



DETERMINATION OF SOURCES OF AIR POLLUTANTS IN A RURAL AREA OF BACKGROUND UNIX THROUGH MODELS - PMF MEASURES APPLIED TO TIME IN 3 YEARS 64 COVS

ATMOSFÉRICOS EN UN AREA DE FONDO RURAL MEDIANTE LOS MODELOS UMNIX – PMF APLICADOS A MEDIDAS HORARIAS DE 64 COVS DURANTE 3 AÑOS

J. D. Ramón; Marino Navazo; Lucio Alonso; Nieves Durana; María Carmen Gómez; Iratxe Uria.*

Doctorando. Jarol D. Ramón Valencia. Investigador.

Dpto. Ingeniería Química y del Medio Ambiente.

ETS de Ingeniería de Bilbao. UPV-EHU. C/ Alameda de Urquijo s/n 48013 Bilbao Tel. +34-946017297 Fax: +34-946014179 jramon002@ikasle.ehu.es

Abstract

Currently, knowledge on the composition of volatile organic compounds (VOCs) in rural areas is still low compared to urban or industrial areas. Their determination in ambient air is a topical issue and importance in recent years due mainly to the participation of these compounds in atmospheric chemical reactions that lead to the formation of tropospheric ozone and other photochemical oxidants.

Valderejo, Álava (Spain), was declared a natural park in January 1992. The origin of VOCs measured in the sampling area is both anthropogenic and biogenic. Among the anthropogenic sources of VOCs include: the issuance by vehicles, the use of solvents, industry and the use of natural gas and within vegetation mainly biogenic sources. From among the plurality of biogenic isoprene were studied and by clearly monoterpenes majority being in the zone. Paraffins are the major compounds detected in this environment, followed by olefins. Over 30 compounds have minimum and average values below the detection limit of the analytical equipment, as is typical in an area of rural background. During the measurements the concentrations of anthropogenic compounds have been declining due to the decline in industrial activity in the region. However, certain periods with somewhat higher than usual concentrations reflect the impact of local traffic, human intervention and phenomena as atmospheric transport of polluted air masses.

The source-receptor models use statistical procedures to identify and quantify sources of pollution in a receiving location. The USEPA has developed three models: CMB (Chemical Mass Balance), UNMIX and PMF (Positive Matrix Factorization). We have used this type of receptor models that do not require prior knowledge of the profile of each source, specifying data only environmental measures and knowledge of source tracers to interpret the factors. This involves applying statistical procedures which allow inferring, for example, the mixture of





hydrocarbon sources in a given impacting with the advantage that it can analyze a set of multivariate data using fewer components point.

Keywords:

NMHC, VOC, source-receptor models; UNMIX, PMF; ozone precursors

Resumen

Actualmente, el conocimiento sobre la composición de compuestos orgánicos volátiles (COV) en zonas rurales es todavía escaso en comparación con zonas urbanas o industriales. Su determinación en aire ambiente es un tema de actualidad y de importancia en los últimos años debido, principalmente a la participación de estos compuestos en las reacciones químicas atmosféricas que dan lugar a la formación de ozono troposférico y otros oxidantes fotoquímicos.

Valderejo, Álava (España), fue declarado parque natural en enero de 1992. El origen de los COV que se miden en la zona de muestreo es tanto antropogénico como biogénico. Dentro de las fuentes antropogénicas de COV destacan: la emisión por parte de vehículos, el uso de disolventes, la industria y el uso de gas natural y dentro de las fuentes biogénicas principalmente la vegetación. De entre la diversidad de emisiones biogénicas se han estudiado el isopreno y los monoterpenos por ser claramente las mayoritarias en la zona. Las parafinas son los compuestos mayoritarios de los detectados en este entorno, seguidas de las olefinas. Más de 30 compuestos presentan valores mínimo y promedio por debajo del límite de detección del equipo analítico, como es característico en una zona de fondo rural. Durante el periodo de medidas las concentraciones de los compuestos antropogénicos han ido disminuyendo debido al descenso de la actividad industrial en la región. Sin embargo, ciertos periodos con concentraciones algo más altas de lo habitual reflejan la incidencia del tráfico local, la intervención del hombre y fenómenos de transporte atmosférico como masas de aire contaminado.

Los modelos de receptor-fuente utilizan procedimientos estadísticos para identificar y cuantificar las fuentes de contaminación en una localización receptora. La USEPA ha desarrollado tres modelos: CMB (Chemical Mass Balance), UNMIX y PMF (Positive Matrix Factorization). Se ha utilizado este tipo de modelos de receptor porque no requieren un conocimiento previo del perfil de cada fuente, precisando sólo datos de medidas ambientales y conocimiento de trazadores de fuente para interpretar los factores. Se trata de aplicar procedimientos estadísticos que permiten inferir, por ejemplo, la mezcla de fuentes de hidrocarburos que impactan en un punto dado con la ventaja de que se puede analizar un grupo de datos multivariante utilizando pocos componentes.

Palabras Clave:

HCNM; COV; modelos fuente-receptor; UNMIX; PMF; precursores de ozono.





1. INTRODUCCIÓN

La determinación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) en aire ambiente ha ido adquiriendo una gran relevancia en los últimos años debido, principalmente a la participación de estos compuestos en las reacciones químicas atmosféricas que dan lugar a la formación de ozono troposférico y oxidantes fotoquímicos (USEPA, 2009). El descubrimiento de los contaminantes secundarios y la creciente evidencia de la persistencia y extensión de los problemas de contaminación fotoquímica que afecta a muchas ciudades y áreas rurales del mundo, han modificado las estrategias tradicionales de gestión de la calidad del aire.

El conocimiento sobre la composición de COV en zonas rurales es mínimo en comparación con zonas urbanas o industriales (Navazo et al., 2008) debido a la falta de datos existentes. Hasta el momento son muy escasas, incluso a nivel internacional, las bases de datos que incluyan el estudio de los principales COV individuales de forma continua a largo plazo (muestreo de varios años) y con una resolución temporal alta (medias horarias).

Las fuentes de emisión de COV son tanto antropogénicas como biogénicas. Dentro de las fuentes antropogénicas destacan: la emisión por parte de vehículos, el uso de disolventes, la industria y el gas natural (Atkinson, R., 2000).

2. MARCO TEÓRICO

Una importante fracción del carbono

reactivo que entra en la atmósfera lo hace en forma de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV), término que agrupa todas aquellas sustancias de base carbono presentes en la atmósfera, que tengan una presión de vapor superior a 0,01 kPa a una temperatura de 293,15 K, exceptuando el metano, que por sus especiales características es tratado aparte.

Los COV están constituidos por una mezcla compleja de compuestos de bajo peso molecular, con un número de átomos de carbono normalmente comprendido entre 2 y 12. Además de carbono, los COV contienen elementos como hidrógeno, oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre, fósforo, silicio o nitrógeno.

Entre los COV cuya presencia se ha documentado en la atmósfera se encuentran alcanos, alquenos, alquinos, aldehídos, cetonas, isopreno, monoterpenos, hidrocarburos aromáticos monocíclicos (principalmente los BTEX: benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) y derivados alquilados y clorados de toxicidad conocida.

El término hidrocarburos no metánicos (HCNM), también denominado hidrocarburos ligeros, comprende la fracción de los COV que contiene sólo carbono e hidrógeno en su composición y la constituyen la mayor parte de las emisiones antropogénicas de COV, es decir, aquellas emisiones que no se generan de forma natural, como

pueden ser las generadas por el tráfico (Cerqueira et al., 2003), las actividades urbanas, industriales,





agrícola-ganaderas, etc. A la hora de cuantificar los precursores de ozono el término más utilizado es HCNM.

Los modelos de receptor utilizan procedimientos estadísticos para identificar y cuantificar las fuentes de contaminación en una zona determinada en nuestro caso de fondo rural (Borbon et al., 2004). Estos modelos multivariante son muy utilizados porque solo requiere datos de medidas ambientales y conocimientos de trazadores de fuente para interpretar los factores (Durana et al., 2006).

La **USEPA** ha desarrollado una serie de modelos fuente-receptor dos de los cuales se aplican para este estudio el modelo UNMIX (USEPA UNMIX 6.0) para determinar el posible número de factores o fuentes y el modelo PMF (Positive Matrix Factorization, USEPA PMF 3.0) para estudiar los resultados obtenidos con la aplicación de los modelos de receptor. (Jorquera and Rappengluck, 2004; Latella et al., 2005; Sauvage et al., 2009).

El parque natural de Valderejo (Decreto 4/1992), se encuentra situado en el extremo occidental de provincia de Álava (España), en su límite con Burgos, con una extensión de unas 3500 ha y se encuentra alejado entre 65-70 km como mínimo de los principales núcleos urbanos de la zona (figura 1).



Figura 1. Localización geográfica de la zona de muestreo

Es un magnífico ejemplo de anticiclón desventrado por la erosión, con cotas entre los 900 m de altitud (fondo del valle) y 1040-1235 m de los montes (crestones calizos) circundantes. En este valle se localizan cuatro pueblos: Lahoz (6 habitantes), Lalastra (22 habitantes), Villamardones y Ribera (estos dos últimos deshabitados). En este parque cuenta con una amplia variedad de ecosistemas, destacando tres grandes biotopos: las cumbres rocosas, las laderas y promontorios con bosques y los fondos de valle con cultivos y prados dan lugar a una gran variedad de formaciones vegetales. La topografía local y la altitud de Valderejo tienen una relación muy grande con el clima por ser una zona montañosa bastante elevada.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Técnica Experimental

Para la determinación de COV se utilizó un sistema que operó en tiempo real de forma automática y semidesatendida tomando muestras horarias. Ver figura 2. La toma y preconcentración de las muestras las realiza un equipo de desorción térmica, Turbomatrix Thermal

Desorber (TMX), de la casa Perkin



Elmer y un Cromatógrafo de Gases con detector de llama (CG-FID) también de la casa Perkin Elmer para monitorear los COV de forma continua y directa durante largos periodos de tiempos desde agosto 2009 hasta octubre de 2013.



Figura 2. Equipos de medida de COV

El programa de temperaturas del horno cromatográfico sería el siguiente: 46 °C (15 min), 5 °C/min hasta 170 °C, 15 °C/min hasta 200 °C (6 min) temperatura a la cual se mantiene el horno durante 6 minutos. Con estas condiciones cada análisis se completa en 48.8 min. El gas portador a utilizar durante el proceso analítico es Helio. Para abastecer la llama (FID) se utiliza hidrógeno y el aire, es utilizado para el secador de Naftion, para los FID, la purga de sistema Peltier de enfriamiento de la trampa y el mantenimiento neumático del sistema.

La separación de los compuestos se realiza por medio de dos columnas cromatográficas equipadas con un conmutador Deans, el cual permite que cada columna cromatográfica trabaje de forma independiente, estas serían:

- **Columna BP-1** (100%

dimetilpolisiloxano), con fase estacionaria no polar (50 m x 0,22 mm x 1 µm) para los compuestos pesados (C₆- C₁₁).

- **Columna PLOT** (Porus-Layer Open-Tubular) Al₂O₃/Na₂SO₄ (50 m x 0,32 mm x 5 µm) para los compuestos más volátiles (C₂-C₅).

3.2 Determinación de COV en Valderejo

En la siguiente tabla 1 se presenta los COV que han sido identificados para este estudio. En total son 63 compuestos, aunque en realidad son 64 ya que el m-xileno y el p-xileno son imposibles de separar por la columna ya que coeluyen en un pico cromatográfico que le llamamos m&p-xileno. Se incorporan a la base de datos compuestos nuevos de origen biogénico (Santolina Trieno y o-Cimeno) por la gran variedad de vegetación que encontramos en la zona de muestreo, además del tetracloruro de carbono que sería un compuestos clasificado entre los cancerígenos.

Tabla 1. Familias de COV medidos en la zona de estudio

Canal A COV C ₁ -C ₅		Canal B COV C ₆ -C ₁₀	
Etileno	n-Pentano	n-Hexano	Etilbenceno
Eteno	1,3-Butadieno	Metilciclopentano	m&p-Xileno
Propano	3-Metil-1-Buteno	2,4-Dimetilpentano	Estireno
Propeno	Ciclopenteno	Benceno	o-Xileno
Isobutano	Trans-2-Penteno	Tetracloruro de carbono	n-Nonano
n-Butano	2-Metil-2-Buteno	Ciclohexano	Isopropilbenceno
Acetileno	1-Pentano	2-Metilhexano	n-Propilbenceno
Trans-2-Buteno	Cis-3-Pentano	2,3-Dimetilpentano	Santolina Trieno
1-Buteno	2,2-Dimetilbutano	3-Metilhexano	m-Etiltolueno
Isobuteno	2,3-Dimetilbutano	Tricloroetano	p-Etiltolueno
Cis-2-Buteno	2-metilpentano	2,2,4-Trimetilpentano	1,3,5-Trimetilbenceno
Ciclopentano	3-Metilpentano	n-Heptano	o-Etilbenceno
Isopentano	Isopentano	Metilciclohexano	1,3,4-Trimetilbenceno
PARAFINAS		2,3,4-Trimetilpentano	n-Decano
OLEFINAS		Tolueno	1,2,3-Trimetilbenceno
AROMÁTICOS		2-Metilheptano	o-Cimeno
CLORADOS		3-Metilheptano	m-Dietilbenceno
COV		n-Octano	p-Dietilbenceno
		Tetracloroetano	

Debido a la pérdida de datos en





periodos de estudios anteriores (2003- 2005) por problemas técnicos y la distancia que nos separa de los equipos de toma y análisis de muestra se incorpora un sistema vía control remoto desde la escuela de ingenieros de Bilbao que controla el Turbomatrix Thermal Desorber (TMX) y el Cromatógrafo de Gases con detector de llama (CG-FID), cumpliendo con las exigencias para cualquier sistema instrumental.

Los bajos niveles de concentración encontrados, característico de una atmósfera de fondo rural, obligaron a mejorar la sensibilidad el sistema. Para ello fue preciso rediseñar el sistema de generación de aire cero y así mejorar la relación señal ruido (disminuyendo ruidos por acondicionamiento de válvulas y controlando la humedad y las condiciones de combustión en los FID).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Evolución de COV en Valderejo

En la figura 3 y 4 se observan los promedios anuales de los COV más abundantes durante el periodo de muestro que corresponden 2003 hasta 2005 y 2010 hasta 2012, donde las concentraciones de los COV tienen tendencia a bajar según pasan los años, lo que hace que varíen entre su límite de detección y valores que no han superado en ningún caso las 10 ppbv.

Los valores promedios anuales se encuentran todos por debajo de 1ppbv (excepto el etano con un promedio de 1,40 ppbv durante estos

tres años), por ser una zona de fondo rural no se observa medidas constantes de compuestos tóxicos. Además hay más de 30 compuestos que su valor promedio se sitúa por debajo de sus correspondientes límites de detección.

Los valores máximos de los COV para los dos canales se presentan durante el invierno, a excepción de los compuestos biogénicos (monoterpenos e isopreno) que se forman en verano (Gómez et al., 2004).

El propano es un compuestos que aumenta su concentración durante este último periodo posiblemente se debe a episodios cíclicos y nocturnos de este compuesto, esto no indica la presencia de una fuente adicional del mismo, a parte del gas natural (Kansal, 2009) que hacen que las concentraciones de propano se eleven.

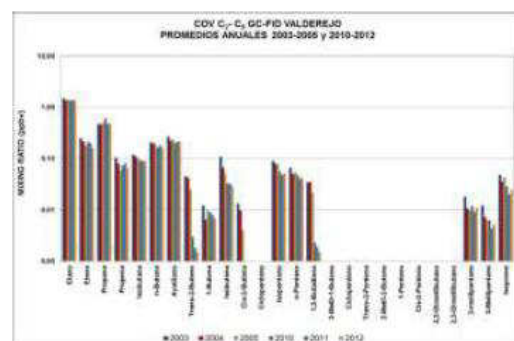


Figura 3. Promedios Anuales COV Canal A

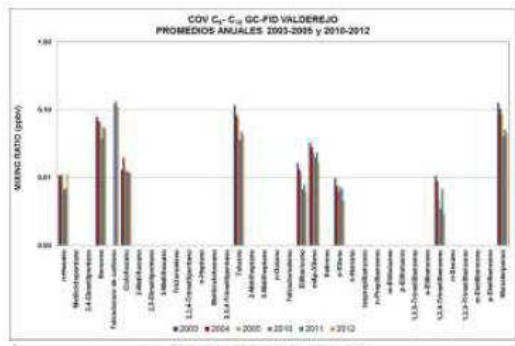


Figura 4. Promedios Anuales COV Canal B

Para los compuestos pesados (figura 4) resaltan por tener su valor promedio por encima de su límite de detección el benceno, tolueno y monoterpenos. Además destacar la disminución de benceno y tolueno. Debido al descenso de la actividad industrial en los alrededores de parque natural de Valderejo durante los últimos años, probablemente en Lantarón y Miranda de Ebro dos grandes focos de contaminación.

Para el año 2011 se presenta concentraciones altas de compuestos aromáticos específicamente (BETX) durante el verano (mayo – octubre) debido a las altas temperaturas que se han obtenido para la este año.

4.2 Aplicación Modelo Receptor-Fuente

Se aplican los modelos multivariante para los años 2010, 2011 y 2012 con el fin de identificar el origen de las fuentes que intervienen en la zona de muestreo.

Para iniciar con el estudio se ha realizado una estadística descriptiva de cada uno de los 64 COV identificados y cuantificados en la

base de datos para estos años. Debido a las bajas concentraciones obtenidas se utilizan los COV más abundantes e importantes que puedan influir en las fuentes de contaminantes a la hora de aplicar los modelos.

Antes de continuar se establece que aplicar los modelos para dos estaciones del año: invierno (enero-abril y noviembre-diciembre) y verano (mayo a octubre), y durante el año, de esta forma vemos el comportamiento de las fuentes para cualquier época del año. Para continuar con la solución se inicia con aplicación del modelo UNMIX, el cual obtenemos el número de fuentes determinadas para cada época del año.

- Invierno (enero-abril y noviembre-diciembre): 5 fuentes
- Verano (mayo-octubre): 7 fuentes
- Año en general: 6 fuentes

Luego aplicamos el modelo PMF para cada estación del año con su número de fuentes correspondientes el cual produce una salida más completa al incluir todas las especies consideradas. Posteriormente los resultados se ven al analizar las salidas a partir de cada época del año.

El número de fuentes obtenidas en el UNMIX y analizadas en el PMF se repiten para los periodos estacionales y anuales de los años 2010, 2011 y 2012.

Como se observa en la tabla 2 los porcentajes obtenidos de cada fuente



que influyen en verano para Valderejo aplicando el modelo PMF (Guo et al., 2011) Se resalta los compuestos con porcentajes más elevados que caracterizan la fuente a lo largo de los tres periodos estudiados.

Tabla 2. Perfil de fuentes obtenidas aplicando el modelo PMF. Periodo de verano 2012.

	Transporte Regional	Tráfico Escape	Tráfico Evaporación	Butano	Propano	Biogenica Isopreno	Biogenica Monoterpenos
Eteno	80.4	13.5	0.0	0.0	0.0	0.7	5.3
Eteno	7.8	83.2	8.1	0.3	0.0	1.4	1.3
Propano	27.5	0.0	3.5	15.0	83.1	0.0	0.0
Propano	0.3	55.6	0.0	0.0	35.4	1.3	3.5
Isobutano	15.6	11.6	37.4	0.3	17.0	1.0	0.0
n-Butano	0.0	10.2	0.0	82.7	4.6	0.0	2.8
Acetileno	66.4	34.5	4.0	1.8	1.6	0.5	1.4
Trans-2-Buteno	0.0	59.6	0.0	12.7	19.2	0.0	11.6
1-Buteno	0.0	96.7	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3
Isobuteno	62.0	10.2	3.7	1.4	0.4	7.6	12.7
Isopentano	17.0	0.0	72.9	5.4	0.0	3.8	0.0
n-Pentano	8.0	4.2	73.8	5.2	3.8	1.2	4.2
1,3-Butadieno	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2-metilpentano	0.0	0.0	99.4	0.6	0.0	0.0	0.0
3-Metilpentano	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Isopreno	3.3	2.6	0.0	0.0	0.0	91.3	2.7
n-Hexano	0.0	0.0	83.7	0.0	0.0	6.3	0.0
Benceno	36.8	39.2	28.2	2.4	1.4	2.2	0.0
Tolueno	0.0	24.8	87.4	0.0	8.1	6.0	8.7
Etilbenceno	0.0	15.5	66.1	4.3	4.1	0.0	16.9
m,p-Xileno	0.0	18.0	43.0	0.0	19.2	3.4	24.6
o-Xileno	0.0	10.6	80.0	3.4	11.0	0.0	25.0
Monoterpenos	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	2.9	88.0
ppbC	35.8	12.6	15.0	8.3	9.0	4.4	14.1

Se estudia a continuación las 7 fuentes obtenidas durante la estación de verano del 2012:

1. Fuente de transporte regional: Supone el aporte del 35.8% de la cantidad total de ppbC y se caracteriza por tener el mayor porcentaje de etano (80.4%), acetileno (66.4%) y benceno (36.6%). Además presenta un porcentaje importante de isobutano (62.0%).

2. Fuente de tráfico: Escape. Supone el aporte del 12.6% de la cantidad total de ppbC y se caracteriza por tener el mayor porcentaje de las olefinas eteno (83.2%), propeno (55.6%), acetileno (24.5%), trans-2-buteno (59.5%), 1-buteno (98.7%), 1,3-butadieno (100%) y de

hidrocarburo aromático con un porcentaje elevado de benceno (28.2%) y tolueno (24.8%).

3. Fuente de tráfico: Evaporación. Supone el aporte del 15.8% de la cantidad total de ppbC y se caracteriza por tener el mayor porcentaje de los hidrocarburos saturados isopentano (72.9%), n-pentano (73.6%), 2-metilpentano (99.4%), 3-metilpentano (100%), n-hexano (93.7%) y de los hidrocarburos aromáticos tolueno (57.4%), etilbenceno (59.1%), m&p-xileno (43.0%), o-xileno (50.0%), y 1,2,4-trimetilbenceno (44.6%). Además presenta un porcentaje alto de isobutano (37.4 %) y benceno (28.2 %).

4. Fuente de Butano. Supone el aporte del 8.3% de la cantidad total de ppbC. Se caracteriza por tener el mayor porcentaje de n-butano (82.7%).

5. Fuente de Propano. Supone el aporte del 9.0% de la cantidad total de ppbC y se caracteriza por tener el mayor porcentaje de propano (53.1%), así como un porcentaje importante de propeno (39.4%).

6. Fuente biogénica: Isopreno. Supone el aporte del 4.4% de la cantidad total de ppbC y se caracteriza por tener el mayor porcentaje de isopreno (91.3%).

7. Fuente biogénica: Monoterpenos. Supone el aporte del 14.1% de la cantidad total de ppbC y se caracteriza por tener el mayor porcentaje de monoterpenos (88.0%).

La contribución de cada fuente al



contenido total de COV expresado como en ppbC para verano de 2012 se muestra en la siguiente figura 6.

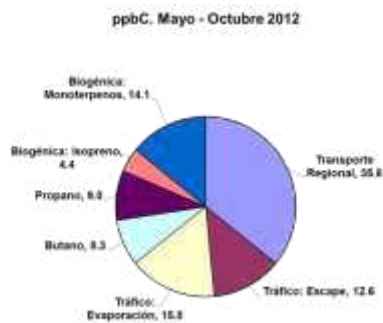


Figura 6. Contribución de fuentes determinadas al contenido total de COV expresado como ppbC.

Como se observa en la tabla 3 los porcentajes obtenidos de cada fuente que influyen en invierno para Valderejo aplicando el modelo PMF (Guo et al., 2011). Se resalta los compuestos con porcentajes más elevados que caracterizan la fuente a lo largo de los tres periodos estudiados.

Se estudia a continuación las 5 fuentes obtenidas durante la estación de invierno del 2012:

1. Fuente de transporte regional. Supone el aporte del 49.5% de la cantidad total de ppbC y se caracteriza por tener el mayor porcentaje de etano (85.2%), propano (48.9%), acetileno (64.3%) y benceno (49.6%). Los valores de estos compuestos (ppbv) son mucho más elevados que en el periodo de verano.

2. Fuente de tráfico: Escape. Supone el aporte del 10.8% de la cantidad

total de ppbC y se caracteriza por tener el mayor porcentaje de las olefinas propeno (86.1%), 1-buteno (100%), 1,3- butadieno (98.1%) y así como un porcentaje importante de considerable eteno (26.0 %) y tolueno (27.7%). En este periodo, los hidrocarburos aromáticos etilbenceno (40.0%), m&p-xileno (59.0%) y o-xileno (43.2%) también presentan porcentajes altos para esta fuente, junto con el monoterpenos (100%), aunque los compuestos biogénicos presentan valores muy bajos, en comparación con el periodo de verano.

Tabla 3. Perfil de fuentes obtenido aplicando el modelo PMF. Periodo de Inverno 2012.

	Transporte Regional	Tráfico Escape	Tráfico Evaporación	Butano	Propano
Etano	85.2	9.6	0.0	2.2	3.0
Eteno	2.5	26.0	71.4	0.0	0.0
Propano	48.9	0.8	0.1	14.1	36.1
Propeno	11.8	86.1	1.4	0.0	0.7
n-Butano	19.7	11.4	0.0	68.9	0.0
Acetileno	64.3	1.0	30.4	0.0	4.4
1-Buteno	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0
Isopentano	28.2	0.0	21.3	45.1	5.4
n-Pentano	26.4	0.0	24.0	45.9	3.8
1,3-Butadieno	0.0	98.1	1.9	0.0	0.0
2-metilpentano	6.9	0.0	44.0	48.6	0.5
3-Metilpentano	0.0	0.0	57.1	42.9	0.0
n-Hexano	0.0	0.0	50.4	49.6	0.0
Benceno	49.6	0.0	41.9	4.3	4.1
Tolueno	0.0	27.7	50.4	13.0	8.8
Etilbenceno	0.0	40.0	56.3	1.8	1.9
m&p-Xileno	0.0	59.0	29.9	4.0	7.1
o-Xileno	0.0	46.6	46.9	0.0	6.5
Monoterpenos	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0
ppbC	49.5	10.8	12.0	16.4	11.3

3. Fuente de tráfico: Evaporación. Supone el aporte del 12.0% de la cantidad total de ppbC y se caracteriza por tener el mayor porcentaje de los hidrocarburos saturados isopentano (21.3%), n-pentano (24.0%), 2-metilpentano (44.0%), 3-metilpentano (57.1%), n-hexano (50.4%). También presenta los valores más elevados de los hidrocarburos aromáticos benceno (41.9%), tolueno (50.4%),





etilbenceno (56.3%), m&p-xileno (29.9%) y o- xileno (46.9%). Presentan valores altos de olefinas como eteno (71.4%) y acetileno (30.4%). Los valores de estos compuestos (ppbv) son más bajos que en el periodo de verano, excepto los valores de eteno y benceno.

4. Fuente de Butano. Supone el aporte del 16.4 % de la cantidad total de ppbC y se caracteriza también por tener el mayor porcentaje n- butano (68.9%). Con porcentajes elevados de alcanos como isopentano (45.1%), n-pentano (45.9%), 2-metilpentano (48.6%), 3- metilpentano (42.9%) y n-hexano (49.6%).

5. Fuente de Propano. En este periodo se aporta un 11.3% de la cantidad total de ppbC y se caracteriza también por tener el mayor porcentaje de propano (36.1%).

La contribución de cada fuente al contenido total de COV expresado como en ppbC para invierno de 2012 se muestra en la siguiente figura 7.

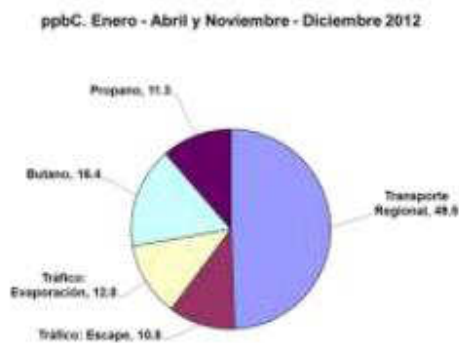


Figura 7. Contribución de fuentes determinadas al contenido total de COV expresado como ppbC.

La fuente transporte regional contribuye en mayor porcentaje que las demás fuentes ya que influye en la zona de muestreo debido a su aporte constante durante todo el año creando un fondo de COV característico que se forman por una mezcla de otros focos de contaminantes regionales que son arrastrada por el viento. Esta fuente se denomina transporte de masas de aire contaminado que con el tiempo van formando compuestos de larga vida como el etano y propano los cuales presentan porcentajes importantes. Esta fuente presenta valores altos durante invierno que superan en promedio de 5ppbv.

La fuente de tráfico escape se caracteriza por las emisiones de vehículos que visitan el parque natural de Valderejo, posiblemente de los coches que usan gasolina por los porcentajes elevados de 1,3-Butadieno, propeno y de isopentano (HKPED, 2005; Liu et al., 2008a; Guo et al., 2011b). Además se forma otra foco denominado Fuente: Evaporación producto de los vapores de combustibles almacenados especialmente en los coches antiguos que utilizan gasolina. Debido a tener porcentajes altos de i-pentano y n-pentano los cuales son los principales compuestos que forman la gasolina (Morikawa et al., 1998; Tsai et al., 2006).

Las fuentes de butano y propano son los componentes y trazadores típicos de GPL (Blake y Rowland, 1995). El GPL es un combustible rico en energía, con un poder calorífico unitario mayor que cualquier otro



combustible habitual. En zonas rurales, el GPL es en muchas ocasiones la primera alternativa moderna a los combustibles de cocina tradicionales, como la leña, el carbón vegetal o el estiércol. Cerca de la toma de muestra existe el único caserío (Lalastra) que puede usar este tipo de combustible para uso doméstico como cocinar, calentar el agua o para la calefacción.

La fuente de origen biogénico solo se forman en verano debido a que estos compuestos se forman por reacciones fotoquímicas con temperaturas altas, por lo tanto los observamos los meses de verano en dos fuentes que se divide en fuentes de origen biogénico: isopreno se emiten durante el día y otra fuente de origen biogénico: monoterpenos se emiten durante la noche (Navazo et al., 2006).

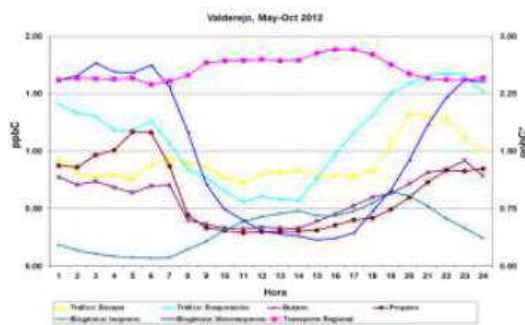


Figura 8. Evolución Horaria Verano 2012

En la figura 8 y 9 vemos la evolución horaria para las 7 fuentes características para verano y las 5 fuentes características para invierno. La fuente transporte regional es constante durante el día pero se producen concentraciones altas en invierno. Mientras las fuentes de tráfico escape y evaporación sus

concentraciones más altas se observan cuando finaliza el día.

Las fuentes de propano y butano se observa que aumentan sus concentraciones para invierno principalmente cuando bajan las temperaturas.

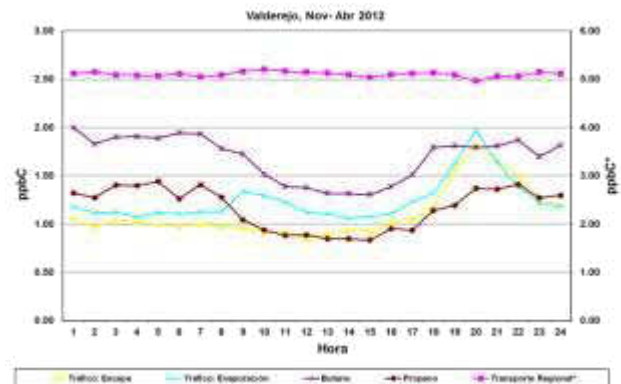


Figura 9. Evolución Horario Inverno 2012

Las fuentes de compuestos biogénicos solo las podemos observar en verano figura 8 donde se aprecia un comportamiento característico de estos compuestos debido a su alta reactividad para estos meses (Navazo et al., 2006; Saxton et al., 2007).

Es posible que en Valderejo veamos lo mismo, ya que sus concentraciones son menores en comparación con otras zonas rurales (Jordan et al., 2009), además estas diferencias pueden ser por las características particulares del lugar, el periodo de muestreo y las distintas condiciones meteorológicas dispersivas.

4.3 Comportamiento por sectores

En la figura 10 se ha representado la distribución del número de datos para los 16 sectores considerados en el





parque natural de Valderejo para cada estación del año 2012. Donde se observa que los vientos débiles (<2 m/s) influyen en verano componente este noreste (ENE) y los vientos fuertes (>2 m/s) se forman en invierno componente sur sudoeste (SSO).

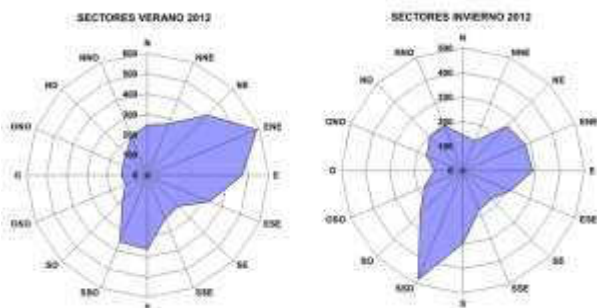


Figura 10. Distribución del número de datos por sectores durante el verano y invierno de 2012

Se estudian las concentraciones de ppbC en función de la dirección y la velocidad del viento (diagrama polarplot) para cada una de las fuentes obtenidas en la aplicación del modelo PMF para las estaciones de verano e invierno. (Ver figura 11).

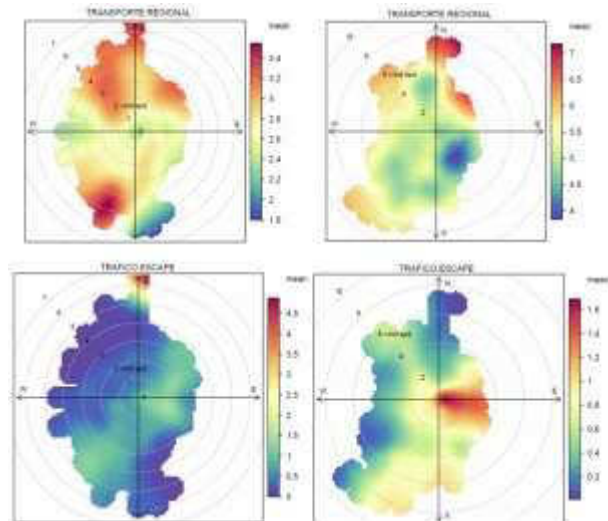
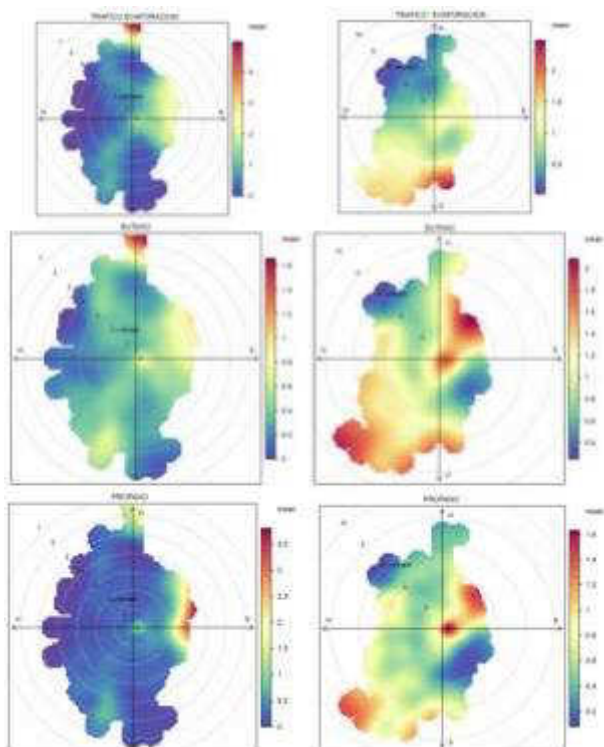


Figura 11. Diagrama polarplot de ppbC para 5 Fuentes PMF: Izquierda: Verano 2012 y Derecha: Invierno 2012

Para la fuente de transporte regional se observa un comportamiento de fondo en todas las direcciones característico durante el año, se observan concentraciones altas durante el verano. Las fuentes de tráfico escape y evaporación influyen más en dirección Este (E) debido a la única carretera de acceso y el aparcamiento de coches esta en esta dirección. Además se observa con mayor intensidad para los meses de verano ya que reciben muchas visitas o excursiones en el parque natural de Valderejo.

Las fuentes de butano y propano que son más intensas en invierno, se producen dirección Este (E) ya que el único caserío habitable (Lalastra), además se encuentra cerca de la toma de muestra.



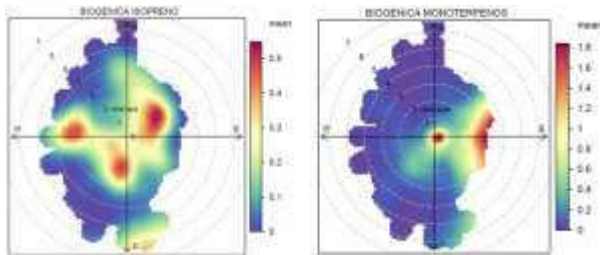


Figura 12. Diagrama polarplot de ppbC: Fuentes de Compuestos Biogénicos

En la figura 12 se aprecie el comportamiento por sectores de las dos fuentes de compuestos biogénicos para la estación de verano. Las concentraciones medidas de fuente biogénica de isopreno se distribuye por varias direcciones lo cual es producto del entorno, lo mismo sucede con la fuente biogénica de monoterpenos pero influye más dirección Este (E) debido a las emisiones por parte de la vegetación el cual es su principal origen (Sauvage et al., 2009).

5. CONCLUSIONES

- En estudios anteriores se perdían muchos datos producto de problemas técnicos (2003-2005), para solucionar se ha mejorado controlando y observando diariamente el funcionamiento de los equipos desde Bilbao recuperando la mayor cantidad de datos posibles para un mejor estudio.
- Se observa la tendencia a disminuir las concentraciones de los COV precursores de O₃ troposférico desde que se iniciaron las medidas en el parque natural de Valderejo entre el año 2003 hasta 2012.
- Se aplicaron los dos modelos receptor fuente (UNMIX y PMF)

demostrando que se forman 7 fuentes en verano y 5 fuentes en invierno para los años 2010, 2011 y 2012, las cuales se clasifican en:

1. Transporte Regional
2. Tráfico: Escape
3. Tráfico: Evaporación
4. Butano
5. Propano
6. Biogénica: Isopreno
7. Biogénica: Monoterpenos

- Las 5 primeras fuentes se forman durante el año pero la fuente de compuestos biogénicos solo la observamos en verano con un porcentaje de 15.5% de la cantidad total de ppbC para el año 2012.

- La fuente que contribuye con un porcentaje elevado sería la de transporte regional con un 36.8% de la cantidad total de ppbC para verano y 49.5% de la cantidad total de ppbC para invierno para el año 2012. Su comportamiento en la atmosfera es característico para los tres años estudiados.

- La mayor cantidad de coches que visitan las instalaciones del parque natural de Valderejo sería en la estación verano además del aumento de las temperaturas se observan mayores porcentajes de las fuentes de tráfico: escape 12.6% y evaporación 15.8% de la cantidad total de ppbC.

- Las fuentes de butano y propano influyen más en invierno con un porcentaje de 16.4% y 11.3%



respectivamente, debido a usar con mayor frecuencia el combustible GPL para actividades domésticas para esta época del año.

- Se determina el origen de las 7 fuentes que influyen en el parque natural de Valderejo identificando la dirección donde se producen las emisiones de estos contaminantes en una zona de fondo rural (Parque Natural de Valderejo).

6. AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer al personal del Centro del Parque Natural de Valderejo por su amabilidad y facilidad para realizar las medidas de campo; al Departamento de Medio Ambiente, Planificación Territorial, Agricultura y Pesca del Gobierno Vasco por facilitarnos el acceso a datos meteorológicos y de calidad del aire; y al Grupo de Investigación Atmosférica de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Bilbao, por su apoyo y ayuda durante la realización de esta investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* 34, 2063-2101.

Atkinson, R., Arey, J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment* 37 Supplement No. 2, S197-S219.

Blake, DR., Rowland, F.S., 1995.

Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico City air quality. *Science* 269, 953-956.

Borbon, A., Coddeville, P., Locoge, N., Galloo, J., 2004. Characterising sources and sinks of rural VOC in Eastern France. *Chemosphere* 57, 931 – 942.

Cerqueira, M.A., Pio, C.A., Gomes, P.A., Matos, J.S., Nunes, T.V., 2003. Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal. *The Science of the Total Environment* 313, 49 – 60.

Decreto 4/1992, de 14 de enero, por el que se declara Parque Natural el área de Valderejo. *Boletín oficial del País Vasco. Gobierno Vasco*.

Durana, N., Navazo, M., Gémez, M.C., Alonso, L., García, J.A., Ilardia, J.L., Gangoiti, G., Iza, J., 2006. Long term hourly measurement of 62 non-methane hydrocarbons in an urban area: Main results and contribution of non-traffic sources. *Atmospheric Environment* 40, 2860 – 2872.

Gómez, M.C., Durana, N., Navazo, M., Alonso, L., García, J.A., Ilardia, J.L., 2004. Application of validation data tests from an on-line volatile organic compound analyser to the detection of air pollution episodes in urban areas. *Analytica Chimica Acta* 524, 41 – 49.

Guo, H.R., Ling, Z.H., Cheng, Y.F., Yu., 2011. Sources of ambient volatile organic compounds and their contributions to photochemical ozone

formation at a site in the Pearl River





Delta, southern China. *Environmental Pollution*, 159, 2310-2319.

Jordan, C., Fitz, E., Hagan, T., Sive, B., Frinak, E., Haase, K., Cottrel, L., Buckley, S., Talbot, R., 2009. Long-term study of VOCs measured with PTR-MS at a rural site in New Hampshire with urban influences. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 9,4677-4697.

Jorquera, H., Rappengluck, B., 2004. Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile, *Atmospheric Environment* 38, 4243-4263.

Kasal, A., 2009. Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere. *Journal of Hazardous Materials* 166 17-26.

Latella, A., Stani, G., Cobelli, L., Duane, M., Junninen, H., Astorga, C., 2005. Semicontinuous GC analysis and receptor modeling for source apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003. *Journal of Chromatography A* 1071, 29-39.

Navazo, M., Durana, N., Alonso, L., Gómez, MC., García, J.A., Ilardia, J.L., Gongoiti, D., Iza, J., De Blas, M., 2006. Tres años de medidas continuas de precursores de ozono en áreas de fondo rural con alta resolución temporal. X Congreso de Ingeniería Ambiental. Bilbao.

Navazo, M., Durana, N., Alonso, L., Gómez, MC., García, J.A., Ilardia, J.L., Gongoiti, D., Iza, J., 2008. High

temporal resolution measurements of ozone precursors in a rural background station. A two-year study. *Environmental Monitoring Assessment* 136, 53-68.

Sauvage, S., Plaisance, H., Locoge, N., Wroblewski, A., Coddeville, P., Golloo, J.C., 2009. Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas. *Atmospheric Environment* 43, 2430-2441.

Saxton, J.E., Lewis, A.C., Kettlewell, J.H., Ozel, M, Z., Gogus, F., Boni, Y., Korogone, S.O.U., Seca, D., 2007. Isoprene and monoterpene measurements in a secondary forest in northern Benin. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 7, 4095-4106.

USEPA (United States Environment Protection Agency), 1990. The Clean Air Act Amendments (CAAA). This document is available from the USEPA web site at: <http://www.epa.gov/air/caa/>

USEPA, 1996 Method 8000b. Determinative chromatographic separations. This document is available from the USEPA web site at: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8000b.pdf>

USEPA, 1998. Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Ozone Precursors. EPA/600-R-989/161, issued by Natural Exposure Research Laboratory. Research

Triangle Park, NC 27711. This document is available from the USEPA web site at: <http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/amb>





ient/pams/newtad.pdf

USEPA, 2009a. Definition of Volatile Organic (VOC). This document is available from the USEPA web site at:

http://www.epa.gov/ttn/naaqs/ozone/ozonetech/def_voc.htm

USEPA, 2009b. Data Analysis Techniques Using Hydrocarbon and Carbonyl Compounds. This document is available from the USEPA web site at:

<http://www.epa.gov/oar/oaqps/pams/analysis/voc/voctect.htm>

