Cationes y aniones.

Determinación de sólidos en suspensión

Este análisis está en fase de desarrollo en el Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia y, por lo tanto, no posee todavía un procedimiento reglamentado escrito. El objetivo es la cuantificación de los sólidos que arrastra el agua de la lluvia, pero que no se han disuelto en ella. La técnica empleada para este análisis es la gravimetría diferencial de un filtro como en la determinación cuantitativa de las fracciones de material particulado en suspensión en el aire.

El procedimiento consiste en filtrar a vacío (Figura 5), a través de un filtro previamente pesado y lavado con agua Milli-Q® baja en iones, un volumen óptimo de 1 L, siendo el mínimo recomendable de 400 mL. Una vez terminado, el filtro se saca, se seca en estufa a 105°C durante 16 horas y se pesa. Dividiendo por el volumen de la alícuota la diferencia entre medidas, se conoce la concentración de los sólidos en la alícuota, la cual es la misma que en la muestra.



Figura 5. Sistema de filtración a vacío.

El control de sólidos se lleva a cabo con una muestra preparada de 1 L de agua con 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de celulosa cristalina.

El filtrado obtenido continúa en circulación para los siguientes análisis de agua de lluvia.

Determinación de sólidos disueltos

Al igual que el procedimiento anterior, este procedimiento no posee todavía un procedimiento reglamentado escrito al estar en fase de desarrollo en el Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia. El objetivo es la cuantificación de los sólidos que arrastra el agua de la lluvia y que se han disuelto en ella. La técnica empleada para este análisis es, como en la determinación anterior, la gravimetría diferencial.

En este caso, se transvasa una alícuota de 250 mL del filtrado de sólidos en suspensión anterior a un vaso de precipitados tarado. A continuación, se evapora en una estufa a 105°C durante 16 horas. La cantidad de sólidos se determina por la diferencia de pesada del vaso de precipitados usado. La concentración en la alícuota empleada es igual a la de la muestra.

Determinación de metales disueltos

Este procedimiento interno tiene como fin la determinación y cuantificación de metales en agua de lluvia. Para ello se sigue una determinación directa (previa filtración) mediante el empleo de la técnica de ICP-MS.

El procedimiento consiste en filtrar un volumen aproximado de 100 mL a vacío, a través de un filtro de 0,45 μm prelavado con agua Milli-Q® baja en iones. Del filtrado resultante, se extrae una alícuota de 50 mL, a la cual se adicionan 0,5 mL de ácido nítrico

concentrado para conservar la muestra. La alícuota se envía a analizar en el ICP-MS, determinando cualitativa y cuantitativamente los metales presentes.

El resto del filtrado se conserva para el análisis de los iones en disolución.

Determinación de iones

Se realiza la determinación de los siguientes cationes (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , y Ca^{+2}) en aguas de lluvia según la norma UNE- EN ISO 14911:2000 [11]. La determinación de los aniones (F^- , Cl^- , NO_2^- , PO_4^{-3} y SO_4^{-2}) se realiza siguiendo la norma UNE-EN ISO 10304-1:2009 [12]. Esta determinación es la última sección del conjunto y se basa en el uso de la técnica de cromatografía iónica para la determinación de los iones sobre el filtrado obtenido en el procedimiento anterior, correspondiente a los metales disueltos, del cual se separa una alícuota de 50 mL que se introduce directamente al instrumento de cromatografía iónica para el análisis de los cationes y aniones simultáneamente.

Los procedimientos descritos en las normas son semejantes y, en la práctica, se realizan simultáneamente en un único procedimiento cuyos pasos ya se han realizado en su mayoría en la cadena de análisis de las muestras de aguas de lluvia.

2.2.3. Otros análisis

2.2.3.1. Calidad del agua: aguas de río, mar y/o residual

Determinación de mercurio en aguas

Este procedimiento interno tiene como fin la determinación y cuantificación de mercurio en aguas. Para ello se sigue la técnica de generación de vapor frío de mercurio, con un detector basado en la espectrometría de fluorescencia.

Todos los reactivos utilizados, a excepción de los patrones, son bajos en mercurio, al igual que el agua destilada. Los volúmenes menores a 5000 μL se miden con micropipetas automáticas digitales calibradas y el resto en una probeta de vidrio adecuada.

Inicialmente, se preparan las disoluciones acuosas de reactivos: disolución ascórbico, disolución blanco, disolución madre 10 $\mu\text{g/mL}$, empleada para hacer una disolución de trabajo intermedia de 100 ng/mL que a su vez se usa para hacer la de 1 ng/mL , y disolución cloruro de estaño (reductor).

La disolución de ascórbico se prepara llevando 2,5 g del ácido comercial a 10 mL con agua en un matraz aforado. El blanco para la línea base del equipo se prepara en grandes cantidades: para 1 L, se añaden 150 mL HCl 12%, 20 mL bromuro-bromato y 2 mL de la disolución de ascórbico en un matraz aforado y se enrasa con agua destilada. Otra de las disoluciones para el proceso en el equipo es el cloruro de estaño que precisa para 1 L: 20 g reactivo, 300 mL HCl y enrasar con agua. Por último, las disoluciones madre de patrón se preparan en continuo en matraces aforados de 10 mL, primero se hace la de 10 µg/mL pesando la cantidad necesaria del patrón y añadiendo 0,5 mL Br-BrO₃, para enrasar con agua luego. A partir de esta, se prepara la de 100 ppb con 3,75 mL HCl, 0,5 mL Br-BrO₃ y 100 µL de la primera, y, a continuación, se prepara la disolución de 1 ng/mL con 3,75 mL HCl, 0,5 mL Br-BrO₃ y 100 µL de la segunda.

El equipo debe tener encendida la lámpara desde el día anterior para estabilizar la señal. Los parámetros a optimizar en el equipo son los caudales y la señal. Se busca un caudal óptimo para el reductor, el blanco de fondo y la muestra. El primero debe encontrarse entre 4 y 5 mL/min y los otros dos entre 8 y 10 mL/min. Para optimizar se emplean probetas pequeñas de vidrio de 10 mL con 10 mL de agua y se ve cuanto capta cada conducto en un minuto, el cual se mide con un cronómetro calibrado. La regulación se realiza en el atrapamiento de los conductos con la correspondiente bomba peristáltica del equipo. Posteriormente se controla la señal que da el equipo, la cual, en una ganancia de 100, debe marcar en referencia en torno a 105 y en emisión sobre 90, siendo recomendable un poco menor si hay riesgo que las muestras de alta concentración se salgan de la capacidad del equipo.

A continuación se activa el equipo (Figura 6) captando agua para que se establezca la señal. Mientras el equipo se estabiliza y el reductor borbotea con argón eliminando así el mercurio, se continúa con la preparación de las muestras líquidas.



Figura 6. Equipo de generación de hidruros/vapor frío

La validez del procedimiento se ha demostrado para un intervalo de cuantificación de la recta de calibrado entre 0,015 y 0,100 $\mu\text{g/L}$, la cual se establece empleando 5 patrones de mercurio: 0, 0,010, 0,030, 0,050 y 0,100 $\mu\text{g/L}$. La preparación de dichos patrones se realiza en tubos graduados de 50mL, donde se adicionan 5 mL + 2,5 mL HCl 12%, 1 mL disolución bromuro-bromato y la cantidad correspondiente de la disolución patrón madre de 1 ng/mL, para enrasar con agua destilada, baja en mercurio, hasta 50 mL.

Por otro lado, se preparan las disoluciones control de la matriz. Estas disoluciones van en pares por cada tipo de matriz (río, mar y/o residual) de las muestras analizadas. En cada una de ellas se adiciona una cantidad de patrón al nivel del límite de cuantificación del método, 0,015 $\mu\text{g/L}$. De esta manera, en los tubos asignados se añaden los mismos volúmenes que con los patrones de HCl y bromuro-bromato y enrasando hasta 50mL con la matriz, adicionando previamente la cantidad de patrón en la correspondiente.

Siguiendo el mismo mecanismo, se preparan las disoluciones de muestras; se añade el HCl y el bromuro-bromato y se enrasa con la muestra. Hay dos posibilidades: si se quiere analizar mercurio total, se enrasa directamente, pero si se trata de mercurio disuelto, se enrasa haciendo pasar la muestra por un filtro de 0,45 μm .

Se miden primero los patrones para la recta de calibrado, dicha recta debe cumplir dos condiciones para ser válida: una pendiente entre 6500 y 9000 y una correlación (r^2) mínima de 99,8%. Si cumple, se miden las disoluciones de control y las series de muestras precedidas cada una con el blanco de procedimiento del día en el que fueron preparadas. Después de todas las medidas se continúa con los controles con patrón

adicionado para comprobar la estabilidad y validez del trabajo del equipo durante toda la serie.

Finalmente se calcula la cantidad de mercurio en las muestras con los datos obtenidos.

Determinación de triazinas y fenilureas

Este procedimiento interno tiene como fin la determinación y cuantificación de las triazinas y las fenilureas presentes en muestras de agua. Para ello, tras haber sido tratada y filtrada, se analiza una alícuota de la muestra por inyección directa a un sistema de cromatografía de líquidos con determinación por espectrometría de masas en tándem (HPLC-MS-MS).

Se trabaja con una alícuota de 50 mL; desde la muestra inicial, se pasa un volumen a un matraz aforado de 50 mL, se adiciona 1 mL de la disolución, preparada previamente, de 50 µg/L de los patrones deuterados correspondientes y se enrasa hasta el aforo con la muestra.

A continuación, se realiza una etapa de de extracción/purificación, mediante una extracción en fase sólida (SPE), a vacío en columna C₁₈ de 500 mg - 6 mL ISOLUTE SPE (Figura 7). La fase sólida se acondiciona previamente con 5 mL de etanol y se lava con 5 mL de agua destilada. Posteriormente, se carga la alícuota de muestra y se lava con 5 mL de agua destilada. Tras dejar secar 20 minutos, se eluyen los analitos con 2 porciones de 5 mL de metanol.



Figura 7. Extracción a vacío en columna C₁₈ de 500mg-6mL ISOLUTE SPE

El extracto se diluye finalmente hasta 50 mL con agua destilada. Una alícuota de la disolución obtenida y, tras filtrarla por un filtro de 0,45 µm desechando los primeros

mililitros del filtrado, se inyecta en el sistema LC/MS/MS, operación que realiza el encargado del laboratorio correspondiente.

Determinación de cloroalcanos

Este procedimiento interno tiene como fin la determinación y cuantificación del conjunto de cloroalcanos, con componentes inorgánicos de entre 11 y 17 carbonos, en muestras de agua. Para ello se aplica la técnica de cromatografía de gases, con un detector de captura de electrones (GC-ECD), después de un proceso de extracción/purificación de la muestra.

El volumen de muestra inicial para la aplicación del análisis de cloroalcanos es de 500 mL, sobre el que se realizan un primer paso de retención en fase sólida y un segundo de extracción y concentración en un eluato. La primera parte implica adicionar 5 mL de metanol a la muestra y mediante SPE pasarla a vacío a través de una columna C₁₈ de 500 mg - 6 mL ISOLUTE SPE, donde los analitos quedan retenidos.

A continuación, se extraen humedeciendo la columna con 3 mL de hexano y añadiendo, una vez humedecida, otros 3 mL de hexano que se dejan pasar a gravedad. El extracto obtenido se lleva a sequedad en el rotavapor (Figura 8), se redisuelve el precipitado en 0,5 mL de hexano, se le añade el patrón interno y se homogeniza.



Figura 8. Rotavapor

El conjunto es inyectado en el cromatógrafo de gases por el responsable del procedimiento. De la interpretación de los cromatogramas obtenidos se extrae la concentración del grupo de cloroalcanos de entre C₁₁ y C₁₇. La cuantificación se realiza de manera conjunta para el grupo de analitos, cuyas señales cromatográficas se solapan en una señal muy ancha, en un tiempo de retención un poco mayor al del patrón interno.

Determinación de hidrocarburos alifáticos

El procedimiento descrito en este apartado está siendo sometido a pruebas en el Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia. Por lo tanto, no se corresponde con el procedimiento interno reglamentado y acreditado. El fin es la determinación óptima de los hidrocarburos presentes en muestras de agua mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a detector de llama (GC-FID).

En un embudo de decantación se extraen los analitos de un volumen de muestra inicial de agua de 500 mL, empleando 50 mL de hexano; la decantación de la fase acuosa ha de realizarse con un goteo muy lento. La fase orgánica separada se pasa a través de un filtro de papel con sulfato sódico, para eliminar posibles trazas de agua, cara a un tubo. El embudo de decantación se lava con 10 mL de hexano, para arrastrar restos de analito en las paredes, que se pasa al tubo siguiendo el mismo procedimiento que la fase orgánica. El filtrado se concentra hasta 0,5 mL con un sistema Turbovap.

Para finalizar, se enrasa a 1 mL con hexano, se transvasa a un vial y se coloca en inyector automático del cromatógrafo de gases para su inyección.

Los cromatogramas obtenidos permiten la determinación cualitativa y cuantitativa de los hidrocarburos alifáticos en las alícuotas, a partir de los cuales el encargado del laboratorio calcula las concentraciones en la muestra original.

2.2.3.2. Actividades complementarias para garantizar la calidad de los resultados

Calibración y verificación de material volumétrico

Este procedimiento interno tiene como fin la calibración y verificación del material volumétrico empleado diariamente en el laboratorio. La base de este calibrado es una gravimetría en balanza analítica de volúmenes de agua medidos en el correspondiente material volumétrico.

Para ello, se coloca un vaso de precipitados en la balanza y se añade el agua tomada en él, tarando previamente a cada medida. En la optimización de las medidas necesarias para validar el procedimiento, se establecieron tres clases de material volumétrico en el laboratorio: contenedores, dispensadores y pipetas automáticas.

Para la calibración de los materiales de alto volumen como probetas y matraces, se realizan tres medidas del volumen máximo; para material dispensador de volumen, como pipetas y buretas, se realizan 5 medidas del volumen máximo y, por último, para

calibrar las pipetas automáticas se realizan 5 medidas en cada uno de los puntos de calibrado establecidos por criterio de calidad en función de su uso. Habitualmente estos puntos son el más pequeño permitido, el de valor medio y el mayor, pero es adaptable según el uso real de la pipeta automática; si solo se emplea en una zona del rango disponible puede calibrarse solo esa parte, en cuyo caso se etiquetará la pipeta con la restricción de uso.

Realizadas las medidas de peso, se transforman en volumen empleando la densidad del agua a la temperatura del laboratorio en el momento del proceso de calibración. Posteriormente, se calcula en cada punto de calibrado el error relativo, la desviación estándar, el coeficiente de correlación y la incertidumbre, comprobando que no superen los máximos permitidos para el material a calibrar.

Verificación de la balanza analítica

Este procedimiento interno tiene como fin la validación y verificación de las balanzas dedicadas a los procedimientos de análisis de material particulado. Este proceso debe realizarse cada seis meses. La base de este calibrado es una gravimetría con pesas certificadas de masas exactas adecuadas (Figura 9), las cuales debe recalibrar la casa comercial anualmente.



Figura 9. Pesas certificadas de ENAC

Tras mantener la balanza encendida, en la sala de balanzas bajo condiciones controladas ($20 \pm 1^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa), durante 24 horas para asegurar su estabilidad, se pone a cero y se comienza el procedimiento de calibración. Este proceso consta de 10 series de medida de 8 pesas de masas certificadas diferentes entre los valores mínimo y máximo para los que se emplea la balanza. En el LMAG se

emplean pesas de masas patrón aproximadas de 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 g con calibrado certificado con marca ENAC.

Se realizan dos medidas en cada pesada, siendo el valor obtenido por la balanza para la pesa, la media de las mismas. Las medidas se realizan por orden de masa de la pesa, alternando en cada serie entre creciente y decreciente, tal como se muestra en la figura 10. Esto se realiza para evitar un posible efecto memoria.

	Masa 1	Masa 2	Masa 3	Masa 4	Masa 5	Masa 6	Masa 7	Masa 8
Serie 1	—	—	—	—	—	—	—	—
Serie 2	—	—	—	—	—	—	—	—
Serie 3	—	—	—	—	—	—	—	—
Serie 4	—	—	—	—	—	—	—	—
Serie 5	—	—	—	—	—	—	—	—
Serie 6	—	—	—	—	—	—	—	—
Serie 7	—	—	—	—	—	—	—	—
Serie 8	—	—	—	—	—	—	—	—
Serie 9	—	—	—	—	—	—	—	—
Serie 10	←	←	←	←	←	←	←	←

Figura 10. Orden de medida en la verificación de balanzas

Realizadas las medidas de peso, se calcula en cada punto de verificación la corrección entre el valor real certificado y el obtenido y la incertidumbre de las medidas tomadas. Para que la balanza se acepte como válida y bien calibrada, cada punto debe cumplir como requisito poseer valores inferiores a los establecidos para la corrección y la incertidumbre. En caso contrario, la balanza debe ser enviada a la casa comercial para su ajuste y calibración.

2.3. Análisis y evaluación de resultados analíticos de calidad del aire

Los datos resultantes de los análisis realizados en el laboratorio sobre las muestras empleadas para la evaluación de la calidad del aire son introducidos en el sistema informático del Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia. Estos datos se analizan junto a los proporcionados por las empresas privadas, y se realiza el tratamiento necesario para la obtención de los resultados del tema a considerar. Así mismo, se realiza el informe medioambiental correspondiente para la Secretaría Xeral de Calidade e Avaliación Ambiental.

Durante la realización de este trabajo, se han realizado los informes correspondientes a tres analitos relacionados con la calidad de aire que se indican a continuación; principalmente del año 2014 y el primer semestre de 2015:

- Material particulado (PM₁₀ y PM_{2.5}).
- HAP en material particulado.
- Metales en material particulado.

Además, se empleó el paquete OpenAir del programa estadístico R para la creación de calendarios visuales de la calidad del aire.

2.3.1. Material particulado (PM₁₀ y PM_{2.5})

El trabajo de análisis y evaluación de resultados para ambas las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5} en aire siguen los mismos patrones tanto en el tratamiento de los datos como el informe posterior. El objetivo a alcanzar es el establecimiento de un factor de correlación entre los valores proporcionados por el equipo automático, que los comunica de forma horaria, y los valores de gravimetría obtenidos por el método de referencia. Los resultados gravimétricos, obtenidos en el laboratorio, son más laboriosos y no son tan inmediatos como los resultados automáticos, ya que requieren al menos 72 horas para su obtención.

Para demostrar la equivalencia del equipo automático con el método de referencia se siguen las recomendaciones del Grupo de Trabajo de la Comisión Europea sobre material particulado expuestas en la “Guía para los Estados Miembros sobre medidas de PM₁₀ e intercomparación con el método de referencia” para calcular el factor de corrección que hay que aplicar a las medidas del monitor. Esta información está disponible y se puede descargar de la siguiente página web: <http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/finalwgreportes.pdf> [13].

La intercomparación de métodos implica, en primer lugar, organizar los valores de material particulado en parejas de datos automáticos y gravimétricos, donde ambos datos deben cumplir criterios de validez. Estos criterios son que tengan el mismo muestreo temporal y espacial y además, de ser posible, que posean valores superiores a 10 µg/m³ y difieran en menos de 10 µg/m³. Sin embargo, uno de los problemas con la comparación de datos es precisamente la diferencia del tiempo de muestreo, ya que el cada tipo de equipo varía el periodo en el que se realiza la medida o muestreo. Los datos no solo deben referenciar el mismo número de horas, sino que la fecha de inicio y la de fin deben coincidir exactamente; por ello se emplea una unificación con los

criterios del gravimétrico, correspondiendo un par cada 24 horas donde el perteneciente al automático se calcula a partir de los datos horarios proporcionados.

Los tratamientos e informes realizados con los datos organizados son de dos tipos según el criterio espacial. Los individuales corresponderían a la intercomparación de los métodos para una única estación de calidad, mientras que los generales buscan un factor común aplicable a una zona más amplia, como puede ser la zona norte, una provincia o toda la comunidad gallega.

2.3.1.1. Individual

Tratamiento de los datos

Una vez organizados los datos, se seleccionan los datos del período anual del informe. Siguiendo los criterios de Europa, se dividen dos subperíodos estacionales de comparación, uno caliente y uno frío. Habitualmente, se escogen los meses de primavera, marzo, abril y mayo, y los de verano, junio, julio y agosto, para el periodo caliente, mientras que los de otoño, septiembre, octubre y noviembre, junto a los de invierno, diciembre, enero y febrero, corresponderían a la estación fría.

Con los datos preparados, se procede a iniciar el tratamiento estadístico de los datos en cada periodo, realizando una regresión lineal donde el eje x corresponde a los datos del método de referencia y el eje y a los del equipo automático. La recta obtenida es válida en el momento que, empleando un criterio mínimo de 30 pares de valores establecido por Europa, posea un factor de correlación superior al 80% y una ordenada en el origen de valor absoluto menor a 5. Además, en la búsqueda de esta recta debe evitar utilizarse todo aquel par que incumpla los criterios mencionados anteriormente: valores inferiores a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y una diferencia inferior a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$; donde el segundo es preferente de eliminación ante el primero.

Obtenida una recta válida por todos los criterios, se fuerza a pasar por el origen de ordenadas calculando el factor de correlación como la inversa de la pendiente de la nueva recta.

$$\text{Valor método de referencia} = \text{factor de conversión} * \text{valor método automático}$$

A continuación, si los factores para cada periodo se consideren equiparables, se realiza una nueva regresión con todos los valores empleados para las rectas anteriores. En caso de cumplir los criterios de validez de un factor de correlación superior al 80% y una ordenada en el origen de valor absoluto menor a 5, se puede calcular el factor tal como



se describió para los períodos frío y caliente. Esta recta se considera representativa con un mínimo de 60 valores según el criterio europeo.

El resultado perfecto de este análisis sería un factor de conversión igual a 1, es decir, que los datos del automático y de referencia se correspondan perfectamente. Aunque en la práctica esta situación que no se alcanza, se consiguen muchos factores entre 1,1 y 0,9.

En ocasiones no es posible hacer la intercomparación de un período y/o la global, bien porque uno de los períodos no posee los datos suficientes, en cuyo caso se permite realizar el global si hay suficientes valores para ello, o porque los factores en cada período no son equiparables, debido a una gran diferencia o a que la relación automático-referencia es invertida, es decir, para un periodo es positiva y en el otro negativa. Si no son comparables solo se podría hacer la global si se considera que, a pesar de haber relaciones inversas, ambos factores son muy próximos.

Informe

Tras el tratamiento estadístico de los datos se realiza el informe correspondiente. Este informe contiene tres apartados de información:

- Introducción y objetivo
- Metodología
- Resultados

En la introducción y objetivo se habla sobre las características generales del material particulado, los efectos perjudiciales que conlleva a la salud y los valores objetivo establecidos por la normativa vigente, el RD102/2011 [14].

A continuación, en la sección de metodología, se describe la estación de calidad de aire con datos como su ubicación y el equipo de muestreo empleado, tanto para el método de referencia como para el automático. Además, se explica el procedimiento llevado a cabo y la empresa responsable de su realización en cada parte.

Finalmente, en la parte de resultados, se encuentra colocada una tabla, con todos los pares de valores empleados y eliminados en el tratamiento y su fecha correspondiente. Seguida de los gráficos con las regresiones lineales realizadas, un gráfico con los valores obtenidos en la línea temporal y el factor anual resultante de la intercomparación.

2.3.1.2. General

Este tipo de estudio es muy reciente en el Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia y tiene como objetivo obtener un único factor de interconversión para facilitar y agilizar el trabajo de interpretación de la información de la calidad de aire proporcionada por los equipos en las estaciones de calidad de aire.

Tratamiento de datos

El tratamiento de datos es igual al de los informes individuales con la única variación de los datos de partida. Los pares de valores en la intercomparación general son los datos presentes en los informes individuales de las estaciones incluidas en la zona a estudiar, así como en los años que se quieran emplear para la unificación del factor. Sin embargo, las estaciones seleccionadas deben ser equiparables; eso implica, poseer factores de valor semejante y de igual relación automático-referencia, positiva o negativa, con la única excepción de que sus factores sean tan cercanos que una relación diferente entre las estaciones no sea significativa.

Con los datos preparados, se procede a iniciar el tratamiento estadístico de los pares en cada periodo, frío y caliente, y el global, realizando una regresión lineal donde el eje x corresponde a los datos del método de referencia y el eje y a los del equipo automático. La recta obtenida es válida en el momento que, empleando un criterio mínimo de 30 pares de valores para periodo y 60 para global establecido por Europa, posea un factor de correlación superior al 80% y una ordenada en el origen de valor absoluto menor a 5. Además, en la búsqueda de esta recta debe evitar utilizarse todo aquel par que incumpla los criterios mencionados anteriormente: valores inferiores a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y una diferencia inferior a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$; donde el segundo es preferente de eliminación ante el primero.

Obtenida una recta válida por todos los criterios, se fuerza a pasar por el origen de ordenadas calculando el factor de correlación como la inversa de la pendiente de la nueva recta.

$$\text{Valor método de referencia} = \text{factor de conversión} * \text{valor método automático}$$

El valor importante es el factor general global, aunque el cálculo de los factores en los periodos frío y caliente ayuda a estimar la calidad del cálculo y su fiabilidad.

Al igual que en los individuales, el resultado perfecto de este análisis sería un factor de conversión igual a 1, es decir, que los datos del automático y de referencia se



correspondan perfectamente. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran que hay una gran dificultad en establecer un factor único para zonas grandes, aunque los que se consiguen en zonas limitadas se encuentran en torno al valor óptimo.

Informe

Tras el tratamiento estadístico de los datos se realiza el informe correspondiente. Este informe sigue la misma estructura que los realizados para las estaciones individualmente, conteniendo tres apartados de información:

- Introducción y objetivo.
- Metodología.
- Resultados.

En la introducción y objetivo se habla sobre las características generales del material particulado, los efectos perjudiciales que conlleva a la salud y los valores objetivo establecidos por la normativa vigente, el RD102/2011 [14].

A continuación, en la sección de metodología, se describe la estación de calidad de aire con datos como su ubicación y el equipo de muestreo empleado, tanto para el método de referencia como para el automático. Además, se explica el procedimiento llevado a cabo y la empresa responsable de su realización en cada parte.

Finalmente, la parte de resultados, la cual se divide en subsecciones, cada una para cada estación con sus datos correspondientes, la gráfica con la regresión lineal individual y su factor de correlación individual. En la última de las subsecciones se sitúa la parte de intercomparación común, con la regresión lineal global y el factor unificado.

2.3.2. HAP en material particulado PM₁₀

El trabajo de oficina respecto a los HAP consiste en relacionar los niveles en el aire del benzo(a)pireno, el único regulado, con los límites legalmente establecidos y evaluar, consecuentemente la calidad del aire respecto a estos contaminantes. Los informes de este contaminante son de carácter anual para cada estación por separado y forman parte del proceso de información al público de la calidad del aire.

El tratamiento de los datos en este caso se limita a calcular la media de los valores obtenidos en el periodo de tiempo marcado y establecer el máximo y mínimo valor detectados en dicho período. El número mínimo de valores exigidos depende del tipo de evaluación que se realice, habiendo tres opciones (tabla 2).



Tabla 2. Tipos de evaluación y requerimientos en HAP.

Tipo de evaluación	Nº mínimo de días	Cobertura temporal
Medición fija	109	29,9%
Medición indicativa	47	12,9%
Campaña	<47	<12,9%

Los informes desarrollados para el benzo(a)pireno y los HAP poseen 7 capítulos:

- Introducción.
- Efectos en la salud.
- Benzo(a)pireno.
- Valores del benzo(a)pireno.
- Mediciones de benzo(a)pireno en aire ambiente.
- Concentraciones de benzo(a)pireno en el año
- Evaluación calidad del aire para benzo(a)pireno en el año

El primer capítulo introduce el marco general de los HAP, hablando de manera poco específica donde se suelen encontrar y su peligrosidad, mientras que en las siguientes dos secciones se especifica más sobre estos temas.

A continuación, se describe el marco legal que afecta al benzo(a)pireno y los valores que el RD102/2011 marca como objetivo, límite superior y límite inferior para este contaminante [14].

En el capítulo de mediciones de benzo(a)pireno se describe la estación de calidad de aire responsable del muestreo y metodología empleada para el análisis de HAP, así como los responsables de cada parte del proceso.

La sección de concentraciones de benzo(a)pireno, en el lugar en el año correspondiente, contiene todos los datos obtenidos de benzo(a)pireno, los datos relevantes (estación, media anual, máximo, mínimo, nº de días muestreados y cobertura temporal) y gráficos para poder visualizar fácilmente los niveles del contaminante en el período y su comparación con los niveles de la fracción PM₁₀ en aire. En esta sección se indica si hay puntos momentáneos de superación de los límites legales, aunque la media se encuentre dentro de lo permitido.

Por último, en la evaluación de la calidad del aire se compara la media resultante con los límites en la norma para establecer una calidad de aire, la cual puede se asigna a

una de las tres clases siguientes, colocadas de peor a mejor, según donde se sitúe la media:

- Entre el valor objetivo y el límite superior.
- Entre los límites superior e inferior.
- Por debajo del límite inferior.

2.3.3. Metales en material particulado PM₁₀

Este tipo de determinación analítica y evaluación de resultados es reciente en el Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia. El informe realizado tiene como objetivo la evaluación de los niveles de metales en aire ambiente. Actualmente, los metales incluidos en estos informes ambientales son el plomo, el cadmio, el níquel y el arsénico. Los informes se elaboran para cada estación individual de forma anual y forman parte del proceso de información al público de la calidad del aire.

El tratamiento de los datos, al igual que en HAP, trata de calcular la media de los valores obtenidos para cada metal en el periodo de tiempo marcado y establecer el máximo y mínimo valor detectados en dicho período. El número mínimo de valores exigidos depende del tipo de evaluación que se realice, habiendo tres opciones (tabla 3).

Tabla 3. Tipos de evaluación y requerimientos en metales.

Tipo de evaluación	Nº mínimo de días	Cobertura temporal
Medición fija	109	29,9%
Medición indicativa	47	12,9%
Campaña	<47	<12,9%

Los informes desarrollados para metales poseen 5 capítulos:

- Introducción.
- Valores objetivo.
- Medición de metales en aire ambiente.
- Concentraciones de metales en el lugar y en el año.
- Evaluación de la calidad del aire para metales en el año.

El primer capítulo introduce el marco general de los metales, hablando de forma general del marco legal que les afecta y específicamente donde se suele encontrar cada uno y su peligrosidad para la salud humana. A continuación, se describe en mayor detalle el marco legal mostrando los valores que el RD102/2011 marca como objetivo, límite superior y límite inferior para cada uno de los contaminantes [14].

En el capítulo de mediciones de metales se describe la estación de calidad de aire responsable del muestreo y la metodología empleada para el análisis de los metales, así como los responsables de cada parte del proceso.

La sección de concentraciones de metales, en el lugar y en el año correspondiente, contiene todos los datos empleados y los datos relevantes (estación, media anual, máximo, mínimo, nº de días muestreados y cobertura temporal) de cada metal, así como gráficos para poder visualizar en parejas fácilmente los niveles del contaminante en el período en aire. En esta sección se indica si hay puntos momentáneos de superación de los límites legales, aunque la media se encuentre dentro de lo permitido.

Por último, en la evaluación se compara la media resultante con los límites en la norma para establecer una calidad de aire, la cual puede se asigna a una de las tres clases siguientes, colocadas de peor a mejor calidad del aire, según donde se sitúe la media:

- Entre el valor objetivo y el límite superior
- Entre los límites superior e inferior
- Por debajo del límite inferior

2.3.4. Calendarios de calidad del aire.

Un software útil para el análisis de los datos de calidad del aire es el programa estadístico R, en especial el paquete OpenAir diseñado para el tratamiento de datos sobre contaminantes en aire [15,16]. Consecuentemente, durante la estancia en el LMAG se ha aprendido a manejar este sistema, el cual si bien es muy complicado, es muy versátil facilitando en gran medida el trabajo de tratamiento de datos y ofreciendo diversas formas de presentación de los resultados.

A nivel práctico, la aplicación empleada del paquete OpenAir ha sido el CalendarPlot. Esta función permite crear calendarios en los que se pueda ver los niveles diarios de un contaminante a través de una escala de colores. En los calendarios realizados, se ha añadido también el valor cuantitativo de cada día. En el anexo I se puede observar un ejemplo de calendario realizado para PM_{10} de 2014 en Riazor.

La fracción PM_{10} del material particulado ha sido el principal objetivo de este tratamiento. Con el calendario de niveles de PM_{10} y los valores de sodio, el LMAG quiere probar a nivel europeo la participación del aerosol marino en las estaciones de calidad cercanas a la costa, para posteriormente centrarse en cuantificarla y establecer los parámetros de corrección correspondientes.

Trabajo realizado

Adicionalmente, se han realizado calendarios con los datos de diversos gases contaminantes como el CO₂, el CO, el SO₂, y los NO_x; con el objetivo de ver si este sistema realmente permite una interpretación más fácil y rápida al público, en cuyo caso se pensaría su introducción en los informes oficiales de la Xunta respecto a la calidad del aire, publicados en la página de <http://www.meteogalicia.es>.



3

RELACIÓN DE LOS PROBLEMAS PLANTEADOS Y EL PROCEDIMIENTO SEGUIDO

El objetivo principal a alcanzar en este trabajo de fin de máster es obtener experiencia práctica en la evaluación de la calidad del aire de Galicia para una serie de contaminantes.

Para realizar dicha evaluación de interés se necesita de un gran número de datos en un amplio período. Dado que el tiempo para realizar el trabajo fin de máster es limitado e insuficiente para el proceso completo, se ha participado en actividades de toma de muestras y realización de ensayos analíticos que serán utilizados para evaluaciones posteriores. La interpretación de resultados para la evaluación de la calidad del aire se llevó a cabo con datos de períodos anteriores a la realización de este trabajo fin de máster.

De forma general, no surgieron problemas graves en el trabajo realizado. Por una parte, la toma de muestra es un procedimiento sencillo y sin complicaciones cuyo único problema puede ser el acceso al equipo de muestreo, por lo que como medida de prevención siempre se realiza el muestreo en pareja. Por otra parte, las tareas analíticas llevadas a cabo se realizan generalmente siguiendo procedimientos validados y con amplia experiencia en el laboratorio, por lo que se trata de un trabajo rutinario.

Durante la realización del procedimiento analítico de determinación de HAP en material particulado, ha surgido en varias ocasiones un problema, previamente detectado y con pérdida de muestra por salpicadura en la eliminación de disolvente mediante un sistema Syncore. Este suceso puede ocurrir por tres motivos identificados: sólidos en suspensión en la disolución, calentamiento no homogéneo o la posición del tubo en el Syncore. El primero de los problemas se ha eliminado filtrando las disoluciones como indica el procedimiento. En cuanto a los otros dos, en el momento que se observe un riesgo de la incidencia se detiene el equipo y se procede a intentar solventar el problema. En primera instancia se prueba cambiando de posición los tubos afectados, y si esto no funciona, se realiza la misma operación añadiendo un poco de agua en las posiciones del baño refrigerante del Syncore.

Del mismo modo, la evaluación de HAP y metales en aire requieren de tratamientos sencillos y no presentan dificultades. Por el contrario, los tratamientos de intercomparación de métodos de medida de material particulado son mucho más complicados por la necesidad de buscar una recta adecuada. En el caso de estaciones de fondo, con bajas concentraciones de material particulado, no ha resultado posible. Habitualmente, se trabaja con un número de pares de datos cercano a 120, siendo necesario descartar datos de concentraciones bajas para obtener rectas válidas. Se ha necesitado reducirlos normalmente en las evaluaciones realizadas hasta una cantidad

Relación de los problemas planteados y el procedimiento seguido

entre 65 y 60 pares, el mínimo exigido por las organizaciones europeas. Estos datos son seleccionados mediante pruebas de ensayo y error buscando la mejor recta válida disponible. Además, al realizar este tratamiento, hay que considerar los criterios de aceptación de los pares, eliminando los de diferencia mayor $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y valor inferior a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en un principio, aunque en todos los casos es necesario emplear algunos valores inferiores a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esto es debido a que, ya que la calidad de aire es muy buena en Galicia, muchos pares de las series obtenidas entran dentro de este criterio, y su eliminación reduciría en gran medida las opciones de combinación e incluso no llegando a los 60 pares válidos mínimos que exige Europa.



4

CONCLUSIONES

Y

VALORACIÓN

Conclusiones y valoración

A lo largo de mi estadía en el Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia, he alcanzado los objetivos que se buscaba cuando se solicitó esta empresa para la realización de este trabajo fin de máster de orientación profesional, tanto personal como académicamente.

Por un lado, veía en la opción profesional la oportunidad de un primer paso al mundo laboral, con la idea de aprender y acostumbrarme a la realización de un trabajo en la vida real, el cual en mi opinión, no tiende a ser como en muchas situaciones se trata en la carrera. En este sentido, la estadía en el LMAG no solo ha satisfecho mis expectativas, sino que las ha superado.

En el LMAG, he podido experimentar una gran variedad de tareas en el laboratorio, donde dispone de una amplia gama de equipos, pero también otras posibles formas de trabajo como la recogida de muestra o la administración. Estas dos últimas mucho menos realizadas en la carrera.

De esta forma, he puesto en práctica y afianzado muchos de los conocimientos adquiridos durante la carrera y el máster, en especial de las asignaturas de la carrera de la rama de la química analítica y las asignaturas de Calidad del Aire y Calidad del Agua realizadas en el máster. Además, de ampliar dichos conocimientos gracias a la nueva experiencia propia y a la de los empleados que nos han enseñado.

Cabe destacar que la variabilidad de trabajo ha mejorado mi versatilidad, pero aporta también una gran ayuda a la realización del trabajo en general. Al no ser una labor única y monótona, la experiencia resultó emocionante y divertida.

Recomiendo encarecidamente el LMAG como empresa de prácticas a los futuros alumnos. Entre otras razones, por la versatilidad de trabajo, la gran cantidad de equipo y técnicas realizadas y el buen ambiente laboral que son piezas clave para el desarrollo de un estudiante.

Como última conclusión, debo decir que esta experiencia ha situado la evaluación de la calidad ambiental como uno de los ámbitos en los que realmente me encantaría poder trabajar en un futuro no muy lejano.



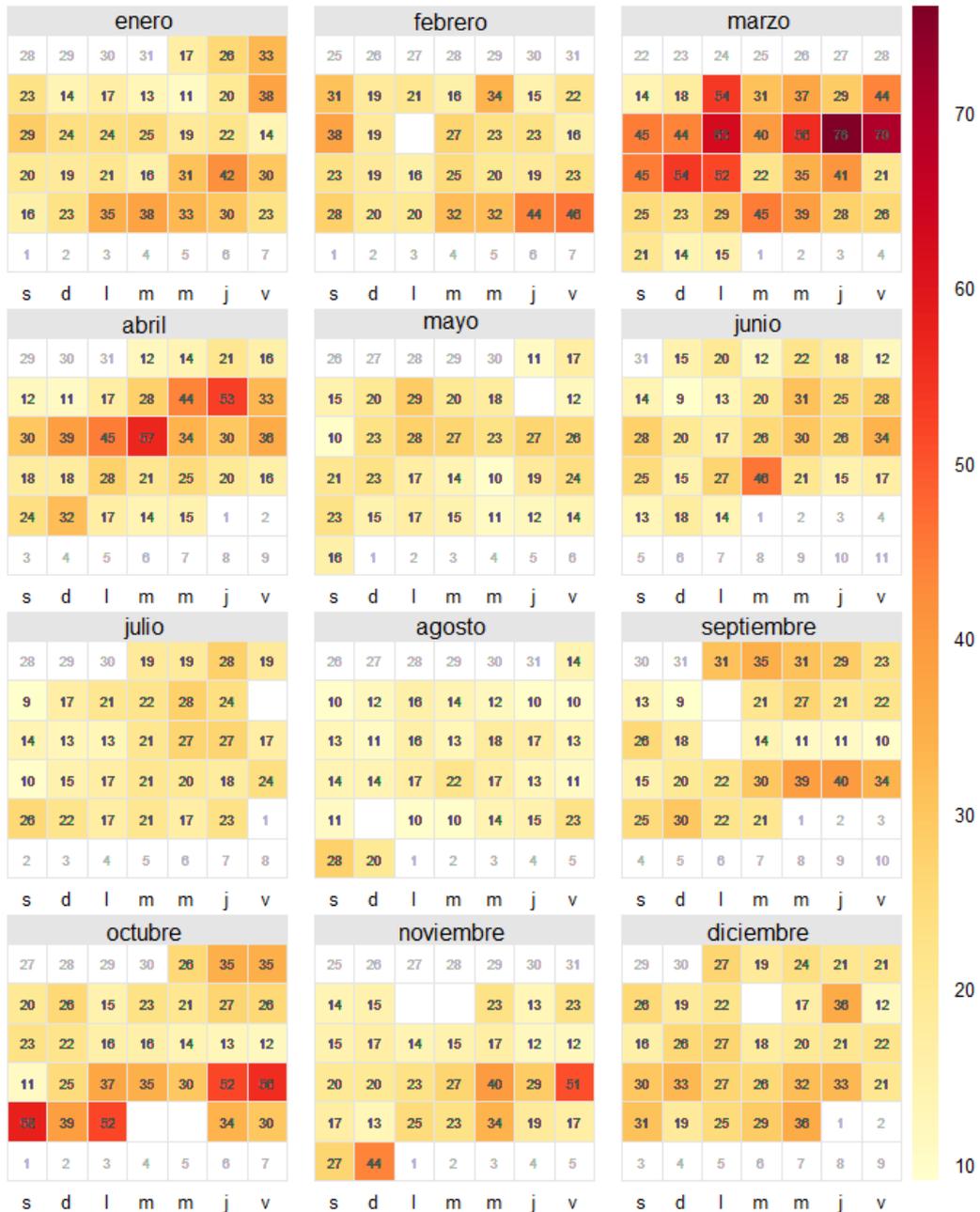
5

ANEXO

ANEXO I

Calendario de PM₁₀ (µg/m³) en la estación de Riazor (año 2014)

PM₁₀ in 2014



6

BIBLIOGRAFÍA

- [1] <http://www.cmati.xunta.es>
- [2] DECRETO 44/2012, de 19 de enero, por el que se establece la estructura orgánica de la Consellería de Medio Ambiente, Territorio e Infraestructuras. DOG, 16, 3587, (2012).
- [3] DECRETO 164/1999, de 27 de mayo, por el que se establecen las competencias y funciones del Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia. DOG, 106, 6921, (1999).
- [4] Norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2005, Evaluación de la conformidad - Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.
- [5] Norma ISO 9001:2008, Sistemas de gestión de la calidad - Requisitos.
- [6] Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. DO, L327, (2000)
- [7] <http://www.meteogalicia.es>
- [8] 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.
- [9] Norma UNE-EN 14907:2006, Calidad del aire ambiente - Método gravimétrico de medida para la determinación de la fracción másica PM 2,5 de la materia particulada en suspensión
- [10] UNE-EN 15549:2008, Calidad del aire. Método normalizado para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en el aire ambiente.
- [11] UNE-EN ISO 14911:2000, Calidad del agua. Determinación de los iones Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} disueltos por cromatografía iónica. Método aplicable al agua y agua residual (ISO 14911:1998).
- [12] Norma UNE-EN ISO 10304-1:2009, Calidad del agua. Determinación de aniones disueltos por cromatografía de iones en fase líquida. Parte 1. Determinación de bromuro, cloruro, fluoruro, nitrato, nitrito, fosfato y sulfato

- [13] Grupo de trabajo de la Comisión Europea sobre material particulado atmosférico. Guía para los Estados Miembros sobre medidas de PM10 e intercomparación con el método de referencia.
- [14] Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. BOE, 25, 1, 9574, (2011).
- [15] Carslaw, D.C. and K. Ropkins, (2012) openair--- and R package for air quality data analysis. Environmental Modelling & Software. Volume 27-28, 52-61
- [16] Carslaw, D.C. and K. Ropkins, (2015): openair: Open-Source tools for the analysis of air pollution data. R package version 1.6, [http:// CRAN.R-project.org/package=openair](http://CRAN.R-project.org/package=openair).