

Trabajo Fin de Grado
Grado en Química

Características de la atmósfera del Bilbao metropolitano

Autor:
Iker Marcaida Ormazábal

Director:
Juan Manuel Madariaga Mota

Departamento:
Química Analítica

Fecha de matriculación:
23/06/2014



ÍNDICE

	Página
1. Introducción y objetivos.....	1
1.1 Composición de la atmosfera.....	2
1.2 La contaminación y la calidad del aire.....	4
1.3 Estado actual de la atmosfera.....	5
1.4 Objetivo del trabajo.....	6
2. Desarrollo.....	7
2.1 Causas de la contaminación del Bilbao Metropolitano.....	8
2.2 Análisis crítico de datos históricos.....	9
2.2.1 Análisis de los valores de concentración de SO ₂	9
2.2.2 Análisis de los valores de concentración de NO _x	13
2.2.3 Análisis de los valores de concentración de ozono (O ₃)...17	17
2.2.4 Análisis de los valores de concentración de partículas en suspensión PM10.....	20
2.2.5 Análisis de los valores de concentración de compuestos orgánicos volátiles (VOCs).....	24
2.3 Selección de emplazamientos de muestreo.....	27
2.4 Valores de concentración de las muestras tomadas.....	30
2.4.1 pH y potencial redox.....	30
2.4.2 Análisis de metales.....	31
2.4.3 Análisis de aniones.....	38
2.4.3.1 Análisis de cloruros.....	39



2.4.3.2	Análisis de nitritos.....	40
2.4.3.3	Análisis de nitratos.....	41
2.4.3.4	Análisis de sulfatos.....	42
2.4.3.5	Análisis de fluoruros.....	43
2.5	Análisis quimiométrico de los resultados.....	44
3.	Conclusiones.....	48
4.	Bibliografía.....	52

AGRADECIMIENTOS

Antes de todo, me gustaría mostrar mi agradecimiento al grupo de investigación en el cual he tenido el placer de participar. A ellos les debo una bonita experiencia en la cual he podido aumentar mis conocimientos sobre este ámbito.

En especial, quiero dar todo el agradecimiento posible a mi director del Trabajo de Fin de Grado, y también mi tutor, Juan Manuel Madariaga. Primeramente, darle las gracias por la labor ejercida como tutor, por todo el apoyo y orientación a lo largo de estos últimos 4 años, en los cuales me ha guiado de tal forma que he podido conseguir todos los objetivos planteados. Estoy seguro de que sin sus consejos ahora mismo no estaría donde estoy. Todo ello desde una relación cercana, de amistad y de confianza.

También darle las gracias como mi director de Trabajo de Fin de Grado, por la orientación dada, que ha hecho posible que este trabajo sea lo que es.

Por último, agradecer también al doctorando perteneciente al grupo de investigación Héctor Morillas. Gracias por todo su apoyo ofrecido a lo largo de este último año, por sus consejos, por su amistad y por su inestimable ayuda a la hora de obtener los resultados que han hecho posible la realización de este trabajo.



1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En los últimos años, el interés en el estudio y el conocimiento de la química de los sistemas naturales ha aumentado de gran manera. La química tiene una gran influencia en nuestro ambiente, y es un sentimiento público culpar a los productos químicos sintéticos y a sus fabricantes de los problemas de la contaminación. Aun así, no se admite que la mayor parte de los problemas ambientales de los últimos tiempos solo encontraron solución cuando se les aplicaron a ellos la ciencia en general, y la química en particular^[1].

Dentro de dichos sistemas naturales, está presente la atmósfera. La atmósfera es la capa gaseosa que envuelve la tierra, la cual está formada por aire y partículas en suspensión. Por ello, se puede deducir que es quien constituye una parte importante del planeta tierra por varios motivos. Uno de ellos es que actúa como escudo, al filtrar el paso de la radiación ultravioleta que proviene del sol, la cual produce daños en el ser humano. Un segundo motivo importante, entre otros, es que actúa como reguladora de la temperatura, manteniéndola dentro de un rango de valores que permite que pueda darse vida en el planeta.

Es por ello por lo que la atmósfera tiene que mantenerse en un buen estado, con los niveles de concentración de los compuestos químicos estables dentro de unos límites aceptables para su buena conservación. De no ser así, la tierra estaría expuesta a mayores peligros de los que hoy en día se dan.

1.1 COMPOSICIÓN DE LA ATMÓSFERA

La composición del aire, en sus componentes mayoritarios, es bastante constante desde el nivel del suelo hasta una altura de aproximadamente 100 km, donde aparecen variaciones debidas a las radiaciones solar y cósmica. Tal y como se observa en la *Figura 1*, el nitrógeno y el oxígeno abarcan casi la completa totalidad de la composición del aire, por ello son los componentes mayoritarios.

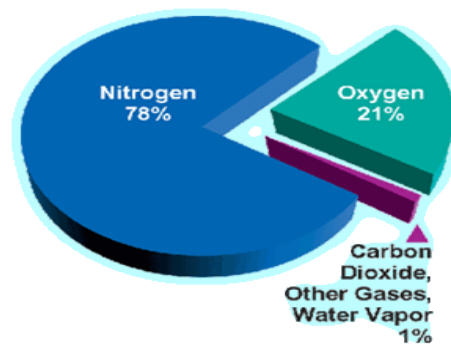


Fig 1. Composición del aire presente en la atmósfera

Otros, como el dióxido de carbono (CO_2) o el argón (Ar), están en una proporción muy inferior a los dos anteriores, tal y como puede comprobarse en la *Tabla 1*. Por último, existe una serie de compuestos diversos (NH_3 , NO_2 y SO_2 entre otros) cuya existencia no se puede ignorar a pesar de que se encuentren a niveles traza.

Tabla 1. Composición química del aire en las proximidades del suelo. Elaboración propia a partir de los datos tomados de la referencia 2.

GASES		% EN VOLUMEN	TIEMPO DE PERMANENCIA
PERMANENTES			
NITROGENO	N_2	78.08	10^6 AÑOS
OXIGENO	O_2	20.95	$5 \cdot 10^3$ AÑOS
ARGÓN	Ar	0.93	-
HELIO	He	0.00052	10^7 AÑOS
NEON	Ne	0.00018	-
KRIPTÓN	Kr	0.0001	-
XENÓN	Xe	0.000008	-



VARIABLES			
DIÓXIDO DE CARBONO	CO ₂	0.03	15 AÑOS
METANO	CH ₄	0.00015	5 AÑOS
HIDRÓGENO	H ₂	0.00005	7 AÑOS
MONÓXIDO DE DINITRÓGENO	N ₂ O	0.00002	8 AÑOS
OZONO	O ₃	0.000002	2 AÑOS
MUY VARIABLES			
AGUA	H ₂ O	0-5	10 DÍAS
MONÓXIDO DE CARBONO	CO	0.00001	1/2 AÑO
AMONÍACO	NH ₃	0.0000006	7 DÍAS
DIÓXIDO DE NITROGENO	NO ₂	0.0000001	6 DÍAS
DIÓXIDO DE AZUFRE	SO ₂	0.00000002	3 DÍAS
SULFURO DE HIDRÓGENO	H ₂ S	0.00000002	2 DÍAS

Aparte de la clasificación de los componentes según su concentración, también es posible clasificarlos en función de su tiempo de permanencia en la atmósfera.

El tiempo de permanencia se define como la vida media de las moléculas de un gas calculada por la relación entre la concentración atmosférica de una especie y la velocidad de emisión de la misma. De este modo se podrán distinguir gases permanentes (tiempos de vida más altos), gases variables y gases muy variables (tiempos de vida más cortos).

Aparte de gases también se pueden encontrar en la atmósfera aerosoles. Los aerosoles son materiales sólidos y líquidos en suspensión que provienen fundamentalmente de procesos físico-químicos naturales como incendios o erupciones volcánicas.

Un ejemplo de aerosol es el fenómeno de la niebla, la cual es partículas pequeñas de agua en estado líquido suspendidas en el aire.



1.2 LA CONTAMINACIÓN Y LA CALIDAD DEL AIRE

La contaminación del aire es la presencia de materia extraña en el (gases, materia particulada, o la combinación de ambas), la cual es perjudicial para el bienestar y la salud humana^[3].

La química ambiental puede estudiar 2 orígenes que causan la contaminación. Por un lado, se puede estudiar los procesos químicos que se dan de forma natural en el medio ambiente, y por otro lado, los procesos que se dan de forma antropogénica, es decir, que son provocados por el ser humano, fundamentalmente debido al transporte, las combustiones y los procesos industriales.

Sea cual sea el origen, una vez emitidos los contaminantes, ya en la atmósfera pueden sufrir transformaciones químicas que alteren su naturaleza.

Por ello, se hablará de contaminantes primarios si son aquellos agentes que se han emitido directamente a la atmósfera (un ejemplo de este grupo es el CO) o de secundarios, los cuales serán las especies que no se emiten como tales directamente a la atmósfera (por ejemplo, el ozono)

Es lógico pensar que se debe estudiar cómo pueden afectar estos contaminantes, es decir, conocer el impacto de estos sobre el ser humano, y limitar así las concentraciones a las cuales un determinado compuesto no es perjudicial.

En este contexto, la presencia de estos contaminantes dentro de unos límites legales, o la ausencia de los mismos, determinan la calidad del aire. La calidad del aire no es un parámetro universal, es decir, varía de un lugar a otro dependiendo de factores como la localización geográfica, las condiciones meteorológicas de dicho lugar o la proximidad de actividades industriales.

.



1.3 ESTADO ACTUAL DE LA ATMÓSFERA

A día de hoy es un comentario a pie de calle el decir que el “efecto invernadero” afecta gravemente al clima global del planeta. Nada más lejos de la realidad. El efecto invernadero es el aumento de la temperatura en varios grados debido al aumento de la concentración de dióxido de carbono (CO_2) y de otros gases de efecto invernadero.

Este solo es uno de los problemas potencialmente peligrosos que existen en este campo, sabiendo todo el mundo los riesgos que esto conlleva.

Otro grave problema es el de la lluvia ácida. Se han llegado a registrar en Europa lluvias con un pH menor de 4, e incluso nieblas con un pH menor de 2^[4]. Estas lluvias pueden perjudicar a cosechas, degradar estructuras etc.

Por tanto, es lógico que se estén investigando las causas, para que de este modo, al menos, se puedan prevenir dichos problemas. En este sentido, en los últimos años se han constituido programas y protocolos (el más conocido es el llamado “Protocolo de Kioto”) para conseguir una mejora de la situación actual.

Tal y como se puede comprobar, la atmósfera constituye un campo que se debe estudiar para controlar su estado, ya que su situación puede influir en el ser humano, dado que el aire que respiramos proviene de ella, y por tanto puede tener efectos en la salud.

También influye en la calidad de los suelos, ya que la exposición de las plantas a ciertos gases contaminantes y el fenómeno de la lluvia ácida pueden alterar su fertilidad y por tanto, la producción de las cosechas.

Otro punto importante de estudio es cómo afecta la atmósfera en los edificios o monumentos. La superficie de estos, dependiendo de su naturaleza química, puede reaccionar con ciertos componentes del aire, por ejemplo gases ácidos con compuestos carbonatados de las fachadas, para



dar determinadas reacciones químicas que pueden ser el origen de su degradación. Este problema se pone de manifiesto, por ejemplo, en la sorprendente degradación que están sufriendo los edificios de la ciudad de Pompeya o, en nuestra área, el Fuerte de La Galea, el cual sufre un fenómeno parecido.

1.4 OBJETIVO DEL TRABAJO

Dadas las consideraciones previas, este trabajo se centra en las características de la atmósfera del Bilbao Metropolitano, es decir, desde la parte más céntrica de la ciudad de Bilbao, siguiendo el curso de la ría del Nervión, hasta su desembocadura en el mar cantábrico.

El objetivo es analizar la atmósfera del Bilbao Metropolitano, para así conocerla e identificar cuantitativamente compuestos significativos que aparecen en ella, los cuales pueden tener su origen en ciertos focos de emisión que están presentes en la zona.

De este modo, se estudiarán posibles gradientes de concentración que aparezcan en los resultados obtenidos y se intentará dar algunas hipótesis para identificar las causas de dichos gradientes. En base a esto, se intentará dar alguna solución viable para mejorar la calidad del aire de nuestra ciudad.

Fundamentalmente este trabajo se centrará en el análisis de gases ácidos como los SO_x y NO_x , ozono (O_3), material particulado (PM_{10}), compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y metales presentes en la atmósfera de dicha zona.

Para realizar este estudio, el Bilbao Metropolitano se dividirá en zonas diferenciadas por sus características y posibles fuentes de impacto (industria, tráfico, urbe...), las cuales pueden influir de diferente manera sobre la atmósfera.



Para ello se deberá hacer un estudio previo de las zonas interesantes a analizar y de este modo, conocer como varían las concentraciones de los diferentes compuestos químicos.

Este estudio se realizará mediante la adquisición y su posterior estudio de datos históricos de los valores de concentración del Bilbao Metropolitano. Por otro lado, a parte de este trabajo teórico, se realizara uno experimental, basado en el muestreo y análisis de aguas de lluvia para obtener resultados actuales.

2. DESARROLLO

Tal y como ya se ha comentado, el trabajo se realiza de modo tanto experimental, como teórico.

El modo teórico consiste en la adquisición de datos históricos de valores de concentración de compuestos presentes en la atmósfera. Estos datos serán analizados para conocer el estado histórico de la atmósfera de la zona y servirán como herramienta de estudio para la elección de lugares de muestreo.

Por otro lado, el trabajo experimental consiste en el muestro de aguas de lluvia en determinadas zonas del Bilbao Metropolitano, previo dicho estudio de los datos históricos. Estas muestras serán analizadas para comprobar el panorama atmosférico actual.



2.1 CAUSAS DE LA CONTAMINACIÓN DEL BILBAO METROPOLITANO

El conocimiento de las posibles fuentes de contaminación ayudará a la mejor interpretación de los resultados que se adquieran u obtengan. Es por ello interesante saber cuáles son los focos más importantes de contaminación en la zona de estudio.

Uno de ellos es la industria asentada a lo largo de la ribera de la ría Nervión (más de 75 empresas se inscribieron en el inventario de emisiones del Gobierno Vasco en 2002). Esta actividad industrial constituye una fuente de emisión de gases importante, luego será un factor a tener en cuenta.

El tráfico en los alrededores del Gran Bilbao es también una de las fuentes de emisión más importantes, sobre todo de gases de efecto invernadero (NO_x y SO_x) y material particulado (PM_{10}).

Un foco de emisiones con gran importancia es la actividad portuaria, situada en el estuario de la ría Nervión, por lo que será interesante comprobar de qué modo impacta esta actividad en esa zona.

Además de estos 3 importantes focos, se debe tener en cuenta la actividad de la ría, el uso de las calefacciones domésticas, etc.

Estos factores influyen en la contaminación de cada zona en mayor o menor medida. Es decir, una determinada zona puede presentar un mayor impacto por el tráfico rodado, presentando así mayores niveles de concentración de ciertos compuestos significativos de esta fuente de contaminación.

Por ello, los datos que se obtengan de la bibliografía serán estudiados en el siguiente punto.



2.2 ANÁLISIS CRÍTICO DE DATOS HISTÓRICOS

Afortunadamente existen varios trabajos de interés científico que se han publicado sobre las características de la atmósfera del Bilbao Metropolitano.

La toma de datos históricos permitirá conocer cómo ha evolucionado el estado de la atmósfera del lugar de análisis, las diferentes fluctuaciones de concentraciones de determinados compuestos químicos que están presentes en la atmósfera durante un día (fluctuaciones dependientes de las horas punta de tráfico por ejemplo) o la fluctuación anual (dependiendo de la estación anual en la que se encuentre).

De este modo, además, se podrán intuir diferentes focos de emisión que están presentes en los lugares de análisis, por lo que en función de dichos focos, se podrá elegir diferentes lugares de muestreo para observar las características atmosféricas de esos lugares. Este análisis se realizará en el siguiente punto.

El estudio de datos históricos se centrará principalmente en los valores de concentración de gases ácidos tales como el dióxido de azufre (SO_2) y los óxidos de nitrógeno (NO_x), ozono (O_3), partículas en suspensión (fundamentalmente PM_{10}) y compuestos orgánicos volátiles (VOCs).

2.2.1 ANÁLISIS DE LOS VALORES DE CONCENTRACIÓN DE SO_2

En la atmósfera hay varias fuentes de emisión de azufre gaseoso, por ejemplo el H_2S que emiten algunas bacterias anaerobias, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ de organismos de los océanos y el SO_2 emitido por los volcanes. Pero la emisión más importante es la combustión de combustibles fósiles que contienen azufre, principalmente en actividades industriales.

Una vez los compuestos de azufre están en la atmósfera sufren reacciones químicas en función de la temperatura humedad, intensidad de la luz etc. El SO_2 puede reaccionar, por ejemplo, para formar materia particulada que luego sedimenta o es barrida por la lluvia.

Cualquiera que sea el proceso involucrado, la mayoría del SO_2 atmosférico acaba por oxidarse a H_2SO_4 y sales de sulfato como el bisulfato de amonio, NH_4HSO_4 , o sulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [5].

En la *Figura 2* se representa las variaciones porcentuales de concentración de SO_2 entre los años 1990 y 2006 en el Bilbao Metropolitano. Tal y como se puede comprobar, los niveles de concentración de SO_2 bajaron en un 10% con respecto al máximo de concentración (este hecho se dio en casi todos los puestos de control).

Se ha de decir que estos niveles en ningún momento fueron superiores al límite permitido de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, por lo que los niveles de SO_2 en esas fechas no fueron preocupantes en el Bilbao Metropolitano.

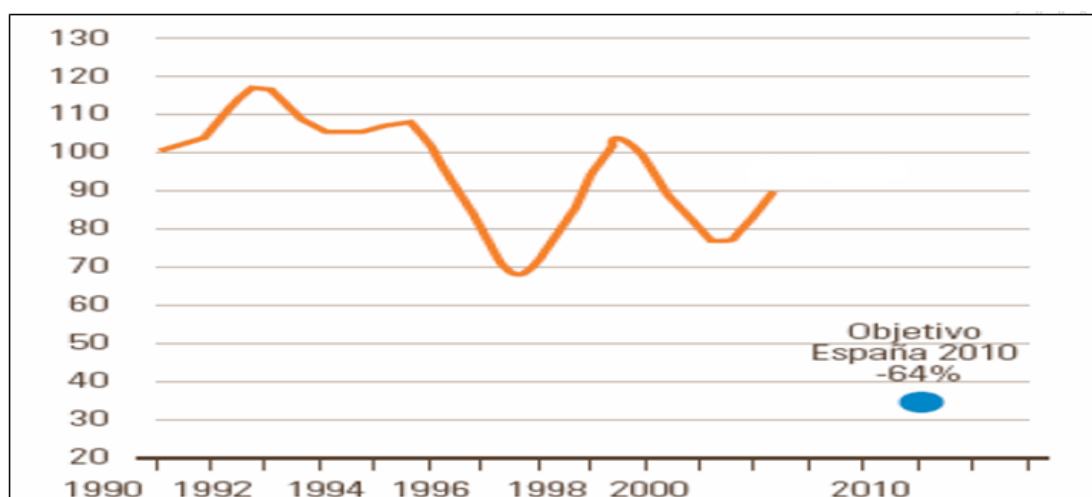


Fig 2. Variación porcentual de emisiones de SO_2 en el Bilbao Metropolitano. Datos tomados del Departamento de Ordenación del Territorio y Medio Ambiente del Gobierno Vasco.

El porqué de este descenso de los niveles de concentración de SO_2 se puede comprobar en la *Figura 3*. Mientras las emisiones de este gas en los procesos de transformación energética aumentaron ligeramente, disminuyeron considerablemente en los procesos industriales y de construcción, transporte (el que más reducción ha tenido) y en otros sectores (por ejemplo calefacciones y emisiones debidas a la vida cotidiana).

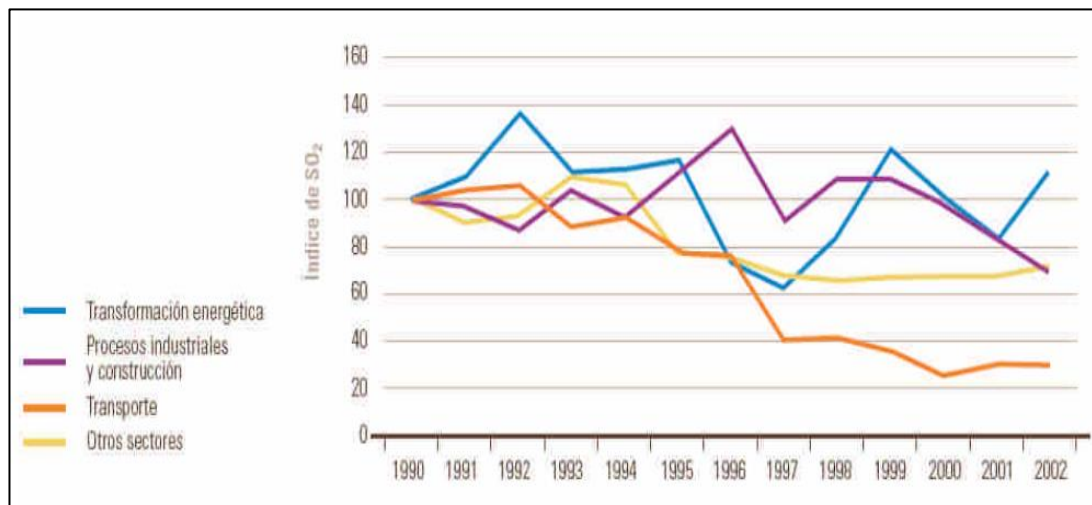


Fig 3. Evolución de la variación de la emisión de SO_2 por sectores. Datos tomados del Departamento de Ordenación del Territorio y Medio Ambiente del Gobierno Vasco.

Especial relevancia tiene el transporte, que es quien más emisiones ha reducido en el intervalo de años estudiado. Este hecho coincide con la entrada en vigor de una normativa aplicada en 1996 cuyo objetivo era disminuir las emisiones relativas a los gases sulfurados, obligando por ley a que los combustibles utilizados tuvieran un porcentaje menor de compuestos sulfurados.

Tal y como puede comprobarse en la *Figura 3* a partir de dicho año las emisiones de gases sulfurados debido al transporte descendieron de forma significativa (un 75%) así como los debidos a los procesos industriales y de construcción y otros sectores (calefacciones, cocinas...) los cuales bajaron en un 35%, ya que ambos comenzaron a utilizar estos combustibles, principalmente gas natural, con menor porcentaje de azufre.

Todo ello indica que el origen de la presencia de contaminantes gaseosos sulfurados proviene principalmente de la actividad industrial. El tráfico rodado, especialmente de los vehículos diésel y la generación de energía también pueden ser factores que colaboran en aumentos de concentración de este gas ácido. Aun así, en los últimos años se ha conseguido reducir drásticamente los niveles de emisión.

Históricamente en el Bilbao Metropolitano, los niveles más altos de SO_2 se han situado en el estuario del río Ibaizabal-Nervión, con un comportamiento estacionario, comprobándose los niveles más altos al final del invierno, y los niveles más bajos durante el verano. Sin embargo, desde 1988 y hasta 1995 la concentración de SO_2 se ha reducido, y durante los últimos años, la concentración sigue siendo más o menos constante ^[6].

Para contrastar este dato, y comprobar si la actividad portuaria del estuario podría ser la responsable de que se den en esta zona los niveles más altos de SO_2 , se ha elaborado la *Figura 4*. Como se puede comprobar, las concentraciones máximas diarias de SO_2 en Santurtzi son de $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y se dan alrededor de las 10.00 h (probablemente la hora punta de actividad en el puerto).

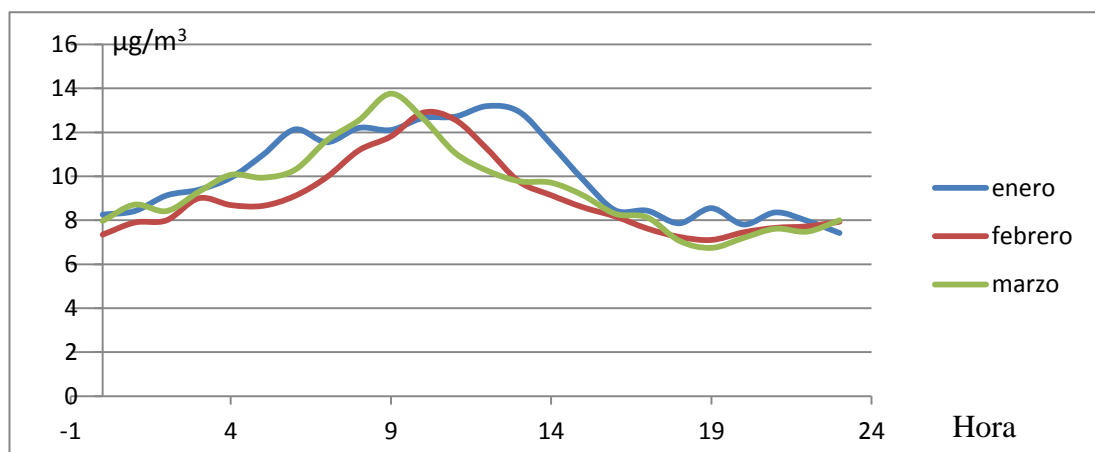


Fig 4. Variación horaria media de la concentración de dióxido de azufre (SO_2) en el primer trimestre de 2012 en Santurtzi, zona influenciada por la actividad portuaria. Elaboración propia a partir de los datos de las estaciones de control atmosférico del Departamento de Medio Ambiente del Gobierno Vasco.

En el centro de Bilbao, en cambio, las concentraciones máximas son menores, más precisamente de $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tal y como puede verse en la *Figura 5*. Esto puede significar que la actividad portuaria incrementa levemente los valores de concentración de SO_2 . El pico de máxima concentración sigue apareciendo aproximadamente a la misma hora.

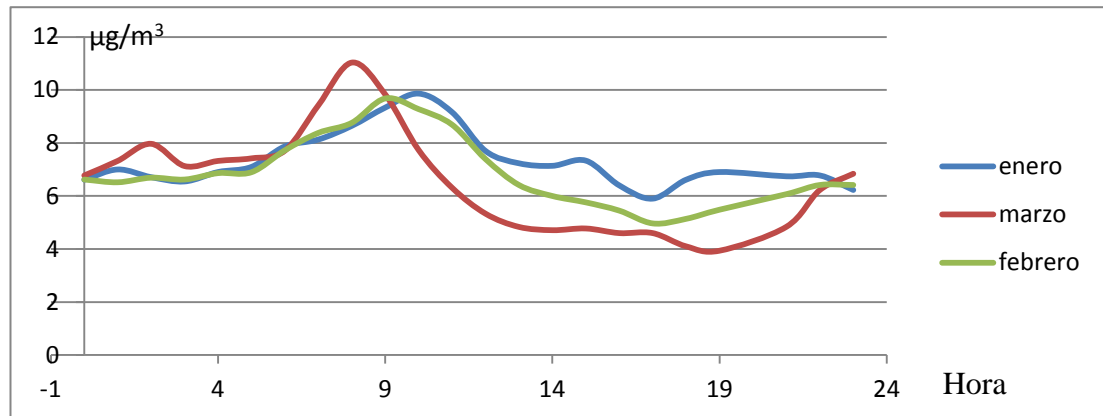


Fig 5. Variación horaria media de la concentración de dióxido de azufre (SO_2) en el primer trimestre de 2012 en el centro de Bilbao. Elaboración propia a partir de los datos de las estaciones de control atmosférico del Departamento de Medio Ambiente del Gobierno Vasco.

Se comprueba de este modo la influencia de la actividad portuaria en las emisiones de SO_2 , incrementando levemente la concentración de dicho compuesto en las inmediaciones de la zona portuaria.

2.2.2 ANÁLISIS DE LOS VALORES DE CONCENTRACIÓN DE NO_x

Los óxidos gaseosos estables del nitrógeno incluyen el N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 y N_2O_5 . De estos los únicos que están presentes en la atmósfera en cantidad significativa son el N_2O , NO y NO_2 . Por tanto a estos tres se les llamará NO_x , y serán los contribuyentes potenciales a la contaminación del aire.

La fuente mayoritaria de emisión de gases NO_x es el consumo de combustibles tanto en vehículos a motor como en instalaciones fijas (procesos industriales) [7].

Tal y como se ha comprobado en el punto 2.2.1, los niveles de concentración de SO_2 en el Bilbao Metropolitano descendieron en los últimos años. Por el contrario, la evolución de los niveles de concentración de NO_x de acuerdo con los datos facilitados por el Gobierno Vasco adquiridos en todas las estaciones, han mostrado un repunte de los niveles de concentración de este contaminante en los últimos años [8].

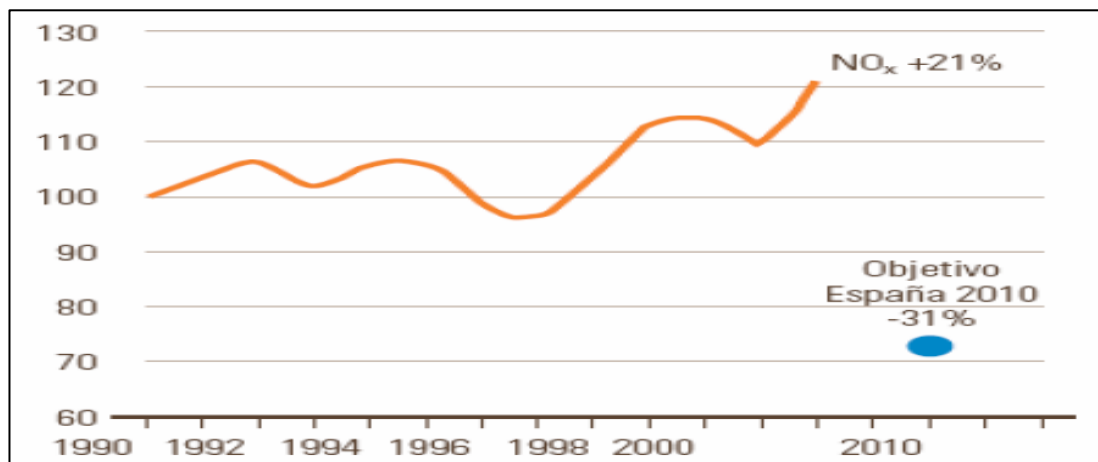


Fig 6. Variación porcentual de las emisiones de NO_x . Datos tomados del Departamento de Ordenación del Territorio y Medio Ambiente del Gobierno Vasco.

La *Figura 6* muestra la evolución de los niveles de NO_x , de tal forma que se puede comprobar cómo sufrió varios altibajos, aumentando claramente desde el año 1998 hasta alcanzar finalmente un incremento del 21% en el global.

Tal y como se puede comprobar en la *Figura 7*, los niveles de emisión debido al transporte y los procesos industriales y construcción se mantuvieron constantes en los últimos años.

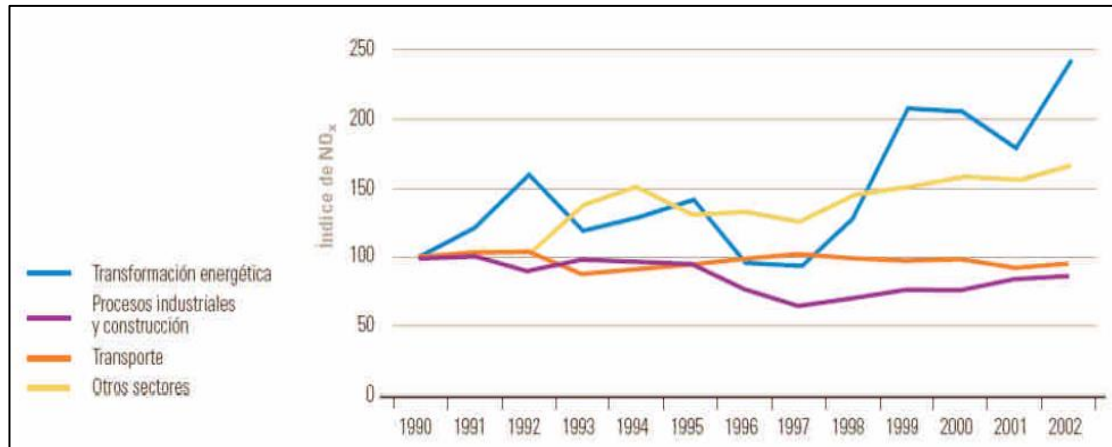


Fig 7. Evolución porcentual de las emisiones de NO_x por sectores. Datos tomados del Departamento de Ordenación del Territorio y Medio Ambiente del Gobierno Vasco.

En cambio, las emisiones debidas a la transformación energética (empresas que usan combustibles fósiles y gases licuados para completar los procesos) y otros sectores, como por ejemplo el uso de las calefacciones aumentaron, por lo que el global de emisiones de NO_x ha sufrido un ligero incremento.

Esto es debido a que en 1996 se comenzó a utilizar gas natural como principal fuente de obtención de energía. Como se ha comprobado en el punto 2.2.1, con la entrada del gas natural se redujo la concentración de SO₂ en aire. El contrapunto reside en que el gas natural tiene un mayor porcentaje de nitrógeno que los combustibles que se utilizaban anteriormente. Tal y como se comprueba en la *Figura 6*, es a partir de este año cuando se produce un aumento de las emisiones de gases NO_x. Este gas natural es además el utilizado principalmente por la población en las calefacciones.

Por ello se deduce que el origen de los gases contaminantes nitrogenados es debido a las calefacciones, la generación de energía que utiliza combustibles con cierto contenido en nitrógeno y los procesos de combustión industriales.



El tráfico también rodado tiene una clara influencia, ya que, como se puede comprobar en la *Figura 8*, existen claramente 2 picos máximos de concentración a las 8.00 y a las 19.00h. Estas horas coinciden con las horas punta con mayor volumen de tráfico. Como se puede ver, son justo a estas horas cuando se produce el máximo de concentración de los NO_x, dejando entrever de forma clara que el tráfico rodado es un foco de emisión de gases ácidos nitrogenados.

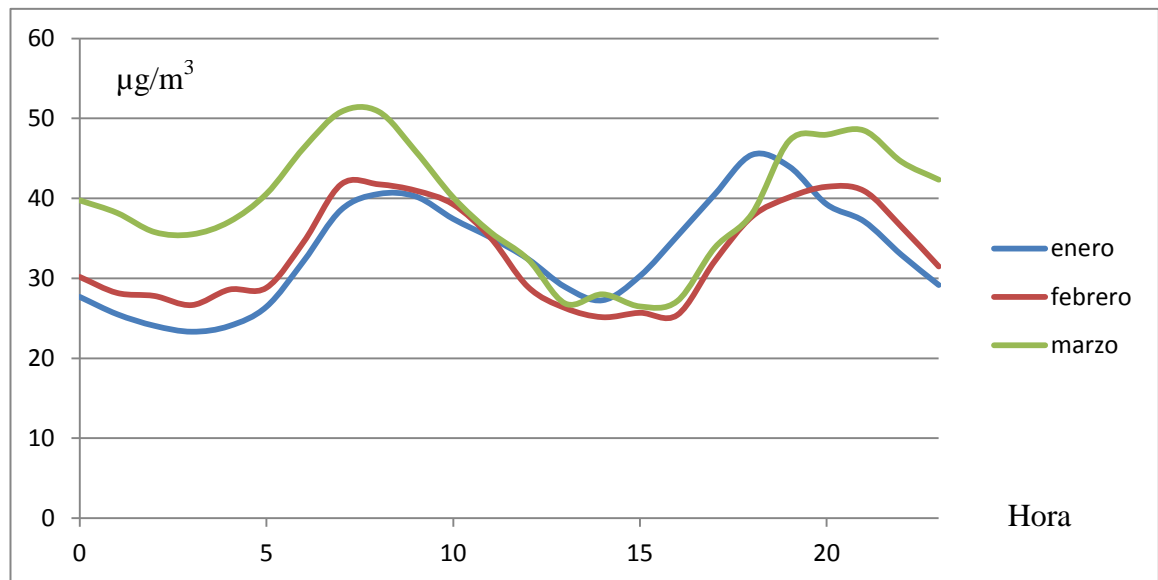


Fig 8. Variación horaria media de la concentración de dióxido de nitrógeno (NO₂) en el primer trimestre de 2012 en el centro de Bilbao. Elaboración propia a partir de los datos de las estaciones de control atmosférico del Departamento de Medio Ambiente del Gobierno Vasco.

El valor límite máximo anual según el marco legislativo actual es de 40 µg/m³ el cual únicamente se supera en las horas punta de tráfico. En las demás horas, la concentración de NO₂ se mantiene por debajo del valor límite.



2.2.3 ANÁLISIS DE LOS VALORES DE CONCENTRACIÓN DE O₃

El ozono, O₃, se trata de un contaminante secundario de origen fotoquímico, es decir, no emitido directamente a la atmósfera, sino formado mediante reacciones fotoquímicas (en presencia de luz solar) a partir de contaminantes primarios, que son aquellos que se emiten directamente a la atmósfera.

Los precursores del ozono son fundamentalmente los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) los cuales se emiten de manera natural o como consecuencia de las actividades humanas. La emisión fundamental de estos precursores se da fundamentalmente debido a actividades humanas.

La época con mayores niveles de ozono suele coincidir con el verano debido a una mayor intensidad de la radiación solar. Dentro de un día natural, tal y como se puede comprobar en la *Figura 9*, los valores durante las horas del día son unas 2-4 veces superiores a los valores durante las horas nocturnas debido a que hay mayor radiación solar.

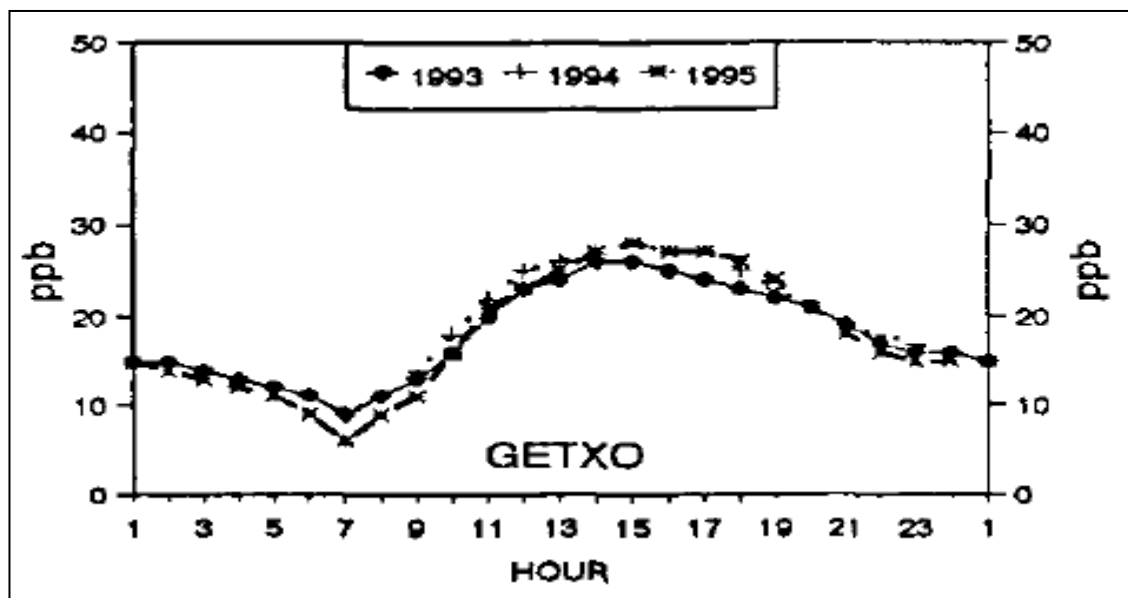
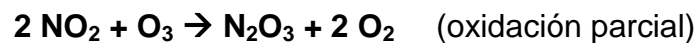
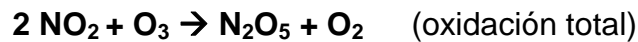


Fig 9. Fluctuación de los valores de concentración de O₃. Datos tomados de la referencia 9.

En la *Figura 8* que muestra la variación de NO₂ durante un día, se observa que aparecen máximos sobre las 8.00 y 18.00 horas (posiblemente debido a las horas punta de tráfico) y un mínimo a las 15.00h.

Estos máximos y mínimos están correlacionados inversamente, ya que a las 15.00 horas se tiene un pico máximo de ozono y el mínimo de NO₂ y al contrario, sobre las 8.00 y 18.00 se obtienen máximos de concentración de NO₂ y mínimos de O₃. Esto indica que el NO₂ que se acumula debido al tráfico y que además es precursor de formación de ozono, se va oxidando debido al aumento de la concentración de dicho ozono mediante las siguientes reacciones:



Por lo tanto se observa claramente la relación entre el NO₂ y el ozono.

Tal y como se ha mencionado anteriormente los VOCs también son precursores de la formación de ozono. Como se verá más adelante en el punto 2.2.5, su comportamiento es muy similar al del NO₂, teniendo la misma correlación de concentraciones máximas y mínimas con el ozono.

La *Figura 10* muestra la evolución horaria de las concentraciones de O₃ en los meses de enero, febrero y marzo de 2012 en el Bilbao Metropolitano. Tal y como se puede observar, aparece un pico en todas las curvas correspondientes a cada mes, alrededor de las 14.00 h. Esto es lógico, ya que durante las primeras horas del día se van acumulando gases NO_x (debido a actividades industriales y al tráfico como se ha podido comprobar en el punto 2.2.2) y VOCs los cuales son precursores de la formación de ozono.

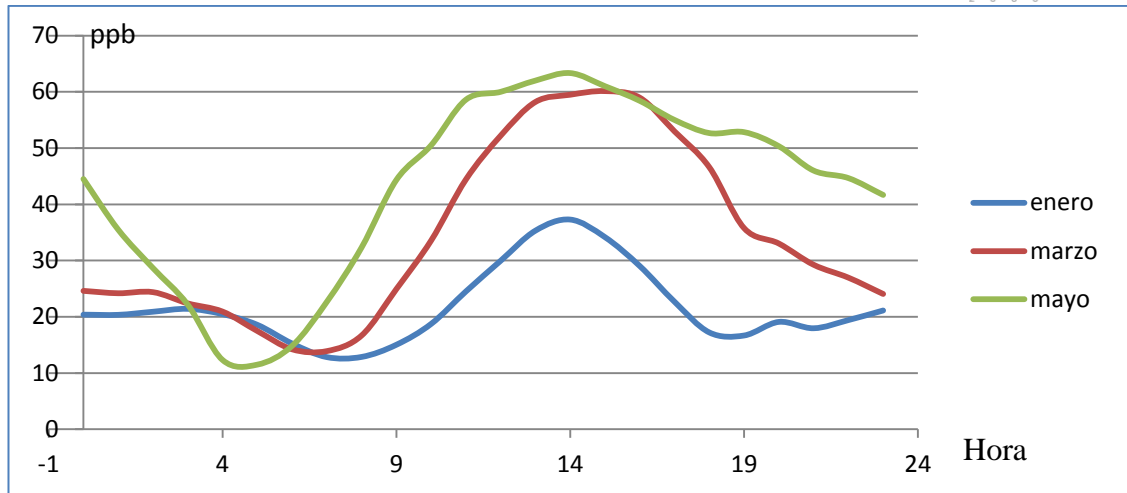


Fig 10. Variación horaria media de la concentración de ozono (O_3) en enero, marzo y mayo de 2012 en el centro de Bilbao. Elaboración propia a partir de los datos de las estaciones de control atmosférico del Departamento de Medio Ambiente del Gobierno Vasco.

La hora máxima de concentración de O_3 (14.00 h) coincide con el momento de mayor radiación. Se puede deducir por tanto, que durante la mañana se acumula gas nitrogenado en la atmósfera, que junto los VOCs (los cuales se estudiarán más adelante en el punto 2.2.5) y con la ayuda de la radiación proveniente del sol producen la máxima concentración diaria de ozono en la atmósfera.

Además de todo lo dicho anteriormente, se puede observar una diferencia entre las curvas de enero y marzo. El nivel máximo de ozono en enero es de 37 ppb mientras que en marzo es de 60 ppb. Como también se puede comprobar, el nivel máximo en mayo alcanza los 63 ppb. Este claro incremento de los máximos de concentración es debido a mayores niveles de radiación diarios. De este modo se puede observar claramente la influencia clara que tiene la radiación con la formación de O_3 .

Las concentraciones máximas de O_3 suelen darse en zonas alejadas de los focos de contaminación, ya que los contaminantes primarios precursores de la formación de ozono, son transportados por el viento a zonas suburbanas y rurales donde se dan los niveles de concentración más alto de ozono.

La presencia de O_3 por tanto puede indicar la influencia de actividades industriales y del tráfico en una determinada zona ya que se emiten gases NO_x y VOCs, precursores de la formación de O_3 . No obstante, como se ha dicho anteriormente, debido a los fenómenos de transporte no se podrá justificar completamente este hecho.

2.2.4 ANÁLISIS DE LOS VALORES DE CONCENTRACIÓN DE PARTICULAS EN SUSPENSION PM10

El material particulado está constituido por partículas sólidas o líquidas suspendidas en el aire. Estas partículas tienen una composición química diversa dependiendo de su naturaleza, y su tamaño varía entre 0.005 y 100 μm de diámetro aerodinámico.

Este material particulado es producido por motores diésel y la combustión incompleta de combustibles sólidos, como madera y carbón. Se producen también por la condensación de vapores ácidos y mediante la reacción del NO_2 y el SO_2 los cuales forman nitratos y sulfatos respectivamente.

El material particulado PM10 en particular, es aquel que tiene como diámetro aerodinámico menos de 10 μm . Este tamaño de partículas es el que se utiliza como indicador de la calidad del aire, es por ello el interés de los valores de concentración que se dan en el Bilbao Metropolitano. El tamaño de estas partículas se puede comprobar en la *Figura 11*. Tal y como se puede observar, comparado con un pelo humano, su diámetro es mucho menor.

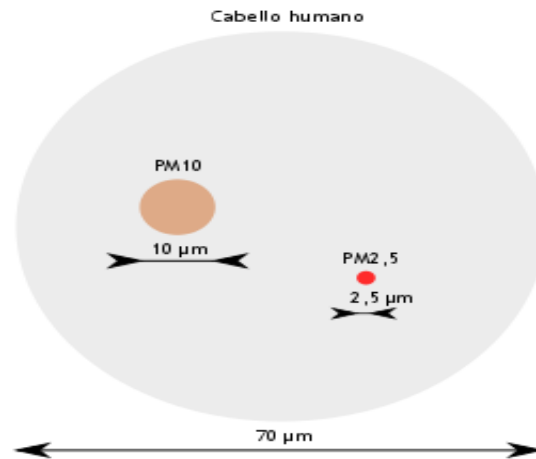


Fig 11. Tamaño del PM10 comparado con un cabello humano.

La presencia de este material particulado causa enfermedades respiratorias y cardíacas debido a su respiración, por lo que se debe controlar su presencia y mantener su concentración en niveles que no sean dañinos para el ser humano ^[10].

Los niveles de concentración de PM10 durante los últimos años parecen permanecer constantes en el Gran Bilbao, a pesar de que en algunos de los puestos de control puede comprobarse una leve tendencia a la reducción. El PM10 tiene una gran relación con el viento débil, las variaciones de temperatura y las estaciones lluviosas.

Por otra parte, el material particulado es de interés debido a que es portador de metales pesados. En el estuario hay varias industrias de hierro y acero, y recientes estudios de la fracción PM10 revelan la presencia de altos niveles de cadmio, zinc y plomo, junto con el arsénico, cromo, cobre, manganeso, molibdeno y níquel en menor proporción. El estudio de estos metales se realizara en el punto 2.4.2, ya que se han analizado metales en las muestras de agua tomadas.

Tal y como muestra la *Figura 12* los niveles de concentración de PM10 se mantuvieron constantes en los últimos años, más precisamente en el intervalo de 1996-2002, dando una media aproximadamente de 55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

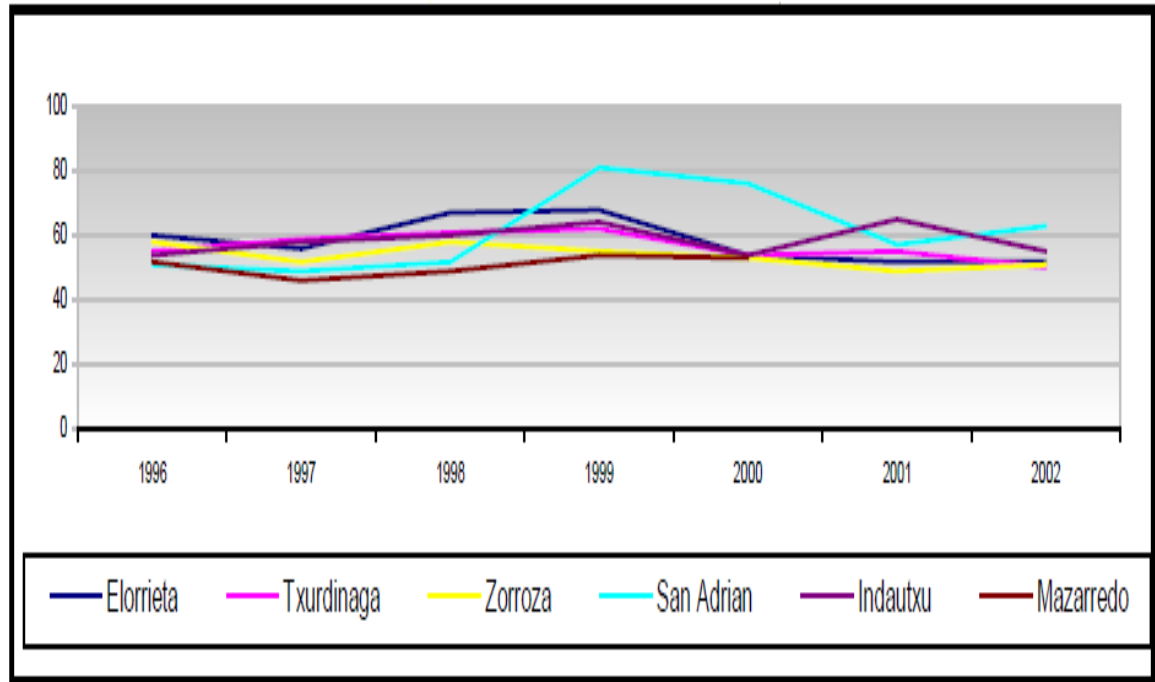


Fig 12. Variación anual media de la concentración de PM10 entre los años 1996-2002 en diferentes lugares de Bilbao. Datos tomados de “Bilbao Agenda Local 21” del Ayuntamiento De Bilbao.

El límite máximo de concentración anual de PM10 en vigor a fecha de hoy es de 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, aplicándose este valor el 1 de enero 2005. Como se puede comprobar, en este periodo de años los niveles eran superiores. Antes de 2005 el valor límite de concentración era mayor (las leyes van cambiando y cada vez los valores máximos son más estrictos). Es posible que en este periodo de años los niveles de concentración de PM10 estuvieran dentro del intervalo legal permitido.

Tal y como se puede comprobar en la Figura 13, entre los años 2004 y 2007, la media de concentración de PM10 en el centro de Bilbao desciende hasta aproximadamente 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, cumpliendo de este modo la normativa vigente.

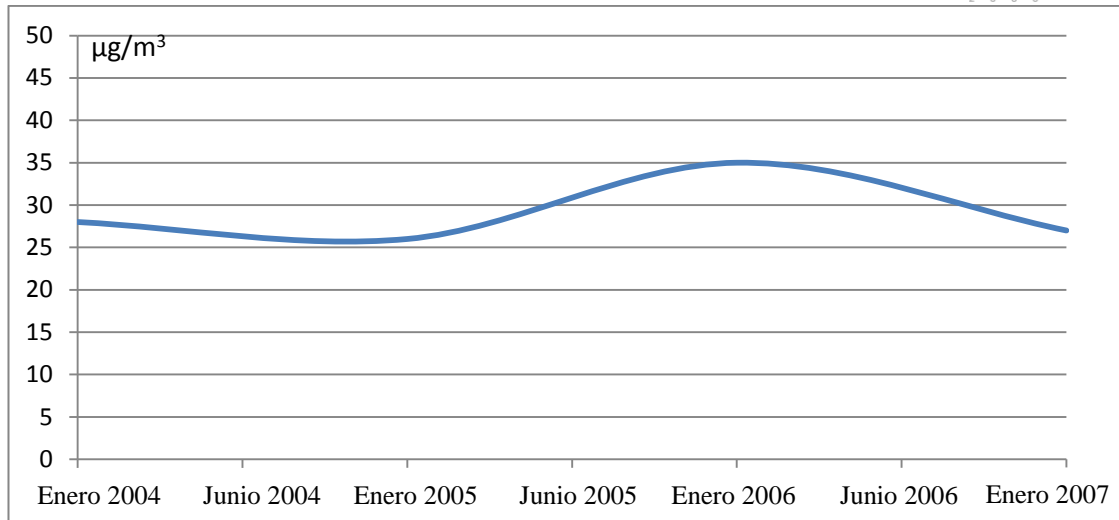


Fig 13. Variación anual media de la concentración de PM10 entre los años 2004-2007. Elaboración propia a partir de los datos tomados de la referencia 11.

Realizando un análisis de variación mensual dentro de un mismo año, en este caso el 2007, se puede comprobar que los niveles máximos se alcanzan en los meses de febrero julio y septiembre, mientras que los valores mínimos se encuentran en abril y agosto, fluctuando siempre entre los 24 y 32 µg/m³ tal y como muestra la *Figura 14*.

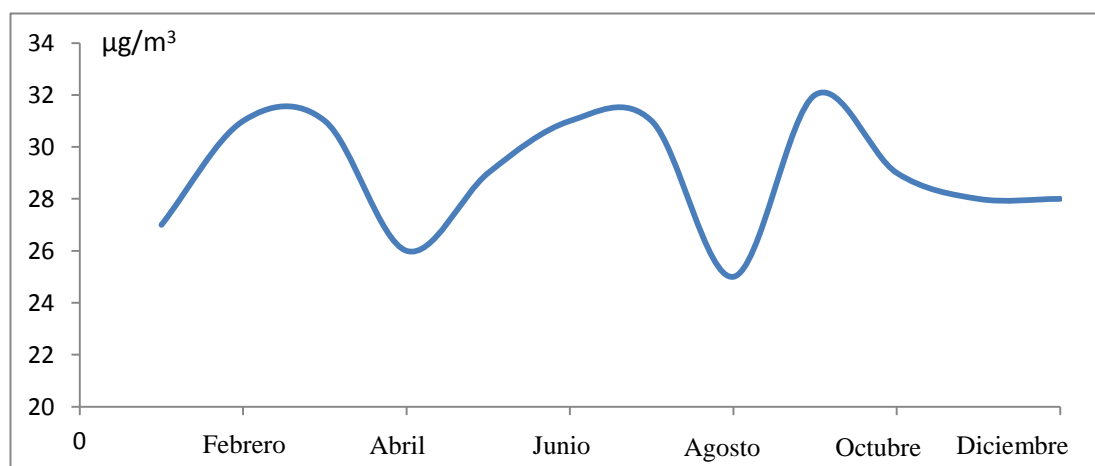


Fig 14. Variación mensual media de la concentración de PM10 en el año 2007. Elaboración propia a partir de los datos tomados de la referencia 11.

Las subidas y bajadas de concentración de PM10 podrían ser debidas a las precipitaciones mensuales que hubo en dicho año. Las precipitaciones arrastran y eliminan el material particulado del aire, disminuyendo así la concentración de este en el aire. Por ello, un mes en el que ha habido un volumen elevado de precipitaciones, presentaría una concentración de material particulado baja. Sin embargo, si dicho mes ha sido seco, sin mucho de volumen de precipitación, el material particulado se mantiene en el aire al no ser arrastrado por la lluvia, y presentará concentraciones elevadas.

Desafortunadamente no se han encontrado datos pluviométricos para compararlos con la *Figura 14*.

2.2.5 ANÁLISIS DE LOS VALORES DE CONCENTRACIÓN DE COMPUESTOS ORGANICOS VOLÁTILES (VOCs)

En los últimos años se ha prestado una gran atención de los valores de concentración de los VOCs en aire, ya que estos causan efectos adversos en el medio ambiente y en el ser humano. En el ser humano ya que algunos de dichos compuestos son tóxicos y cancerígenos y en el medio ambiente porque estos compuestos son precursores de la formación de ozono, ya explicado en el punto 2.2.3. Además cuanto mayor sea el número de carbonos y de dobles enlaces del VOC, tanto mayor será la probabilidad de que sea precursor de O_3 ^[12]. Por ello es importante el análisis de estos compuestos.

En la atmósfera del Bilbao Metropolitano aparecen una gran cantidad de compuestos orgánicos volátiles, los cuales se han identificado y cuantificado. En la *Figura 15* se muestran algunos de ellos, y se agrupan en función de su abundancia.



More abundant VOCs	Less abundant VOCs
Ethene	Propene
2-Methyl-2-butene	1-Pentene
n-Butane	<i>iso</i> -Butane, <i>iso</i> -Pentane
Toluene	<i>m,p</i> -Xylene
<i>m,p</i> -Xylene	Ethylbenzene, <i>o</i> -Xylene
1,2,4-Trimethylbenzene	1,3,5-Trimethylbenzene
<i>iso</i> -Pentane	n-Pentane
2,3-Dimethylbutane	2,2-Dimethylbutane
2-Methylpentane	3-Methylpentane
Methylcyclopentane	2,4-Dimethylpentane
n-Propylbenzene	Isopropylbenzene
<i>m</i> -Ethyltoluene	<i>p</i> -Ethyltoluene
<i>p</i> -Diethylbenzene	<i>m</i> -Diethylbenzene

More abundant VOCs compared with less abundant VOCs.

Fig 15. Lista de varios VOCs que han aparecido en la atmósfera del centro de Bilbao, agrupados por su abundancia relativa. Datos tomados de la referencia 13.

Tal y como se puede observar, aparecen todo tipo de VOCs como alcanos, alquenos o aromáticos. La *Figura 16* muestra la proporción en porcentaje de cada uno de ellos.

Family	1998	1999	2000
Alkanes	46	43	47
Alkenes + alkynes	14	16	14
Aromatics	40	41	38
Trichloroethene + tetrachloroethene	–	–	1

Fig 16. Porcentajes de medias anuales de concentraciones de VOCs agrupados por familias. Datos tomados de la referencia 14.

Los más abundantes son los alcanos y aromáticos, apareciendo en menor medida VOCs insaturados y en un 1% clorados.

A título de ejemplo se muestra en la *Figura 17* diferentes concentraciones de varios VOCs aromáticos medidos en Bilbao.

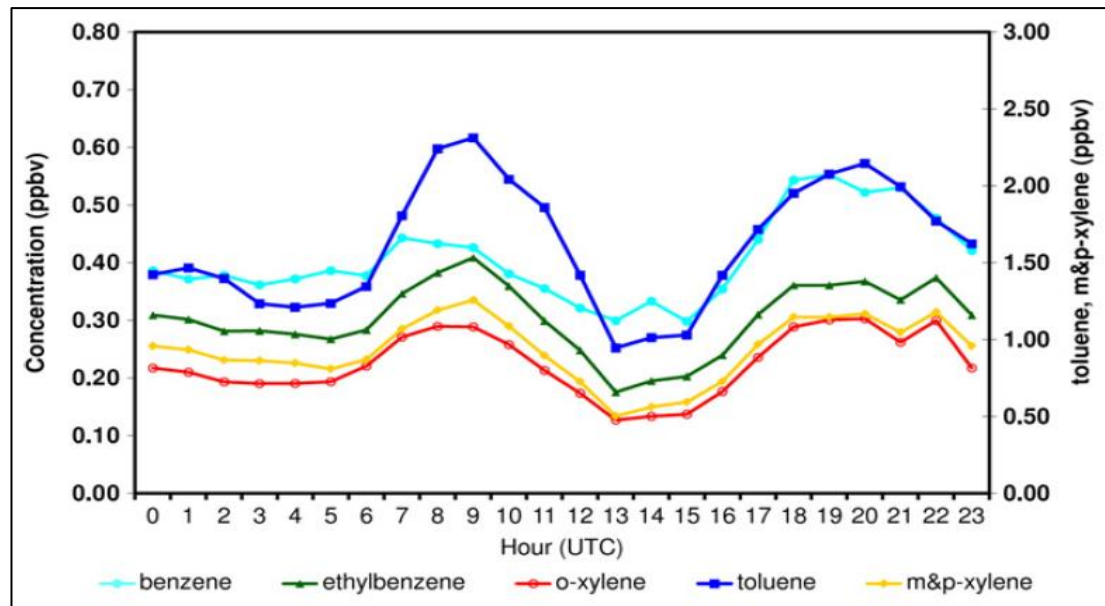


Fig 17. Evolución diaria media de varios VOCs a principios de 2008 en el centro de Bilbao. Datos tomados de la referencia 14.

Tal y como se ha comentado en el punto 2.2.3, la correlación entre concentración de ozono y VOCs es inversa, es decir, cuando la concentración de ozono es máxima (sobre las 15.00 horas), la concentración de VOCs es mínima, tal y como puede observarse en la *Figura 17*, al igual que ocurre para el otro precursor de O_3 , el NO_2 o los NO_x en general. Por tanto se podría decir que para este caso (formación de ozono) se comportan de igual manera.

En la *Figura 18* que se muestra a continuación se muestran las concentraciones horarias de algunos VOCs clorados.

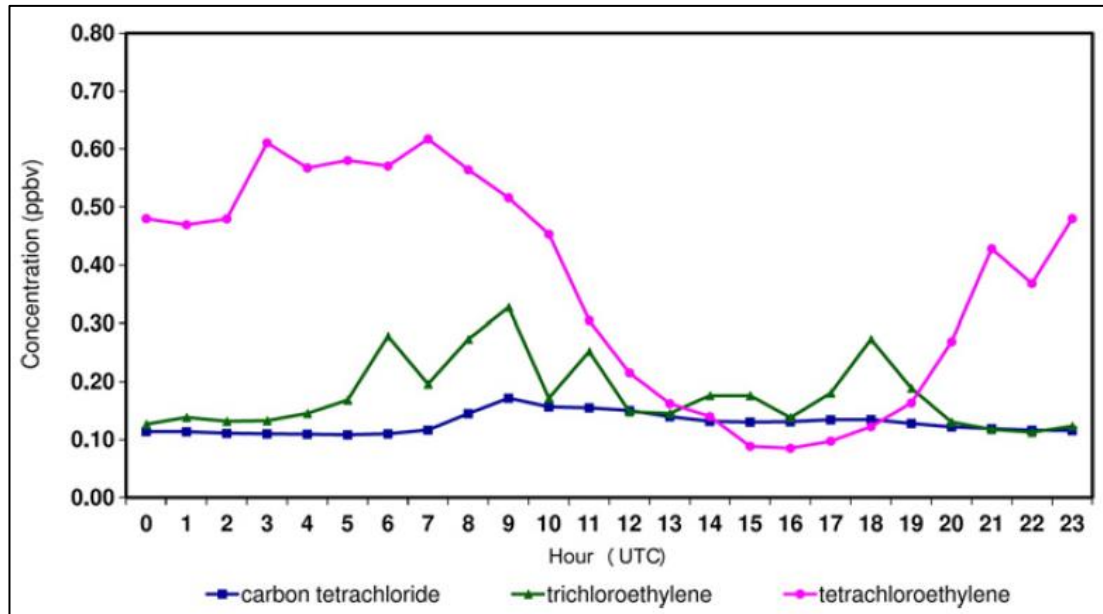


Fig 18. Evolución diaria media de varios VOCs clorados a principios de 2008 en el centro de Bilbao.

Como se puede observar, las concentraciones de todos estos VOCs clorados son muy pequeñas en comparación con los compuestos anteriormente analizados, los VOCs clorados están presentes en concentraciones del orden de los ppb.

2.3 SELECCIÓN DE EMPLAZAMIENTOS DE MUESTREO

Estudiados los datos históricos adquiridos en la bibliografía se han elegido 4 zonas dentro del Gran Bilbao para el muestreo de aguas de lluvia. De este modo se podrá diferenciar entre ellas en función de los resultados de las concentraciones de diferentes componentes químicos de las muestras analizadas.

El análisis de los datos históricos adquiridos ha permitido conocer diversas fuentes de emisión que se dan en el Gran Bilbao. Tal y como se ha podido comprobar son tres los focos de contaminación más importantes:

Por un lado, los gases emitidos debido al transporte, y por otro lado la actividad industrial son dos de los focos de emisión de gases contaminantes más claramente identificados. Por último, la actividad portuaria también constituye un foco de contaminación, siendo más particular que las otras dos, ya que su impacto se observa únicamente en un radio cercano al puerto.

Es por ello por lo que se han elegido las siguientes zonas, en función del impacto que tienen debido a dichos focos de contaminación.

El primer punto de muestreo elegido, tal y como se puede observar en la *Figura 19*, es en la zona de El Arenal, situada en pleno centro de Bilbao y al lado de la ría del Nervión. Este punto de muestreo aportará información de qué fuentes de contaminación están presentes en el corazón de la ciudad. Es de suponer a priori, que un impacto importante es el tráfico rodado, al tratarse de un punto con mucha circulación diaria de vehículos. La actividad industrial no debería influir ya que no se encuentra ninguna fábrica en un radio el cual permita que la contaminación sea significativa.

El segundo punto elegido es en Deusto, a la altura de la nueva clínica de IMQ, enfrente de San Mamés Barria, en la orilla de la ría, como puede verse en la *Figura 19*. Al igual que como la zona de El Arenal, este punto también se ve influido de gran manera por el tráfico, puede que incluso en mayor magnitud, ya que está el Puente Euskalduna al lado, por el que pasa un gran volumen de vehículos al día. Una diferencia de este punto con el de El Arenal, es que existe actividad industrial en un radio cercano a este punto, por lo que aparte del tráfico, esta zona también puede estar impactada por las emisiones debidas a la industria. Esto constituirá un punto de análisis interesante una vez se obtengan los resultados.

Como se puede ver en la *Figura 19*, el tercer emplazamiento escogido es a orillas de la ría en la zona de La Ribera de Deusto, a la altura de Zorroza y justo enfrente de la planta de Sader, cuya actividad es la gestión global de residuos. Esta fábrica emite un gran volumen de gases a la atmósfera, por lo que este punto se ve impactado fundamentalmente por esta actividad industrial. El tráfico no debería ser una fuente de emisión contaminante ya que el número de vehículos que circulan por esta zona es mínimo.



Fig 19. Zonas de muestreo de las aguas de lluvia. Mapa de elaboración propia en función de los lugares de muestreo.

La cuarta zona elegida para el muestreo de aguas de lluvias es en Las Arenas, justo a la altura del Puente Colgante. Esta zona se encuentra en el estuario de la ría Nervión, es decir, el lugar donde desemboca en el mar. Tal y como se ha comentado en el punto 2.2.1, históricamente el estuario constituye la zona con los mayores niveles de SO_2 .

Este punto tiene como principal fuente de emisión la actividad portuaria que tiene cerca, más concretamente en Santurtzi. Posiblemente el tráfico también pueda ser un foco importante al tratarse una ciudad altamente habitada.

Dadas estas consideraciones se realizó el muestreo de aguas de lluvia en los lugares indicados. Estas muestras fueron analizadas, obteniéndose los resultados que se muestran en el siguiente punto.



2.4 VALORES DE CONCENTRACIÓN DE LAS MUESTRAS TOMADAS

Las muestras de agua de lluvia tomadas en cada uno de los 4 emplazamientos seleccionados para el muestreo fueron analizadas para determinar el pH y el potencial redox, los cuales se presentan en el punto 2.4.1.

También se analizó las concentraciones de diferentes aniones (cloruros, nitritos y nitratos, sulfatos y fluoruros) y metales. Ambos análisis fueron realizados por el doctorando perteneciente al grupo de investigación Héctor Morillas, siguiendo los procedimientos que se describen en cada correspondiente punto.

2.4.1 pH Y POTENCIAL REDOX

Como se puede observar en la *Tabla 2* el pH sigue una tendencia de acidificación cuanto más cercano es el punto de muestreo al centro de la ciudad.

Tabla 2. Valores de pH y potencial redox en los puntos de muestreo. Elaboración propia a partir de los resultados obtenidos.

	LAS ARENAS	ZORROZA	DEUSTU (IMQ)	SAN NICOLAS
pH	7.12	6.85	6.50	6.20
Potencial redox (mV)	166	167	172	182

El dióxido de carbono (CO_2), no influye en el pH ya que su concentración es constante para todos los puntos de muestreo. El valor de pH lo podrían marcar gases ácidos como los NO_x y SO_x que al disolverse dan nitratos y sulfatos respectivamente. Por lo tanto, como se han obtenido diferentes valores de pH, el valor de este lo podría marcar la neutralización de dichos ácidos por partículas en suspensión.

En Las Arenas el pH obtenido en la muestras de agua de lluvia es de 7,12. Esto podría ser debido a dichos procesos de neutralización, que podrían darse con el material particulado proveniente de la actividad portuaria.

En cambio, a medida que nos acercamos al centro de la ciudad la acidez de las muestras aumenta, debido a la mayor presencia de gases ácidos que posiblemente tenga su origen en una mayor cantidad del tráfico rodado y la menor presencia de material particulado que provocaría la neutralización de la lluvia.

Los valores de potencial redox presentan una tendencia de potencial más reducido en la zona del estuario, aumentando su valor a medida que el punto está más cercano al centro de la ciudad. Esto podría guardar una clara relación con el ozono, el cual es un agente oxidante como ya se ha mencionado en el punto 2.2.3. En el centro de la ciudad aparece el potencial más oxidado, que es donde en principio la concentración de ozono es mayor debido al mayor volumen de tráfico, el cual emite gases NO_x y VOCs los cuales son precursores del ozono. Según el punto está más alejado de la ciudad en cambio, se presupone que la concentración de ozono será menor y que por tanto el potencial de reducción de esa zona será más reducido, lo cual es lo que se observa en los análisis de las muestras de lluvia tomadas.

2.4.2 METALES

El análisis de metales en la atmósfera es de elevado interés ya que ciertos metales pesados como el plomo, níquel, cadmio o arsénico son contaminantes comunes en el aire los cuales son emitidos principalmente por algunas actividades industriales y la combustión de carbón. Aunque sus niveles en ambiente son bajos, su deposición y el consecuente aumento de su contenido en suelos, sedimentos y organismos puede afectar posteriormente vía la ingesta de alimentos (cadena trófica). Como puede observarse tiene una incidencia en el ser humano por lo que su control en el aire es de gran importancia.



El análisis elemental de las muestras de agua de lluvia se realizó mediante ICP-MS (Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo) (NexION 300, Perkin Elmer). El argón utilizado fue suministrado por Praxair (99,995%, Madrid, España) y se siguió el siguiente procedimiento.

Los estándares de calibración se prepararon gravimétricamente a partir de disoluciones comerciales de 1000 ppm suministradas por Alfa Aesar (Specpure[®], Plasma standard solution, Germany) en una balanza analítica modelo Mettler-Toledo XS205 (Columbus, OH, USA), con una precisión de ± 0.00001 g.

Se usó Sc, Ge, In, Re y Bi como estándares internos y los isótopos ^{27}Al , ^{44}Ca , ^{88}Sr , ^{98}Mo , ^{114}Cd , ^{120}Sn , ^{121}Sb , ^{138}Ba , ^{184}W , ^{202}Hg and $^{206+207+208}\text{Pb}$ se determinaron en modo estándar. Los isótopos ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{39}K , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{78}Se , ^{111}Cd se determinaron mediante colisión con He para eliminar todas las posibles interferencias poliatómicas.

Las condiciones de plasma, así como el flujo de argón, la posición de la antorcha y los voltajes de las lentes iónicas del instrumento fueron optimizadas antes de cada medida, aspirando disoluciones estándar de Mg, Rh, In, Ba, Pb and U 1 ng/mL de concentración. El flujo del nebulizador de gas se optimizó obteniendo una relación entre la sensibilidad y bajos niveles de óxido (menos del 2,5% para el ratio CeO/Ce).

Además, para llevar a cabo las medidas, las disoluciones analizadas por ICP-MS deben contener una concentración final de ácido del 1% en HNO_3 como máximo. Las condiciones de trabajo para la introducción de la muestra y la adquisición de datos obtenidos se muestran en la *Tabla 3*.

Tabla 3. Condiciones experimentales para los análisis de ICP-MS.

Flujo del nebulizador	0.90-1.00 L/min
Flujo del plasma	18 L/min.
Flujo auxiliar	1.2 L/min.
Potencia de radio-frecuencia	1600 W
Flujo de Helio	4.0 mL/min
Tiempo mínimo muerto de medida	50 ms
Tiempo de integración	1000 ms
Escaneos por réplica	20
Réplicas	3

A continuación se presentarán los metales en los que el análisis realizado ha dado un resultado positivo, es decir, metales que se puede asegurar que están presentes en cierta cantidad en la atmósfera del Bilbao Metropolitano. Se presenta el valor medio de 3 medidas experimentales con el error correspondiente (calculado por propagación de errores de las medidas de las muestras y las medidas de los blancos)

Se presentan en la *Tabla 4* los metales que se han identificado que van bajando de concentración a medida que se acercan al estuario, pero que en el propio estuario, en Las arenas, presentan un valor máximo bastante superior a los de los otros puntos de muestreo.

Tabla 4. Concentraciones de los metales que disminuyen de concentración a medida que el punto de muestreo está más cercano al estuario, pero que en el propio estuario se alcanza una concentración considerablemente superior. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

	Li 7 (ng/mL)	Sr 88 (ng/mL)	Ag 107 (ng/mL)	As 75 (ng/mL)	Se 78 (ng/mL)
S. Nicolás	0,6566 ± 0,0025	19,03 ± 0,26	0,0338 ± 0,0011	0,1491 ± 0,0098	0,148 ± 0,066
Deusto	0,4818 ± 0,0047	17,21 ± 0,16	0,0023 (± 0,0084)	0,1091 ± 0,0078	0,056 (± 0,058)
Zorroza	0,353 ± 0,010	17,09 ± 0,28	0,0057 (± 0,0048)	0,100 ± 0,016	0,079 (± 0,070)
Las Arenas	2,327 ± 0,059	112,0 ± 1,6	0,2111 ± 0,0064	0,757 ± 0,020	0,214 ± 0,058



Las concentraciones de Ag y Se en los puntos de muestreo de Zorroza y Deusto son cercanas al límite de detección del instrumento, y los errores obtenidos son mayores o del orden de las concentraciones calculadas, por lo que son datos tentativos que hay que tener cuidado a la hora de interpretarlos.

Como se puede comprobar, los metales Li, Sr, Ag, As y Se tienen una concentración máxima en Las Arenas, la cual no sigue la tendencia de disminución de la concentración partiendo desde el centro de Bilbao. Esto podría ser debido a que en Las Arenas está presente el foco cercano de la actividad portuaria, el cual como puede comprobarse tiene una gran influencia en la presencia de metales en aire. Debido a este impacto en esta zona se observan valores de concentración bastante más altos de los que se esperarían si se siguiese el gradiente de concentración.

La *Tabla 5* y la *Tabla 6* muestran las concentraciones de los metales que presentan un máximo de concentración claro en Las Arenas y que a medida que el punto de muestreo está más alejado su concentración va disminuyendo.

Tabla 5. Concentraciones de los metales que presentan un máximo de concentración en Las Arenas, y que a medida que se aleja el punto de muestreo su concentración disminuye. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

	Ca 44 (ng/mL)	Na 23 (ng/mL)	Mg 24 (ng/mL)	K 39 (ng/mL)
S. Nicolás	1969 ± 30	2550 ± 38	747 ± 13	4938 ± 89
Deusto	2689 ± 32	7586 ± 43	666,2 ± 3,1	1689 ± 12
Zorroza	3830 ± 34	5401 ± 51	1012,9 ± 7,9	2045 ± 11
Las Arenas	21620 ± 450	16110 ± 320	2466 ± 56	10740 ± 240

Tal y como se puede observar, se da el máximo de concentración en Las Arenas, mientras que en los demás puntos de muestreo, mientras se adentran en la ciudad, se mantiene un fondo de concentración que va disminuyendo. Metales como el Na, Mg, K o Ca es muy posible que provengan del aerosol marino (debido a su naturaleza) que se desprende del mar, y que por tanto dan en Las Arenas el máximo de concentración.

El calcio, metal que mayor concentración presenta, se piensa que aparte del aerosol marino también podría provenir de la actividad portuaria cercana al punto de muestreo, debido a que presenta una concentración considerablemente superior en comparación a los otros metales de su misma naturaleza. Este calcio, es susceptible de formar material particulado como el CaCO_3 que da reacciones de neutralización en el propio agua.

Como ya se ha comentado en el punto 2.4.1, el valor de pH obtenido en Las Arenas había sido el más alto de los 4 puntos de muestreo (valor de 7,12) y se pensaba que podía ser por reacciones de neutralización por reacción con material particulado. A la luz de estos resultados puede intuirse que dicho valor de pH sea debido a esta causa.

Tabla 6. Concentraciones de los metales que presentan un máximo de concentración en Las Arenas, y que a medida que se aleja el punto de muestreo su concentración disminuye. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

	Ba 137 (ng/mL)	Cu 63 (ng/mL)	Zn 66 (ng/mL)
S. Nicolás	65,15 ± 0,64	7,173 ± 0,068	105,345 ± 0,56
IMQ	128,9 ± 1,5	9,795 ± 0,079	133,4 ± 1,5
Zorroza	347,1 ± 8,6	14,64 ± 0,10	174 ± 11
Las Arenas	498,5 ± 2,9	30,01 ± 0,77	318,2 ± 9,8

Otros metales como el Cu, Zn y Ba (*Tabla 6*) pueden tener únicamente su origen en la actividad portuaria cercana, ya que no es muy probable que su origen sea el aerosol marino.



A continuación se presentan en la *Tabla 7* una serie de metales los cuales tienen su máximo de concentración en el punto de Zorroza.

Tabla 7. Metales con concentración máxima en el punto de muestreo de Zorroza. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

	V 51(ng/mL)	Mn 55(ng/mL)	Fe 56 (ng/mL)	Co 59 (ng/mL)
S. Nicolás	1,895 ± 0,057	9,91 ± 0,19	12.2 ± 5.2	0.0304 ± 0.0014
Deusto	1,749 ± 0,048	1,392 ± 0,031	6.7 ± 2.6	0.0322 ± 0.0016
Zorroza	6,17 ± 0,11	21,18 ± 0,19	15.72 ± 0.38	0.1619 ± 0.0029
Las Arenas	1,292 ± 0,035	6,56 ± 0,17	11.0 ± 2.8	0.0855 ± 0.0046

La causa de porqué es en el punto de Zorroza donde se alcanza la máxima concentración podría ser debido a la cercanía de la empresa ACB (Acería Compacta de Bizkaia), ubicada entre las zonas de muestreo de Las Arenas y Zorroza. Esta empresa combina en un solo proceso todas las operaciones necesarias para producir bobinas de acero laminado a partir de chatarra y prerreducidos de hierro. El conocimiento de la actividad industrial puede dar una clara explicación de estos resultados, ya que esta empresa constituye un foco emisor de hierro.

El conocimiento de las condiciones meteorológicas ayuda a dar una posible explicación de porqué el máximo se da en Zorroza y no en Las Arenas. Por experiencia se sabe que la dirección de los vientos es en dirección al punto de Zorroza, por lo que es ahí donde se alcanza la máxima concentración de hierro (en este caso hierro soluble ya que debe estar disuelto en el agua de lluvia muestreada) y metales posiblemente relacionados con la producción del hierro laminado (en dicha factoría) como son el vanadio, manganeso y cobalto.

Además de todos los metales ya presentados que siguen una clara tendencia, aparecen una serie de metales los cuales no presentan ningún gradiente de concentración, sino que aparecen aleatoriamente en cantidades diferentes en cada punto de muestreo. Los resultados obtenidos para dichos metales se presentan en la *Tabla 8* y en la *Tabla 9*.

Tabla 8. Valores de concentración de ciertos metales. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

	Al 27 (ng/mL)	Mo 98 (ng/mL)	Sb 121 (ng/mL)	Pb 208 (ng/mL)
S. Nicolás	32.18 ± 0.49	0.322 ± 0.091	0.3613 ± 0.0027	0.4052 ± 0.0035
Deusto	13.45 ± 0.45	0.148 ± 0.090	0.097 ± 0.014	0.110 ± 0.010
Zorroza	8.92 ± 0.41	0.470 ± 0.097	0.3908 ± 0.0089	0.041 ± 0.012
Las Arenas	27.05 ± 0.66	0.510 ± 0.098	0.4266 ± 0.0049	0.2433 ± 0.0058

Tabla 9. Valores de concentración de ciertos metales. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales.

	Cr 52 (ng/mL)	Ni 60 (ng/mL)	Cd 111 (ng/mL)	Ti 47 (ng/mL)
S. Nicolás	0.604 ± 0.013	2.01 ± 0.34	0.0556 ± 0.0022	0.844 ± 0.030
Deusto	0.58 ± 0.27	5.27 ± 0.26	0.0955 ± 0.0078	0.563 ± 0.041
Zorroza	0.76 ± 0.36	2.83 ± 0.11	0.1910 ± 0.0039	0.599 ± 0.026
Las Arenas	0.482 ± 0.041	5.20 ± 0.55	0.191 ± 0.016	0.59 ± 0.10

Tal y como se puede observar la concentración de estos metales no sigue una tendencia clara, por lo que únicamente se presentan los resultados obtenidos.

2.4.3 ANIONES

Los aniones de interés a analizar son principalmente los iones nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) y sulfato (SO_4^{2-}), los cuales si están presentes, indican una presencia de gases de tipo NO_x y SO_x respectivamente. Como hemos comprobado en los puntos 2.2.1 y 2.2.2 los gases ácidos citados anteriormente aparecen en la atmósfera urbana, por lo que en el análisis de las muestras tomadas en las zonas indicadas debería dar un resultado positivo.

También será de interés el análisis de cloruros (Cl^-) y fluoruros (F^-), los cuales se abordará a continuación.

El procedimiento experimental consistió en un pretratamiento de la muestra, y una posterior cuantificación de aniones. El pretratamiento consistió en que el agua de lluvia se filtró con una jeringuilla Braun Omnifix de 20 ml, con un filtro MN Chromafil Xtra PA-45/25 con un tamaño de poro de $0.45\mu\text{m}$ y 25 mm de diámetro.

La cuantificación de aniones se llevó a cabo mediante cromatografía iónica con detección de aniones por conductividad tras supresión iónica ED50. Se empleó un sistema cromatográfico DIONEX ICS 2500. Para la separación de los aniones se utilizó una columna Ion Pac AS11-HC (4x250 mm) y precolumna Anionic Ion Pac GS11-HC (4x50mm). La fase móvil utilizada fue una disolución 20mM de Na_2CO_3 , con un flujo de 1,5 ml/min. Se utilizó una corriente de supresión de 112mA

La integración y adquisición de datos se llevaron a cabo con el software Chromaleon 6.60 –SPLa (Dionex Corporation, Sunnyvale, California, USA).

Una vez terminado el análisis se obtuvieron los resultados que muestra la *Tabla 10*.

Tabla 10. Resultados del análisis de aniones de las muestras de agua tomadas. Elaboración propia a partir de los resultados experimentales obtenidos.

	LAS ARENAS	ZORROZA	DEUSTO (IMQ)	SAN NICOLAS
[Cl ⁻] ppm	43,0 ± 0,2	8,4 ± 0,1	12,13 ± 0,04	7,1 ± 0,1
[NO ₂ ⁻] ppm	0,19 ± 0,01	No detectado	No detectado	No detectado
[NO ₃ ⁻] ppm	1,4 ± 0,1	0,70 ± 0,02	0,6 ± 0,1	1,9 ± 0,1
[SO ₄ ²⁻] ppm	10,4 ± 0,1	10, 1 ± 0,1	1,58 ± 0,03	3,0 ± 0,1
[F] ppm	No detectado	0,11 ± 0,02	No detectado	0,11 ± 0,02

A continuación se analizarán detalladamente todos los resultados obtenidos para cada anión.

2.4.3.1. ANÁLISIS DE CLORUROS

El análisis de iones cloruro (Cl⁻) aporta principalmente información acerca de la presencia de aerosol marino, ya que, como la zona de análisis se trata del Bilbao Metropolitano, esta se ve claramente influenciada por la presencia del Mar Cantábrico.

El aerosol marino se forma cuando el viento incide sobre la superficie del mar y se producen las olas. Se forman, entonces, pequeñas burbujas que descargan en el aire partículas líquidas. Estas partículas proyectadas a altísimas velocidades se incorporan a las masas de aire en movimiento.

Tal y como se puede comprobar en la *Tabla 10*, la concentración más alta de iones cloruro se da en la zona de Las Arenas, que es el punto de muestro más cercano al mar. De este modo, debido a su proximidad esta zona está más expuesta al aerosol marino que se desprende del mar.



Las otras tres zonas, en cambio, muestran unos valores de concentración bastante más bajos. Estas concentraciones son debidas al fondo de cloruro que se mantiene a lo largo de la ría del Nervión, dando como media una concentración de fondo de cloruros de 9.21 ± 2.61 ppm (que varía en función de las mareas). Tal y como se puede comprobar, este fondo es mucho menor en comparación a la concentración obtenida en Las Arenas, lo que indica que esta última zona está muy expuesta al aerosol marino, mientras que a medida que nos alejamos del estuario, la concentración desciende notablemente quedando únicamente dicho fondo.

2.4.3.2. ANÁLISIS DE NITRITOS

El análisis de iones nitrito (NO_2^-) indica si el nitrógeno que se ha emitido a la atmósfera ha sido oxidado totalmente o no. La emisión de gases NO_x a la atmósfera es una realidad tal y como se ha comprobado anteriormente en el punto 2.2.2. Estos gases, pueden ser oxidados en la atmósfera, por ejemplo por el ozono (O_3). Los NO_x , principalmente el N_2O en el cual el N está en un estado de oxidación +1, puede ser oxidado para dar los dichos nitritos (NO_2^-) en estado de oxidación +3. Finalmente estos nitritos son oxidados para formar iones nitrato (NO_3^-) con estado de oxidación del N (V).

Por tanto, una presencia de nitritos indica que el nitrógeno emitido a la atmósfera no ha sido del todo oxidado.

Los resultados obtenidos fueron los que se han mostrado anteriormente en la *Tabla 10*. Como puede observarse, solo se detectan nitritos en Las Arenas. Esto puede ser debido a que, al tratarse de un punto fuera de la zona céntrica de la ciudad, no hay tanto ozono en la atmósfera, y de este modo, no se puede oxidar todo el N (I) emitido al aire a nitrato.

En las otras tres zonas, en cambio, como están ubicadas muy próximas o en el propio centro urbano, las concentraciones de ozono pueden ser lo suficientemente elevadas para que todos los NO_x emitidos al aire sean oxidados hasta nitratos, tal y como se comprobará a continuación en el punto 2.4.3.3.

2.4.3.3. ANÁLISIS DE NITRATOS

Tal y como se ha indicado anteriormente, la presencia de nitratos en las muestras de agua de lluvia tomadas reflejan una oxidación total del nitrógeno emitido en forma de NO_x a la atmósfera. Esta completa oxidación se da gracias a agentes oxidantes presentes en la atmósfera, especialmente el ozono.

En la *Tabla 10* pueden observarse las concentraciones de nitrato obtenidas en los 4 puntos de muestreo. Como puede observarse, aparecen nitratos en las 3 zonas en las que anteriormente se ha comprobado que no se detectaban nitritos. Esto confirma la hipótesis de que la oxidación del N emitido ha sido total.

En Las Arenas, en cambio, aparece un sistema con nitratos y nitritos. Esto da lugar a la hipótesis de que esta zona se encuentra en un panorama en el que el N (I) emitido, ha sido oxidado casi por completo a N (V) (concentración de 1,4 ppm o 22,6 μM) pero en el que aún una parte de dicho N (I) solo ha sido oxidado a N (III) (0,19 ppm o 4,13 μM como puede observarse en la *Tabla 9*). Esto es, un 12% del N (I) total emitido se encuentra en forma de nitrito, y el 88% restante está oxidado completamente a nitrato.

Para comprobar esta hipótesis, se ha procedido a hacer una simulación termodinámica de dicho sistema mediante el software MEDUSA, obteniendo el diagrama que se muestra a continuación en la *Figura 20*.

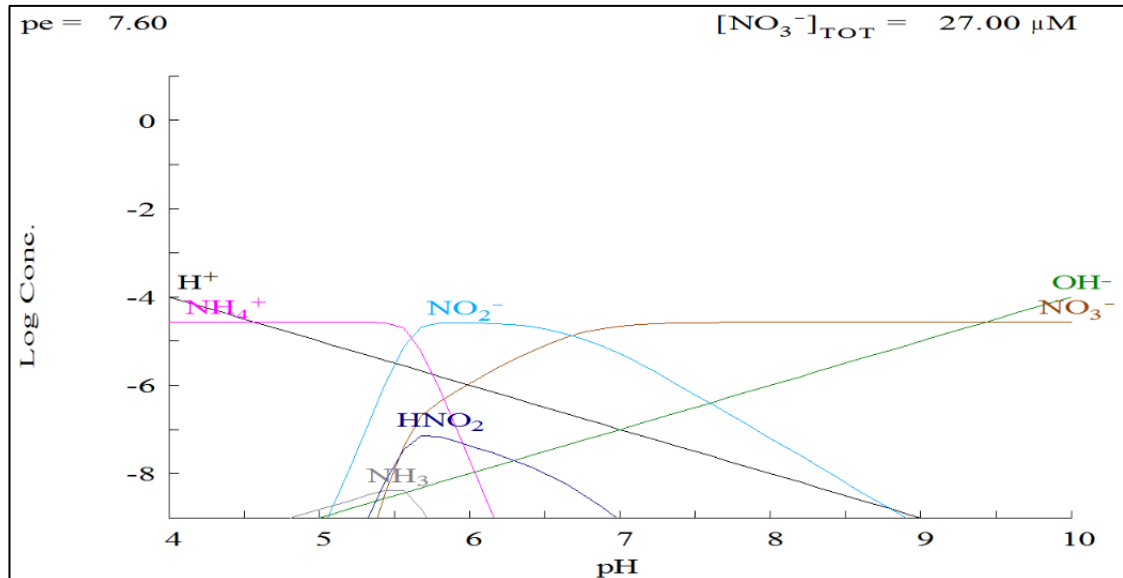


Fig. 20. Simulación gráfica del sistema termodinámicamente favorable nitrito/nitrato que se da en el punto de muestreo de Las Arenas. Elaboración propia a partir de los resultados obtenidos.

El valor de pH medido en el tubo de muestreo fue 7,12 tal y como se indicó en la *Tabla 2*. A este valor de pH se observa como la especie mayoritaria es el NO_3^- , estando presente también el NO_2^- , aproximadamente en las proporciones obtenidas experimentalmente. Por tanto, la simulación realizada por MEDUSA que se muestra en la *Figura 20*, muestra el sistema del nitrógeno que se da en Las Arenas.

2.4.3.4 ANÁLISIS DE SULFATOS

Al igual que lo que ocurre con los gases NO_x emitidos a la atmósfera puede ocurrir con los gases SO_x , principalmente el SO_2 . En el SO_2 el S se encuentra en un estado de oxidación +4, el cual puede ser oxidado a su estado +6 para formar sulfatos, mediante agentes de oxidación atmosféricos como por ejemplo el ozono.



La *Tabla 10* muestra los resultados obtenidos en el análisis de concentración de SO_4^{-2} . Tal y como se puede observar, las concentraciones máximas de sulfato se dan en Las Arenas y Zorroza, dos puntos claramente influenciados por la actividad industrial como se ha venido observando a lo largo del trabajo.

Esta influencia, en el caso de Las Arenas debido a la muy próxima actividad portuaria y en el caso de Zorroza por la actividad de la empresa Sader, puede observarse claramente a la vista de los resultados obtenidos.

En la zona de Deusto y de San Nicolás, en cambio, se mantiene únicamente un fondo relativamente bajo de SO_4^{-2} , ya que ambas zonas no están expuestas a ninguna actividad industrial, y por tanto, no hay ninguna fuente cercana de emisión de gases ácidos SO_2 .

2.4.3.5. ANÁLISIS DE FLUORUROS

A la vista de los resultados del análisis de fluoruros los cuales se muestran en la *Tabla 10*, se concluye que no hay una clara explicación para las concentraciones obtenidas, ya que no se observa una tendencia clara de concentraciones.

Como puede observarse, aparecen fluoruros en Zorroza y San Nicolás, mientras que en Las Arenas y Deusto no se detectaron.



2.5 ANALISIS QUIMIOMÉTRICO DE LOS RESULTADOS

A la vista del conjunto completo de resultados obtenidos se ha procedido a realizar un análisis quimiométrico, para observar la correlación existente entre metales, aniones o parámetros como el pH o el potencial redox. Este análisis se realizó usando el software The Unscrambler.

Se realizó un primer análisis de correlación con todos los metales y aniones presentados anteriormente, así como con el pH y el potencial redox. Vistos los resultados obtenidos, se procedió a hacer un segundo análisis optimizado, en el cual varios metales e iones fueron eliminados, visto que estos eran prescindibles. Por un lado, los metales eliminados fueron el selenio, plata, cobalto, níquel, cadmio y antimonio. Por otro lado, los aniones que se descartaron del análisis fueron los nitritos y los fluoruros.

De este modo, en la *Tabla 11* se muestran los valores de correlación resultantes.



Tabla 11. Tabla de correlación entre los metales, iones, pH y potencial redox. Elaboración propia a partir de los datos obtenidos en The Unscrambler.

	Li	Al	Sr	Mo	Ba	Pb	Na	Mg	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	pH	Potencial	Cl-	NO3-	SO4-2
Li	1.000	0.519	0.993	0.552	0.714	0.307	0.897	0.960	0.969	0.977	-0.178	-0.528	-0.773	-0.317	-0.117	0.905	0.906	0.997	0.655	-0.405	0.977	0.383	0.511
Al		1.000	0.420	0.139	-0.121	0.973	0.117	0.322	0.683	0.335	0.719	-0.693	-0.657	-0.335	-0.081	0.142	0.138	0.463	-0.258	0.560	0.336	0.962	-0.147
Sr			1.000	0.598	0.788	0.199	0.930	0.983	0.944	0.995	-0.272	-0.443	-0.716	-0.257	-0.076	0.948	0.949	0.999	0.740	-0.508	0.990	0.289	0.588
Mo				1.000	0.819	0.004	0.426	0.722	0.601	0.634	-0.049	0.359	0.086	0.616	0.750	0.717	0.704	0.591	0.714	-0.508	0.519	0.250	0.946
Ba					1.000	-0.329	0.807	0.880	0.621	0.842	-0.568	0.182	-0.166	0.259	0.327	0.941	0.937	0.763	0.984	-0.870	0.786	-0.146	0.926
Pb						1.000	-0.112	0.099	0.498	0.109	0.848	-0.630	-0.501	-0.289	-0.062	0.087	0.092	0.245	-0.466	0.733	0.110	0.967	-0.303
Na							1.000	0.912	0.762	0.946	-0.591	-0.392	-0.679	-0.361	-0.264	0.936	0.943	0.914	0.825	-0.704	0.970	-0.062	0.533
Mg								1.000	0.911	0.993	-0.315	-0.273	-0.576	-0.085	0.083	0.983	0.981	0.977	0.827	-0.604	0.966	0.229	0.726
K									1.000	0.914	0.061	-0.528	-0.736	-0.232	0.064	0.820	0.817	0.958	0.523	-0.222	0.897	0.589	0.483
Ca										1.000	-0.345	-0.366	-0.658	-0.201	-0.036	0.974	0.975	0.990	0.802	-0.588	0.990	0.212	0.648
Ti											1.000	-0.190	0.025	0.109	0.256	-0.476	-0.486	-0.228	-0.707	0.885	-0.381	0.841	-0.362
V												1.000	0.939	0.908	0.762	-0.161	-0.171	-0.470	0.194	-0.338	-0.465	-0.476	0.460
Cr													1.000	0.829	0.664	-0.488	-0.498	-0.733	-0.152	-0.025	-0.739	-0.407	0.144
Mn														1.000	0.963	-0.038	-0.054	-0.270	0.195	-0.198	-0.332	-0.080	0.595
Fe															1.000	0.088	0.070	-0.080	0.222	-0.132	-0.176	0.168	0.659
Cu																1.000	1.000	0.934	0.914	-0.740	0.949	0.048	0.779
Zn																	1.000	0.934	0.914	-0.743	0.952	0.039	0.769
As																		1.000	0.708	-0.467	0.985	0.333	0.566
pH																			1.000	-0.941	0.762	-0.307	0.874
Potencial																				1.000	-0.565	0.612	-0.753
Cl-																					1.000	0.179	0.548
NO3-																						1.000	0.066
SO4-2																							1.000



Se ha de decir que cuanto más cercano sea a 1 el valor de correlación, significará que el par considerado está muy correlacionado. Si el valor es de 0 significa que no existe correlación alguna, mientras que si es de -1, la correlación es inversa.

Como se puede observar en la *Tabla 11*, aparecen altas correlaciones para las agrupaciones de metales que se realizaron en función de los máximos de concentración en ciertas zonas en el punto 2.4.2.

Por ejemplo, se agruparon en la *Tabla 4* los metales Li, Sr, y As (Ag y Se también, pero se eliminaron en la optimización del análisis quimiométrico). La correlación del litio con el estroncio es del 0.993 y con el arsénico 0.997. El estroncio y arsénico se correlacionan con un valor de 0.999. De este modo se puede comprobar la altísima correlación existente entre estos 3 metales, los que curiosamente se habían ya agrupado debido a que daban un máximo de concentración en Las Arenas, mientras que las concentraciones disminuían desde el centro de la ciudad hacia el estuario. A la vista de los resultados del análisis quimiométrico se confirma que el origen de este grupo de metales es el mismo, la actividad portuaria.

En la *Tabla 5* se agruparon el Ca, Na, Mg y K debido a que en Las Arenas se mostraba su concentración máxima quedando un fondo de concentración a medida que el punto de muestreo estaba más cercano al centro urbano. Debido a la naturaleza marina, se pensaba que la presencia de estos metales podía ser debida a la niebla marina. La correlación obtenida del Na con el Ca, Mg y K 0.946, 0.912 y 0.762 respectivamente tal y como se puede comprobar en la *Tabla 11*. El magnesio se correlaciona con un valor de 0.993 con el calcio, y 0.911 con el potasio. La correlación entre potasio y calcio es de 0.914. Como se puede comprobar estos metales también presentan una alta correlación, confirmando la hipótesis de que todos ellos provienen debido a la presencia marina.

La *Tabla 6* mostraba que metales como Ba, Cu y Zn tenían un máximo de concentración en Las Arenas, y que probablemente debido a su naturaleza provendrían de la actividad portuaria. La correlación obtenida fue de 0.941 para el bario y el cobre, 0.937 para el bario y zinc y de 1.000 entre el cobre y zinc. Estas altísimas correlaciones no hacen más que confirmar la hipótesis que se consideraba.

Se agruparon en la *Tabla 7* metales con un máximo de concentración en Zorroza. Estos eran el Fe, V, Mn y Co (hipotéticamente relacionados con la producción de acero de la empresa ACB). Las correlaciones obtenidas para el hierro fueron de 0.963 con el manganeso y 0.762 con el vanadio. Manganeso y vanadio se correlacionan con un valor de 0.908. El Co no se consideró para realizar el análisis quimiométrico optimizado. Como se puede observar hay una buena correlación entre ellos, lo que explica que su origen sea el mismo foco de emisión.

Los metales que se agruparon en las *Tabla 8* y *Tabla 9* ya que no presentaban una clara tendencia de concentraciones, tampoco presentan valores de correlación altos como se puede observar en la *Tabla 11*. Esto indica que cada uno de estos metales tiene un comportamiento individual y no están conjuntamente relacionados con los demás.

El ion nitrato, que es un ion significativo de la contaminación debido al tráfico, tiene una alta correlación con metales como plomo, aluminio y titanio, con valores de 0.967, 0.962 y 0.841 respectivamente. Esto significaría que estos metales se emiten también debido al tráfico. Estos metales no se habían agrupado en función de ningún gradiente de concentración observado a simple vista, y con el análisis quimiométrico realizado se ha podido identificar su foco de emisión.

Con todas estas consideraciones, tal y como se ha podido comprobar, se observa que el análisis quimiométrico ha servido de gran ayuda para confirmar las hipótesis con las que se trabajaban, ya que las correlaciones obtenidas han sido altas para los metales que se agruparon en función de gradientes de concentración observados a simple vista, y bajos para los metales que se agruparon conjuntamente porque no seguían ningún tipo de tendencia conjunta.

3. CONCLUSIONES

Todo el trabajo y los resultados que se han obtenido, permiten concluir que, siguiendo el análisis experimental de las aguas de lluvia muestreadas se puede llegar a determinar e incluso confirmar el foco de emisión que origina la composición del aire de un cierto punto. Siguiendo esta línea, también se puede asociar metales o iones típicos a cada foco de emisión.

Por ejemplo, se ha observado en el punto 2.4.2, que el vanadio es un metal que podría aparecer debido a la presencia de la empresa ACB, la cual se dedica a la producción de acero. Además, en el análisis quimiométrico realizado en el punto 2.5 se ha visto la alta correlación existente entre el hierro y el vanadio. Por lo tanto se puede concluir que, debido a la actividad industrial que realiza dicha factoría, se da una presencia de vanadio (el cual es un metal asociado a la producción de acero) con una concentración máxima en el punto de muestreo más cercano a dicha actividad.

Otro claro ejemplo son los metales que aparecen en la zona de Las Arenas con una concentración máxima, especialmente el bario, cobre y zinc (*Tabla 6*). El análisis quimiométrico dio una altísima correlación entre ellos, por lo que se puede concluir que la presencia de estos iones, está asociada a la actividad portuaria cercana a dicho punto de muestreo.



A la vista de todos estos resultados y los análisis de los gradientes de concentración identificados para ciertos metales y aniones, se puede confirmar que en el Bilbao Metropolitano son 4 los principales focos de emisión:

Primeramente, la presencia del mar es un factor de emisión de iones al aire que no se tenía en cuenta al principio del trabajo. Pero a la vista de los resultados que se han obtenido, se observa de forma clara la influencia del Mar Cantábrico, especialmente en zonas cercanas a este. Un ejemplo es que en la zona de Las Arenas la concentración de cloruros era significativamente superior a los demás puntos.

Además del mar como foco de emisión de iones se tiene por un lado el tráfico, el cual emite gases NO_x , fundamentalmente en puntos céntricos donde el volumen de vehículos es alto. Tal y como se observó en el análisis quimiométrico, estos gases NO_x van altamente correlacionados con metales como el plomo, aluminio y titanio por lo que estos también se asocian al tráfico.

Por otro lado la actividad industrial, tal y como se ha observado muy relacionada con la empresa ACB, constituye un importante foco de emisión (esto no quiere decir que esta empresa sea el único foco de emisión de la actividad industrial de Bilbao, sino que debido a las zonas de muestreo elegidas es dicha empresa la que origina los iones que se han determinado en el aire). Se ha comprobado que en las cercanías de esta factoría aparecen máximos de concentración de metales relacionados con su actividad.

Finalmente, la actividad portuaria situada cerca del estuario constituye el último foco de emisión claramente identificado en este trabajo. Además, de todos los iones significativos de esta actividad, se combinan con los procedentes de la niebla marina del Mar Cantábrico.

A la vista de los resultados y de los focos de emisión identificados, se podría tratar de actuar en ellos para mejorar los niveles de concentración atmosféricos. Como ya se ha comprobado eran 4 los focos de emisión. El Mar Cantábrico es un foco de emisión de iones, pero en él no se podrá actuar al tratarse de un proceso natural.

En cambio, si se podrá actuar en los otros 3 focos de emisión identificados: tráfico, actividad industrial y actividad portuaria. Se deben de buscar nuevas medidas de actuación en estos campos que reduzcan aún más las emisiones, para tener una mejor calidad del aire en nuestra zona.

Esto necesitaría de un análisis más profundo en el cual estudiar cómo prevenir y disminuir emisiones a la atmósfera, qué medios utilizar, cómo aplicarlos etc. Por lo que si se quisiera seguir con esta línea de investigación esta sería una buena idea.

Otra posibilidad que ofrece el desarrollo de este trabajo, si se quisiera profundizar aún más en él, sería la identificación con total exactitud iones que son característicos de una cierta actividad o de un cierto foco. Se podría muestrear directamente en un foco de emisión y caracterizar completamente todos los compuestos que este foco emite a la atmósfera. De este modo, se podría hacer una clasificación de todos los iones presentes en la atmósfera del Bilbao Metropolitano, con su correspondiente origen. Así se sabría con seguridad que la presencia de un cierto ion está asociada a un foco de emisión conocido y determinado. Si en algún momento las concentraciones de cierto compuesto en una cierta zona son más elevadas que las permitidas legalmente se sabrían de antemano el origen de esta emisión sin la necesidad de realizar ningún análisis posterior.



Otra posibilidad que ofrece seguir la línea de este trabajo, es la de profundizar en la composición de la atmósfera de zonas costeras, e identificar si únicamente aparecen iones significativos debido a la presencia marina, o si está presente algún otro foco de emisión.

Este análisis se podría llevar a cabo muestreando agua de lluvia en una zona costera donde se sepa con total exactitud que no hay ningún impacto aparte de la niebla marina. De este modo, se podría determinar la concentración de cloruros en dicho punto, ya que este es el ion más significativo de la niebla marina, y sacar la relación de concentración que tienen los demás iones con él.

De este modo, se podría obtener un gran listado de referencia, en el que se mostrara la relación de concentraciones de cloruro y otros iones. Así, si se quisiera analizar si otra zona costera está impactada por alguna actividad, simplemente se muestrearía y se analizaría el agua de lluvia, y con los resultados obtenidos se determinaría la presencia o no de otro foco emisor. Si las relaciones de concentración cloruro/iones se mantienen como en el listado de referencia, significaría que no hay ningún segundo foco emisor aparte del marino. Sin embargo, si la relación de concentraciones de algún ion con respecto al cloruro es mayor, significaría la presencia de algún foco que está emitiendo dicho ion aparte de la niebla marina.

De este modo se podría obtener un listado de referencia con el cual trabajar y comprándolo con resultados de otras zonas observar si dicha zona esta únicamente impactada por la presencia marino o algún otro segundo foco.



4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Figueruelo, J.E.; Dávila, M.M. Química Física del Medio Ambiente; 1ª Edición, Ed. Reverté, México, 2001, p 11
- [2] Barrenetxea, C.O.; Serrano, A.P.; Delgado, N.G.; Vidal, F.R.; Blanco, J.A. Contaminación Ambiental. Una Visión desde la Química; 1ª Edición, Ed. Thompson, Madrid 2006, p 306
- [3] Hesketh, H.E. Understanding & Controlling Air Pollution; Ann Arbor Science Publication, 1972; p. 2
- [4] Figueruelo, J.E.; Dávila, M.M. Química Física del Medio Ambiente y de los Procesos Medioambientales; 1ª Edición, Ed. Reverté, Madrid, 2001, p 145
- [5] Manaham, S.E. Introducción a la Química Ambiental; 1ª Edición, Ed. Reverté, Barcelona, 2007, p 409-410
- [6] I. Martínez-Arkarazo, M. Angulo, L. Bartolomé, N. Etxebarria, J.M. Madariaga. Anal. Chim. Acta, 584 (2007) 350-359
- [7] Wark, K.; Warner, C.F. Contaminación del Aire. Origen y Control. 7ª Edición, Ed. Limusa, México, 1999, p 467
- [8] I. Martínez-Arkarazo, M. Angulo, L. Bartolomé, N. Etxebarria, J.M. Madariaga. Anal. Chim. Acta, 584
- [9] Mesanza, J.M.; Casado, H. Ozone concentrations in urban and rural-forested areas in the Basque country (Spain), Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 32:8, p. 2264
- [10] Sbarato, D.; Sbarato, V.; Ortega, J.; Predicción y Evaluación de Impactos Ambientales sobre la Atmósfera. 2ª Edición, Ed. Brujas, 2007, p 30



[11] Aguirre, A.I. Estudio de series temporales y composición química del material químico particulado atmosférico en distintas áreas del País Vasco. Tesis doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2010 p.112.

[12] De Blas, M.; Navazo, M.; Alonso, L.; Durana, N.; Iza, J. Automatic on-line monitoring of atmospheric volatile organic compounds: Gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography–flame ionization detection as complementary systems. Science of the total environment. 2011, 409, 5459-5469

[13] Gomez, M.C.; Navazo, M.; Alonso, L.; Durana, N.; Garcia, J.A.; Ilardia, J.L. Application of validation data tests from an on-line volatile organic compound analyzer to the detection of air pollution episodes in urban areas. Elsevier, Analytica Chimica Acta 524, 2004, p 41–49

[14] Durana, N.; Navazo, M.; Alonso, L.; García, J.A.; Ilardia, J.L.; Gómez, M.C.; Gangoiti, G. (2002) Online Hourly Determination of 62 VOCs in Ambient Air: System Evaluation and Comparison with Another Two Analytical Techniques, Journal of the Air & Waste Management Association, 52:10, 1176-1185