



**TESIS DOCTORAL**

**DESARROLLO Y APLICACIÓN DE METODOLOGÍAS  
ANALÍTICAS PARA LA DETERMINACIÓN Y  
ESPECIACIÓN DE ELEMENTOS CONTAMINANTES EN  
DEPOSICIONES ATMOSFÉRICAS**

**Fernando Rueda Holgado**

**Departamento de Química Analítica, 2015**

**Conformidad de los directores:**

Fdo. Dr. D. Lorenzo Calvo Blázquez

Profesor Titular del Departamento de  
Química Analítica

Facultad de Ciencias. Universidad de  
Extremadura

Fdo. Dr. D. Eduardo Pinilla Gil

Profesor Titular del Departamento de  
Química Analítica

Facultad de Ciencias. Universidad de  
Extremadura

Fdo. Dr. Francisco Cereceda Balic

Profesor Titular del Departamento de Química

Universidad Técnica Federico Santa María



## AGRADECIMIENTOS

Después de 5 años ha llegado el momento de escribir estas palabras. Toca mirar atrás y recordar todos los momentos vividos desde aquel Octubre de 2009 que pisé por primera vez la “desconocida” 5ª planta de la Facultad de Química. Ha habido momentos duros a los que hubo que hacer frente, muchas horas en el laboratorio sin conseguir los resultados buscados, noches enteras sin poder dormir y una serie de situaciones más, que cualquiera que haya hecho una Tesis Doctoral ha sufrido. Pero lo bueno es que han habido muchísimas cosas buenas, muy buenos momentos compartidos en el Departamento, con desayunos, comidas o cenas, que compensan todo lo demás.

En las siguientes líneas quiero mostrar mi agradecimiento a las siguientes personas e instituciones:

A mis directores Eduardo Pinilla, Lorenzo Calvo y Francisco Cereceda. A Eduardo, por su dirección, su dedicación, por la confianza que desde el primer día sentí que depositó en mí y por abrirme las puertas del grupo de investigación AQUIMA. Tengo muy claro que no pude haber elegido un mejor lugar para iniciar mi carrera investigadora. A Lorenzo, por sus palabras de apoyo y su contagiosa positividad. Qué bien me vino a veces poder desahogarme contigo hablando de “nuestro” Madrid. A Francisco, por darme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo en el CETAM durante casi dos meses. Aunque durante ese tiempo estuve a 15-16 de horas de mi casa entre avión y bus, me hiciste sentir allí como en mi propio hogar.

A la consejería de Industria, Energía y Medio Ambiente de la Junta de Extremadura, por la financiación de la beca de investigación de la que he disfrutado en este tiempo a través del convenio interadministrativo con la UEx “Estudios analíticos en muestras medioambientales y gestión de datos e informes de la red de calidad atmosférica”.

A la Agencia Española de Cooperación Internacional al Desarrollo (AECID), por la financiación del proyecto “Fortalecimiento de capacidades, ampliación de metodologías y dotación de instrumental del laboratorio de Química Ambiental del Centro de Tecnologías Ambientales de la Universidad Técnica Federico Santa María en el ámbito de la evaluación de la contaminación atmosférica” (D/031258/10).

A la Junta de Extremadura y a la Universidad de Extremadura, por la cofinanciación de asistencias a congresos, mediante los programas de ayudas a grupos de investigación.

A todo el Departamento de Química Analítica, donde a muchos además de compañeros os considero mis amigos. Se me vienen a la cabeza infinidad de buenos recuerdos con vosotros. Que buenos ratos en los descansos mañaneros, aprovecho este momento para decir que aunque el humo del cigarro me molesta, me gusta mucho cuando Carmen me dice que el humo siempre va hacia los guapos, jaja. Julia, Carmen, María, Elena, Soroush y Charo, un trocito de esta Tesis va por vosotros. Dentro de este gran grupo de personas quería mencionar a parte a Charo por ser una persona especial para mí. Siempre has echado el tiempo necesario para ayudarme en lo que necesitara, he aprendido mucho contigo. Tantas y tantas horas sentados delante del ICP-MS me han ayudado a conocerte bien, y gracias a esto también he tenido la suerte de conocer a Willy y a Asier. Siempre que necesites algo, cuenta conmigo.

Al grupo de trabajo del CETAM de la Universidad Técnica Federico Santa María de Valparaíso, por lo bien que me trataron cuando estuve con ellos durante mi estancia de investigación. Gracias a Nina por cómo te portaste conmigo cuando era un total desconocido para ti. Nunca se me olvidará como estabas pendiente de mí en todo momento por si necesitaba algo. De corazón, muchas gracias.

A mis amigos, porque son un pilar importante en mi vida. No sé qué haría sin esos ratos en los que a veces solo decimos tonterías, ¡¡¡pero lo que nos podemos reir!!!. A mis compañeros de carrera, porque 5 años después de haber separado nuestros caminos siguen disponibles para quedar a tomar algo. De entre ellos quiero mencionar a Toni, si hoy he conseguido escribir una Tesis Doctoral es porque en su día nos ayudamos mutuamente a estudiar para conseguir ser químicos durante esas larguísimas noches de estudio (Noches de travesura las hacíamos llamar).

A mis padres, deciros que espero que el día de mañana cuando veáis este libro colocado en algún mueble de casa os sintáis la mitad de orgullosos de lo que yo me siento por haber tenido la suerte de ser hijo vuestro. Sois los padres que cualquiera querría tener, siempre he sentido vuestro ánimo, vuestra confianza y siempre he tenido vuestra ayuda para todo. Disfrutar de esta Tesis como si fuera vuestra porque sin vosotros no hubiera sido posible este momento. A mi hermana, quiero darte las gracias

por darme tu apoyo cuando me ha hecho falta. Sé que puedo contar contigo si lo necesito, ten claro tú también que siempre estaré para ayudarte cuando lo necesites.

Y especialmente a ti Marina, porque eres mi gran apoyo, la persona con la que comparto mi vida. Quiero darte las gracias por haberme apoyado cuando he pasado malas rachas, cuando tenía que seguir trabajando con el ordenador cuando llegaba la hora de irse a dormir o cuando llegaba el fin de semana y no podía salir a la calle porque el lunes sin falta tenía que entregar algún documento. Siempre he tenido claro que eras la persona con la que quería compartir mi vida. Ya hemos superado juntos un MIR y una Tesis Doctoral, después de pasar estas duras pruebas estoy convencido de que juntos podemos con todo. Vayamos a por el siguiente reto...



## Índice

|  |    |
|--|----|
| Justificación y objeto de la Tesis.....  | 11 |
| Estructura de la memoria y presentación de las publicaciones.....  | 13 |
| CAPÍTULO 1. Introducción y antecedentes .....  | 17 |
| 1.1.- Características físico-químicas del material particulado atmosférico .....   | 19 |
| 1.2.- La deposición total como indicador ambiental.....  | 20 |
| 1.3.- Metales pesados .....  | 23 |
| 1.3.1.- Cobre .....  | 28 |
| 1.3.2.- Plomo.....   | 30 |
| 1.4.- Antecedentes analíticos.....   | 31 |
| 1.4.1.- Muestreo de la deposición atmosférica .....  | 32 |
| 1.4.2.- Pretratamiento de las muestras de deposición total atmosférica ...   | 36 |
| 1.4.3.- Análisis de la deposición atmosférica.....   | 38 |
| 1.4.4.- Determinación electroquímica de elementos traza.....   | 40 |
| 1.4.5.- Estudio quimiométrico de las muestras de deposición total<br>Atmosférica.....  | 42 |
| 1.4.6.- Antecedentes sobre casos de estudio de evaluación de niveles de<br>metales pesados en muestras de deposición total atmosférica ..... | 43 |
| 1.5.- Zona industrial de Puchuncaví-Ventanas. Características y antecedentes<br>Analíticos.....  | 46 |
| 1.5.1.- Características generales.....   | 46 |
| 1.5.2.- Problemas ambientales en el Valle de Puchuncaví.....   | 49 |
| 1.5.3.- Antecedentes de estudios analíticos y ambientales en la zona .....   | 53 |
| CAPÍTULO 2. Materiales y métodos .....   | 59 |
| 2.1.- Materiales.....  | 61 |

|  |    |
|--|----|
| 2.1.1.- Colector atmosférico pasivo de fraccionamiento de elementos<br>(Atmospheric Elemental Fractionation Sampler, AEFS) .....   | 61 |
| 2.1.2.- Equipos de voltamperometría .....  | 62 |
| 2.1.2.1.- CH Instrument 660D.....  | 62 |
| 2.1.2.2.- DropSens $\mu$ Stat 200.....   | 63 |
| 2.1.3.- Electrodos impresos de oro y celda electroquímica .....  | 64 |
| 2.1.4.- Espectrómetro de masas con fuente de plasma acoplado por<br>Inducción (ICP-MS) .....   | 66 |
| 2.1.5.- Otros materiales .....   | 67 |
| 2.1.6.- Reactivos .....  | 68 |
| 2.2.- Metodología .....  | 69 |
| 2.2.1.- Procedimiento de trabajo con el colector AEFS.....   | 69 |
| 2.2.1.1.- Limpieza del material .....  | 69 |
| 2.2.1.2.- Elección de los puntos de muestreo para la obtención de<br>muestras de las fracciones soluble e insoluble de la deposición<br>atmosférica.....                             | 70 |
| 2.2.1.3.- Procedimiento experimental para el fraccionamiento<br>elemental en muestras de deposición atmosférica mediante el<br>AEFS .....  | 74 |
| 2.2.2.- Determinación de elementos traza en muestras de deposición<br>total insoluble mediante espectrometría de masas con fuente de plasma<br>acoplado por inducción (ICP-MS) ..... | 76 |
| 2.2.3.- Estudio estadístico de los datos obtenidos mediante la<br>metodología de ICP-MS en las muestras de deposición atmosférica<br>total insoluble .....                           | 77 |
| 2.2.4.- Cálculo de las cargas críticas para el Pb y Cd en suelos .....   | 78 |



|  |     |
|--|-----|
| 2.2.5.- Determinación de cobre mediante voltamperometría de<br>redisolución anódica de onda cuadrada sobre electrodos impresos<br>de oro .....   | 80  |
| 2.2.6.- Determinación semiautomática de cobre y plomo mediante<br>voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada sobre<br>electrodos impresos de oro .....  | 81  |
| CAPÍTULO 3. Resultados y discusión.....  | 85  |
| 3.1.- Presentación de los resultados .....   | 89  |
| <u>Artículo 1.</u> Fractionation of trace elements in total atmospheric<br>Deposition by filtrating-bulk passive sampling .....  | 91  |
| <u>Artículo 2.</u> Assessment of the impact of elemental pollutants in<br>atmospheric deposition around industrial areas: A case study<br>based on filtrating-bulk passive sampling for source assignment<br>and critical loads estimation.....  | 109 |
| <u>Artículo 3.</u> Miniaturized voltammetric stripping on screen printed<br>gold electrodes for field determination of copper in atmospheric<br>deposition.....  | 133 |
| <u>Artículo 4.</u> A semiautomatic system for soluble lead and copper<br>monitoring in atmospheric deposition by coupling of passive elemental<br>fractionation sampling and voltammetric measurement on screen<br>printed gold electrodes ..... | 151 |
| 3.2.- Resumen de los resultados .....  | 171 |
| 3.2.1.- Validación del colector de fraccionamiento elemental en la<br>deposición atmosférica (AEFS) .....  | 171 |
| 3.2.2.- Aplicación de la metodología de muestreo validada en<br>condiciones de campo .....   | 171 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.2.3.- Evaluación del porcentaje soluble de los elementos en las muestras .....   | 172 |
| 3.2.4.- Variabilidad espacial y temporal de muestras de deposición total atmosférica insoluble.....  | 173 |
| 3.2.5.- Análisis estadístico de fuentes.....   | 176 |
| 3.2.6.- Cargas críticas .....  | 178 |
| 3.2.7.- Desarrollo de un método de determinación de Cu(II) mediante SWASV con electrodos impresos de oro .....   | 179 |
| 3.2.8.- Determinación de Cu(II) mediante SWASV sobre SPGEs.....  | 180 |
| 3.2.9.- Desarrollo de un método de determinación simultánea de Cu(II) y Pb(II) mediante SWASV con electrodos impresos de oro.....  | 181 |
| 3.2.10.- Determinación de Cu(II) y Pb(II) mediante un sistema semiautomático compuesto de un colector de fraccionamiento elemental de muestras de deposición atmosférica acoplado con un equipo de voltamperometría con electrodos impresos de oro ..... | 183 |
| CAPÍTULO 4. Conclusiones .....   | 185 |
| CAPÍTULO 5. Bibliografía .....   | 191 |

## JUSTIFICACIÓN Y OBJETO DE LA TESIS

El interés del presente trabajo se centra en los beneficios que proporcionan a la sociedad la evaluación y protección del medio ambiente, en este caso del medio ambiente atmosférico, a través del conocimiento científico. En este marco, es indispensable disponer de programas científicos para mejorar continuamente los sistemas de monitorización ambiental, mediante nuevos desarrollos en los sistemas de toma de muestras, pretratamientos, técnicas de análisis y procedimientos de aseguramiento de la calidad y de interpretación de resultados, líneas en las que se centra esta Tesis.

Concretamente, esta tesis tiene como objetivo general el desarrollo y evaluación de aplicabilidad de metodologías analíticas para caracterizar la deposición atmosférica. Se ha tomado como caso de estudio la zona industrial de Puchuncaví-Ventanas, en la V Región de Chile. La zona de estudio en la que se ha centrado la investigación, presenta unos elevados índices de contaminación atmosférica por elementos tóxicos que interesan especialmente caracterizar para evaluar el impacto de la contaminación en la salud humana y en el estado del entorno (aire, suelos, humedales y seres vivos).

El desarrollo del objetivo general de la Tesis permite diferenciar cinco puntos más concretos:

1. Validación de un colector pasivo de deposición total modificado con filtro de cuarzo, para llevar a cabo el fraccionamiento elemental de las muestras de deposición total atmosférica en las fracciones soluble e insoluble.
2. Aplicación del colector descrito en el objetivo 1 para la caracterización del perfil de elementos en la fracción insoluble de la deposición atmosférica recogida en la zona

industrial de Puchuncaví-Ventanas en la V Región de Chile durante el periodo 2010-2011, mediante ICP-MS.

3. Interpretación del fenómeno de la deposición atmosférica de elementos contaminantes en la zona de estudio mediante herramientas quimiométricas de asignación de fuentes, series temporales y estimación de cargas críticas, correlacionando las medidas realizadas en cada tipo de muestra.

4. Desarrollo de metodologías electroanalíticas basadas en electrodos serigrafiados y potenciostatos portátiles para la medida "in situ" de la deposición atmosférica de metales pesados en la zona de estudio y en otras zonas de interés.

5. Exploración de modificaciones de los colectores pasivos de deposición total para la conexión de los sistemas electroanalíticos de detección mencionados en el punto 4, con la finalidad de automatizar en lo posible la monitorización de metales pesados en la deposición soluble.

## ESTRUCTURA DE LA MEMORIA Y PRESENTACIÓN DE LAS PUBLICACIONES

La Tesis ha sido desarrollada en torno a la validación y exploración de posibilidades analíticas y ambientales de un colector de muestreo de deposición total atmosférica modificado por el grupo del profesor Cereceda mediante la inserción de un filtro de cuarzo que permite el fraccionamiento de elementos contenidos en la deposición, y al desarrollo de metodologías electroanalíticas para la determinación de cobre y plomo mediante voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada sobre electrodos impresos de oro. Se ha explorado también el acoplamiento de las metodologías electroanalíticas desarrolladas con el colector con la finalidad de realizar medidas semiautomáticas de cobre y plomo in situ en entornos contaminados para evaluar posibles efectos de la polución. El capítulo 1 de la memoria (Introducción y antecedentes) comienza con las características físico-químicas del material particulado atmosférico. Seguidamente, se describe la importancia que tiene el estudio de la deposición atmosférica para evaluar la calidad del medio ambiente. Debido a que en la Tesis se han evaluado las concentraciones de metales pesados mediante el estudio del perfil de elementos en muestras de deposición atmosférica, se dedica un apartado de la introducción a los metales pesados. Dentro del apartado de metales pesados se describen el cobre y el plomo de manera individual ya que estos elementos fueron seleccionados como analitos para el desarrollo de nuevas metodologías electroanalíticas incluidas en la Tesis. A continuación, se describen los antecedentes

analíticos relacionados con la toma de muestra, el pretratamiento y el análisis de la deposición atmosférica, con la determinación electroanalítica de elementos traza, así como los relativos a estudios quimiométricos llevados a cabo en este tipo de muestras. La última parte del capítulo 1, se dedica a la descripción de la zona de estudio, área industrial de Puchuncaví-Ventanas en la V Región de Chile y a los antecedentes sobre estudios analíticos llevados a cabo en la zona.

Seguidamente en el capítulo 2 (Materiales y métodos) se detalla el material y los reactivos con los que se ha trabajado durante los experimentales. En este mismo capítulo, se describen las metodologías desarrolladas.

A continuación, se resumen y discuten los resultados obtenidos en la Tesis (Capítulo 3). Para ello se dividió el capítulo en dos secciones, mostrando en primer lugar los artículos publicados o en revisión, y en la segunda parte del capítulo el resumen de los resultados de los artículos.

El primer artículo se basa en el desarrollo y validación de una metodología simple y efectiva para el fraccionamiento de las formas solubles e insolubles de los elementos trazas en la deposición total atmosférica. Esta metodología se basó en la modificación de un colector pasivo de deposición total estándar por integración de un filtro de fibra de cuarzo.

- "Fractionation of trace elements in total atmospheric deposition by filtering-bulk passive sampling". F. Rueda-Holgado, M.R. Palomo-Marín, L. Calvo-Blázquez, F. Cereceda-Balic, E. Pinilla-Gil. *Talanta* (2014), 125, 125-130.

El segundo artículo presentado en esta Tesis presenta un estudio de la evaluación temporal y espacial, así como, un estudio quimiométrico de asignación de fuentes de un total de 14 elementos traza analizados en muestras de deposición total insoluble obtenidas en la zona industrial de Puchuncaví-Ventanas mediante el colector de deposición total atmosférica validado en el artículo 1. Las muestras fueron tomadas en cuatro ubicaciones distintas en el entorno del complejo industrial, durante dos campañas de muestreo distintas llevadas a cabo en los años 2010 y 2011. El perfil de elementos fue analizado mediante espectrometrías de masas mediante plasma acoplado por inducción (ICP-MS). Además, con el objeto de valorar si se estaba produciendo una contaminación del suelo de la zona de estudio por el aporte de la

deposición atmosférica, se calcularon las cargas críticas de algunos elementos y se compararon con los valores obtenidos.

- "Assessment of the impact of elemental pollutants in atmospheric deposition around industrial areas: A case study based on filtering-bulk passive sampling for source assignment and critical loads estimation". F. Rueda-Holgado, L. Calvo-Blázquez, F. Cereceda-Balic, E. Pinilla-Gil. *Atmospheric Environment* (enviado).

El tercer y cuarto artículo se centran en el desarrollo de metodologías electroanalíticas para la determinación de elementos traza en las fracciones solubles obtenidas mediante el empleo del colector validado en el artículo 1. En el artículo 3 se desarrolla una metodología para el análisis de cobre mediante voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada empleando sensores screen-printed de oro. El cuarto artículo desarrolla una nueva metodología para el análisis simultáneo de cobre y plomo y se explora el acoplamiento del muestreo de deposición total atmosférica con la determinación voltamperométrica in situ de cobre y plomo, para generar un sistema analítico semiautomático.

- "Miniaturized voltammetric stripping on screen printed gold electrodes for field determination of copper in atmospheric deposition". F. Rueda-Holgado, E. Bernalte, M.R. Palomo-Marín, L. Calvo-Blázquez, F. Cereceda-Balic, E. Pinilla-Gil. *Talanta* (2012), 101, 435-439.
- "A semiautomatic system for soluble lead and copper monitoring in atmospheric deposition by coupling of passive elemental fractionation sampling and voltammetric measurements on screen-printed gold electrodes". Fernando Rueda-Holgado, Lorenzo Calvo-Blázquez, Francisco Cereceda-Balic, Eduardo Pinilla-Gil. *Sensors and Actuators B (Under Review)*.





# **1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES**



### 1.1. Características físico-químicas del material particulado atmosférico

El material particulado atmosférico se define como un conjunto de partículas sólidas y/o líquidas (a excepción del agua pura) presentes en suspensión en la atmósfera (Mészáros, 1999). Los términos aerosol y partícula o material particulado se utilizan generalmente como sinónimos, aunque la definición de aerosol no es estrictamente la misma, ya que los aerosoles son suspensiones relativamente estables de partículas sólidas y líquidas en un gas. La diferencia reside pues en la consideración añadida del medio gaseoso que contiene a las partículas. La contaminación atmosférica por material particulado se define como la alteración de la composición natural de la atmósfera como consecuencia de la entrada en suspensión de partículas, ya sea por causas naturales o por la acción del hombre (Mészáros, 1999). Así, el gran interés en la investigación en este campo surge de la certeza de los efectos adversos que este contaminante tiene sobre los seres vivos, sobre el clima y sobre los ecosistemas (Dockery et al., 1993; Schwartz, 1994; Schwartz et al., 1996; Dockery y Pope, 1996; Arimoto, 2001).

Las partículas en suspensión tienen una gran variedad de fuentes de emisión tanto naturales como antropogénicas. A su vez, éstas pueden ser emitidas a la atmósfera como tal, denominándose entonces partículas primarias, o pueden ser generadas por reacciones químicas, denominándose en este caso partículas secundarias. Estas reacciones químicas pueden consistir en la interacción entre gases precursores para dar lugar a una partícula por condensación o bien entre un gas y una partícula atmosférica para dar lugar a una nueva partícula por adsorción o coagulación (Warneck, 1988). En general, el aerosol atmosférico comprende una compleja mezcla de compuestos tanto de naturaleza orgánica como inorgánica, con distinta distribución granulométrica y distinta composición química dependiendo de su situación en la atmósfera.

Una vez emitidas las partículas a la atmósfera o formadas en ella, existen diversos mecanismos de precipitación, como la deposición seca o la deposición húmeda. Uno de los factores más importantes de estos mecanismos es el tamaño de partícula, además de su composición química y sus propiedades termodinámicas. Existen muchas fuentes posibles y muchos tipos de procesos que combinados con los procesos físicos y

químicos de transformación atmosférica producen una gran complejidad en la composición de la deposición atmosférica.

## **1.2. La deposición total como indicador ambiental**

Una de las principales razones que suscita el interés en el estudio del material atmosférico es el efecto ambiental que produce a nuestro alrededor. Las partículas son capaces de ejercer una marcada influencia sobre nuestro entorno, desencadenando diversos efectos sobre distintos aspectos ambientales.

En un principio, la deposición bruta era definida como la suma de la deposición húmeda y la deposición seca debida a la sedimentación de partículas presentes en el aire ambiente. En la práctica, sin embargo; esta suma puede ser complementada por la deposición de gases y partículas finas de aerosol, denominándose a menudo a la deposición bruta como deposición total de material en un colector abierto que opera de manera continua. No obstante debe quedar claro, que la deposición bruta engloba a una parte de la deposición total que cae sobre los ecosistemas que se encuentran alrededor del colector. La deposición bruta puede también incluir partículas sedimentables procedentes del suelo y vegetación de los alrededores resuspendidas por la acción del viento. Debido a que los procesos de resuspensión no son una representación de la deposición atmosférica al representar características propias del ecosistema, deben tomarse las precauciones adecuadas a la hora de instalar los colectores, principalmente en lo que se refiere a la altura del colector con respecto del suelo (Dämmgen et al., 2005). En la Figura 1.2.1 puede verse un esquema que resume lo que se ha comentado con anterioridad.

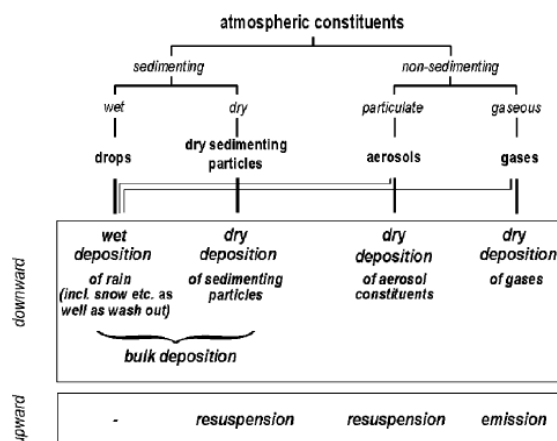


Figura 1.2.1. Esquema de los tipos de deposición que pueden tener lugar (Dämmgen et al., 2005)

Los constituyentes de la deposición total, son causantes de efectos sobre el clima. El material particulado presente en la troposfera juega un papel fundamental en la regulación del clima del planeta ya que ejerce un cierto grado de influencia de dos maneras distintas: por un lado actúa directamente sobre el balance radiativo y por otro lo hace indirectamente modificando las características de la cobertura nubosa. Se estima que la influencia de las partículas sobre el cambio climático es tan importante como la de los gases de efecto invernadero (Preining, 1991) pero a una escala más pequeña, debido a su tiempo de residencia en la atmósfera.

Uno de los efectos más preocupantes de la deposición total son los provocados en los ecosistemas. La deposición atmosférica es la forma más importante de contaminación ya que debido a los procesos de transporte de las partículas en suspensión, los contaminantes pueden depositarse a distancias muy lejanas con respecto a sus fuentes de emisión, razón por la cual la deposición atmosférica suele estudiarse en áreas remotas para investigar la influencia de las emisiones producidas en las ciudades en los ecosistemas (Deboudt et al., 2004; Kyllönen et al., 2009; Kim et al., 2012; Okubo et al., 2013). No obstante, también es importante analizar la deposición atmosférica registrada en áreas industrializadas y urbanas para poder llevar a cabo estudios de asignación de fuentes contaminantes ya que gran parte de los contaminantes emitidos a la atmósfera son depositados a distancias de unos pocos kilómetros con respecto a la fuente emisora (Alloway, 2012). En estas áreas la contribución de la deposición seca,

debida principalmente a partículas gruesas, a la deposición atmosférica total es muy importante (Aas et al., 2009).

En la deposición húmeda, pueden precipitar gases disueltos como SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> y dar lugar al fenómeno conocido como lluvia ácida. Además, eventos meteorológicos como las tormentas son causantes de la deposición de metales pesados procedentes de las emisiones de origen antropogénico en las ciudades tales como el tráfico, debido a que limpian la atmósfera de elementos acumulados (Gunawardena et al., 2013; Sabin et al., 2006). En cuanto a la deposición seca, los bosques actúan de filtros eficientes en la deposición de polvo. El polvo influye en los procesos de fotosíntesis y transpiración de las plantas y origina la corrosión de la superficie de la planta. Estos efectos tienen lugar con mayor intensidad en bosques de elevada altura (Merian et al., 2004). En la Tabla 1.2.1 se recogen las funciones que pueden verse afectadas en los ecosistemas por el efecto del material particulado.

**Tabla 1.2.1.** Funciones de los ecosistemas alteradas por la acción de la contaminación atmosférica (Smith, 1974).

| Suelo y vegetación en bosques:<br>Actividad y respuesta  | Consecuencias e impacto en el<br>ecosistema  |
|--|--|
| 1. Alteración o inhibición en la reproducción de los árboles   | 1. Alteración en la composición de las especies  |
| 2. Alteración del ciclo de los nutrientes<br>a.- Disminución en la cantidad de hojarasca descompuesta.<br>b.- Incremento de lixiviados y erosión en el suelo.<br>c.- Alteración de la simbiosis microbiana.  | 2. Reducción del crecimiento, pérdida de biomasa   |
| 3. Metabolismo de los bosques<br>a.- Disminución de la fotosíntesis<br>b.- Incremento en la respiración<br>c.- Alteración en la fijación de carbono  | 3. Reducción del crecimiento, pérdida de biomasa   |
| 4. Alteración en el estrés<br>a.- Insectos fitófagos, incremento o disminución de la actividad<br>b.- Microorganismos patógenos, aumento o disminución de la actividad<br>c.- Incremento del daño foliar por influencia directa del aire contaminado | 4. Alteración en el estrés de las plantas: aumento o disminución de las infestaciones de insectos; incrementos o disminución de epidemias de enfermedades; y reducción del crecimiento, pérdida de biomasa, alteración en la composición de las especies |

La deposición atmosférica tiene una composición química compleja, derivada de la combinación de fuentes naturales y antropogénicas. Las deposiciones de origen predominantemente natural generadas de manera local, suelen presentar contenidos elevados en calcio y magnesio, siendo muy elevados por ejemplo en Limestone en la zona de Los Alpes austriacos (Merian et al., 2004). Las deposiciones de origen mayoritariamente antropogénico suelen estar enriquecidas en metales pesados, como se describirá con detalle en el siguiente apartado, por lo que debe llevarse un control de los niveles de deposición de este tipo de elementos en los ecosistemas.

### 1.3. Metales pesados

Los estudios de evaluación de la calidad en los distintos compartimentos del medioambiente han adquirido gran interés en las últimas décadas, debido al creciente grado de industrialización. La importancia que tiene el estudio de metales pesados en la atmósfera, aguas y sedimentos es debida a sus características: elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación por los organismos vivos (Rosas Rodríguez, 2001). La investigación de la presencia de metales pesados en determinadas zonas, permite conocer las rutas de contaminantes y su interacción con otras sustancias presentes (Griet Eeckhout, 2006). El aporte de información contribuye al diagnóstico de cada compartimento medioambiental y por consiguiente a facilitar la toma de decisiones en proyectos posteriores, sobre todo en decisiones de carácter gubernamental (Rosas Rodríguez, 2001).

Desde el comienzo de la era industrial, los metales han penetrado lentamente en el ambiente, ocasionando una acumulación progresiva en suelos, sedimentos y aguas superficiales. Constituyen el 75% de los elementos conocidos, están caracterizados por ser buenos conductores del calor y la electricidad, poseen alta densidad, y son sólidos a temperatura ambiente (excepto el mercurio). Pueden formar aleaciones entre sí y son ampliamente utilizados, por ejemplo, en la fabricación de coches, ordenadores, materiales de construcción de infraestructuras, herramientas, etc., así como en la producción de electrodomésticos y material de laboratorio. Se encuentran en forma de elementos nativos (mineral, geológico) o son producto de actividades antropogénicas

(fungicidas, minería y fundición, industrias plásticas y desechos) (Griet Eeckhout, 2006).

El término “metal pesado” está muy difundido en la comunidad científica, pero no existe una definición estricta, incluso la IUPAC ha planteado si debe mantenerse (Duffus, 2002). Suele utilizarse en sentido amplio, agrupando prácticamente todos los elementos metálicos o semimetálicos de interés económico, y por lo tanto, de interés minero (Oyarzun e Higuera, 2009).

Por lo general, se acepta que son aquellos elementos químicos metálicos o semimetálicos que presentan ciertas propiedades comunes: conductividad eléctrica y térmica altas, maleabilidad, ductilidad y brillo (Vega y Reynaga, 1990), cuya densidad es mayor a  $5 \text{ g mL}^{-1}$  (Cervantes y Moreno, 1999), por lo menos cinco veces mayor que la del agua. Algunos de los elementos más característicos del grupo son: arsénico (As), cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb), estaño (Sn) y cinc (Zn) (Arce García, 2000).

En función de su interacción con los seres vivos, pueden clasificarse los metales pesados en dos categorías (Arce García, 2000):

- Oligoelementos o micronutrientes: que son requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas y animales, y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital.

Dentro de este grupo están: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn.

Estos elementos minoritarios se encuentran en muy bajas concentraciones en el suelo y agua. Pasado cierto umbral biológico se vuelven tóxicos. La ausencia de estos micronutrientes causa enfermedades y su exceso intoxicaciones.

- Metales pesados sin función biológica conocida: su presencia en determinadas cantidades en los seres vivos, generan disfunciones en el funcionamiento de sus organismos, produciendo inhibición de las actividades enzimáticas.

Son altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. A este grupo pertenecen principalmente: Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Sb y Bi. La toxicidad de estos metales se debe a su capacidad de combinarse con una gran



variedad de moléculas orgánicas, pero la reactividad de cada metal es diferente y consecuentemente lo es su acción tóxica.

Los metales pesados en el medio ambiente, sufren procesos dinámicos biogeoquímicos (Figura 1.3.1), en los que se ven afectadas características de los elementos tales como la solubilidad, movilidad, biodisponibilidad y toxicidad (Griet Eeckhout, 2006).

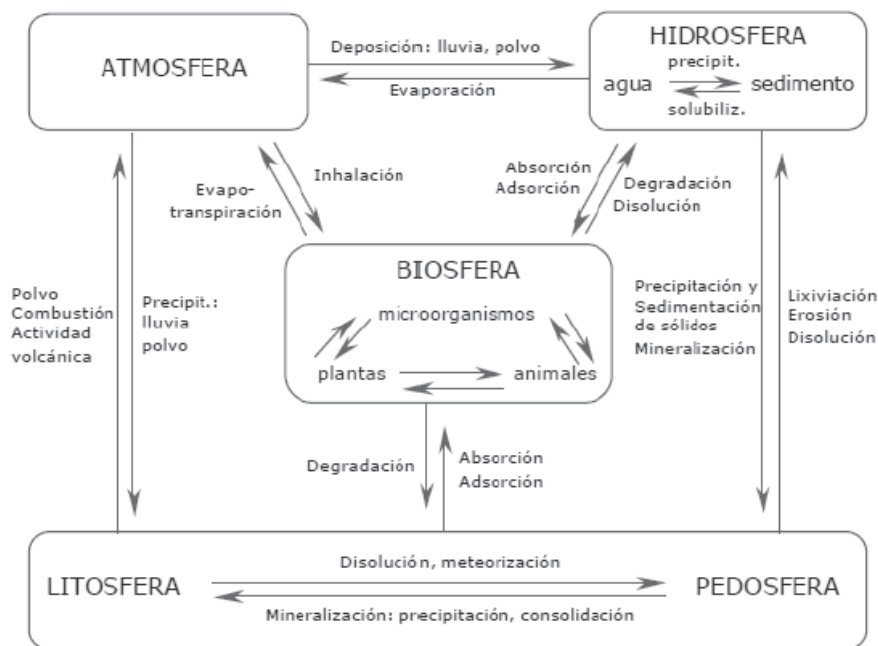


Figura 1.3.1. Ciclo biogénico general de los metales pesados (Rojas Mayorquín, 2011)

Los metales, en cantidades mínimas o trazas, pueden ejercer efectos positivos o negativos sobre los seres vivos. Las pequeñas variaciones de sus concentraciones, tanto disminuciones como incrementos, pueden producir efectos nocivos, a veces graves, crónicos e incluso letales sobre los seres vivos. Ya sea de forma natural o como consecuencia de la actividad humana, estos metales pesados se encuentran actualmente en el medio ambiente de forma accesible (Rojas Mayorquín, 2011).

El grado de toxicidad potencial y biodisponibilidad que un metal pesado presenta en un ambiente determinado depende de una serie de factores que si bien están muy interrelacionados, se clasifican en dos grupos: factores abióticos y bióticos. Dentro de los factores abióticos estarían los factores inherentes al metal, los cuales son la

naturaleza del propio metal, su abundancia en el medio, su estado molecular específico y su tiempo de permanencia en el sistema (Melénez Pizarro y Camacho Dávila, 2009). Otro factor abiótico serían los factores físico-químicos ambientales: principalmente pH, potencial redox, cantidad de materia orgánica, temperatura, contenido de oxígeno, etc (Martínez Rodríguez, 2002).

La toxicidad de los metales pesados se potencia en gran medida por su fuerte tendencia a formar complejos organometálicos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión. La estabilidad de muchos de estos complejos frente a la degradación por los organismos del suelo es una causa muy importante de la persistencia de la toxicidad (Arce García, 2000).

En cuanto a los factores bióticos, hay que destacar que el comportamiento de los metales no depende solo de parámetros fisicoquímicos, si no que se ve afectado por factores biológicos que intervienen en la solubilización e insolubilización de elementos inorgánicos, alteración de minerales y formación de depósitos (Dekov et al., 1997; Martínez Rodríguez, 2002). La toxicidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos está condicionada de forma importante a su vez por: el grado de bioasimilación y por los mecanismos de defensa que esgriman los organismos frente a los metales, y por la acción que la propia biota pueda ejercer sobre su especiación química (Vega y Reynaga, 1990; Calmano et al., 1993).

La contaminación por metales pesados puede ser debida a factores naturales, ya que por ejemplo el contenido en elementos metálicos de un suelo libre de interferencias humanas, depende en primer lugar de la composición de la roca madre originaria y de los procesos erosivos sufridos por los materiales que conforman el mismo (Adriano, 1986). Una alta concentración de metales puede resultar en ciertos casos de su material geológico sin que haya sufrido una contaminación puntual (Murray, 1996; Tam y Yao, 1998). La acción de los factores medioambientales sobre las rocas y los suelos derivados de ellas son los determinantes de las diferentes concentraciones basales de metales pesados en los sistemas fluviales (aguas, sedimentos y biota)(Adriano, 1986).

En cuanto a la contaminación de origen antropogénico, se refiere como tal a la intervención humana en el ciclo biogénico de los metales pesados. Actualmente es difícil encontrar una actividad industrial o un producto manufacturado en los que no

intervenga algún metal pesado (Rojas Mayorquín, 2011). De esta manera, las actividades industriales derivan en un aumento de los niveles de elementos traza en el medio ambiente, llegando incluso a superar niveles tóxicos (Chen et al., 2003; Kabata-Pendias, 2004; Chopin y Alloway, 2007; Qishlaqi et al., 2009). Dentro de las fuentes contaminantes más importantes destacan las refinerías de cobre (González e Ite, 1992; Basta y Gradwohl, 2000) y las termoeléctricas (Murphy et al., 2009; Vejahati et al., 2010), las cuales contaminan los suelos mediante la deposición de gases y material particulado que contienen gran cantidad de elementos con un elevado potencial toxicológico (Chiang, 1985).

La contaminación del suelo asociada con la actividad industrial desarrollada en refinerías de cobre ha sido evaluada en diversos países, tales como China (Liao et al., 2005), Inglaterra (Rimmer et al., 2006), México (Carrizales et al., 2006), Polonia (Dunnette et al., 1994), Rumania (Pope et al., 2005; Popescu et al., 2013), Rusia (Bustueva et al., 1994), España (Querol et al., 2004; Moreno et al., 2006), Turquía (Cubukcu y Tüysüz, 2006), Uzbekistán (Shukurov et al., 2014) y Zambia (Tembo et al., 2006).

Como se ha indicado, en la presente Tesis se ha llevado a cabo el análisis de la deposición atmosférica en el entorno del complejo industrial Puchuncaví-Ventanas, determinándose las concentraciones de los siguiente elementos: Al, As, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mn, Pb, Sb, Ti, V y Zn. De acuerdo a estudios previos, estos elementos pueden clasificarse como elementos marcadores de actividad industrial y como elementos de naturaleza mineral (Yin et al., 2005; Viana et al., 2008; Prodi et al., 2009; Alleman et al., 2010; Castillo et al., 2013; Malandrino et al., 2013).

Asimismo, debido a que en esta Tesis el cobre y el plomo fueron los elementos de interés para el desarrollo de una nueva metodología electroquímica, siendo ambos analizados en la fracción soluble de muestras de deposición total atmosférica, se detallan a continuación sus propiedades físico-químicas y su toxicología.

### **1.3.1. Cobre**

El cobre ha sido objeto de numerosos estudios, tanto por su carácter bioesencial, como por su habitual empleo en productos de uso humano. El impacto ambiental del cobre, aunque moderado por su baja toxicidad, está potenciado por la gran magnitud de extracciones minerales, la diversidad de procesamientos industriales y la amplísima difusión de sus productos. Es uno de los metales más utilizados industrialmente debido a las atractivas propiedades físicas y químicas que presenta. Se trata de un elemento con una alta conductividad térmica, alta conductividad eléctrica, maleabilidad, es anticorrosivo, forma aleaciones con muchos elementos y presenta un aspecto agradable (ATSDR, 2004).

El cobre no se disuelve en medio ácido a menos que exista un agente oxidante en el medio. Debido a esto, se disuelve fácilmente en  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, y lentamente en  $\text{HCl}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido (Hawley, 1981). El cobre es atacado también en presencia de ácido acético y otros ácidos orgánicos. Cuando se expone al aire húmedo, se forma lentamente una capa de color verde, característica del carbonato de cobre (Windholz, 1983). Esta capa fuertemente adherida protege al metal de ser atacado. El cobre se disuelve en amoníaco en presencia de aire formando el complejo  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  (Cotton y Wilkinson, 1980).

Cuando el  $\text{Cu}(\text{II})$  interacciona con el medio ambiente, el ión cúprico se une normalmente a materiales inorgánicos y orgánicos presentes en el agua, suelo y los sedimentos (ATSDR, 2004).

El cobre tiene una abundancia natural de aproximadamente  $60 \text{ mg kg}^{-1}$  en la corteza terrestre, y de  $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mg kg}^{-1}$  en el mar (Lide y Frederiks, 1993). Está presente en la naturaleza formando parte de muchos minerales, siendo las fuente más importantes de cobre la calcosina, la calcopirita y la malaquita (Weant, 1985).

La producción mundial de cobre obtenido por extracción de minas en 2009 fue de 15.7 millones de toneladas. El mayor productor mundial de cobre extraído fue Chile con cerca de 5.4 millones de toneladas, representando el 35% de la producción mundial anual (ICGS, 2010). La producción anual de cobre metálico obtenido por fundición y

por refinado de cobre en el año 2009 fue de 14.5 y 18.4 millones de toneladas, respectivamente (ICGS, 2010).

El cobre presente en productos de uso humano o en subproductos de su procesamiento industrial acaba en última estancia como producto de desecho y pasa a formar parte de distintos residuos desde donde puede distribuirse al aire, al agua o al suelo. Especialmente preocupantes es el caso de la incineración. Como los compuestos de cobre tienen propiedades catalíticas en muchas reacciones químicas, también activan la formación de gases tóxicos durante la incineración (clorados, dioxinas y dibenzofuranos, Carson y Mumford, 1988). Por este motivo el contenido de cobre en los residuos debe reducirse.

El cobre presente en las emisiones atmosféricas es un elemento trazador de tráfico (Viana et al., 2008b), combustión de petróleo (Pio et al., 1989), producción de pigmentos (Viana et al., 2006) y de emisiones características de fundiciones de cobre (Pío et al., 1989; Alastuey et al., 2006; Querol et al., 2007).

En cuanto a los efectos que provoca el cobre en los humanos, hay que indicar que el cobre es uno de los varios metales pesados que son esenciales para la vida. El proceso evolutivo en la selección del cobre para llevar a cabo las funciones fisiológicas específicas, ha evitado su potencial tóxico de tres maneras: 1) mediante el desarrollo de un proceso activo para eliminar cualquier exceso de cobre ingerido en la dieta; 2) mediante la reducción de la actividad de los iones de cobre, empleando el metal como un elemento protésico fuertemente unido a las proteínas específicas de cobre y 3) por una interacción entre el cinc y el cobre (WHO, 1996). El cobre es probablemente tóxico para los humanos y los animales sólo cuando es defectuoso al menos uno de estos tres mecanismos.

Los seres humanos pueden estar expuestos al cobre por inhalación de aire contaminado, por ingestión de alimentos o agua contaminada o a través de la piel. Por eso, cuando se producen intoxicaciones, es necesario conocer la vía de incorporación y la forma química en la que se ha introducido el cobre en el organismo. La ingesta de pequeñas cantidades de sulfato de cobre puede provocar náuseas, vómitos, diarrea, sudoración, daños renales y hepáticos, neurotoxicidad y aumento de la presión arterial y de la frecuencia respiratoria. En el caso de una intoxicación grave por cobre, el

cuadro clínico puede empeorar hasta sufrir letargo, convulsiones, coma o la muerte (Sternlieb, 1991). El cobre puede provocar en los humanos efectos crónicos. La exposición prolongada a bajos niveles ambientales de cobre debida a las deposiciones atmosféricas derivadas de la actividad industrial de fundiciones de cobre provoca enfermedades crónicas como la dermatitis (Williams, 1982), anemia leve (Finelli et al., 1984), y leucocitosis (Armstrong et al., 1983).

La legislación vigente en relación a la determinación de cobre para evaluar la calidad de las aguas destinadas a consumo humano está recogida en la Directiva 98/83/CE, transpuesta a la legislación española a través del Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Este Real Decreto establece como valor paramétrico una concentración de cobre de 2 mg L<sup>-1</sup>. Este valor límite es el mismo que establece la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2004), mientras que la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos, establece un valor límite de 1.3 mg L<sup>-1</sup> (EPA, 2008). La Directiva 2006/44/CE, relativa a la calidad de las aguas continentales que requieren protección o mejora para ser aptas para la vida de los peces, establece un valor máximo de concentración de Cu(II) de 40 µg L<sup>-1</sup> en estas aguas.

### **1.3.2. Plomo**

El plomo existe en el medio ambiente en tres estados de oxidación: plomo elemental, Pb(II) y Pb(IV). Es un metal pesado, de color azulado, que se empaña para adquirir un color gris mate. Es flexible, inelástico y fácilmente fundible. Es relativamente resistente al ataque de los ácidos sulfúrico y clorhídrico, mientras que se disuelve con lentitud en ácido nítrico. Es un elemento anfótero y forma muchas sales, óxidos y compuestos organometálicos en los que se puede encontrar como Pb(II), aunque principalmente está presente en su estado de oxidación +4 (Merian et al., 2004).

El plomo rara vez se encuentra en su estado elemental, siendo su mineral más común la galena (PbS). Otros minerales en los que se suele encontrar el plomo son la cerusita (carbonato) y la anglesita (sulfato).

A nivel industrial, la aplicación más corriente es la fabricación de baterías y acumuladores eléctricos, aunque también tiene otras muchas como su utilización como catalizador en la fabricación de espuma de poliuretano, su empleo en pinturas navales con el fin de inhibir la incrustación en los cascos, como agente protector de la madera frente al ataque de hongos marinos, como barrera protectora de la radiación en hospitales y centrales nucleares o en munición para armas entre otras.

El plomo presente en la atmósfera se encuentra en el aerosol atmosférico. Al igual que otros muchos metales pesados, el origen del plomo en la atmósfera se debe a fuentes naturales y antropogénicas.

Se trata de un metal que presenta toxicidad incluso a bajas niveles de exposición, pudiendo ocasionar problemas neurológicos, cardiovasculares, renales, gastrointestinales, reproductivos y hematológicos en función de los niveles de plomo y del tiempo de exposición a éstos. El ser humano puede sufrir intoxicación por plomo debido a la ingesta de alimentos y bebidas contaminados con este elemento, así como por inhalación (UNEP, 2010). Algunos de los efectos perjudiciales del plomo en los humanos son el incremento de la presión sanguínea o taquicardia, daño nefrológico, aborto, perturbaciones en el sistema nervioso, disminución de la fertilidad masculina, dificultad en el aprendizaje infantil o mutaciones leves y/o severas en fetos entre otros.

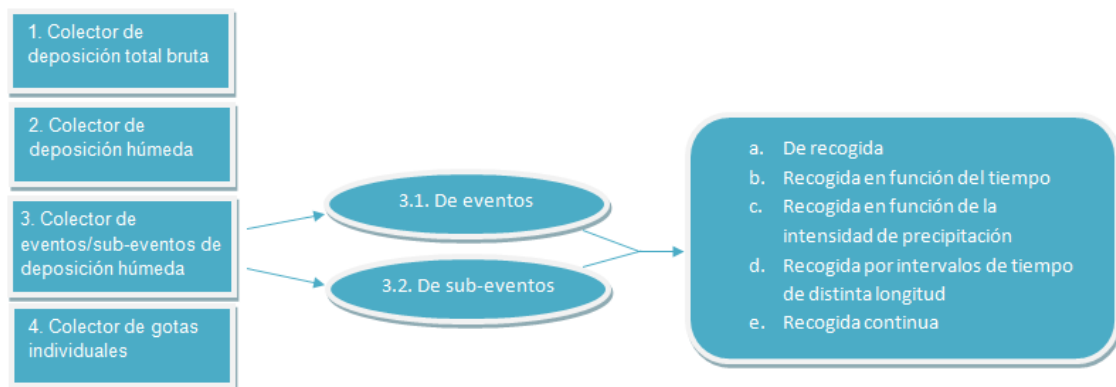
### 1.4. Antecedentes analíticos

En esta sección se comentarán los antecedentes analíticos en el muestreo, pretratamiento y análisis de la deposición atmosférica, en la determinación electroquímica de elementos traza en estas muestras, así como estudios quimiométricos llevados a cabo en muestras de deposición atmosférica, relacionados con el perfil de elementos. Finalmente se comentarán algunos casos de estudio previamente publicados, sobre la evaluación de niveles de metales pesados llevados a cabo en este tipo de muestras, a partir de la bibliografía más relevante al respecto.

### 1.4.1. Muestreo de la deposición atmosférica

Dos son las principales metodologías para el muestreo de contaminantes atmosféricos: los métodos pasivos y los activos. Los colectores activos, en los que se utiliza un sistema forzado de circulación de aire a través del captador, son capaces de entregar resultados en tiempo real o en forma continua en periodos cortos de tiempo, pero son complejos, necesitan calibración periódica, tienen costes de adquisición y operación elevados y necesitan energía para su funcionamiento, lo cual los hace inapropiados cuando se quieren realizar tomas de muestras en lugares remotos o en multitud de puntos. Los colectores pasivos como el utilizado en esta Tesis, por el contrario, son más apropiados cuando se requieren estudios a largo plazo o en sitios remotos, ya que son sencillos y no requieren energía para su funcionamiento (Cuchillo et al., 2002). Además, tienen un menor coste de adquisición que los activos y no necesitan calibración frecuente. El hecho de ser más sencillos, hace que los colectores pasivos sean considerablemente más económicos que los activos, por lo que es adecuado desarrollar metodologías que empleen colectores pasivos para llevar a cabo el estudio de variabilidad espacial y temporal. De esta manera se reducen los costes derivados de la fabricación de los colectores, reposición de colectores robados, deteriorados, etc.

Los colectores pasivos se clasifican en función del tipo de muestra (Krupa, 2002). A continuación se describen los distintos tipos de colectores que existen (Figura 1.4.1.1):



**Figura 1.4.1.1.** Resumen de los distintos tipos de colectores pasivos existentes en función del tipo de muestra



- 1. Colector de deposición total bruta (bulk collector):** se emplea como etapa de muestreo para analizar los constituyentes químicos de la atmósfera presentes tanto en la deposición seca como en la húmeda. Es útil para periodos de medida que van desde unos pocos días, hasta un mes de duración.

Este dispositivo se caracteriza por estar siempre abierto, lo cual lleva asociado algunos inconvenientes, como la contaminación de la muestra por gases reactivos, restos orgánicos de plantas y animales, o como la variación en la composición química por pérdida de agua por evaporación.

- 2. Colector de deposición húmeda (wet only):** útiles para la determinación de iones relacionados con el fenómeno de la lluvia ácida. Son aptos para tiempos de medida de entre uno y treinta días.

Este tipo de colectores se emplean para la recogida de deposición húmeda únicamente. Debe considerarse la posibilidad de que se produzcan cambios en la composición química de las muestras que encontrándose en ambientes de calentamiento o enfriamiento tardan un tiempo largo en recolectarse tras su deposición.

- 3. Eventos (Event)/sub-eventos (sub-event) de deposición húmeda:**

- 3.1. De eventos (Event):** permiten recoger un evento completo de precipitaciones. Son indicados para el estudio de mecanismos físico-químicos relacionados con eventos específicos, y para la evaluación de la contribución de la precipitación proveniente de las fuentes de emisión en determinadas regiones (Krupa, 2002).
- 3.2. De sub-eventos (sub-event):** permite recoger distintas muestras aisladas dentro de un mismo evento de precipitaciones. Son empleados en el estudio de los contaminantes del aire y los mecanismos de reacciones químicas que rigen la dinámica de la deposición húmeda y la relación existente con otros contaminantes del aire (Krupa, 2002).

Dentro de los colectores de eventos/sub-eventos de deposición húmeda pueden diferenciarse cinco tipos de colectores:

**a.- De recogida (Grab):** no se rigen por un tiempo de muestra determinado. Las muestras son recogidas sin tener en cuenta el tiempo ni el volumen. La cantidad de muestra recogida suele ser proporcional a la intensidad de las precipitaciones.

**b.- Recogida en función del tiempo (Time related grab):** fijan un intervalo de tiempo de recogida de muestra. Se recogen muestras de igual volumen a intervalos fijos de tiempo. La cantidad de muestra sobrante se desecha. Un inconveniente es que en ocasiones se recogen muestras incompletas de los eventos de precipitaciones.

**c.- Recogida en función de la intensidad de precipitación (Time weighted sequential):** se recoge la muestra en intervalos de tiempo predeterminados. Se toman muestras de distinto volumen de manera consecutiva cada cierto intervalo de tiempo. El volumen de cada muestra variará en función de la intensidad de la precipitación en el intervalo de medida.

**d.- Recogida por intervalos de tiempo de distinta longitud (Intensity weighted sequential):** la toma de muestra se realiza en intervalos temporales de distinta longitud, recogándose muestras de igual volumen. La frecuencia con la que se recolectan las muestras es proporcional a la intensidad o al volumen de precipitación.

**e.- Recogida continua (Continuous):** la precipitación se va acumulando sobre un sensor. La respuesta del sensor proporciona un registro continuo de la muestra.

**4. Gotas individuales (Individual droplets):** aplicable en intervalos de tiempo del orden de los segundos. Es una aplicación altamente sofisticada para la tecnología de análisis químico de pequeñas cantidades de agua. Se recogen muestras con diferente tamaño de gota para su posterior análisis.

De todos los colectores mencionados, el más sencillo es el bulk, ya que no requiere de ningún tipo de sensor que lo abra o cierre, ni considera ningún intervalo de tiempo. Como se ha dicho anteriormente, una vez que se instala, permanece siempre abierto

hasta que se quiere recoger la muestra depositada. Debido a ello, es muy económico y resulta interesante el análisis de muestras recogidas con este tipo de colector para evaluar su eficacia en este tipo de muestreo.

En relación al empleo de colectores de tipo bulk deben diferenciarse los que emplean filtro y los que no. Los que tienen filtro permiten separar la fracción insoluble del resto de la deposición total evitando además posibles reacciones adversas que pudieran tener lugar en el seno de la disolución líquida. Se han encontrado algunos antecedentes en la bibliografía sobre este tipo de colector, si bien para aplicaciones diferentes a las descritas en esta Tesis. Así, Tamaki et al., 2001, emplearon el bulk sampler para la monitorización de los efectos de la deposición ácida en el bosque *Chamaecyparis* en Kobe (Japón). Aikawa et al., 2003, llevaron a cabo una comparación de los colectores bulk deposition/wet-only, en áreas urbana (Kobe), suburbana (Toyo-oka) y rural (Kaibara), encontrando diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones medidas en ambos según aumentaba la contaminación en el ambiente, siendo mayores en todos los casos las concentraciones recogidas en el bulk sampler. Esto es debido a que en el bulk sampler al estar abierto permanentemente, las muestras recogidas contienen compuestos gaseosos y material particulado, siendo estos más abundantes en ambientes urbanos (Chan et al., 1984; Stedman et al., 1990). Posteriormente, Aikawa et al., 2006, realizaron un nuevo estudio empleando colectores de deposición tipo bulk y wet-only, para evaluar la composición química de la lluvia y la niebla en áreas urbana y rural en Japón. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto la mayor concentración de agentes químicos en ambientes urbanos, siendo bastante superior las concentraciones de los contaminantes en la niebla de zonas urbanas con respecto a las zonas rurales.

En la relación al empleo de colectores sin filtro, estudios recientes proponen una modificación del bulk sampler consistente en un colector con dos botellas receptoras. El sistema estaría provisto de un sensor de lluvia que emplearía una batería de pilas como fuente de energía y una válvula para separar la fracción que arrastra la deposición seca y la fracción correspondiente a la deposición húmeda. La deposición seca se recoge enjuagando el embudo con una disolución de lavado, mientras que la deposición húmeda corresponde a la precipitación en forma de lluvia (Cape et al., 2009). Se llevó a cabo un estudio de comparación de métodos para medir la deposición atmosférica de

As, Cd, Ni y Pb en cuatro zonas distintas del continente europeo: en un entorno industrial (Duisburgo, Alemania), en un área urbana (Copenhague, Dinamarca) y en dos zonas rurales (Peyrusse, Francia y Birkenes, Noruega). Se emplearon tres tipos de colectores en el estudio: dos tipos de bulk sampler, el estándar y un Bergerhoff y un colector wet-only. Se determinó que dependiendo del tipo de área analizada, unos colectores eran más adecuados que otros (Aas et al., 2009).

#### **1.4.2. Pretratamiento de las muestras de deposición total atmosférica**

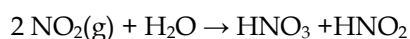
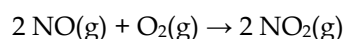
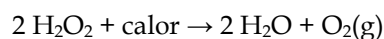
En relación con el pretratamiento de las muestras de deposición total antes de la medida analítica de la concentración de elementos, la metodología más empleada es la de digestión ácida. Se han encontrado en la bibliografía multitud de artículos en los que se emplea la digestión ácida como sistema de pretratamiento de las muestras para su posterior análisis. La principal diferencia entre los estudios realizados con anterioridad radica en la distinta composición del medio ácido en el que se lleva a cabo la digestión. Así, Yang et al (2002), propusieron el empleo de una mezcla de digestión formada por 5 mL de HNO<sub>3</sub>, 4 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.5 mL de HF y 5 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, utilizando el ácido bórico para complejar el exceso de HF. Gidhagen et al (2002) emplearon una digestión con mezcla HNO<sub>3</sub>:HF (3:1) previa a la determinación por ICP-MS. Karanasiou et al (2005), abordaron un detallado estudio comparativo de mezclas de digestión para la digestión de muestras de aerosoles, utilizando HNO<sub>3</sub>, HF, aditivos oxidantes como HClO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y otros ácidos como HCl. Tras la digestión analizaron 10 elementos (As, Cd, Pb, V, Ni, Mn, Cr, Cu, Fe y Al) por ETAAS. Los autores concluyeron que la mezcla HNO<sub>3</sub>:HF permite obtener digestiones más eficaces con blancos óptimos.

En lo que se refiere a los procedimientos asistidos por ultrasonidos, Allen et al (2001) han aplicado una metodología de digestión activada por ultrasonidos para un estudio en aerosoles clasificados por tamaño en el Reino Unido, donde se determinaron por ICP-MS los elementos Ba, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Se, Sr, Zn y Fe. Una estrategia de reciente introducción es el empleo de la energía de una sonda ultrasónica como medio de activación para la extracción de elementos a partir de muestras de material atmosférico en suspensión. Para la extracción total de elementos los reactivos

más utilizados son HNO<sub>3</sub>, HCl y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, junto con las combinaciones de estos reactivos y también está descrita la utilización de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> y HF (Capelo et al, 2004; Capelo et al, 2005a; Capelo et al, 2005b; Palomo et al., 2011b; Bernalte et al., 2012; Bernalte et al., 2014).

Otra posibilidad de activar el proceso de digestión es el empleo de microondas, que permite agilizar y automatizar significativamente el trabajo. La aplicabilidad de este tipo de digestión para muestras de aerosol atmosférico estuvo en un primer momento limitada debido a problemas de pérdidas por volatilización, contaminación y efecto memoria en los crisoles. El empleo de crisoles de teflón de alta presión aptos para temperaturas elevadas permitió resolver estos problemas (Wang et al., 1996). Lee et al (2003) han descrito la evaluación de 15 metales traza en la fracción PM<sub>2,5</sub> del aerosol capturado en filtros de teflón, para un estudio de asignación de fuentes llevado a cabo en la ciudad de Toronto. Emplearon una digestión en horno microondas atacando los filtros con HNO<sub>3</sub> del 40%, y determinación final por ICP-AES.

Hueglin et al (2005) han estudiado el efecto del empleo de HNO<sub>3</sub>:HF y HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5:1) en digestiones de filtros de teflón, en el marco de un estudio de caracterización química de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> y partículas gruesas en entornos urbanos, suburbanos y rurales de Suiza donde se analizaron 26 elementos traza por ICP-MS, entre otros parámetros. Los autores describen valores elevados de los blancos cuando se empleó HF en la mezcla de digestión, mientras que el tratamiento con HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante 20 minutos en horno microondas proporcionó mejores blancos y buenos resultados de recuperación para la mayoría de los elementos, verificados con el material de referencia SRM 1648 Urban Particulate Matter. El empleo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduce la presión en el interior de los crisoles cerrados de microondas y la emisión de vapores de NO y NO<sub>2</sub> a través de las siguientes reacciones:



### 1.4.3. Análisis de la deposición atmosférica

Respecto al análisis del perfil de concentración de elementos mayoritarios y traza, se emplean principalmente las técnicas analíticas recogidas en la Tabla 1.4.3.1.

**Tabla 1.4.3.1.** Técnicas de análisis para la evaluación del perfil de elementos de la deposición total insoluble

| TÉCNICAS DE ANÁLISIS   |
|--|
| Fluorescencia de rayos X (XRF)   |
| Emisión X inducida por protones (PIXE)   |
| Activación neutrónica instrumental (INAA)  |
| Plasma acoplado por inducción con detección de masas (ICP-MS)                                    |
| Plasma acoplado por inducción con detección mediante espectrometría atómica de emisión (ICP-AES) |
| Electroforesis capilar (EC)  |
| Técnicas electroanalíticas   |
| Espectrometría de absorción atómica en horno de grafito (AAS-GF)                                 |
| Espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HG-AAS)                          |
| Espectrometría de Fluorescencia atómica de vapor frío (CV-AFS)                                   |

A continuación se discuten los antecedentes sobre estas metodologías, considerando principalmente las empleadas para los analitos evaluados en la parte experimental de esta Tesis (ICP-MS y voltamperometría).

Se han descrito diversos métodos destructivos y no destructivos para la evaluación del perfil de elementos contenidos en las muestras de material atmosférico en suspensión. Dicho perfil constituye una valiosísima fuente de información para la asignación del origen del material (Querol et al, 2007; Yatkin y Bayran, 2008; Viana et al., 2008).

Entre los métodos no destructivos destacan por su aplicabilidad la fluorescencia de rayos X (XRF), la emisión X inducida por protones (PIXE), y la activación neutrónica instrumental (INAA). La técnica XRF, en su variedad dispersiva de energías (EDXRF) es muy apropiada para el análisis rutinario de series de filtros procedentes de redes de vigilancia porque no requiere de preparación de las muestras y ofrece resultados para unos 45 elementos, entre el Na y el U, con límites de detección entre 2 y 200 ng m<sup>-3</sup> (Chow y Watson, 1999; US EPA, 2001; Environment Canada, 2002). Como ejemplo de aplicación de XRF en campañas de evaluación de elementos traza en aerosoles con

objetivos de asignación del impacto de zonas fuente sobre zonas receptoras puede citarse el trabajo de Singh et al (2002) en el área de Los Ángeles. La técnica PIXE es metodológicamente similar a XRF, difiriendo tan solo en el sistema empleado para generar la fluorescencia (haz de protones de alta energía frente a haz de rayos X). Permite analizar elementos entre el Si y el Pb. Como ejemplo de aplicación, se ha descrito el empleo de PIXE para la evaluación del perfil de elementos (29 en total) en aerosoles clasificados por tamaños muestreados en la ciudad de Budapest, en el marco de una campaña de evaluación de la calidad del aire ambiente tras la prohibición de la gasolina con plomo (Salma et al, 2000). Finalmente, la técnica de activación neutrónica instrumental (INAA), constituye una excelente herramienta para la cuantificación de elementos en muestras de aerosoles por su sensibilidad, selectividad y precisión (Lodge, 1989). Esta técnica ha sido empleada por ejemplo en la monitorización de elementos traza en aerosoles obtenidos durante campañas anuales de muestreo en el ártico ruso desde 1985 hasta 2000 (Shevchenko et al, 2003). También se ha descrito su empleo rutinario, en combinación con XRF, para la caracterización de elementos traza en aerosoles muestreados en 16 ciudades japonesas, como se ha comentado (Var et al, 2000).

Los métodos destructivos se caracterizan por la alteración del material en suspensión antes de la determinación analítica, debido a que es necesario solubilizar las especies de interés por requerimiento de la propia técnica. A este grupo de técnicas pertenecen el ICP-MS, técnicas electroanalíticas, cromatografía líquida con derivatización postcolumna y detección UV/Vis (Bruno et al, 2000) o la electroforesis capilar con derivatización previa y detección UV/Vis (Dabek-Zlotorzynska, 2005).

La determinación en plasma acoplado por inducción combinado con detección por emisión óptica (ICP-AES) o con detección por espectrometría de masas (ICP-MS) ha logrado una amplia aceptación como herramienta rutinaria para obtener el perfil de elementos en aerosoles, gracias a los continuos avances tecnológicos que mejoran su sensibilidad y su selectividad. ICP-MS proporciona límites de detección entre 1 y 100 ng L<sup>-1</sup> para aproximadamente 65 elementos (Grohse, 1999). Se recogieron de la bibliografía varios ejemplos del empleo del ICP en la determinación de perfiles de elementos en muestras ambientales. Así, Sternbeck et al (2002), han descrito la digestión con agua regia seguida de determinación por ICP-MS para el análisis de Cu,

Zn, Cd, Sb, Ba y Pb en partículas suspendidas totales (TSP) captadas en filtros de teflón, durante un estudio de emisiones de metales a partir del tráfico rodado y del efecto de la resuspensión en el interior de túneles. Fernández Espinosa et al (2001) desarrollaron un completo trabajo sobre la evaluación de trazas de 11 metales (Mg, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd y Pb) por ICP-AES en aerosoles en la ciudad de Sevilla recogiendo las muestras sobre filtros de fibra de vidrio. En España, diversos trabajos realizados con el fin de cuantificar perfiles de hasta 65 elementos para identificación de fuentes (Querol et al, 1996; Querol et al., 2001b; Querol et al, 2002; Querol et al, 2004b; Querol et al, 2007b), han propuesto y verificado la utilidad de una metodología de digestión completa de filtros de cuarzo en crisoles cerrados de teflón, empleando una mezcla de HF:HNO<sub>3</sub>:HClO<sub>4</sub>, seguida de la evaporación del HF y redisolución final en HNO<sub>3</sub> diluido para su inyección en ICP-MS.

#### **1.4.4. Determinación electroquímica de elementos traza**

En lo que se refiere a la determinación electroquímica de elementos traza en material particulado atmosférico, la técnica electroanalítica más empleada para estas aplicaciones ha sido la voltamperometría de redisolución, si bien existen pocos antecedentes al respecto. Algunos ejemplos del empleo de esta técnica son el estudio de Belototsky et al (2003), donde se describió un sistema complejo de extracción y detección voltamperométrica sobre gota de mercurio para Pb en aerosoles. En 2005 se llevó a cabo el estudio de la determinación de Cd, Pb, Cu, Zn, Co, Ni, Cr y Mo en suelos y material particulado atmosférico de interior utilizando voltamperometría de onda cuadrada sobre un electrodo de película de mercurio, encontrándose que la voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada era la técnica más adecuada para la determinación de Zn, Cd, Pb y Cu mientras que para la determinación de Co, Ni, Mo y Cr la técnica más apropiada es la voltamperometría adsortiva de redisolución catódica de onda cuadrada (Farghaly y Ghandour, 2005). En 2006, Buzica et al., determinaron Zn, Cd, Pb, Cu y As mediante voltamperometría de redisolución adsortiva en PM10 tras una digestión de la muestra en microondas según la metodología descrita en la norma UNE EN 14902. Se utilizó un electrodo de gota de mercurio para la determinación de Zn, Cd, Pb, Cu y Ni, mientras que el As fue



determinado con un electrodo de oro. Palomo et al (2011), llevaron a cabo la determinación de plomo en muestras de material particulado atmosférico mediante voltamperometría de redisolución anódica utilizando un electrodo de película de bismuto.

Debido a que una de las tendencias actuales de la química analítica se orienta al desarrollo de métodos que respondan a la necesidad creciente de llevar a cabo análisis rápidos in situ, la sustitución de los electrodos convencionales por unos nuevos dispositivos conocidos como electrodos serigrafados o impresos ("screen-printed electrodes", SPE por sus siglas en inglés) ofrece nuevas opciones para llevar a cabo este tipo de determinaciones (Domínguez-Renedo et al., 2007).

Los electrodos impresos son dispositivos fabricados sobre una base cerámica o plástica donde se serigrafía el electrodo de trabajo (de oro, de carbono o de otros materiales), el electrodo auxiliar y el electrodo de referencia (pseudoelectrodo de plata).

Son sistemas comerciales, baratos y muy versátiles ya que pueden modificarse, incluso fabricarse modificados, en función de su aplicación (Domínguez-Renedo et al, 2007). Se conectan a cualquier potenciostato convencional o portátil y pueden utilizarse en modo estático (sensor de gota), modo hidrodinámico de agitación (celda electroquímica convencional) o formando parte de sistemas de flujo (Bengoechea-Álvarez et al., 2008).

La aplicabilidad de los electrodos impresos para evaluar la composición de la deposición atmosférica es un tema muy poco explorado. Cabe citar que nuestro grupo de investigación ha desarrollado una metodología para la determinación de mercurio sobre electrodo impreso de carbono modificado con nanopartículas de oro (Bernalte et al, 2012; Bernalte et al., 2013), aparte de las que se describen en esta Tesis.

En el caso concreto de la aplicación de estos sensores en la determinación de cobre y plomo existen muy pocas referencias bibliográficas. Honeychurch et al., 2002, llevaron a cabo la determinación de Cu(II) mediante voltamperometría de redisolución diferencial de pulsos empleando electrodos impresos de carbono sin modificación química. Laschi et al., 2006 llevaron a cabo la determinación de Cu(II), Pb(II), Cd(II) y Hg(II) mediante SPE basados en oro en muestras de agua de río, mientras que Meucci et al (2009) emplearon SPE basados en grafito modificado con mercurio para la

determinación de Cu(II) en muestras de pescado, empleándose en ambos estudios como técnica la voltamperometría de redisolución anódica con barrido de onda cuadrada.

#### 1.4.5. Estudio quimiométrico de las muestras de deposición total atmosférica

En cuanto a las técnicas quimiométricas específicas que se emplean para el análisis de la contribución de fuentes de aerosoles y deposición atmosférica en general, los modelos quimiométricos intentan reconstruir el origen de las emisiones atmosféricas desde diferentes fuentes, a partir de datos analíticos registrados en los puntos de monitorización. Existen tres grupos principales de técnicas para el análisis de contribución de fuentes (Viana et al, 2008):

**1.- Métodos basados en la evaluación directa de los datos analíticos:** se utiliza un tratamiento numérico básico de los datos para identificar las fuentes. Por ejemplo, la correlación de los niveles de contaminantes con las direcciones de viento para identificar la posición de las fuentes, la correlación de los contaminantes presentes en el material en suspensión con contaminantes gaseosos originados en fuentes determinadas, la sustracción de niveles de fondo regional para identificar fuentes urbanas o industriales o la sustracción de contribuciones naturales (por ejemplo el material en suspensión procedente del Sáhara durante intrusiones de aire africano en la Península Ibérica). La ventaja principal de esta estrategia es la simplicidad de los métodos y en consecuencia el bajo impacto de posibles artefactos matemáticos que pueden aparecer con tratamientos más sofisticados.

**2.- Métodos basados en inventarios de emisiones y/o modelos de dispersión para simular la emisión, formación, transporte y deposición de aerosoles.** Estos métodos requieren inventarios de emisión detallados que no siempre están disponibles, o que estando disponibles no incluyen aportaciones de origen natural. Como ventaja significativa, estos métodos pueden emplearse en estudios de escenarios, para evaluar el efecto de estrategias de reducción de emisiones sobre las contribuciones antropogénicas a las concentraciones ambientales de aerosoles.

**3.- Métodos basados en la evaluación estadística de los datos de composición química de los aerosoles**, medidos en puntos de muestreo receptores, por lo que se denominan modelos receptores. El principio fundamental de estos modelos es que, asumiendo la conservación de la masa y de las especies químicas, se puede emplear un análisis estadístico de los balances de masas para identificar y cuantificar las fuentes de aerosol atmosférico. Dentro de este grupo se incluyen una variada gama de métodos, en los que se necesitan distintos grados de conocimiento sobre las fuentes antes de aplicar la estadística. En el extremo inferior (mínimo conocimiento previo requerido) están los métodos basados en el análisis de componentes principales (PCA), tales como los que se han utilizado en la parte experimental de esta memoria, mientras que en el extremo superior (máximo conocimiento previo requerido) se encuentran los métodos de balance químico de masa (CMB). Según la revisión ya citada sobre herramientas quimiométricas de asignación y cuantificación de fuentes (Viana et al, 2008) los tipos de modelos receptores más frecuentemente descritos en la bibliografía son los basados en el PCA.

Se han encontrado numerosos artículos en la bibliografía que emplean estas técnicas para la asignación de fuentes en partículas atmosféricas (Polissar et al., 1998; Chueinta et al., 2000; Pandolfi et al., 2008; Viana et al., 2008), en agua de lluvia (Kessler et al., 1992; Junnto y Paatero, 1994; Calvo et al., 2010) y en muestras de deposición total (Azimi et al., 2005a; Huang et al., 2009; Cackovic et al., 2009; Huston et al., 2012; Castillo et al., 2013; Okubo et al., 2013; Fernández-Olmo et al., 2014).

#### **1.4.6. Antecedentes sobre casos de estudio de evaluación de niveles de metales pesados en muestras de deposición total atmosférica.**

En la Tabla 1.4.6.1 se muestran una serie de valores de concentraciones de metales pesados medidos en muestras de deposición total atmosférica de distintos países; si bien, estos valores son difíciles de comparar entre sí, ya que las muestras han sido tomadas con metodologías de muestreo no equivalentes. A pesar de estos condicionantes, se presentarán algunos comentarios acerca de estos resultados, que sirven como contexto para valorar los resultados experimentales obtenidos en la Tesis.

Tabla 1.4.6.1. Deposición atmosférica de metales pesados y metaloides en varios países (g ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup>)

|   | As                | Cd                | Cu               | Hg                | Ni              | Pb               | Zn                |
|---|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-----------------|------------------|-------------------|
| <b>Inglaterra y Gales<sup>a</sup></b>   | 0.9               | 0.7               | 37               | 1.0               | 8.0             | 11.0             | 112.0             |
| <b>Refinería Inglaterra<sup>b</sup></b> | 27                | 66.9              | 138              | 2.2               | 15.1            | 1766.8           | 3557.0            |
| <b>Finlandia<sup>c</sup></b>            | -                 | 0.2               | 5.0              | -                 | 1.5             | 5.7              | 20.0              |
| <b>China<sup>d</sup></b>                | 28<br>(4-117)     | 4.0<br>(0.4-25)   | 108<br>(2.3-409) | 1.4<br>(0.2-5)    | 58<br>(6.3-138) | 202<br>(5.1-756) | 647<br>(29-1484)  |
| <b>Delta Río Yangtze<sup>e</sup></b>    | 15.7<br>(3.8-584) | 4.1<br>(0.9-20.7) | 139<br>(40-589)  | 0.3<br>(0.04-0.9) | 46<br>(15-114)  | 359<br>(83-2530) | 895<br>(144-3730) |
| <b>Los Ángeles<sup>f</sup></b>          | -                 | -                 | 76.7             | -                 | 18.9            | 69               | 438               |

<sup>a</sup>(Nicholson et al, 2010); <sup>b</sup>(Alloway et al., 2000); <sup>c</sup>(Alloway et al., 2000); <sup>d</sup>(Alloway et al., 2012); <sup>e</sup>(Huang et al., 2009); <sup>f</sup>(Lim et al., 2006).

De acuerdo a la Tabla 1.4.6.1 se observa que existe una amplia variación en los valores en función de los entornos que se analicen. Algunos métodos de monitorización se basan en el análisis de musgos (las partículas atmosféricas quedan retenidas en las hojas del musgo) y otras usan varios tipos de colectores de deposición total pasivos.

Los datos mostrados en la Tabla 1.4.6.1 para Inglaterra y Gales están basados en un muestreo llevado a cabo mediante colectores de deposición total bruta (bulk collector). Estos datos, correspondiente a 2005, fueron calculados por Nicholson et al., (2010) empleando valores procedentes de un estudio de deposición seca en Reino Unido. Este estudio mostró un claro descenso en los valores de deposición de As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn en Reino Unido en el periodo 1995-2005. Si se observa los valores del estudio llevado a cabo en Finlandia se comprueba que los niveles de deposición en esta área para todos los elementos de la tabla son bastante más bajos que el resto de datos de las demás zonas de estudio, lo cual es un indicativo de un menor nivel de contaminación atmosférica en los países escandinavos (Alloway et al., 2000). Cuando se analizan las concentraciones de Zn se concluye que es el elemento que presenta una deposición más elevada en todos los lugares de estudio, observándose una clara influencia de la presencia de una fundición de Zn y Pb cuando se comparan los datos de deposición de

Zn y Pb de una localización situada a 2 km de la fundición (Alloway et al., 2000) con los datos procedentes de 34 áreas rurales (Nicholson et al, 2010). Como se observa en la Tabla 1.4.6.1, los niveles de deposición medidos en las proximidades a la fundición fueron muy superiores a la media nacional en Inglaterra y Gales con valores del orden de 35 veces superiores para el Cd, 32 para el Pb, 16 para el Zn, 8.7 para el As y 2.4 para el Cu (Alloway et al., 2000).

Un estudio de concentraciones de metales pesados en suelos agrícolas llevado a cabo en China, demostró que entre el 58-85% de la cantidad de As, Hg, Pb y Ni, 35% del Cd, 40% del Zn y un 43% del Cr procedía de la deposición atmosférica. Si se observa la Tabla 1.4.6.1 el Zn fue el elemento que presentó mayores niveles de deposición en China (Alloway, 2012).

De acuerdo a los valores de la Tabla 1.4.6.1 para los datos tomados en China y los del Delta del río Yangtze, una de las regiones más desarrolladas del país, en esta zona los valores de deposición registrados para todos los metales pesados de la tabla fueron superiores a los medidos en Inglaterra y Gales, excepto en el caso del Hg en el Delta del río Yangtze. La comparación de los datos de los estudios llevados a cabo en China muestra que excepto As y Ni, todos elementos presentaron niveles de deposición superiores en el Delta del río Yangtze. Aunque los protocolos de muestreo, como ya se indicó en un principio, fueron distintos en cada estudio puede afirmarse con rotundidad que los niveles de contaminación de los suelos por deposición atmosférica en China son superiores a los de Inglaterra, Gales e incluso Los Ángeles. Un análisis estadístico llevado a cabo con los datos del estudio del Delta del río Yangtze mostró que As, Hg, Cd, Mo, S y Zn procedían de las emisiones del tráfico rodado, Cr y Ni se relacionaban con procesos de la industria pirometalúrgica, Fe y Mn derivados de resuspensión de partículas del suelo, y Pb y Se originados por la quema de combustibles fósiles (Huang et al., 2009). Los procesos de combustión de combustibles fósiles pueden originar emisiones de As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Th, U y V en función del tipo de combustible empleado (Gabbard, 1993; Fuge, 2005).

En Europa, el proyecto de Evaluación y Reducción de la Cantidad de Metales pesados en los ecosistemas agrícolas (AROMIS, por sus siglas en inglés) ha estimado los siguientes rangos de deposición atmosférica en suelos agrícolas, los cuales en unidades

de  $\text{g ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$  son: 0.2-3.3 para Cd, 0.5-8.9 Cr, 4-379 Cu, 1.5-68 Ni, 6-415 Pb y 20-50 Zn. La deposición atmosférica fue el segundo factor más importante, solo por detrás de los abonos empleados en actividades ganaderas, del Cu y el Zn presentes en los suelos agrícolas en los 22 países europeos estudiados (Alloway, 2012).

Una investigación llevada a cabo en las cercanías de la localidad francesa de Niza, mostró un importante descenso en los niveles de deposición atmosférica de elementos con marcado carácter antropogénico durante las dos últimas décadas, obteniéndose reducciones en las concentraciones en torno al 90% para el Pb, 66% para el Cd y 54% para el Zn. Los elementos de naturaleza mineral-crustal tales como Al, Fe, Mn y Co sin embargo, no mostraron un cambio en su tendencia (Heimbürger et al., 2010).

## **1.5. Zona industrial de Puchuncaví-Ventanas. Características y antecedentes analíticos.**

### **1.5.1. Características generales**

La zona de estudio elegida es el entorno de la zona industrial de Puchuncaví-Ventanas en la V Región de Chile. La elección de la zona se justifica porque esta Tesis se ha realizado en el marco de un proyecto de investigación financiado por la Agencia Española de Cooperación Internacional al Desarrollo (AECID), uno de cuyos objetivos es desarrollar metodologías para el diagnóstico de problemas de contaminación atmosférica ocasionados por la deposición de metales pesados. El municipio de Puchuncaví (Figura 1.5.1.1) pertenece a la V Región de Chile, provincia de Valparaíso, y está ubicada en el litoral del territorio chileno continental, en los  $32^{\circ} 40'$  de latitud Sur y  $71^{\circ} 24'$  de longitud Oeste, limitando al norte con el municipio de Zapallar, al sur con los municipios de Quillota y Quintero, al oeste con Nogales y La Cruz y al oeste con el Océano Pacífico (Bahía de Quintero). Tiene una superficie de  $301 \text{ km}^2$ . Se localiza a 58 km de Valparaíso (Capital Regional de la V Región), a 45 km de Viña del Mar y a 160 km de Santiago de Chile. Tiene una población aproximada de 13000 habitantes. Las rutas de acceso son la Ruta F-30E, carretera 5 norte (vía Catapilco), camino Nogales-Puchuncaví.

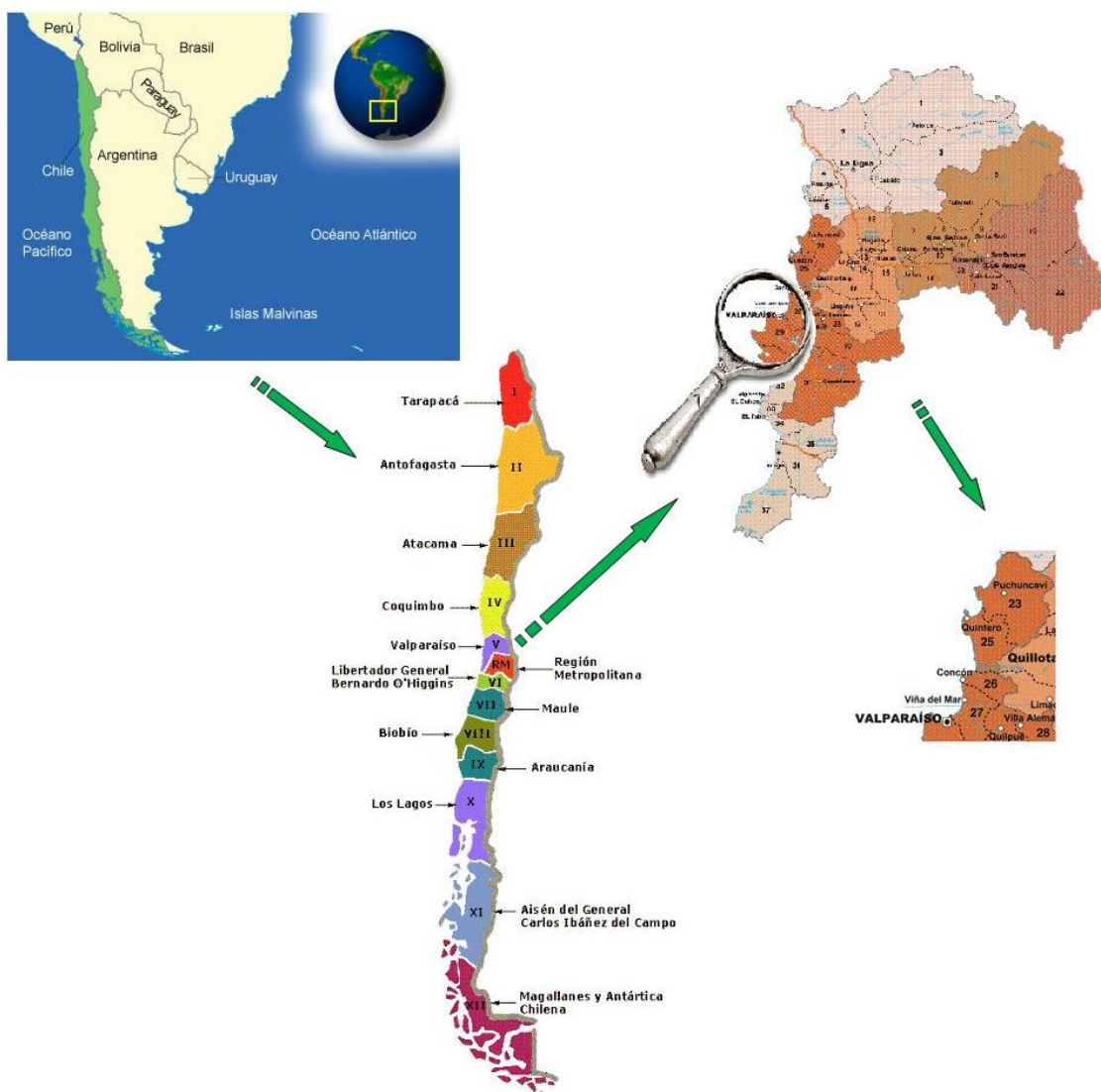


Figura 1.5.1.1. Ubicación del municipio de Puchuncaví

El clima de la zona de estudio es templado-cálido con lluvias invernales, estación seca prolongada (7 a 8 meses) y gran nubosidad, siendo el mar debido a su proximidad el que modela los contrastes térmicos.

La lluvia presenta un promedio mensual de 3.6 mm durante los meses de otoño, 31.1 mm durante los meses de invierno y de 10 mm en la primavera. Es una región

relativamente seca con una precipitación promedio anual de 370 mm que se concentra en los meses de mayo a agosto.

Respecto a los regímenes de vientos dominantes en la zona, la información que se presenta a continuación fue obtenida a través de CONAMA, la cual posee los datos de la Red de Monitorización de la Calidad del Aire/ Complejo Industrial Ventanas/ Codelco División Ventanas-AES Gener S.A. La ubicación de las estación de muestreo de la red y sus características se detallan en el capítulo 2 de la memoria de Tesis (Materiales y métodos). No obstante, en la siguiente Figura 1.5.1.2 se muestra un mapa de la zona de estudio con la señalización de las localizaciones de interés: las cuatro estaciones de muestreo (La Greda, Los Maitenes, Puchuncaví y Valle Alegre) y el complejo industrial.



**Figura 1.5.1.2.** Ubicaciones de muestreo de la deposición atmosférica en las proximidades del Complejo Industrial de Puchuncaví-Ventanas, V Región, Chile

La estación de Puchuncaví se muestra receptora del viento proveniente de oeste-suroeste lo que hace suponer a Puchuncaví como potencial receptor de las emisiones del complejo industrial. En el caso de la estación ubicada en Valle Alegre no se aprecia una coincidencia con las orientaciones predominantes en Ventanas, por lo que no se halla en la trayectoria de los contaminantes emitidos. En el caso de las estaciones de La



Greda y Los Maitenes, ambas deben ser consideradas como potenciales receptoras a la hora de evaluar los impactos de las emisiones en la calidad del aire de estas zonas.

### 1.5.2. Problemas ambientales en el Valle de Puchuncaví

La región de Puchuncaví, pasó en poco tiempo de ser una zona principalmente rural a ser una región con un grado importante de urbanización, en relación a su dotación de servicios y a la presencia de emplazamientos industriales. Desde la década de 1950, el sector de Ventanas, situado en la zona de la Bahía de Quintero perteneciente a la región de Puchuncaví, ha sido objeto de una enorme inversión de capital. Esta actividad industrial ha tenido consecuencias medioambientales entre las que destaca el empeoramiento de las condiciones atmosféricas (Cantin Aranda, 2003).

Los antecedentes históricos a los que se hace referencia a continuación distinguen los dos periodos que marcaron el desarrollo y crecimiento del Complejo Industrial Ventanas hacia el interior del municipio.

La instalación del Complejo Industrial Ventanas en el año 1960, conformado por la fundición y refinería de Enami y la planta termoeléctrica de Chilgener, representó un importante tema de movilización para la sociedad política de Valparaíso hacia finales de los años cincuenta, década que se caracterizó por la apertura de importantes plantas industriales en los principales centros urbanos del país.

Por otro lado, el interés regional por contar con un Polo de desarrollo y la desvalorización de la economía tradicional de Puchuncaví, llevaron a la construcción de este Complejo Industrial sin la adecuada consideración del aspecto ambiental, efectuándose el proyecto sin incorporar en su diseño los componentes fundamentales para la reducción de las emisiones a la atmósfera.

La instalación creciente de nuevos proyectos industriales en el litoral de la V Región y particularmente en las comunas de Puchuncaví, Ventanas y Quintero, la instalación de un terminal de gas natural licuado en Quintero y de una nueva central termoeléctrica y la ampliación de la fundición de Ventanas, son las responsables de una serie de efectos

negativos para el desarrollo de la agricultura y el turismo, así como un riesgo potencial para la salud humana (González e Ite, 1992).

En la actualidad, desde la península de Quintero hasta la punta de Ventanas se desarrollan en la bahía numerosas e importantes instalaciones portuarias privadas. Se trata de una bahía amplia y con gran profundidad lo que permite al recepción de buques de más de 16 metros bajo el agua, facilitando con ello la operación con naves de gran tamaño. Por otra parte, su ubicación en la zona central de Chile, sus buenas comunicaciones, y su disponibilidad de crecer tanto en superficie de terreno como en mar, hacen de esta zona un lugar muy atractivo para grandes inversiones industriales.

La Bahía de Quintero cuenta en la actualidad con cuatro puertos:

- 1.- Ventanas: con un terminal multipropósito de carga y descarga para gráneles líquidos y gráneles sólidos, carga general, petróleo, concentrado de cobre y oro, y para el desembarco de cemento y asfalto.
- 2.- Terminal Oxiquim: gran centro portuario con embarque y desembarque de gráneles líquidos. Combustible, y productos químicos.
- 3.- El centro portuario R.P.C.: cuenta con tres terminales: el L.P.G., para desembarco de gas licuado, el Multicrudo para desembarco de petróleo y Monoboya para petróleo crudo.
- 4.- El centro portuario del Muelle Asimar: se caracteriza por ser el único muelle del sector capaz de soportar pesos mayores.

Entre las instalaciones más importantes en el Complejo Industrial se presentan las siguientes:

1. *AES GENER S.A. – CENTRAL VENTANAS*

La central termoeléctrica de Ventanas cuenta con dos unidades generadoras de energía a carbón con una potencia eléctrica total de 338 MW. Cada unidad está conectada a un precipitador electrostático de tres campos que retiene las partículas suspendidas en el flujo de gases de escape de los ductos de salida, reduciendo las emisiones de material particulado a la atmósfera. El carbón utilizado puede ser bituminoso y subbituminoso

y se emplea en estado pulverizado. La recepción del carbón se hace a través de Puerto Ventanas S.A., quien arrienda sus instalaciones a AES GENER para la recepción de carbón a través de barcos de graneles y su transporte hasta la zona de almacenamiento es mediante cinta transportadora cubierta. La empresa comercializa una parte del carbón recepcionado para clientes externos, además de despachar parte del combustible a la central Laguna Verde.

## 2. CODELCO DIVISIÓN VENTANAS

Es una fundición y refinería de cobre que produce cátodos de cobre, lingotes de oro y granalla de plata. La producción del año 2013 alcanzó las 1.792.000 toneladas métricas de cobre electrolítico. Asimismo, por el procesamiento de los barros anódicos de la refinería en la planta de metales nobles, se produjeron 150.952 kg de plata y 5.649 kg de oro; y la planta de ácido produjo 351.537 toneladas de ácido sulfúrico.

## 3. COMERCIAL CATAMUTÚN

Es una empresa dividida en dos áreas de trabajo: división de carbón y división de vapor. La división de carbón se dedica a la importación y distribución de carbón térmico. En Ventanas tiene uno de los terminales de importación de carbón, donde se puede descargar naves de 40 a 55 mil toneladas a ritmos de 8 a 15 mil toneladas por día.

## 4. ENAP TERMINAL QUINTERO

En el terminal Quintero de la Empresa Nacional de Petróleo, ENAP, se almacenan los petróleos crudos que son importados y transportados mediante embarcaciones marinas, en la Bahía de Quintero son descargados y transportados mediante oleoductos submarinos a los estanques que se encuentran instalados en el terminal, para posteriormente ser enviados a la Refinería de Concón.

## 5. PUERTO VENTANAS S.A.

La carga y la descarga de concentrado de cobre implican la manipulación de éste, no sólo a través de correas de transporte sino también por manejo de grúas, con exposición a la acción del viento. La posibilidad de caída al mar y contaminación

consecuente de los sedimentos es evidente, lo que hace recomendable la instalación de un sistema de protección para evitar polvo fugitivo.

*6. CEMENTO MELÓN*

Esta empresa cuenta dentro de los recintos portuarios de Puerto de Ventanas con una bodega tipo domo para el almacenamiento de clinker-bauxita, compuestos empleados para la elaboración del cemento.

*7. OXIQUIM S.A.*

Esta empresa cuenta con dos establecimientos en la zona de Ventanas, un terminal marítimo que descarga gráneles líquidos (metanol, estireno, acetato de etilo, etc.) a través de ductos de descarga instalados en su muelle y un establecimiento de molienda de sustancias granulares, ubicado en el sector norte de la bahía de Quintero, inmediatamente en el sur del Puerto de Ventanas.

*8. COPEC*

La empresa COPEC tiene en operación en la zona de Ventanas una planta de lubricantes, dentro de la cual se realizan operaciones de calentamiento de fluidos.

*9. CORDEX ACTUAL PACSA*

Terminal de combustible y asfalto, PACSA, esta empresa se instala en el año 1999.

*10. GASMAR S.A.*

Terminal de gas que presta regularmente servicios a los volúmenes de butano y propano con los que ENAP abastece por vía marítima las demandas de sus clientes de la zona central de Chile. Bajo esta modalidad, ofrece servicios de descarga y carga de buques, almacenamiento de producto y su despacho hacia el oleoducto de SONACOL.

*11. CENTRAL TERMOELÉCTRICA NUEVA VENTANAS*

Corresponde a la construcción y operación de una unidad generadora termoeléctrica tipo monoblock diseñada para consumir combustibles sólidos, carbón y/o coque de petróleo, por medio de una caldera de tecnología de lecho fluidizado circulante.

## 12. TERMINAL DE GAS NATURAL LICUADO, GNL

Es el terminal de recepción, almacenamiento y regasificación de Gas Natural Licuado, GNL, que opera en la Bahía de Quintero y abastece de gas natural a la zona central de Chile.

En proyecto, algunos estudios de evaluación del impacto ambiental ya han sido aprobados, se encuentran las siguientes empresas : Lafarge, Acopio de petcoque Macovensa, planta de molienda de cemento, Central termoeléctrica nueva Ventanas III, ampliación de la fundición Ventanas, termoeléctrica Endesa y termoeléctrica Campiche.

### 1.5.3. Antecedentes de estudios analíticos y ambientales en la zona

Existen estudios en la zona basados en el empleo de colectores pasivos de deposición total para la toma de muestras atmosféricas. Así, De Gregori et al., 2000 y Díaz Colarte y Ortiz Ramos, 2008; llevaron a cabo el análisis del pH de la lluvia recogida con el fin de determinar el alcance del fenómeno de la lluvia ácida en las estaciones de muestreo de La Greda, Los Maitenes, Puchuncaví y Valle Alegre, llegando a la conclusión de que dicho fenómeno tenía lugar de forma periódica en la mayoría de las estaciones, siendo mayor el efecto en las estaciones de La Greda y en menor medida en Los Maitenes. En otro estudio, se analizaron las concentraciones de Cu, As, Pb, Fe, Sb y Cd en el material particulado depositado en los filtros (Díaz Colarte y Ortiz Ramos, 2008). Se encontró que las concentraciones más elevadas correspondieron al Fe y al Cu. En el caso del As y el Sb se encontraron concentraciones menores, mientras que el Pb y el Cd no pudieron ser detectados al encontrarse estos en concentraciones inferiores a los límites de detección del método empleado para la cuantificación. Las estaciones más afectadas por la actividad industrial resultaron ser las más cercanas a las fuentes de emisión; es decir, La Greda y Los Maitenes.

En cuanto al análisis de suelos en el municipio de Puchuncaví, a partir de los años 80, se han realizado diversas investigaciones sobre el impacto de las deposiciones de metales pesados. González y Bergquist, 1986, midieron los niveles y distribución de Cu, Cd, Pb y Zn en suelos y hojas de árboles del municipio de Puchuncaví. Se

reconocen relaciones entre las concentraciones de metales del suelo y las detectadas en las hojas. Posteriormente, González e Ite, 1992 y Díaz et al., 1998, realizaron nuevas determinaciones en los mismos lugares del estudio de 1986 con el objetivo de determinar la variación temporal de las concentraciones, concluyéndose que existía un enriquecimiento significativo de metales entre ambos periodos. Se encontraron algunas referencias a mediciones de pH en lluvia, donde se comprobó que el fenómeno de lluvia ácida era más leve de lo que en un principio se podía prever en el Valle de Puchuncaví (Díaz Colarte, Ortiz Ramos, 2008), y de Cu, As, Pb, Fe, Sb y Cd (De Gregori et al., 2003; Díaz Colarte, Ortiz Ramos 2008). En otro estudio llevado a cabo por Bernalte et al., 2014, se analizó el Hg presente en muestras de suelo afectadas por las emisiones del complejo industrial recolectadas en el periodo 2007-2011, combinando la extracción mediante sonda ultrasónica con detección por ICP-MS. Se detectaron niveles de concentración de Hg relativamente altos, lo cual demostró el potencial impacto de este contaminante en el ecosistema próximo al área industrial. Parra et al., 2014, llevaron a cabo la evaluación de la distribución de los metales en función del tamaño de partícula del suelo. Para ello, tomaron muestras en cinco ubicaciones distintas (La Greda, Los Maitenes, Puchuncaví, Valle Alegre y Maitencillo), se segregaron las muestras en distintos rangos de tamaño y fueron analizadas mediante ICP-AES e ICP-MS, encontrándose concentraciones elevadas de Cu, Zn, As y Pb en las fracciones finas de suelo. En cuanto al empleo de técnicas estadísticas para la identificación de fuentes, se aplicaron las técnicas de PMF y PCA en muestras de suelo muestreadas en las mismas ubicaciones que en el estudio anterior, concluyéndose que la principal fuente de emisión contaminantes en el Valle de Puchuncaví, la refinera de cobre presente en el Complejo Industrial Puchuncaví-Ventanas, era responsable de la emisión a la atmósfera de Cu, Zn, As, Se, Mo, Sn, Sb y Pb (Parra et al., 2014b).

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**



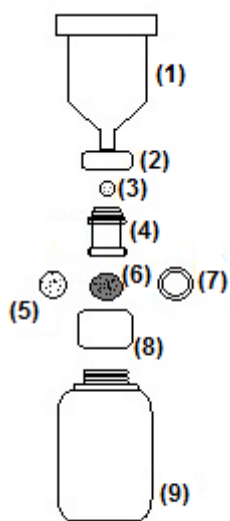


## 2.1. Materiales

### 2.1.1. Colector atmosférico pasivo de fraccionamiento de elementos (Atmospheric Elemental Fractionation Sampler, AEFS)

El colector empleado en la Tesis para el fraccionamiento de las formas solubles e insolubles de los elementos traza en la deposición total atmosférica deriva de un colector de polietileno de deposición total atmosférica descrito en la norma EN 15841:2010. Estos colectores se han modificado en el laboratorio de Química Ambiental de la Universidad Técnica Federico Santa María (UTFSM). La modificación que sufrió el modelo original fue la inserción de un filtro de fibra de cuarzo para poder realizar in situ la separación entre las fases soluble e insoluble de las muestras de deposición total atmosférica.

En la Figura 2.1.1.1, se enumeran las distintas partes del colector.



**Figura 2.1.1.1.** Esquema de un AEFS para fraccionamiento elemental

- 1) Embudo colector de polietileno (115 mm de diámetro, 300 mm de altura).
- 2) Anillo conector de polietileno.
- 3) Disco agujereado para retención de materia extraña (insectos, hojas, hierbas o similares).
- 4) Adaptador de polipropileno.
- 5) Soporte de Teflón® para filtro de cuarzo (40 mm de diámetro, 0.5 mm de tamaño de poro).
- 6) Filtro de fibra de cuarzo de 47 mm de diámetro (0.3 mm de diámetro de poro).
- 7) O-ring.
- 8) Contenedor de polipropileno para filtro.
- 9) Botella receptora de polietileno de 1 L de volumen.

El diseño de todo AEFS (Figura 2.1.1.2) debe considerar las siguientes recomendaciones:

- Materiales químicamente inertes.
- Un embudo que permita captar el material particulado sedimentable.
- Un recipiente recolector para la fase líquida con capacidad suficiente para soportar eventos de deposición húmeda de elevada intensidad.
- Un sistema de filtración, para separar las fracciones soluble e insoluble.
- Un soporte para sujetar el sistema de recolección.
- Una malla de protección para el embudo recolector que evite la entrada de pájaros e insectos, así como otras obstrucciones menores.
- Materiales de fabricación resistentes a las condiciones de campo.



**Figura 2.1.1.2.** Colectores AEFS

## **2.1.2. Equipos de voltamperometría**

Para llevar a cabo los trabajos experimentales de la Tesis, se emplearon dos potenciostatos distintos: el CH Instruments 660 D y el  $\mu$ Stat 200 de DropSens.

### **2.1.2.1. CH Instruments 660 D**

Para la optimización y aplicación de la voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV) para la determinación de cobre en muestras acuosas, se

empleó el potencióstato/galvanostato modelo 660D (CH Instruments, Austin, Texas, EE.UU.).

El sistema contiene un generador de energía de funciones digitales, un circuito de alta velocidad de adquisición de datos, y un potencióstato/galvanostato. El rango de control de potencial es de  $\pm 10$  V. El instrumento es capaz de medir corrientes del orden de los picoamperios y proporciona un rango dinámico muy amplio en las escalas de tiempo de análisis. El equipo es controlado vía PC empleando como sistema operativo Windows 7. El 660D series tiene un puerto de serie y un puerto USB para conectarse al PC.

El equipo de trabajo está compuesto por:

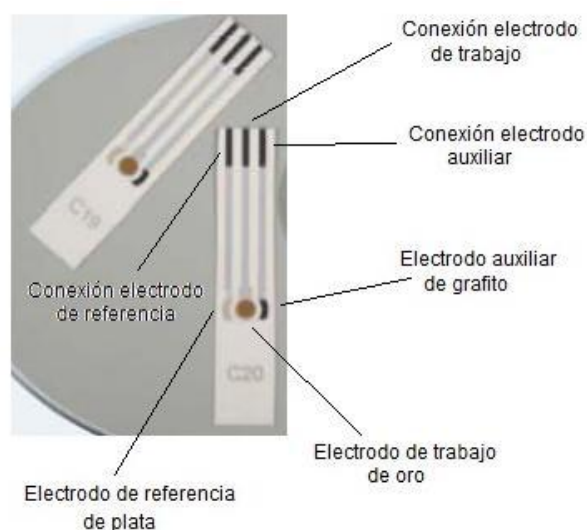
- Potencióstato/galvanostato CH Instruments modelo 660D, que presenta unas dimensiones de 360 mm x 233 mm x 117 mm y un peso de 5.4 kg.
- Cable de corriente.
- Cable flexible de 1 m de largo que actúa como interfaz entre los electrodos impresos y el potencióstato (DropSens, Oviedo, España).
- Software CHI660D que controla el funcionamiento del equipo, detecta automáticamente los picos mostrando los valores de potencial, altura, anchura y superficie de pico y permite llevar a cabo también el suavizado y la sustracción de curvas.

#### 2.1.2.2. DropSens $\mu$ Stat 200

Para la medida de cobre in situ en cuatro ubicaciones de los alrededores de un complejo industrial, así como para optimización y aplicación de SWASV para la determinación simultánea de cobre y plomo en la fracción soluble de muestras de deposición atmosférica se empleó el potencióstato/galvanostato  $\mu$ Stat 200 (DropSens, Oviedo, España). Este potencióstato permite trabajar cómodamente en condiciones de campo ya que presenta un pequeño tamaño y es muy ligero, además de contar con una batería que funciona al estar conectado a un PC vía puerto de USB. El equipo es controlado vía PC empleando como sistema operativo Windows 7. El software que controla el potencióstato es el Dropview 2.0 y la conexión de éste con los sensores impresos se realiza mediante un cable flexible de un metro de largo (DropSens, Oviedo, España).

### 2.1.3. Electrodo impreso de oro y celda electroquímica

Para todos los trabajos experimentales electroanalíticos llevados a cabo en la Tesis se han utilizado como sensores electroquímicos, electrodos impresos comerciales fabricados en la Universidad de Florencia bajo la denominación Ecobioservices (Florencia, Italia) y distribuidos por PalmSens (Houten, Holanda). Estos electrodos presentan un soporte plástico de dimensiones 0.8 x 4.5 cm donde llevan serigrafiados los tres electrodos de trabajo, concretamente, un electrodo de trabajo de oro circular con un diámetro de 3 mm y un área de 7.06 mm<sup>2</sup>, un electrodo auxiliar de grafito y un pseudo-electrodo de referencia de plata (Ecobioservices, Florencia, Italia). Este último electrodo opera con mayor fiabilidad si la muestra contiene un nivel constante de cloruro. Los contactos eléctricos están separados del área de trabajo por una capa de aislamiento. En la Figura 2.1.3.1 se muestra una imagen de uno de los electrodos.



**Figura 2.1.3.1.** Electrodo impreso de oro (Ecobioservice, Florencia, Italia)

Los análisis se han llevado a cabo en una celda electroquímica de la casa DropSens (DropSens, Oviedo, España). Se trata de una celda de metacrilato con unas dimensiones de 4.0 cm de altura y 2.6 cm de diámetro, diseñada para llevar a cabo análisis con unos volúmenes de muestra comprendidos entre 5 y 10 mL, permitiendo una agitación opcional mediante un agitador magnético. La celda (Figura 2.1.3.2) es adecuada para trabajar con muestras desaireadas e ideal para llevar a cabo adición patrón.



Figura 2.1.3.2. Celda electroquímica (DropSens, Oviedo, España)

El electrodo se introduce en la celda electroquímica a través de la abertura rectangular de la tapa de ésta (Figura 2.1.3.2), tomando la precaución previa de insertar en la celda la barra magnética agitadora. Finalmente, para evitar el contacto de la disolución con el conector se protege las conexiones de éste con una película de parafilm.

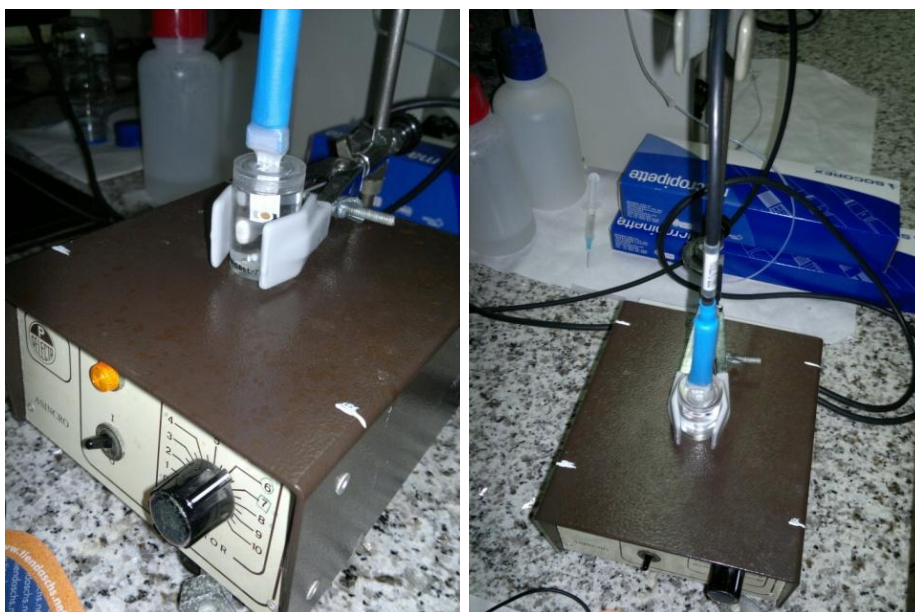


Figura 2.1.3.3. Agitador magnético, conector específico para SPGE, el electrodo impreso de oro y la celda electroquímica empleados en este trabajo

#### 2.1.4. Espectrómetro de masas con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-MS)

Para la validación de los resultados electroanalíticos obtenidos y para la determinación de perfiles completos de elementos en las muestras de deposición atmosférica, se utilizó un espectrómetro de masas con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-MS) modelo ELAN 9000 (PerkinElmer, Waltham, Massachusetts, EE.UU.). Los principales componentes de este equipo son:

- Muestreador automático modelo ASX-520, que trabaja bajo campana de flujo laminar Telstar Mini H.
- Bomba peristáltica automática.
- Nebulizador tipo Cross Flow, resistente al HF y al bloqueo con partículas o sólidos en suspensión.
- Cámara de Scott, como cámara de spray para separar y desechar las gotas de diámetro superior a 10  $\mu\text{m}$  generadas durante la nebulización, de tal forma que sólo las pequeñas se mantengan en suspensión en el gas que llega al plasma.
- Antorcha de cuarzo y espiral de radiofrecuencia para la generación del plasma.
- Conos (de muestreo y skimmer) fabricados en níquel.
- Lentes, responsables de dirigir los iones generados hacia el espectrómetro de masas.
- Espectrómetro de masas tipo cuadrupolo fabricado de material cerámico recubierto de oro.
- Detector SimulScan, que trabaja en dos etapas y tiene un funcionamiento similar a los fotomultiplicadores, transformando el conteo producido por los iones al chocar contra él en señales eléctricas medibles.
- Sistema de vacío compuesto por dos bombas (turbomolecular y mecánica) modelos DS602 y DS302 (Varian, EE.UU.).
- Sistema de refrigeración Polyscience (Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, EE.UU.).
- Software Elan® versión 3.4 que controla todos los componentes del sistema para llevar a cabo el análisis de forma casi completamente automática.
- Central de reposición manual de gases marca Air Liquide, modelo CLSA-1, que proporciona un suministro de gas continuo a un círculo mediante la transición

automática de la fuente de argón en uso, próxima a agotarse, a la fuente de reserva.



Figura 2.1.4.1. ICP-MS Perkin Elmer ELAN 9000

### 2.1.5. Otros materiales

- Micropipetas Socorex modelos ACURA 835 y ACURA 825 (Lausana, Suiza).
- Destilador de ácido nítrico de cuarzo, marca Kürner (Rosenheim, Alemania).
- Sistema generador de agua ultrapura, modelo Wasserlab Ultramatic (Navarra de Tratamiento del Agua S.L., Pamplona, España).
- Cisoles para digestión de teflón, 60 mL, marca Savillex (Eden Prairie, MN, EE.UU.).

### **2.1.6. Reactivos**

- Disolución patrón de Cu, calidad ICP (Scharlab, Sentmenat, España): 1 g L<sup>-1</sup> en ácido nítrico 2%.
- Disolución patrón de In, calidad ICP (Panreac, Barcelona, España): 1 g L<sup>-1</sup> en ácido nítrico 2-5%.
- Disolución patrón de Pb, calidad ICP (Scharlab, Sentmenat, España): 1 g L<sup>-1</sup> en ácido nítrico 2%.
- Disolución patrón de Ge, calidad ICP (Panreac, Barcelona, España): 1 g L<sup>-1</sup> en ácido nítrico 2-5%.
- HCl al 35% grado Hiper Plus, marca Panreac (Barcelona, España).
- HNO<sub>3</sub> suprapuro destilado a partir de ácido nítrico al 69% grado PA-ACS-ISO marca Panreac (Barcelona, España).
- HClO<sub>4</sub> al 70% grado suprapuro, marca Merck (Darmstadt, Alemania).
- HF al 48% grado Hiper Plus, marca Panreac (Barcelona, España).
- Agua ultrapura (Equipo Wasserlab Ultramatic, Navarra de Tratamiento del Agua, Noain, Pamplona, España).
- Material de referencia certificado SLRS-5 River Water for Trace Metals, fabricado y certificado por el National Research Council Canada, Institute for National Measurement Standards.
- Material de referencia certificado SPS-SW2 Batch 121 Elements in Surface Waters (Spectrapure Standards, Oslo, Noruega).
- Material de referencia certificado SPS-SWW2 Batch 108 Elements in Waste Waters (Spectrapure Standards, Oslo, Noruega).
- Material de referencia certificado Coal Fly Ash 1633c (NIST, EE.UU.).



## 2.2. Metodología

### 2.2.1. Procedimiento de trabajo con el colector AEFS

En este apartado se describe el protocolo de limpieza al que debe ser sometido el material de muestreo previo a su utilización. El siguiente subapartado dentro del punto 2.2.1 se dedicará a la elección de los puntos de muestreo para la posterior obtención de las fracciones soluble e insoluble de las muestras de deposición total atmosférica. Finalmente, se detallará el procedimiento experimental para conseguir el fraccionamiento elemental en las mencionadas muestras.

#### 2.2.1.1. Limpieza del material

El proceso de lavado del material es una etapa muy importante en el análisis de elementos en concentraciones traza debido a que la interacción de los materiales con las muestras (contaminación o adsorción de analitos) influye directamente en la calidad de los resultados. Debido a ello, todo el material utilizado en este trabajo fue sometido a un procedimiento que asegura la adecuada limpieza del mismo. En primer lugar se introduce el material durante 48 horas en un baño de HNO<sub>3</sub> al 10% en caliente. Seguidamente se enjuaga con agua ultrapura hasta eliminar por completo cualquier resto de ácido. Por último, se seca el material en estufa y se guarda en bolsas de polietileno de cierre hermético hasta su utilización.

En cuanto al lavado de los colectores, para obtener óptimos resultados en los análisis de las muestras se siguió un estricto protocolo de preparación y lavado de los AEFS antes de ser instalados en las respectivas estaciones de muestreo. Inicialmente todas las partes del colector se lavaron en una solución 2% (v/v) de detergente libre de fosfato (Extran, Merck) durante 24 horas. Posteriormente se enjuagaron con agua de manera abundante. Seguidamente se llevaron a un baño con ácido clorhídrico (HCl) y etanol con una proporción 9:1, y luego se enjuagaron con agua tridestilada calidad HPLC. El embudo del colector se lavó con n-hexano (calidad HPLC, Fisher Sci.) y el resto de las partes con acetona (calidad HPLC, Fisher Sci.). Por último, los colectores se secaron en una campana de extracción.

Una vez acondicionados los colectores, se colocaron los filtros de cuarzo y los colectores fueron debidamente identificados, indicando el número de filtro, periodo de muestreo y estación en la que fueron ubicados. Se cubrieron con una película plástica y se trasladaron a los lugares de muestreo.

Es importante que durante todo el procedimiento de limpieza el material se manipule con guantes de vinilo libres de polvo y desechables.

#### **2.2.1.2. Elección de los puntos de muestreo para la obtención de muestras de las fracciones soluble e insoluble de la deposición atmosférica**

Las muestras de deposición total soluble e insoluble fueron recogidas en cuatro lugares diferentes de la comarca de Puchuncaví (V Región de Chile), ubicados estratégicamente con respecto al entorno industrial “Complejo Industrial Ventanas”. El interés de las muestras a los efectos de nuestro estudio se justifica fundamentalmente por la presencia de una fundición de cobre en la zona, perteneciente a la empresa pública Codelco (por lo que cabe esperar un cierto impacto de la actividad industrial sobre los niveles de cobre en la deposición atmosférica) así como centrales termoeléctricas y otras instalaciones industriales potencialmente contaminantes.

Se empleó como punto de partida una malla trazada en un estudio previo de emisiones de SO<sub>2</sub>, en el valle de Puchuncaví con objeto de hacer una selección inicial de los lugares de muestreo. Posteriormente, se consideraron criterios como: dirección del viento, población y representatividad de las estaciones de muestreo. En cuanto a la dirección del viento, se trata de un criterio esencial. Los equipos deben instalarse expuestos a la dirección predominante del viento para recibir el máximo impacto de las emisiones. En cuanto a la población, se estableció como criterio seleccionar como lugares de muestreo aquellos más poblados. La razón es conocer el impacto que puede causar la contaminación sobre la salud de la población. En cuanto a la representatividad de las estaciones, se buscó determinar tanto los efectos de la contaminación atmosférica sobre el ecosistema; así como, los efectos que provocaban las instalaciones industriales del valle a los núcleos urbanos próximos.

Aplicando estos criterios, se establecieron cuatro sitios para la instalación de los colectores. En la Figura 2.2.1.2.1 se muestra un mapa de la zona de estudio donde se

han ubicado las cuatro estaciones de muestreo y el Complejo Industrial. En la Tabla 2.2.1.2.1, se muestran las coordenadas de las estaciones de muestreo.



Figura 2.2.1.2.1. Ubicación de las estaciones de muestreo

Tabla 2.2.1.2.1. Coordenadas de las estaciones de muestreo

| Estación            | Coordenadas UTM |           |
|---------------------|-----------------|-----------|
| <b>La Greda</b>     | 268178 E        | 6374247 S |
| <b>Los Maitenes</b> | 270241 E        | 6372458 S |
| <b>Puchuncaví</b>   | 274348 E        | 6377500 S |
| <b>Valle Alegre</b> | 271904 E        | 6367000 S |

La estación de La Greda (LG) es la más próxima a las fuentes de contaminación y se encuentra en la dirección del transporte desde la fuente por parte de vientos predominantes en la zona, por lo que cabe esperar que reciba un alto impacto de deposición atmosférica de corto alcance. En el mismo caso, si bien un poco más alejada y menos afectada por los vientos predominantes, se encuentra la estación de muestreo de Los Maitenes (LM). La estación de muestreo de Puchuncaví (Pu) es la más alejada de las fuentes de contaminación pero se encuentra en la dirección de transporte desde la fuente por parte de los vientos predominantes de la zona. Finalmente, la estación de muestreo de Valle Alegre (VA) se encuentra a una distancia elevada de las fuentes de contaminación y se encuentra también bastante aislada de la acción de transporte por

parte de los vientos dominantes de la zona, por lo que se espera que reciba el menor impacto de la deposición atmosférica de corto alcance.

Una vez elegidos los lugares de muestreo para la instalación de los colectores, se visitó el terreno para ver si era factible la instalación de los instrumentos en los sitios seleccionados. Se eligió en el terreno el lugar físico exacto donde colocar los colectores. Para ello se consideraron las posibles interferencias que pudieran afectar a las mediciones tales como: altura, dirección del viento, presencia de árboles, etc. Además, los colectores deben estar en un lugar alejado de calles, personas y animales, para evitar la remoción del suelo que pudiera originar una elevada resuspensión de partículas en los colectores. En las Figuras 2.2.1.2.2 a 2.2.1.2.5 se muestran fotografías de las estaciones de muestreo. Los AEFS fueron colocados en las estaciones de muestreo, ubicando la boca del colector a una altura de 2 m con respecto al suelo. De esta forma se pretendía minimizar los efectos de contaminación de las muestras por la resuspensión de material del suelo.



**Figura 2.2.1.2.2.** Estación de muestreo de La Greda



Figura 2.2.1.2.3. Estación de muestreo de Los Maitenes



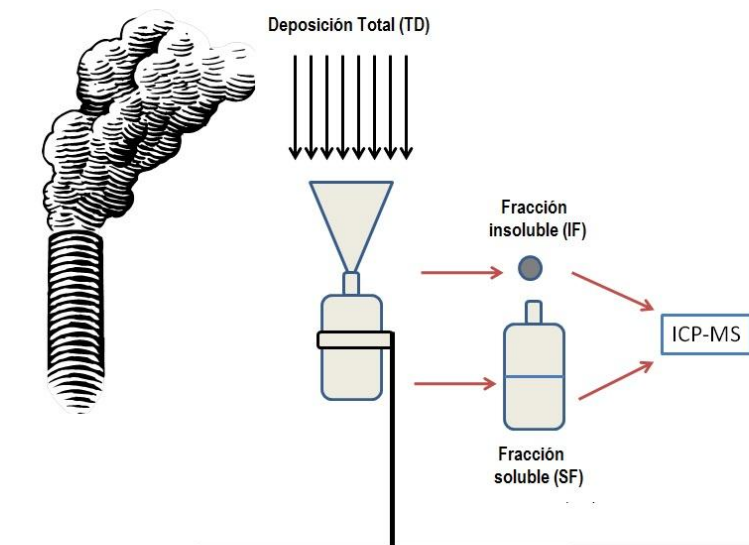
Figura 2.2.1.2.4. Estación de muestreo de Puchuncaví



Figura 2.2.1.2.5. Estación de muestreo de Valle Alegre

### 2.2.1.3. Procedimiento experimental para el fraccionamiento elemental en muestras de deposición atmosférica mediante el AEFS

Seguidamente al protocolo de lavado de todas las partes de AEFS, se pesaron filtros de cuarzo de 47 mm diámetro y 0.3  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, grado QMA (Whatman, Maidstone, Kent, Reino Unido) y se colocaron en los AEFSs previamente al muestreo. Los colectores fueron colocados a una altura de 2 m con respecto al suelo y estuvieron expuestos a la deposición atmosférica durante una semana. Transcurrido el periodo de muestreo, los colectores fueron protegidos en bolsas de plástico y se llevaron al laboratorio. A continuación, se añadieron cuidadosamente 200 mL de agua ultrapura alrededor de las paredes del embudo colector para arrastrar aquellas partículas que hubieran quedado adsorbidas a las paredes del embudo colector. Después se desmontaron los AEFSs para obtener por separado las dos fracciones elementales de la deposición atmosférica de acuerdo al esquema de la Figura 2.2.1.3.1; la fracción insoluble (IF, por sus siglas en inglés) retenida sobre los filtros de fibra de cuarzo, y la fracción soluble (SF, por sus siglas en inglés) recogida en la botella colectora de 1 L de volumen.



**Figura 2.2.1.3.1.** Esquema del muestreo y fraccionamiento elemental de la deposición total atmosférica mediante AEFS

La IF recogida sobre los filtros de fibra de cuarzo fue digerida de acuerdo a la metodología descrita por Palomo et al., 2011. Brevemente, esta metodología consiste en colocar los filtros muestreados en crisoles de Teflón® para digestión. En primer lugar se añaden 2.5 mL de HNO<sub>3</sub> y 5 mL de HF, se cierran los crisoles y se dejan abiertos durante un tiempo para que los ácidos reaccionen con los filtros. Seguidamente se cierran los crisoles y se introducen en estufa a 90 °C durante 8 horas. Una vez enfriados, se abren los crisoles y se adicionan 2.5 mL de HClO<sub>4</sub> y se dejan las muestras en placa calefactora a 200 °C hasta evaporación a sequedad. Posteriormente se adiciona 1 mL de HNO<sub>3</sub> y se dejan nuevamente las muestras en placa calefactora hasta evaporación a sequedad. Finalmente, los residuos sólidos de las muestras fueron recuperados por adición de 2.5 mL de HNO<sub>3</sub> y agua destilada hasta llevar las muestras a un volumen de 50 mL.

En cuanto a las muestras de fracción soluble recolectadas en la botella colectora, se acidificaron con HNO<sub>3</sub> hasta pH 2 y fueron analizadas por ICP-MS. Los valores de concentración netos calculados para las muestras fueron obtenidos por la substracción de las concentraciones promedio de cada elemento en las fracciones soluble e insoluble

de los blancos a los valores obtenidos con el ICP-MS. Las concentraciones fueron convertidas a unidades de deposición en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{sem}^{-1}$  considerando el área efectiva del colector ( $103.9 \text{ cm}^2$ ) y la frecuencia semanal del muestreo.

La validación del AEFS fue llevada a cabo con el material de referencia certificado *Coal Fly Ash 1633c*, para cual se dispersaron 50 mg en el interior del colector y posteriormente se siguió la misma metodología descrita para la toma de muestras reales.

### **2.2.2. Determinación de elementos traza en muestras de deposición total insoluble mediante espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-MS)**

Para llevar a cabo este estudio se tomaron un total de 156 muestras sobre filtros de fibra de cuarzo, 39 muestras en cada una de las cuatro localizaciones previamente descritas, obteniendo una muestra semanal durante dos campañas de muestreo llevadas a cabo en los años 2010 y 2011. Las muestras fueron obtenidas empleando el AEFS validado por nuestro grupo de investigación. Durante la campaña de muestreo de 2010 la cual estuvo comprendida entre los meses de mayo y agosto se recolectaron un total de 68 muestras (17 en cada localización del estudio), mientras que durante el periodo de muestreo de 2011 la campaña de recolección de muestras de deposición atmosférica se extendió entre los meses de abril a septiembre, obteniéndose un total de 88 muestras (22 muestras en cada estación).

Las muestras fueron sometidas al pretratamiento de digestión ácida descrito en el apartado 2.2.1.3. Seguidamente, las concentraciones presentes de metales pesados en las muestras fueron determinadas mediante un protocolo estándar de ICP-MS para As, Al, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mn, Pb, Sb, Ti, V y Zn en un equipo PerkinElmer ELAN 9000 (Waltham, Massachusetts, EE.UU.). Las condiciones del equipo y los parámetros de medida empleados en la determinación analítica fueron 1000 W de potencia de RF, flujo de gas portador de  $1 \text{ L min}^{-1}$ , voltaje de lentes de 7.25 V, tiempo de lavado entre muestras de 35 s y la obtención de tres réplicas de cada muestra. La cuantificación de los resultados se llevó a cabo mediante el empleo de la metodología del patrón interno con Y(III).



Para la obtención de los valores finales netos de cada uno de los elementos analizados, fueron sustraídos a los valores obtenidos en el ICP-MS, los promedios de las concentraciones medidos en las disoluciones preparadas de blancos de filtros de fibra de cuarzo. Finalmente, se expresaron las concentraciones obtenidas en unidades de  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ sem}^{-1}$  considerando el área efectiva del colector ( $103.9 \text{ cm}^2$ ) y la frecuencia semanal del muestreo.

Se emplearon muestras de material de referencia certificado Coal Fly Ash 1633b para evaluar la exactitud del procedimiento desarrollado en el análisis de las muestras.

### **2.2.3. Estudio estadístico de los datos obtenidos mediante la metodología de ICP-MS en las muestras de deposición atmosférica total insoluble.**

Las concentraciones de las muestras calculadas en el apartado anterior fueron sometidas a un estudio estadístico con el objetivo de analizar la posible relación entre distintas ubicaciones, así como establecer una asignación de fuentes de los distintos elementos estudiados.

Para ello, se llevó a cabo un Análisis de Componentes Principales (PCA, por sus siglas en inglés) y un análisis clúster (HCA, por sus siglas en inglés) mediante el paquete de software XStat 2009.1.02.

Para la identificación de las distintas fuentes que contribuyen a la fracción insoluble de la deposición atmosférica, se utilizó una metodología previamente descrita por Viana et al., 2003. Esta técnica permite combinar distintas variables medidas en las muestras y posteriormente asignar a estos grupos de variables una fuente específica mediante un análisis factorial (FA, por sus siglas en inglés).

El FA permite obtener a partir de la matriz de datos inicial, una matriz factorial con coeficientes llamados cargas factoriales con valores comprendidos entre -1 y 1 los cuales marcan la importancia de cada variable en cada factor.

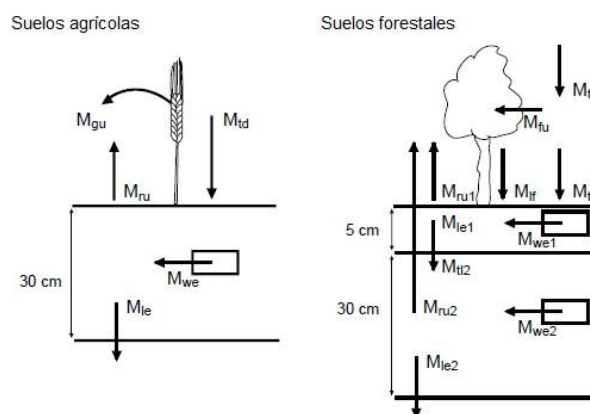
El HCA es un análisis clúster cuyo objetivo es conseguir hacer diferentes grupos a partir de los datos iniciales de acuerdo a los criterios de similaridad y variabilidad de éstos, con la finalidad de formar grupos de datos muy similares entre sí y diferentes a su vez de otros grupos de datos. La manera gráfica de explorar el análisis clúster es

mediante el dendrograma los cuales muestran los distintos grupos a través de líneas horizontales y verticales. El dendrograma es una importante herramienta estadística para la evaluación de la homogeneidad de grupos de datos y permite decidir el número óptimo de clúster existentes.

#### 2.2.4. Cálculo de las cargas críticas para el Pb y Cd en suelos

Con el objetivo de comparar los valores de las concentraciones analizadas en las muestras de la fracción insoluble de la deposición total atmosférica con valores críticos de ciertos metales pesados en la matriz del suelo de la zona de estudio, y poder así determinar si se está produciendo un aporte excesivo de contaminación al suelo por parte de la deposición atmosférica, se calcularon las cargas críticas del Pb y Cd de acuerdo a la metodología descrita por de Bak y Jensen, 1998.

Dicha metodología hace distinción entre los suelos dedicados a la agricultura y los suelos forestales. A su vez, dentro de los suelos forestales se diferencia entre la capa superior del suelo (los primeros 5 cm de suelo), y la capa del subsuelo (de 5 a 30 cm de profundidad). En la Figura 2.2.4.1, se muestra un esquema de las distintas contribuciones a la concentración de metales en el suelo, en función del tipo de suelo que se considere.



**Figura 2.2.4.1.** Esquema de flujos de los metales pesados en los suelos agrícolas y en las dos capas de los suelos forestales (en la capa mineral: 0-5 cm de profundidad y en la capa de subsuelo: 5-30 cm) (Bak y Jensen, 1998)

## Capítulo 2

De acuerdo a los esquemas de la Figura 2.2.4.1, se deducen las siguientes ecuaciones para el cálculo de las cargas críticas  $M_{fl(crit)}$ .

### Suelos agrícolas

$$M_{fl(crit)} = M_{ru} - M_{we} + M_{le(crit)}$$

$$M_{ru} = F_{gr} \cdot [M]_{veg}$$

$$M_{le(crit)} = F_{le} \cdot [M]_{s(crit)} / K_d$$

$$F_{le} = \text{Precipitación media} - 0.9 E_p$$

donde:  $M_{ru}$  es la cantidad de M que retiran del suelo las raíces de los cultivos;  $M_{we}$  es la cantidad de M que es aportada al suelo por fenómenos de erosión de los minerales;  $M_{le(crit)}$  es la cantidad de M que se lixivia a través del suelo;  $F_{gr}$  es la cantidad de M eliminada por la cosecha anual;  $[M]_{veg}$  es la cantidad de M presente en el cultivo;  $F_{le}$  es el balance neto resultante de substraer el 90% de la evapotranspiración a la precipitación media registrada en una determinada zona de estudio;  $[M]_s$  es el valor crítico límite por el cual se producen efectos toxicológicos en el suelo;  $K_d$  es el coeficiente de partición de M entre el suelo y la solución del suelo;  $E_p$  es la evapotranspiración potencial.

Para el cálculo del coeficiente de reparto  $K_d$  deben tenerse en cuenta el pH, los coeficientes de materia orgánica y arcilla del suelo y una serie de coeficientes  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  y  $b_3$  para el Pb (Vries y Bakker, 1996) y para el Cd (Kjeldsen y Christensen, 1996). La ecuación que se emplea para el cálculo de  $K_d$  es la siguiente:

$$\log(K_d) = b_0 + b_1 \text{ pH} + b_2 \cdot \log(\% \text{ Materia Orgánica}) + b_3 \cdot \log(\% \text{ arcilla})$$

### Suelos forestales (capa mineral)

En este caso las ecuaciones con las que se trabaja son las siguientes:

$$M_{fl(crit)} = M_{td} = M_{ru} + M_{le} + M_{fu} - M_{lf}$$

$$M_{ru} = f_{ru} \cdot (M_{gu} - M_{fu} + M_{lf})$$

$$M_{gu} = F_{gr} \cdot [M]_{veg}$$

$$M_{lf} = F_{lf} \cdot [M]_{lf}$$

$$M_{fu} = f_{ru} \cdot M_{td}$$

$$M_{le(crit)} = F_{le} \cdot [M]_{s(crit)}/K_d$$

donde:  $M_{td}$  es la cantidad de M por deposición total atmosférica;  $M_{fu}$  es la cantidad de M captada por las hojas de la vegetación;  $M_{lf}$  es la cantidad de M aportada por la hojarasca que cae al suelo;  $f_{ru}$  es la fracción de M en la deposición atmosférica que es captada por las raíces de la vegetación;  $M_{gu}$  es la cantidad de M aportada por el crecimiento de la vegetación;  $F_{lf}$  es la fracción de M en la hojarasca;  $f_{fu}$  es la fracción de M de la deposición atmosférica captada por las hojas de la vegetación.

#### Suelos forestales (capa de subsuelo)

En el caso de este compartimento edáfico, las ecuaciones a seguir son las siguientes:

$$M_{tl(crit)} = M_{le(crit)} = M_{ru} - M_{we} - M_{le(crit)}$$

$$M_{ru} = f_{ru} \cdot (M_{gu} - M_{fu} + M_{lf})$$

$$M_{le(crit)} = F_{le} \cdot [M]_{s(crit)}/K_d$$

### **2.2.5. Determinación de cobre mediante voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada sobre electrodos impresos de oro**

Se llevó a cabo la determinación electroquímica de Cu(II) soluble en muestras de deposición atmosférica mediante SWASV en electrodos impresos de oro sin ningún pretratamiento. Las condiciones óptimas del método voltamperométrico fueron: potencial de acondicionamiento entre medidas +0.5 V durante 30 s; potencial de deposición -0.4 V durante 120 s; tiempo de deposición 120 s; velocidad de agitación 960 rpm; tiempo de equilibrio 10 s; amplitud de onda cuadrada 28 mV; altura del escalón 5 mV y frecuencia 15 Hz. El barrido de potencial se llevo a cabo desde 0.0 hasta +0.7 V, apareciendo el pico de potencias del Cu(II) aproximadamente a 0.2 V. La cuantificación del Cu(II) en las muestras se hizo empleando la calibración externa.

Una vez optimizado y validado el método con los materiales de referencia certificados SLRS-5 River Water for Trace Metals y SPS-SW2 Batch 121 Elements in Surface Waters, el método voltamperométrico fue aplicado al análisis de Cu(II) en la fracción soluble de 10 muestras de deposición atmosférica tomadas durante dos semanas de la campaña de muestreo de 2011 en 5 estaciones de muestreo de la red de calidad del aire en las proximidades de la refinería de cobre de Codelco, situada en el área industrial Puchuncaví-Ventanas (V Región de Chile). El equipo electroquímico fue instalado en el lugar de muestreo. Las muestras fueron transferidas desde los AEFSs hacia la celda electroanalítica y se midieron de forma inmediata sin ningún tipo de pretratamiento. Para ello se colocaron 10 mL de muestra en el interior de la celda voltamperométrica y se añadió HCl hasta una concentración de 0.1 M. No fue necesario desairear las muestras.

En algunos casos fue necesario diluir la muestra para que la concentración de esta se encuentre en el intervalo de la curva de calibración. Todas las muestras fueron analizadas por triplicado. Se tomaron alícuotas de las muestras y se acidificaron con HNO<sub>3</sub> hasta pH 2, para posteriormente ser transferidas al laboratorio y ser analizadas en ICP-MS.

#### **2.2.6. Determinación semiautomática de cobre y plomo mediante voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada sobre electrodos impresos de oro**

Se desarrolló un sistema semiautomático para la monitorización del plomo y cobre presentes en la fracción soluble de la deposición atmosférica. Este sistema fue construido por la unión del colector AEFS previamente validado por nuestro de investigación con un dispositivo de detección voltamperométrico (Figura 2.2.6.1).

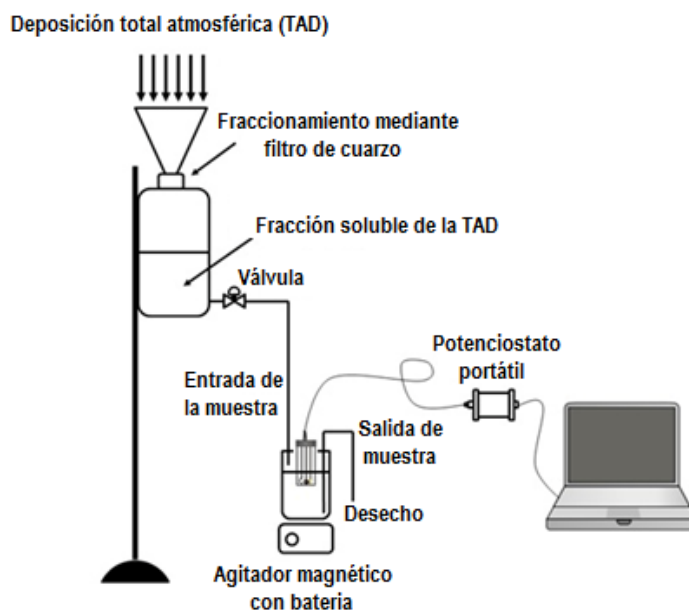


Figura 2.2.6.1. Esquema del equipo de detección formado por el AEFS y el sistema de detección voltamperométrico

La fracción soluble de las muestras de deposición total atmosférica es transferida mediante una válvula hacia una celda voltamperométrica de metacrilato específicamente diseñada para medidas con electrodos screen-printed, los cuales están conectados a un potenciostato/galvanostato  $\mu$ Stat 200 DropSens (DropSens, Oviedo, España) de reducidas dimensiones que funciona mediante conexión a un ordenador portátil que también le sirve de fuente de alimentación eléctrica. Las medidas electroanalíticas están controladas por el software Dropview 2.0.

Esta metodología fue aplicada para el análisis de plomo y cobre en la fracción soluble de muestras de deposición atmosférica tomadas en la terraza del edificio de la Facultad de Ciencias del campus de Badajoz de la Universidad de Extremadura. Las muestras fueron recogidas en días con eventos de lluvia (los eventos de lluvia en los que el volumen de muestra recolectado fue inferior a  $0.5 \text{ L m}^{-2}$  fueron descartados) durante el mes de abril de 2014, obteniendo y analizando finalmente un total de 9 muestras. Para su análisis, 10 mL de las muestras solubles fueron transferidas a la celda voltamétrica por la apertura de la válvula instalada en la botella receptora del AEFS procediendo a la determinación on-site de Cu(II) y Pb(II) mediante SWASV, desechando el resto de muestra antes del siguiente evento de lluvia. Las condiciones óptimas del método de

## Capítulo 2

SWASV fueron: potencial de acondicionamiento 0.5 V durante 30 s, potencial de deposición -0.5 V, tiempo de deposición 60 s, velocidad de agitación 960 rpm, tiempo de equilibrio 10 s, amplitud de onda cuadrada 28 mV, altura del escalón 5 mV y frecuencia 15 Hz. El barrido de potencial se llevó a cabo en el intervalo de -0.5 a +0.5 V. Los picos de potencial para el Pb(II) y Cu(II) se situaron aproximadamente a -0.2 y +0.2 V respectivamente.





### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



Este capítulo de la Tesis se divide en dos apartados; en el primero se presentan los resultados obtenidos como transcripción de los artículos científicos publicados o en revisión. Los artículos han sido adaptados al formato de esta memoria con el fin de homogeneizar su presentación.

En la segunda parte de este capítulo se presenta un resumen de resultados y discusión de los cuatro artículos presentados en el primer apartado.



### 3.1. Presentación de los resultados

En la Tabla 3.1.1, se muestran los nombres de los artículos publicados y en revisión que se detallarán en este apartado.

Tabla 3.1.1. Artículos incluidos en la memoria de Tesis

| Artículos publicados o en revisión |  |
|------------------------------------|--|
| nº1                                | Fractionation of trace elements in total atmospheric deposition by filtrating-bulk passive sampling  |
| nº2                                | Assessment of the impact of elemental pollutants in atmospheric deposition around industrial areas: A case study based on filtrating-bulk passive sampling for source assignment and critical loads estimation |
| nº3                                | Miniaturized voltammetric stripping on screen printed gold electrodes for field determination of copper in atmospheric deposition  |
| nº4                                | A semiautomatic system for soluble lead and copper monitoring in atmospheric deposition by coupling of passive elemental fractionation sampling and voltammetric measurement on screen-printed gold electrodes |



## **Artículo 1**

“Fractionation of trace elements in total atmospheric deposition by filtrating-bulk passive sampling”





## **Fractionation of trace elements in total atmospheric deposition by filtering-bulk passive sampling**

F. Rueda-Holgado<sup>a</sup> \*, M.R. Palomo-Marín<sup>a</sup>, L. Calvo-Blázquez<sup>a</sup>, F. Cereceda-Balic<sup>b</sup>, E. Pinilla-Gil<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Analítica, Universidad de Extremadura, Av. de Elvas s/n 06006, Badajoz, España

<sup>b</sup>Centro de Tecnologías Ambientales, Universidad Técnica Federico Santa María, Av. de España, Valparaíso, Chile

### **Abstract**

We have developed and validated a new simple and effective methodology for fractionation of soluble and insoluble forms of trace elements in total atmospheric deposition. The proposed methodology is based on the modification of a standard total deposition passive sampler by integrating a quartz fiber filter that retains the insoluble material, allowing the soluble fraction to pass through and flow to a receiving bottle. The quartz filter containing the insoluble fraction and the liquid containing the soluble fraction are then separately assayed by standardized ICP-MS protocols. The proposed atmospheric elemental fractionation sampler (AEFS) was validated by analyzing a Coal Fly Ash reference material with proper recoveries, and tested for field fractionation of a set of 10 key trace elements in total atmospheric deposition at the industrial area of Puchuncaví-Ventanas, Chile. The AEFS was proven useful for pollution assessment and also to identify variability of the soluble and insoluble fractions of the selected elements within the study area, improving the analytical information attainable by standard passive samplers for total deposition without the need of using sophisticated and high cost wet-only / dry only collectors.

**Keywords:** Elemental fractionation, Atmospheric deposition, Inductively coupled plasma-mass spectrometry, Atmospheric sampling, Atmospheric pollution assessment



## 1. Introduction

Elemental profile is a key fingerprint for the chemical characterization of atmospheric deposition providing interesting data for the evaluation of its impact on human health and the environment, including the identification of specific emission sources [1]. Trace element analysis of atmospheric deposition is highly demanded for assessing air quality, health and environmental risks, and therefore a great deal of research has been focused on the metal composition of atmospheric suspended particulate matter. Most of the studies dealing with determination of trace metals in atmospheric deposition are focused on the determination of total metal concentration without distinguishing the various species that are present, but for risk assessment of metal toxicity, it is important to determine bio-accessible concentrations instead of total metal contents [2,3]. It is widely recognized, furthermore, that the study of elemental solubility provides useful information about the biological and environmental availability of specific elements contained in particulate matter. As a result, growing research interest is focused on novel, optimized procedures for extracting airborne elements, and for acquiring and interpreting data on their solubility. A range of single and multiple steps fractionation schemes have been developed to characterize different degrees of elemental solubility in atmospheric particulate matter, by utilizing water, solvents of varying acid strengths, and physiological media [3]. The fractionation schemes reported in the literature have been used to characterize pollution sources, to evaluate metal mobility and bioavailability, and to identify binding sites of metals in order to assess metal accumulation, pollution and transport mechanisms. Weak (aqueous) extraction procedure simulating particle dissolution close to neutral pH, such as in the human lung, can be used for toxicological purposes [4]. Water extraction is also representative for particle weathering after deposition, informing about bio-accessibility for soil organism and plants [5].

Several authors have explored extractability of airborne elemental species in water as an indication of bio-accessibility, as recently reviewed by Mukhtar and Limbeck [3]. The most common approach is active sampling of aerosols (PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>) at the sampling site by aspiration of air through a filtering media. The sample is then transferred to the lab and treated with water by mechanical shaking [6,7], ultrasound energy [8], or microwave assisted heating [9]. Active air sampling is an expensive and sophisticated technique requiring a power source, a vacuum pump and a caudal meter,

appropriate fitting and casing for outdoor use, making it inappropriate for unattended operation during experimental campaigns, especially at remote places. On the opposite, passive sampling has emerged as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring [10]. Collection of atmospheric deposition by passive sampling can be performed by different experimental approaches, including a set of automatic dry-only, wet-only and water surface collectors, but the simplest mode is based on the so called atmospheric total deposition collectors (sometimes referred as bulk deposition collectors), offering distinct advantages through equipment simplification and ease of operation. The technique has been standardized by inclusion in the European norm EN 15841:2010 [11] for the determination of arsenic, cadmium, lead and nickel in atmospheric deposition as standard, and it's routinely incorporated in monitoring campaigns for atmospheric trace elements [12-14].

Trace element fractionation in atmospheric deposition collected by passive samplers has been attempted by some researchers. Morselli et al [15] estimated soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions by a DDAS (dry deposition on aquatic surface) sampler. A similar approach was used by Muezzinoglu et al [16] for the measurement of suspended and dissolved forms of selected heavy metals.

In the present study, we propose the new concept of fractionation of elements in atmospheric deposition by a passive atmospheric total deposition collector modified with a quartz fiber filter. This concept, designed as filtrating-bulk sampler, has been explored by some researchers for pH and major ions monitoring in the frame of acid rain investigations [17-19] but no reference has been found about its use for elemental fractionation. We propose this system and a simple and convenient analytical tool to obtain enriched chemical information from atmospheric deposition, allowing potential toxicity estimation with significant cost savings in atmospheric monitoring protocols.

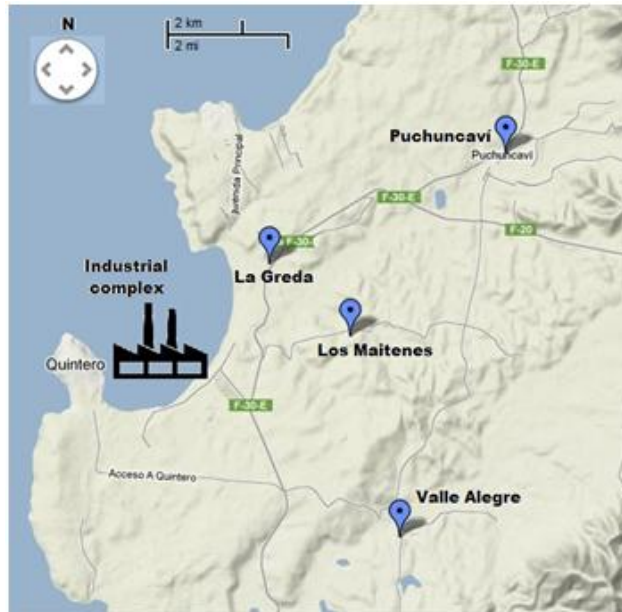
## 2. Experimental

### 2.1. Reagents

All chemicals used for the preparation of stock and standard solutions were of analytical grade. Y(III) 1000 mg L<sup>-1</sup> solution was supplied by Panreac (Barcelona, Spain). 1000 mg L<sup>-1</sup> elemental standard solutions were supplied by Scharlau (Barcelona, Spain). Working solutions were prepared by dilution with ultrapure water obtained from a Wasserlab Ultramatic (Navarra de Tratamiento del Agua S.L., Pamplona, Spain) system. Reference Materials and real samples were adjusted to pH 2 with sub-boiled HNO<sub>3</sub> obtained from a quartz sub-boiling system (Kürner, Rosenheim, Germany). 70% HClO<sub>4</sub> suprapur (Merck, Darmstadt, Germany), 48% HF Hiperpur (Panreac, Barcelona, Spain) were used for sample treatments.

#### 2.1.1. Reference materials and real samples

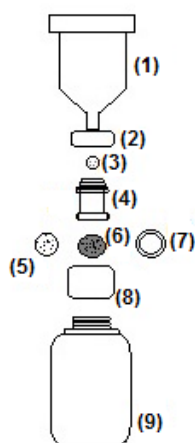
Certified Reference Material 1633c Coal Fly Ash (NIST, USA) was used for accuracy testing. Weekly, atmospheric deposition samples were collected from several air quality monitoring stations in the vicinity of a copper smelter located at Puchuncaví, Chile. The Puchuncaví valley, a Mediterranean climate region placed in the coastal area of central Chile (71°24'S, 32°40'N), is characterized by marked pollution due to the historical discharge of gaseous pollutants and atmospheric particulates, and deposition of metal-rich particles from diverse industrial facilities including coal-fired power plants, a copper refinery and smelter, natural gas terminals and cement companies. A total of 14 samples were collected at the locations of La Greda (LG), Los Maitenes (LM), Puchuncaví (Pu) and Valle Alegre (VA) as shown in Figure 1.



**Figure 1.** Sampling locations of atmospheric deposition around the industrial complex of Puchuncavi-Ventanas, V Region, Chile.

## 2.2. Instrumentation

The AEFS devices we propose here for soluble and insoluble trace element fractionation in atmospheric deposition are derived from standard total atmospheric deposition polyethylene collectors (as described e.g. in [11]). As depicted in Figure 2, the proposed AEFS consist on: 1) An upper polyethylene bottle with a funnel end; 2) A polyethylene connection ring; 3) A perforated disk aimed to retain extraneous matter (insects, leaves, straws and the like); 4) A polypropylene connector body; 5) A quartz filter Teflon® support; 6) A quartz filter (0.3  $\mu\text{m}$  pore diameter) to retain the insoluble



fraction of total atmospheric deposition; 7) An O-ring to fix the quartz filter onto the support; 8) A filter polypropylene container; 9) A 1 L receiving polyethylene bottle for the soluble fraction of atmospheric deposition.

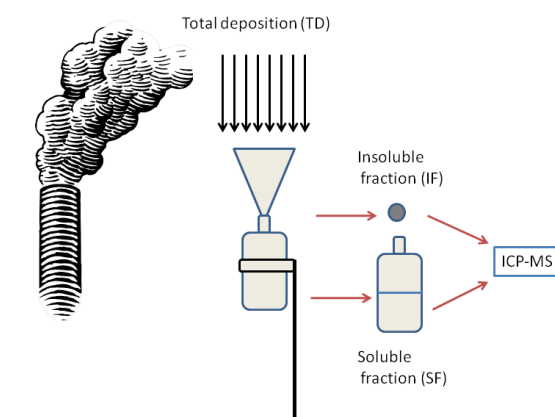
**Figure 2.** AEFS scheme: 1) An upper bottle with funnel end (115 mm diameter, 300 mm height); 2) a connection ring; 3) a perforated disk aimed to retain extraneous matter (insects, leaves, straws and the like); 4) a connector body; 5) a 40 mm diameter quartz filter support (0,5 mm pore size); 6) a 47 mm diameter quartz fiber filter (0.3  $\mu\text{m}$  pore diameter); 7) an o-ring; 8) a filter polypropylene container; 9) a 1 L receiving bottle.

A standard ICP-MS protocol for Cu(II), Mn(II), As(III), Cd(II), Pb(II), Sb(III), V(III), Sr(II), Co(II) and Rb(II) determination was applied on a PerkinElmer ELAN9000 equipment (Waltham, MA, USA). The instrument conditions and measurement parameters used in the analytical determination were 1000 W RF power, a carrier gas flow rate of 1 L min<sup>-1</sup>, lens voltage of 7.25 V, a wash time of 35 s and three replicates for each sample. Quantification of elements was performed by an internal standard protocol with Y(III).

### **2.3. Experimental procedure for elemental fractionation in atmospheric deposition by the AEFS**

A strict protocol for preparation and washing of the AEFSs was followed before field deployment for sampling. All parts were first washed in 2% aqueous solution of phosphate free Extran detergent (Merck, Darmstadt, Germany) for 24 hours. Then the pieces were rinsed with water and placed in 9:1 HCl:ethanol bath for 24 hours. Finally, the pieces were rinsed with suprapure water, dried under an extraction hood and stored in sealed bags until use.

47 mm diameter grade QMA quartz filters Whatman (0.3  $\mu$ m pore diameter) (Maidstone, Kent, United Kingdom) were weighed and placed in the AEFSs just before sampling. The AEFSs were then anchored to the top of a 2 m height pole and exposed to atmospheric deposition for one week. After the sampling period, the AEFSs were sealed in plastic bags and transferred to the lab. 200 mL of ultrapure water were carefully dispensed all around the upper polyethylene bottle to sweep along any particulates adsorbed onto the walls. Then the AEFS was dismantled to obtain the two atmospheric deposition elemental fractions as shown in Figure 3: the insoluble fraction (IF) retained onto the quartz filter, and the soluble fraction (SF) collected in the receiving bottle.



**Figure 3.** Scheme of total atmospheric deposition sampling and elemental fractionation by the AEFS.

The insoluble fraction collected on the quartz fiber filter was digested as described in [20]. Briefly, sampling filters were placed in Teflon® digestion vessels. 2,5 mL HNO<sub>3</sub> and 5 mL HF were added and the mix was left to react for some minutes. The vessels were then closed and heated to 90°C in a stove for 8 hours. After cooling, the vessels were open, 2,5 mL HClO<sub>4</sub> was added and the solution was evaporated to dryness. 1 mL HNO<sub>3</sub> was added and the solution was again evaporated to dryness. The samples were finally taken with 2,5 mL HNO<sub>3</sub> and water to a total volume of 50 mL.

The soluble fraction collected in the receiving bottle was acidified with HNO<sub>3</sub> to pH 2 and assayed by ICP-MS. Average concentrations of each element in the soluble and insoluble blanks (Table 1) were subtracted from ICP-MS values obtained for the real samples in each corresponding fraction. Concentrations in  $\mu\text{g m}^{-2}\text{ week}^{-1}$  were calculated considering the AEFS area (103,9 cm<sup>2</sup>) and the weekly frequency of the sampling.



**Table 1.** Blank values and limits of detection (LOD) of the selected analytes in the soluble and insoluble fractions of the total atmospheric deposition samples. All results in  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

| Elements | Soluble Fraction Blank | Soluble Fraction LOD | Insoluble Fraction Blank | Insoluble Fraction LOD |
|----------|------------------------|----------------------|--------------------------|------------------------|
| Mn       | 0,27                   | 0,13                 | 4,97                     | 0,28                   |
| Cu       | 0,31                   | 0,47                 | 1,86                     | 1,42                   |
| As       | 0,01                   | 0,01                 | 3,67                     | 3,37                   |
| Cd       | 0,02                   | 0,03                 | 0,17                     | 0,03                   |
| Pb       | 0,69                   | 0,49                 | 2,61                     | 0,47                   |
| Sb       | 0,01                   | 0,01                 | 0,57                     | 0,23                   |
| V        | 0,11                   | 0,13                 | 6,70                     | 6,61                   |
| Sr       | 0,11                   | 0,35                 | 9,78                     | 2,91                   |
| Co       | 0,07                   | 0,02                 | 0,16                     | 0,09                   |
| Rb       | 0,03                   | 0,03                 | 2,29                     | 1,47                   |

For the validation of the AEFS with the Coal Fly Ash 1633c certified reference material, 50 mg were dispersed inside the upper polyethylene bottle and the AEFS was processed as described for the field exposed AEFSs.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Blank values and detection limits

The limits of detection (LOD) for the AEFS + ICP-MS methodology were estimated separately by applying the IUPAC definition to the selected analytes in the soluble fraction (SF) and in the insoluble fraction (IF) of the total atmospheric deposition. The LOD for the SF was estimated by assaying 10 solutions obtained after passing 200 mL suprapure water through 10 cleaned AEFS lined with blank quartz filters. The LOD for the IF was estimated by assaying 10 quartz fiber blank filters according to the described protocol. The estimated LODs are shown in Table 1. These values are appropriate for trace element measurements in SF and IF fractions of total atmospheric deposition samples collected in polluted and unpolluted locations.

Estimation of LODs was carried out using the EN-15841:2010 [14] standard, about the determination of Pb, Cd, As and Ni in atmospheric deposition.

### 3.2. Validation of the AEFS with certified reference material samples

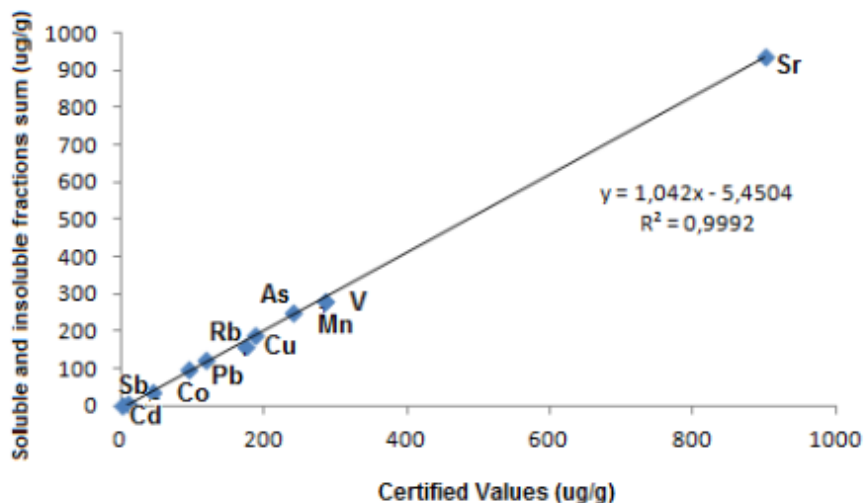
The AEFS was first tested in laboratory experiments by using the NIST Coal Fly Ash 1633c certified reference material, which is commercially available as a fine powder, by testing the recoveries after assaying 10 independent samples. Each sample (50 mg) was carefully dispersed inside the upper polyethylene bottle, simulating atmospheric deposition, and processed as described in 2.3. Analytical results for the corresponding SF and IF fractions were measured for each trace element and converted to  $\mu\text{g/g}$  for comparison with the certified values. The results are summarized in Table 2.

**Table 2.** Concentration of elements measured in the soluble (SF) and insoluble (IF) fractions and total (soluble+insoluble) concentration (TD) obtained during validation of the AEFS using *Coal Fly Ash 1633c* certified reference material. All results in  $\mu\text{g/g}$ .

| Elements | Certified value | s     | SF    | s    | IF     | s     | TD     | s     |
|----------|-----------------|-------|-------|------|--------|-------|--------|-------|
| Mn       | 240,2           | 3,4   | 2,87  | 0,89 | 246,54 | 18,32 | 249,41 | 18,67 |
| Cu       | 173,7           | 6,4   | 5,19  | 4,58 | 155,71 | 12,22 | 160,89 | 14,79 |
| As       | 186,2           | 3     | 41,51 | 7,86 | 145,84 | 12,43 | 187,35 | 15,64 |
| Cd       | 0,758           | 0,005 | 0,24  | 0,06 | 0,46   | 0,13  | 0,70   | 0,15  |
| Pb       | 95,2            | 2,5   | 3,19  | 1,45 | 94,75  | 8,20  | 97,94  | 8,27  |
| Sb       | 8,56            | 0,29  | 0,30  | 0,06 | 8,37   | 0,71  | 8,67   | 0,74  |
| V        | 286,2           | 7,9   | 5,41  | 0,80 | 274,56 | 21,98 | 279,97 | 22,17 |
| Sr       | 901             | 56    | 33,61 | 5,54 | 904,55 | 60,00 | 938,15 | 60,74 |
| Co       | 42,9            | 3,5   | 0,39  | 0,46 | 38,36  | 2,97  | 38,75  | 2,93  |
| Rb       | 117,42          | 0,53  | 0,80  | 0,17 | 121,12 | 8,45  | 121,92 | 8,44  |

\*s: standard deviation

The experimental results clearly demonstrated the usefulness of the proposed AEFS sampler for elemental fractionation of the simulated atmospheric deposition. Measurable SF and IF concentrations were obtained for all the elements assayed, with generally higher concentrations found in the IF fraction as expected from the certified reference material carbonaceous nature (the adsorbing capacity of carbonaceous materials is well documented). The sum of SF and IF fraction (TD column) for each of the elements assayed show a good correlation with the certified values for elemental concentrations as depicted in Figure 4, with excellent recoveries in most cases (slope 1.042). These results confirmed the potential applicability of the AEFS for the intended use of soluble and insoluble elemental fractionation in real atmospheric deposition.



**Figure 4.** Correlation between measured (SF+IF) and certified values for reference material Coal Fly Ash 1633c, during AEFS validation experiments.

### 3.3. Field testing of the AEFS for elemental fractionation in atmospheric deposition

After the successful lab testing with certified reference materials samples, a set of AEFSs were applied to elemental fractionation in real atmospheric deposition during a field campaign aimed to air quality measurement in the vicinity of the industrial complex Puchuncaví-Ventanas (V Region, Chile, see Figure 1). A total of 14 atmospheric deposition samples were collected during the 2008 winter sampling campaign at the locations of La Greda (LG), Los Maitenes (LM), Puchuncaví (Pu) and Valle Alegre (VA), and processed according to the experimental protocol described in 2.3. The elemental deposition results obtained in the soluble (SF) and insoluble (IF) fractions, and the sum of both fractions (TD) are shown as averages and ranges in Tables 3a (LG), 3b (LM), 3c (PU) and 3d (VA).

**Table 3.** Mean deposition values and ranges for the elements analyzed in the soluble fraction (SF), insoluble fraction (IF) and in the total atmospheric deposition (TD) at sampling location La Greda (3A), Los Maitenes (3B), Puchuncaví (3C) and Valle Alegre (3D). All results in  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ week}^{-1}$

| 3 <sup>a</sup><br>Element | SF   |         |         | IF    |         |         | TD = SF+IF |         |         |
|---------------------------|------|---------|---------|-------|---------|---------|------------|---------|---------|
|                           | Mean | Minimum | Maximum | Mean  | Minimum | Maximum | Mean       | Minimum | Maximum |
| Mn                        | 173  | 151     | 194     | 379   | 194     | 513     | 552        | 366     | 664     |
| Cu                        | 4960 | 2710    | 7830    | 34600 | 25700   | 52100   | 39600      | 30350   | 54800   |
| As                        | 152  | 37,7    | 323     | 174   | 80,0    | 252     | 326        | 175     | 575     |
| Cd                        | 6,40 | 2,30    | 14,0    | 7,50  | 4,40    | 10,0    | 13,9       | 7,30    | 22,1    |
| Pb                        | 108  | 63,8    | 145     | 846   | 716     | 1060    | 954        | 861     | 1130    |
| Sb                        | 18,4 | 9,60    | 25,8    | 54,8  | 31,7    | 81,6    | 73,3       | 51,6    | 91,2    |
| V                         | 18,0 | 12,3    | 22,8    | 139   | 71,5    | 198     | 157        | 94,3    | 217     |
| Sr                        | 145  | 92,1    | 223     | 175   | 94,7    | 264     | 320        | 260     | 384     |
| Co                        | 5,6  | 2,70    | 10,6    | 26,7  | 18,9    | 40,6    | 32,3       | 24,1    | 43,3    |
| Rb                        | 12,3 | 4,40    | 24,7    | 36,9  | 22,0    | 40,8    | 49,3       | 30,0    | 65,6    |

| 3B<br>Element | SF   |         |         | IF    |         |         | TD = SF+IF |         |         |
|---------------|------|---------|---------|-------|---------|---------|------------|---------|---------|
|               | Mean | Minimum | Maximum | Mean  | Minimum | Maximum | Mean       | Minimum | Maximum |
| Mn            | 75,5 | 56,7    | 102     | 132   | 89,2    | 189     | 207        | 146     | 257     |
| Cu            | 3740 | 2210    | 6160    | 16100 | 6730    | 25200   | 19800      | 9570    | 3130    |
| As            | 137  | 96,9    | 186     | 122   | 44,9    | 181     | 259        | 230     | 278     |
| Cd            | 2,80 | 0,20    | 5,40    | 3,50  | 1,30    | 6,70    | 6,30       | 1,50    | 12,1    |
| Pb            | 126  | 51,6    | 216     | 388   | 261     | 613     | 514        | 342     | 828     |
| Sb            | 21,9 | 11,4    | 27,6    | 39,5  | 11,7    | 67,8    | 61,3       | 39,3    | 94,4    |
| V             | 11,6 | 7,00    | 16,7    | 51,3  | 44,1    | 57,0    | 62,8       | 59,6    | 68,0    |
| Sr            | 107  | 38,4    | 196     | 45,8  | 4,60    | 83,5    | 153        | 42,9    | 246     |
| Co            | 2,00 | 0,40    | 3,10    | 12,4  | 3,60    | 18,1    | 14,4       | 6,20    | 21,1    |
| Rb            | 6,60 | 3,50    | 8,70    | 13,3  | 11,5    | 16,2    | 19,9       | 15,8    | 24,9    |

| 3C<br>Element | SF   |         |         | IF   |         |         | TD = SF+IF |         |         |
|---------------|------|---------|---------|------|---------|---------|------------|---------|---------|
|               | Mean | Minimum | Maximum | Mean | Minimum | Maximum | Mean       | Minimum | Maximum |
| Mn            | 94,1 | 70,3    | 106     | 214  | 106     | 289     | 308        | 205     | 395     |
| Cu            | 736  | 3550    | 1170    | 3320 | 2530    | 4190    | 4060       | 3340    | 4810    |
| As            | 28,1 | 8,20    | 34,0    | 31,2 | 26,5    | 42,8    | 59,3       | 36,7    | 81,0    |
| Cd            | 0,90 | 0,00    | 2,10    | 1,20 | 0,60    | 2,50    | 2,10       | 0,80    | 3,90    |
| Pb            | 36,4 | 20,6    | 61,2    | 97,2 | 65,7    | 138     | 134        | 86,4    | 178     |
| Sb            | 6,40 | 3,20    | 9,30    | 7,40 | 3,90    | 11,2    | 13,8       | 9,80    | 17,4    |
| V             | 7,90 | 0,00    | 27,2    | 51,9 | 44,6    | 69,7    | 59,9       | 45,9    | 73,3    |
| Sr            | 97,3 | 54,0    | 132     | 59,3 | 4,60    | 84,1    | 157        | 58,6    | 207     |
| Co            | 0,20 | 0,00    | 0,60    | 10,3 | 8,00    | 13,1    | 10,4       | 8,00    | 13,1    |
| Rb            | 3,90 | 1,80    | 6,60    | 18,4 | 14,8    | 20,7    | 22,3       | 19,6    | 24,1    |

| 3D<br>Element | SF   |         |         | IF   |         |         | TD = SF+IF |         |         |
|---------------|------|---------|---------|------|---------|---------|------------|---------|---------|
|               | Mean | Minimum | Maximum | Mean | Minimum | Maximum | Mean       | Minimum | Maximum |
| Mn            | 69,6 | 28,6    | 124     | 90,2 | 30,4    | 182     | 160        | 59,0    | 226     |
| Cu            | 782  | 324     | 1340    | 1610 | 473     | 2430    | 2400       | 997     | 3750    |
| As            | 46,4 | 4,90    | 150,0   | <LOD | <LOD    | <LOD    | 55,8       | 14,3    | 160,0   |
| Cd            | 1,10 | 0,00    | 2,20    | 0,60 | 0,10    | 1,70    | 1,60       | 0,40    | 2,80    |
| Pb            | 72,6 | 31,1    | 139     | 55,6 | 14,7    | 128     | 128        | 60,2    | 267     |
| Sb            | 7,90 | 2,20    | 13,10   | 3,40 | 1,80    | 5,00    | 11,3       | 4,00    | 16,9    |
| V             | 2,90 | 0,70    | 40,0    | 17,2 | 11,8    | 33,3    | 20,1       | 13,7    | 33,3    |
| Sr            | 93,5 | 42,4    | 189     | 20,1 | 4,60    | 39,9    | 114        | 47,7    | 194     |
| Co            | 1,30 | 0,40    | 40,0    | 5,40 | 3,60    | 10,8    | 6,70       | 3,60    | 10,8    |
| Rb            | 7,10 | 2,40    | 9,40    | 6,60 | 1,60    | 11,5    | 13,7       | 6,90    | 20,9    |

The results obtained clearly demonstrate the potential of the AEFS for total atmospheric deposition measurement and elemental fractionation around the industrial complex. The highest total elemental atmospheric deposition (TD) were observed for all the selected analytes at La Greda, the most impacted location within the study area (1.8 km to the industrial complex, and under the influence of prevalent pollution dispersion by dominant SW winds). Lower TD values were measured at the intermediate pollution locations Los Maitenes (2.5 km to the industrial complex) and Puchuncaví (8.58 km to the industrial complex, but under the influence of prevalent pollution dispersion by dominant SW winds like La Greda location). The lowest TD values were measured at Valle Alegre location (6.43 km to the industrial complex, and isolated to the influence of pollution dispersion by dominant SW winds). Copper is the dominant element in the atmospheric deposition, especially in the LG and LM locations, closer to the industrial complex where a copper refinery is a major pollution source. The rest of the elements assayed follow a similar trend.

In general, a higher proportion of water-soluble metals is indicative of anthropogenic rather than crustal sources, since metals in anthropogenic particles consist of metal-dominated abrasion or hot-vapour condensation particles, or metals that have condensed onto the surface of other particles, and thus tend to be more labile than metal bound within crustal material [4]. The results provided by the AEFS show that Sr, As and Cd are the most bio-accessible elements in the atmospheric deposition at the study area, with water-soluble fractions in the range 50-65 %. These results indicate the presence of soluble forms with a higher risk of transfer from atmospheric deposition to other environmental compartments. Scarce data of airborne Sr water solubility are

available in the literature, but our results are comparable to those reported by Graney et al [21] during a study on concentrations and solubility of metals from indoor and personal exposure PM<sub>2.5</sub> samples. The results obtained for Cd and As are in agreement with previous studies on elemental fractionation that have reported high Cd solubility in water extracts from atmospheric particulate matter collected in the vicinity of anthropogenic sources [21-23]. Heal et al [4], found around 50% water-soluble proportions for V, Zn, As and Cd in PM collected at urban locations. Our results show water extractable fractions in the range 30-50 % for Mn, Pb, Sb, and Rb, indicating that these elements are present in rather inert, low soluble chemical forms, implying a moderate risk of transfer to the soil – groundwater – plant system. Similar results were found for Mn and Pb in the previously cited studies by Heal et al [4] and Birmilli et al [22]. Schneidemesser et al [23], found a similar water extractability for Sb and Mn. From our results, Cu, V and Co are the lowest soluble elements with water-soluble fractions under 20%. Cu is very abundant element in the total deposition at the study area, due to the proximity of a copper refinery. Our results show a somewhat lower Cu water solubility than previously reported data for PM [4, 22], but similar to the solubility value reported for urban PM<sub>2.5</sub> by Fernandez-Espinosa et al [6] and Schneidemesser et al [23]. Literature data for V solubility are also contradictory, probably due to species variability depending on particulate matter sources. We have measured a V water-soluble fraction amounting 11-18 %, in line with the values found by Schneidemesser et al [23], but lower than the results obtained by Fernandez-Espinosa et al [6]. The low solubility of Co found in our fractionation study (mean value 13,5%) is similar to the solubility reported by Schneidemesser et al [23] in PM<sub>10</sub> samples but lower than the result published for urban background PM by Birmilli et al [22]. These results confirm the validity of the AEFS for in situ elemental fractionation of total atmospheric deposition samples.

#### **4. Conclusions**

An atmospheric elemental fractionation sampler (AEFS), consisting in a passive atmospheric total deposition collector modified with a quartz fiber filter (filtering-bulk) has been demonstrated for fractionation of elements contained in total atmospheric deposition, with potential applicability to “in situ” operation. The proposed fractionation sampler has been demonstrated as a significant advance for pollution

assessment in residential and remote areas, allowing the determination of soluble and insoluble forms of elements in atmospheric deposition. After sampling, soluble (SF) and insoluble (IF) fractions are separately assayed in the lab by appropriate pretreatment and ICP-MS. Validation with certified reference material and proper operation during a field pollution assessment campaign demonstrate that the new sampler is a useful and affordable alternative to more sophisticated active sampler or automatic dry-only / wet-only collectors within short and long term atmospheric monitoring activities, especially for unattended and power free operation at remote places.

### **Acknowledgements**

This work was supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation, project CTQ2011-25388; Spanish Agency for Cooperation to International Development (AECID), project A1/037813/11; FEDER and Government of Extremadura (GR10091).

### **References**

- [1].- M. Viana, T.A.J. Kuhlbusch, X. Querol, A. Alastuey, R.M. Harrison, P.K. Hopke, W. Winiwarter, M. Vallius, S. Szidat, A.S.H. Prévôt, C. Hueglin, H. Bloemen, P. Wählín, R. Vecchi, A.I. Miranda, A. Kasper-Giebl, W. Maenhaut, R. Hitzenberger. *Aerosol Science* 39 (2008) 827–849.
- [2].- P. Smichowski, G. Polla, D. Gómez. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 381 (2005) 302–316.
- [3].- A. Mukhtar, A. Limbeck. *Analytica Chimica Acta* 774 (2013) 11-25.
- [4].- M.R. Heal, L.R. Hibbs, R.M. Agius, I.J. Beverland. *Atmospheric Environment* 39 (2005) 1417-1430.
- [5].- X.D. Feng, Z. Dang, W.L. Huang, C. Yang, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 6 (2009) 337–346.
- [6].- A.J. Fernández-Espinosa, M. Ternero-Rodríguez, F.J. Barragán de la Rosa, J.C. Jiménez-Sánchez. *Atmospheric Environment* 36 (2002) 773–780.

- [7].- E. Dabek-Zlotorzynska, M. Kelly, H. Chena, C.L. Chakrabarti. *Analytica Chimica Acta* 498 (2003) 175–187.
- [8].- M. Dos Santos, D. Gómez, L. Dawidowski, E. Gautier, P. Smichowski. *Microchemical Journal* 91 (2009) 133–139.
- [9].- S. Karthikeyan, U.M. Joshi, R. Balasubramanian. *Analytica Chimica Acta* 576 (2006) 23–30.
- [10].- B. Zabiegała, A. Kot-Wasik, M. Urbanowicz, J. Namieśnik. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396 (2010) 273–296.
- [11].- EN 15841:2010. Ambient air quality. Standard method for determination of arsenic, cadmium, lead and nickel in atmospheric deposition.
- [12].- W. Aas, L.Y. Alleman, E. Bieber, D. Gladtko, J.L. Houdret, V. Karlsson, C. Monies. *Journal Environmental Monitoring* 11 (2009) 1276-1283.
- [13].- Z. Mijic, A. Stojic, M. Perisic, S. Rajsic, M. Tasic, M. Radenkovic, J. Joksic. *Atmospheric Environment* 44 (2010) 3630-3637.
- [14].- J. Gunawardena, P. Egodawatta, G.A. Ayoko, A. Goonetilleke. *Atmospheric Environment* 68 (2013) 235-242.
- [15].- L. Morselli, P. Olivieri, B. Brusori, F. Passarini. *Environmental Pollution* 124 (2003) 457-469.
- [16].- A. Muezzinoglu, S. Cukurlouglu-Cizmecioglu. *Atmospheric Research* 81 (2006) 1-16.
- [17].- M. Tamaki, T. Hiraki, Y. Nakagawa, T. Kobayashi, M. Aikawa, M. Shoga. *Water, Air and Soil Pollution* 130 (1-4) (2001) 1511-1516.
- [18].- M. Aikawa, T. Hiraki, M. Tamaki, M. Shoga. *Atmospheric Environment* 37 (2003) 2597-2603.



## **Artículo 2**

*“Assessment of the impact of elemental pollutants in atmospheric deposition around industrial areas: A case study based on filtrating-bulk passive sampling for source assignment and critical loads estimation”*



## **Assessment of the impact of elemental pollutants in atmospheric deposition around industrial areas: A case study based on filtrating-bulk passive sampling for source assignment and critical loads estimation**

F. Rueda-Holgado<sup>a</sup> \*, L. Calvo-Blázquez<sup>a</sup>, F. Cereceda-Balic<sup>b</sup>, E. Pinilla-Gil<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Analítica, Universidad de Extremadura, Av. de Elvas s/n  
06006, Badajoz, España

<sup>b</sup>Centro de Tecnologías Ambientales, Universidad Técnica Federico Santa María, Av.  
de España, Valparaíso, Chile

### **Abstract**

In the present study results of 2010 and 2011 sampling campaign in four different sampling locations: La Greda (LG), Los Maitenes (LM), Puchuncaví (PU) and Valle Alegre (VA) are reported. The samples were collected with an elemental atmospheric fractionation sampler (AEFS), and elemental profile of Al, As, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mn, Pb, Sb, Ti, V and Zn were obtained from the insoluble fraction of the total atmospheric deposition samples retained in quartz fiber filter. Sample analysis were carried out in a ICP-MS Perkin Elmer ELAN 9000 after acid digestion of the samples. Results showed that LG location was the more polluted sampling site, which is the closest location to the industrial complex because the highest values for the analyzed elements in this study were observed in this area. PU and LM were the next more polluted and finally, the lowest elements concentrations were registered at VA. Finally, the application of chemometric techniques (Principal Component Analysis and Cluster Analysis) allowed us to speculate about the main emitting sources influencing the total atmospheric deposition in studied period. The chemometric analysis allowed to obtain three different factors due to the pollutants source: industrial, traffic and mineral-crystal factor.

**Keywords:** Filtrating-bulk passive sampling; atmospheric deposition; heavy metals; critical loads; source assignment.



## 1. Introduction

Nowadays are referenced in the literature many studies of total metal concentration in atmospheric deposition determination [1-3]. Elemental profile is an important tool to avoid the chemical characterization of atmospheric deposition which providing interesting data for the evaluation of its impact on human health and the environment, including the identification of specific emission sources [4]. This avoid identify possible emergency situations in the environment resulting from bad air quality and consequently take action and implement recovery plans specific for the problems encountered. In the air quality assessment, the trace element analysis on the metal composition of atmospheric suspended particulate matter is highly demanded.

Several studies have been carried out identifying, characterizing and quantifying sources of PM [4, 5-7]. PCA is a multivariate statistical model widely used to the pollutant emission source identification [8-9]. Many references are reported in the literature about the use of PCA in atmospheric pollution studies [6,10-11]. However, similar studies about the atmospheric deposition not have been investigated in Puchuncaví region, which is an area with an important industrial complex with nearby towns.

On the other hand, a common practice in risk assessment is the comparison between the concentrations obtained in a study with critical concentration taken from literature. Assess future risks due to metal inputs which may cause accumulation and possibly leads to future exceedance of critical limits is impossible with this approach. The critical load approach is the method to allow assess the future risks [12]. Many references about studies with critical loads were found in the literature [13].

In this study we determined the concentration of 14 elements (Al, As, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mn, Pb, Sb, Ti, V and Zn) by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) in the insoluble fraction of the total atmospheric deposition samples collected at four sampling sites in Puchuncaví region (Chile), during the years 2010 and 2011. Based on our measurements, we attempted to characterize the pollution status of the study area and to make some assumptions about the possible emission sources of particulate matter taking into account both the spatial and temporal variations in concentration levels and the results of Hierarchical cluster (HCA) and principal components (PCA) analysis.

The critical load approach was applied to investigate the atmospheric deposition levels of study area with the aim to know if critical load to Pb and Cd have been exceeded.

## **2. Materials and methods**

### **2.1. Reagents**

All chemicals used for the preparation of stock and standard solutions were of analytical grade. Y(III) 1000 mg L<sup>-1</sup> solution was supplied by Panreac (Barcelona, Spain). 1000 mg L<sup>-1</sup> elemental standard solutions were supplied by Scharlau (Barcelona, Spain). Working solutions were prepared by dilution with ultrapure water obtained from a Wasserlab Ultramatic (Navarra de Tratamiento del Agua S.L., Pamplona, Spain) system. Real samples were adjusted to pH 2 with sub-boiled HNO<sub>3</sub> obtained from a quartz sub-boiling system (Kürner, Rosenheim, Germany). 70% HClO<sub>4</sub> suprapur (Merck, Darmstadt, Germany), 48% HF Hiperpur (Panreac, Barcelona, Spain) were used for simple treatments.

### **2.2. Instrumentation**

The insoluble fractions samples from the total atmospheric deposition were sampling used a validated atmospheric elemental fractionation sampler (AEFS) [14].

A standard ICP-MS protocol for As(III), Al(III), Ba(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), K(I), Mn(II), Pb(II), Sb(III), Ti(II), V(III) and Zn(II) determination was applied on a Perkin Elmer ELAN 9000 equipment (Waltham, MA, USA). The instrument conditions and measurements parameters used in the analytical determination were 1000 W RF power, a carrier gas flow rate of 1 L min<sup>-1</sup>, lens voltage of 7.25 V, a wash time of 35 s and three replicates for each sample.

### **2.3. Sampling area description**

The study area was located around the industrial complex Puchuncaví-Ventanas. The Puchuncaví valley, a mediterranean climate region placed in the coastal area of central Chile (71°24'S, 32°40'N), is characterized by marked pollution due to the historical

discharge of gaseous pollutants and atmospheric particulates, and deposition of metal-rich particles from diverse industrial facilities including coal-fired power plants, a copper refinery and smelter, natural gas terminals, and cement companies [15].

Insoluble fraction of the total atmospheric deposition samples (IFTAD) were collected in four different places, which were selected considering criteria as wind direction, population and sampling stations representativeness. Wind direction is an essential criteria. Sampling apparatus should be with the correct orientation for the greatest emissions impact will be receive. The population criteria was to select the most inhabited areas, because this can be useful for know the pollution impact in the human health. For the sampling station representativeness, atmospheric pollution and industrial activity effects determination in the ecosystem and nearby urban areas respectively were considered.

The four sampling sites chosen were La Greda (LG) (UTM 268185E 6373910N), Los Maitenes (LM) (UTM 270073E 6372171N), Puchuncaví (PU) (UTM 274379E 6377331N) and Valle Alegre (VA) (UTM 271889E 6367413N). LG is the closest sampling location to the pollutant sources and is located in the transport direction from pollutant sources by the predominant winds of the zone, reason why should has the highest atmospheric deposition impact. In the same situation but less so is LM due to a larger distance between sampling location and pollutant sources and is not in the same direction that the predominant winds of the area. PU is the farthest place but is in the predominant winds direction from the industrial complex. Finally, the VA station was chosen as background area because in not affected by the wind predominant directions from the pollutant sources and is located a larger distance of the Industrial Complex.

#### **2.4. Sample collection and element determination**

A total of 156 quartz fiber filters, 39 IFTAD samples of each sampling location (one per week for the spring and summer sampling campaign of 2010 and 2011) were analyzed. The samples were collected using an atmospheric elemental fractionation sampler [14]. The 2010 campaign was carried out from May to August and a total of 68 samples (17 in each location) were taken, whereas the 2011 sampling period was longer with 88 samples (22 in each location), obtained from April to September.

The insoluble fraction samples collected on the quartz fiber filter and 1633b Coal Fly Ash certified reference material samples were digested as described in [16]. Briefly, sampling filters were placed in Teflon® digestion vessels. 2,5 mL HNO<sub>3</sub> and 5 mL HF were added and the mix was left to react for some minutes. The vessels were then closed and heated to 90°C in a stove for 8 hours. After cooling, the vessels were open, 2,5 mL HClO<sub>4</sub> was added and the solution was evaporated to dryness. 1 mL HNO<sub>3</sub> was added and the solution was again evaporated to dryness. The samples were finally taken with 2,5 mL HNO<sub>3</sub> and water to a total volume of 50 mL. Heavy metal concentrations presents in the samples were determined through of a standard ICP-MS protocol for As(III), Al(III), Ba(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), K(I), Mn(II), Pb(II), Sb(III), Ti(II), V(III) and Zn(II). Quantification of elements were performed by an internal standard protocol with Y(III).

Average concentrations of each element in the insoluble fraction blanks were subtracted from ICP-MS values obtained for the real samples. Concentrations in  $\mu\text{g m}^{-2}\text{week}^{-1}$  were calculated considering the AEFS area (103,9 cm<sup>2</sup>) and the weekly frequency of the sampling.

Coal Fly Ash 1633b certified reference material, was used for accuracy testing before proceeding with the sample analysis.

## **2.5. Chemometric elaboration**

The statistical-chemometric elaboration of the experimental data by principal component analysis (PCA) and hierarchical clustering analysis (HCA) was performed with XIStat 2009.1.02 software package.

For the different sources identification that contributes to insoluble fraction of the total atmospheric deposition levels, a methodology previously described by [17] was used. This technique to bring together the different components measured in the samples (variables) and after these to be assigned with specific sources through factorial analysis (FA).

The FA allows to extract from the initially data matrix a factorial matrix with coefficients called factorial charges with values between -1 and 1 which mark the importance of each variable in each factor.



HCA is a cluster analysis whose purpose is makes different groups with the initially data according to similarity and data variability criteria with the objective of achieving groups with very similar data and different of the other groups data. The graphic way to explore the cluster analysis is the dendrogram which shows the grouped historial through horizontal and vertical lines for clusters and stages, respectively. Dendrogram is an important statistical tool to evaluate the group homogeneity and allows to decide the cluster optimal number.

## 2.6. Determination of critical loads to Pb and Cd in soils

To obtain the critical loads for Pb and Cd in the study area, the approach of de Vries and Bakker, 1996 [18] was used. This methodology makes distinction between agricultural and forest soils. Due to in the sampling locations the soils not present vegetation and root crops are referenced [19], the model to agricultural was applied. Fig. 1 illustrates the various fluxes that should be considered.

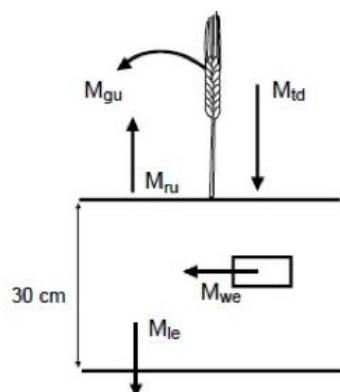


Figure 1. Fluxes of the heavy metals in arable land

Symbols of Figure 1 corresponding with:  $M_{td}$  = the total load atmospheric deposition of heavy metal M;  $M_{gu}$  = the flux of M by growth uptake;  $M_{ru}$  = the flux of M by root uptake;  $M_{we}$  = the flux of M by weathering and  $M_{le}$  = the flux of M by leaching. The necessary equations to obtain the critical in arable soils are:

$$M_{tl(crit)} = M_{ru} - M_{we} + M_{le(crit)}$$

$$M_{ru} = F_{gr} \cdot [M]_{veg}$$

$$M_{le(crit)} = F_{le} \cdot [M]_{s(crit)} / K_d$$

$$F_{le} = \text{Average precipitation} - 0.9 E_p$$

where  $M_{d(crit)}$  = the total load of the heavy metal M (deposition + other loads);  $F_{gr}$  = the annual crop yield;  $[M]_{veg}$  = the concentration of metal M in the crop;  $F_{le}$  = the yearly water flux from the bottom of the rooting zone;  $[M]_{s(crit)}$  = the critical concentration of M in the soil;  $K_d$  = the partition coefficient of M between soil and soil solution;  $E_p$  = soil evapotranspiration.

The annual average concentrations obtained from the present study for Cd and Pb were compared with the critical loads determinate through the above equations.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Quality assurance

ICP-MS accuracy tracing was carried out through routinely measurements of sintectic standard solutions, in accordance to UNE-EN 14902-2006 norm. As testing solutions, sintetic standards of  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  were used.

Furthermore, IFTAD samples and five 1633b Coal Fly Ash certified reference material samples were analyzed in the same batch. Recovery percentage between 80 and 100 for all elements studied were obtained.

#### 3.2. Spatial and temporal variability of the IFTAD samples gravimetry

A 156 quartz fiber filters gravimetry corresponding to 2010 and 2011 samples were evaluated to study their spatial and temporal variability. Fig. 2 shows the average gravimetry per year in each sampling location.

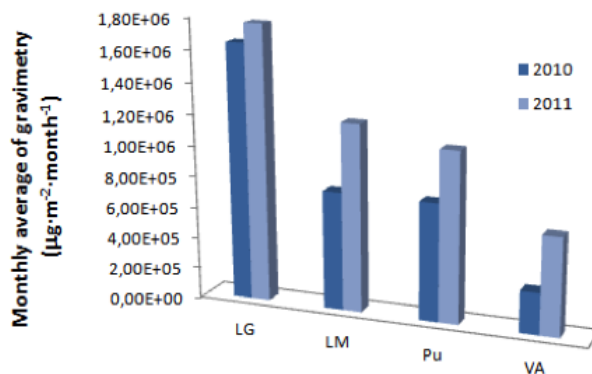


Figure 2. Monthly averages of gravimetry comparison per year in each location

According to averages values of the gravimetry, the sampling locations were ordered of highest to lowest average value. Highest values at LG were obtained and important difference with the other three locations was observed. Nevertheless, to affirm about the statistically significant differences between LM, PU and VA, and a Wilcoxon statistical test was used. Absence of statistically significant differences between PU and VA was detected using a p-value <0,05. Furthermore, statistically significant differences between PU and VA with LM location were found. Regarding to temporal variability, higher averages gravimetry values of 2011 than 2010 were observed (Fig. 3 and 4).

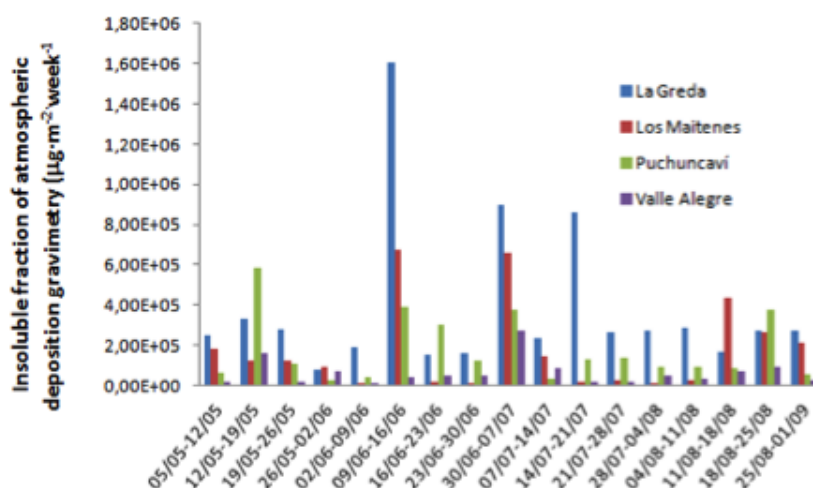


Figure 3. Temporal variability of samples gravimetry in 2010 year

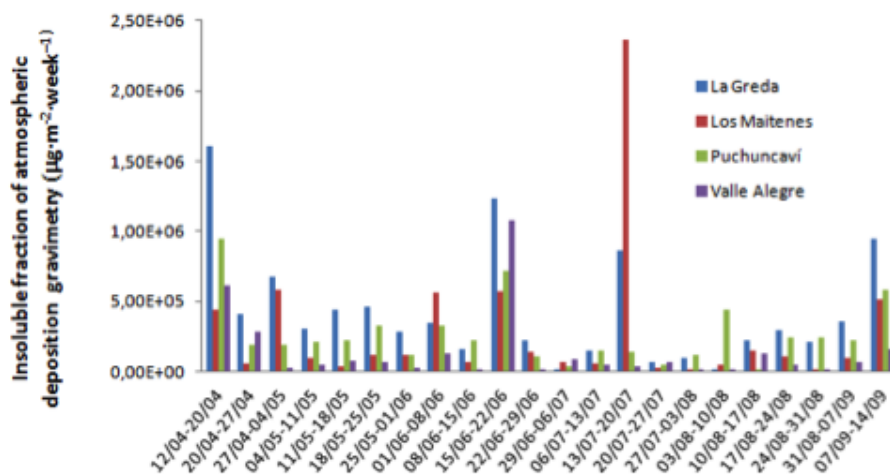


Figure 4. Temporal variability of samples gravimetry in 2011 year

When weekly gravimetry values of 2010 were studied, except sometimes the highest gravimetry at LG were registered. Order from highest to lowest value in each sampling week was the same in the major cases that the order observed in Fig 2. The same conclusion with the 2011 values was obtained.

### 3.3. Spatial and temporal variability of analyzed elements

Later to gravimetry study, spatial and temporal variability of the analyzed elements in the IFTAD samples were investigated. A total of 14 elements (As, Al, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mn, Pb, Sb, Ti, V and Zn) in 156 samples were studied. The average concentrations as well as the median, minimum and maximum values of all elements analyzed in IFTAD samples for each sampling campaign in the different sampling locations are shown in Tables 1a and 1b.

**Table 1a.** Mean, median, minimum and maximum values of each element in La Greda and Los Maitenes during (2010) and 2011 sampling periods. Units in  $\mu\text{g m}^{-2} \text{week}^{-1}$

|    | La Greda             |                      |                     |                      | Los Maitenes        |                     |                     |                      |
|----|----------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
|    | Mean                 | Median               | Min                 | Max                  | Mean                | Median              | Min                 | Max                  |
| As | 71,2<br>(99,4)       | 63,4<br>(76)         | 17,6<br>(0,007)     | 163,4<br>(333,4)     | 52,3<br>(49,1)      | 46,7<br>(35,9)      | 0,006<br>(0,007)    | 134,5<br>(104,7)     |
| Pb | 292,8<br>(505,4)     | 239,5<br>(465)       | 97,4<br>(130,5)     | 691,2<br>(941,7)     | 159,1<br>(289,5)    | 130,7<br>(247)      | 82<br>(143,7)       | 385,7<br>(640,4)     |
| Cd | 3,8<br>(8,8)         | 2,8<br>(5,1)         | 0,9<br>(0,0001)     | 11,6<br>(42,7)       | 1,5<br>(0,8)        | 1,4<br>(0,9)        | 0,8<br>(0,0001)     | 4,6<br>(1,9)         |
| Ni | 21,8<br>(108,2)      | 16,2<br>(111,1)      | 0,001<br>(42,3)     | 96,7<br>(193,2)      | 13<br>(87,9)        | 7,9<br>(96,5)       | 0,0007<br>(0,004)   | 85,7<br>(123,6)      |
| V  | 65,5<br>(23,4)       | 64,6<br>(0,002)      | 0,001<br>(0,002)    | 151,3<br>(97,9)      | 28,8<br>(9,6)       | 31,9<br>(0,002)     | 0,001<br>(0,002)    | 113,2<br>(86,9)      |
| Mn | 215,2<br>(183,7)     | 190,5<br>(166,5)     | 20,2<br>(40,7)      | 642,3<br>(497,7)     | 94,3<br>(127,6)     | 70,5<br>(85,5)      | 19,3<br>(0,001)     | 282,1<br>(456,1)     |
| Cu | 6553,7<br>(11063,0)  | 5301,8<br>(10851,5)  | 925,8<br>(276,3)    | 22456,9<br>(31413,7) | 2758,4<br>(4427,2)  | 2237,4<br>(3539,3)  | 988,1<br>(1344,9)   | 6866<br>(11637,3)    |
| Zn | 1151,7<br>(3379,9)   | 986,4<br>(2859)      | 223,1<br>(978,3)    | 2830,8<br>(8659,9)   | 299,9<br>(1856,8)   | 249,3<br>(1423,6)   | 89,8<br>(275,4)     | 1210,7<br>(4695,9)   |
| Sr | 107,4<br>(<LOD)      | 80,2<br>(<LOD)       | 0,0003<br>(<LOD)    | 279,5<br>(<LOD)      | 54,1<br>(<LOD)      | 42,2<br>(<LOD)      | 18,1<br>(<LOD)      | 153,9<br>(<LOD)      |
| Ti | 1569,6<br>(2982,5)   | 1200,3<br>(2853,7)   | 119,5<br>(1972,7)   | 5196,7<br>(5348,1)   | 741,6<br>(3119,3)   | 493,6<br>(2838,4)   | 137,4<br>(1283,2)   | 2599,4<br>(6146,5)   |
| Sb | 19,2<br>(29,5)       | 13,6<br>(23,6)       | 2,8<br>(8,7)        | 57,6<br>(64,1)       | 11,1<br>(14,3)      | 9,6<br>(10)         | 4,3<br>(0,0001)     | 28<br>(31,7)         |
| Cr | 30,1<br>(45,8)       | 5,8<br>(0,003)       | 0,0004<br>(0,003)   | 277,9<br>(194,4)     | 8,2<br>(0,003)      | 0,0004<br>(0,003)   | 0,0004<br>(0,003)   | 74<br>(0,003)        |
| Co | 9,6<br>(9,1)         | 7<br>(9,5)           | 0,7<br>(1,9)        | 33,9<br>(19,2)       | 4,2<br>(4,5)        | 3,9<br>(3,8)        | 1,1<br>(0,0001)     | 10,1<br>(12,1)       |
| Y  | 4,9<br>(<LOD)        | 4,9<br>(<LOD)        | 0,0001<br>(<LOD)    | 19,4<br>(<LOD)       | 2,2<br>(<LOD)       | 0,0001<br>(<LOD)    | 0,0001<br>(<LOD)    | 13,1<br>(<LOD)       |
| K  | 2942,2<br>(2365,4)   | 2035,9<br>(1680,3)   | 0,02<br>(0,02)      | 8853,4<br>(8853,4)   | 1101,4<br>(2115,1)  | 744,2<br>(1052,6)   | 0,02<br>(0,02)      | 4624,6<br>(8259,1)   |
| Ba | 431,1<br>(1497,6)    | 331,6<br>(1641,6)    | 97,8<br>(207,2)     | 1214,9<br>(2412,2)   | 245,2<br>(1553,4)   | 174,7<br>(1541,1)   | 68,4<br>(495,6)     | 1151,9<br>(4104,7)   |
| Fe | 22682,3<br>(63632,9) | 19804,8<br>(63244,6) | 2444,9<br>(49632,9) | 69786,6<br>(0,7)     | 9100,4<br>(58872,3) | 7781,2<br>(55142,8) | 2317,7<br>(33936,5) | 25314,2<br>(90186,9) |
| Al | 9561,9<br>(8741,9)   | 7218,8<br>(10834,9)  | 0,1<br>(0,7)        | 33453,5<br>(34515,9) | 4507,5<br>(13753)   | 2218,3<br>(11434,5) | 0,1<br>(0,7)        | 21284,2<br>(63098,7) |

**Table 1b.** Mean, median, minimum and maximum values of each element in Puchuncaví and Valle Alegre during (2010) and 2011 sampling periods. Units in  $\square \text{m}^{-2} \text{week}^{-1}$

|    | Puchuncaví         |                     |                  |                      | Valle Alegre        |                     |                     |                      |
|----|--------------------|---------------------|------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
|    | Mean               | Median              | Min              | Max                  | Mean                | Median              | Min                 | Max                  |
| As | 16,1<br>(12,2)     | 18,9<br>(0,01)      | 0,01<br>(0,01)   | 33,2<br>(147,6)      | 10,2<br>(1,8)       | 0,01<br>(0,01)      | 0,01<br>(0,01)      | 104,9<br>(31,3)      |
| Pb | 61,5<br>(216)      | 57,6<br>(172,2)     | 17,4<br>(103,6)  | 125,4<br>(539,9)     | 49,7<br>(226,9)     | 33,7<br>(196,5)     | 11<br>(85,3)        | 247,7<br>(722,8)     |
| Cd | 2,9<br>(1,3)       | 1,1<br>(0,001)      | 0,5<br>(0,001)   | 39,1<br>(16,9)       | 1,8<br>(0,1)        | 0,8<br>(0,001)      | 0,6<br>(0,001)      | 17,5<br>(0,7)        |
| Ni | 13<br>(187,4)      | 6,4<br>(93,7)       | 0,001<br>(76,7)  | 58,6<br>(1448)       | 7,1<br>(119)        | 4,1<br>(91,3)       | 0,001<br>(24,5)     | 44,2<br>(426,8)      |
| V  | 47,1<br>(4,1)      | 47,2<br>(0,002)     | 0,001<br>(0,002) | 97,2<br>(69,4)       | 24<br>(0,002)       | 0,01<br>(0,002)     | 0,001<br>(0,002)    | 159,8<br>(0,002)     |
| Mn | 178,3<br>(177,1)   | 148,6<br>(149,7)    | 22,7<br>(60,3)   | 642,6<br>(389,9)     | 89,7<br>(54,8)      | 45,1<br>(46,5)      | 15,9<br>(0,001)     | 495,3<br>(157,1)     |
| Cu | 833,6<br>(1763,1)  | 768,8<br>(1635,6)   | 36,5<br>(276,3)  | 1524,5<br>(6258,9)   | 874,4<br>(1215,7)   | 445,4<br>(911,2)    | 280<br>(287,6)      | 6418,2<br>(4592,8)   |
| Zn | 181,5<br>(2834,1)  | 140,1<br>(2112,1)   | 0,02<br>(883,7)  | 516,2<br>(10262,1)   | 258<br>(1845,4)     | 119,5<br>(1302)     | 0,02<br>(662,5)     | 1611,3<br>(4463,9)   |
| Sr | 76,1<br>(<LOD)     | 64,4<br>(<LOD)      | 0,001<br>(<LOD)  | 248<br>(<LOD)        | 42,2<br>(<LOD)      | 28,3<br>(<LOD)      | 0,001<br>(<LOD)     | 162,1<br>(<LOD)      |
| Ti | 1227,4<br>(2653,2) | 988,9<br>(2589,4)   | 0,01<br>(2137,2) | 3768,3<br>(4282,2)   | 664,9<br>(2352,3)   | 411,3<br>(2006,4)   | 114<br>(1572,6)     | 3054,5<br>(4134,8)   |
| Sb | 5,7<br>(6,7)       | 3,5<br>(4,6)        | 1,1<br>(0,001)   | 37,8<br>(37,1)       | 4,3<br>(1,6)        | 2,4<br>(0,0001)     | 1<br>(0,001)        | 30,1<br>(7,1)        |
| Cr | 24,6<br>(77,4)     | 0,0004<br>(0,003)   | 0,001<br>(0,003) | 262<br>(1157,4)      | 12,1<br>(85,9)      | 0,001<br>(0,003)    | 0,001<br>(0,003)    | 127,7<br>(787,3)     |
| Co | 6,5<br>(4,6)       | 3,7<br>(3,4)        | 1,7<br>(1,5)     | 40,7<br>(14,3)       | 2,8<br>(1,7)        | 1,6<br>(1,4)        | 0,5<br>(<LOD)       | 17,2<br>(5,8)        |
| Y  | 3,9<br>(0,001)     | 0,0001<br>(0,001)   | 0,001<br>(0,001) | 13,4<br>(0,001)      | 2,6<br>(0,001)      | 0,001<br>(0,001)    | 0,001<br>(0,001)    | 16<br>(0,001)        |
| K  | 2307,6<br>(3154,6) | 1992,1<br>(1887)    | 0,02<br>(0,02)   | 8432,9<br>(21321,2)  | 1015,2<br>(1573,9)  | 580,9<br>(1019,3)   | 0,02<br>(0,02)      | 5923,2<br>(5923,2)   |
| Ba | 141,4<br>(1274,4)  | 135,7<br>(1439,5)   | 0,001<br>(207,2) | 397,1<br>(1895,4)    | 84,4<br>(1667,1)    | 57,6<br>(1381,9)    | 25,4<br>(330,6)     | 330,7<br>(5369,9)    |
| Fe | 10765<br>(55691)   | 9088,2<br>(54636,5) | 0,1<br>(47199,1) | 32288,9<br>(68319,5) | 6308,8<br>(52686,4) | 3847,2<br>(50605,6) | 1304,2<br>(44137,8) | 32856,4<br>(69348,2) |
| Al | 8277,3<br>(4146,4) | 6528,4<br>(0,7)     | 0,1<br>(0,7)     | 37349,9<br>(17879,3) | 3057,7<br>(4922,7)  | 0,1<br>(0,7)        | 0,1<br>(0,7)        | 24169,9<br>(46287,5) |

First, the spatial variability of the analyzed elements was studied. Higher average values for all elements were found in LG than the other three sampling locations. In most cases, average values were in 2011 lower than 2010.

The major differences between the deposition recorded are in LG locations with Pu and VA sampling sites. Differences between LG and LM could indicate a strong influence of wind on the diffusion of pollutants, as both locations are at similar distances from de

industrial complex (LG: 1.89 km and LM: 2.52 km). The most similar places in terms of pollutant deposition are received are PU (8.58 km) and VA (6.43 km). In this case the distance seems to be the most important factor.

When the Tables 1a and 1b were studied, different trends in any elements were observed. There are two elements group: As, Cd, Co, Cu, Pb, Sb, Fe, V and Zn which present averages values in LG very higher than LM, PU and VA; and Al, Ba, K, Mn and Ti with similar insoluble atmospheric deposition average values in the four sampling points. This information is valuable because can be relevant to know the pollutants origin.

Fe registered the highest weekly average insoluble deposition values in all locations (63633 and 22682  $\mu\text{m m}^{-2} \text{ week}^{-1}$  in La Greda, 58872 and 9100  $\mu\text{m m}^{-2} \text{ week}^{-1}$  in Los Maitenes, 55691 and 10765  $\mu\text{m m}^{-2} \text{ week}^{-1}$  in Puchuncaví and 52686 and 6309  $\mu\text{m m}^{-2} \text{ week}^{-1}$  in Valle Alegre, for each study year respectively. Cu, Pb, As and Zn present the majors different between sampling location with values of weekly average insoluble deposition ( $\mu\text{m m}^{-2} \text{ week}^{-1}$ ) of 11063 and 6554 for Cu, 505 and 293 for Pb, 99 and 71 for As and 3380 and 1152 for Zn in La Greda; 4427 and 2758 for Cu, 290 and 159 for Pb, 49 and 52 for As and 1857 and 300 for Zn in Los Maitenes; 1763 and 834 for Cu, 216 and 62 for Pb, 12 and 16 for As and 2834 and 182 for Zn in Puchuncaví and 1216 and 874 for Cu, 227 and 50 for Pb, 2 and 10 for As and 1845 and 258 for Zn in Valle Alegre, to 2010 and 2011 years respectively. A very important Cu-smelter placed in Puchuncaví region emits large amounts of Cu to the atmosphere as well as As, Cd, Pb, Zn and Ti [20].

Comparing the average deposition values for some potentially toxic trace elements in the Puchuncaví-Ventanas industrial complex place with other regions, similar values have been found. Cu average value of 13115  $\mu\text{m m}^{-2} \text{ week}^{-1}$  was registered in a highly industrialized area of Huelva [2] which is very similar to Cu average value in La Greda. However, the lowest impact area in Puchuncaví region, Valle Alegre area, showed values ten times higher than a background area of Huelva concretly in Doñana National Park [2].

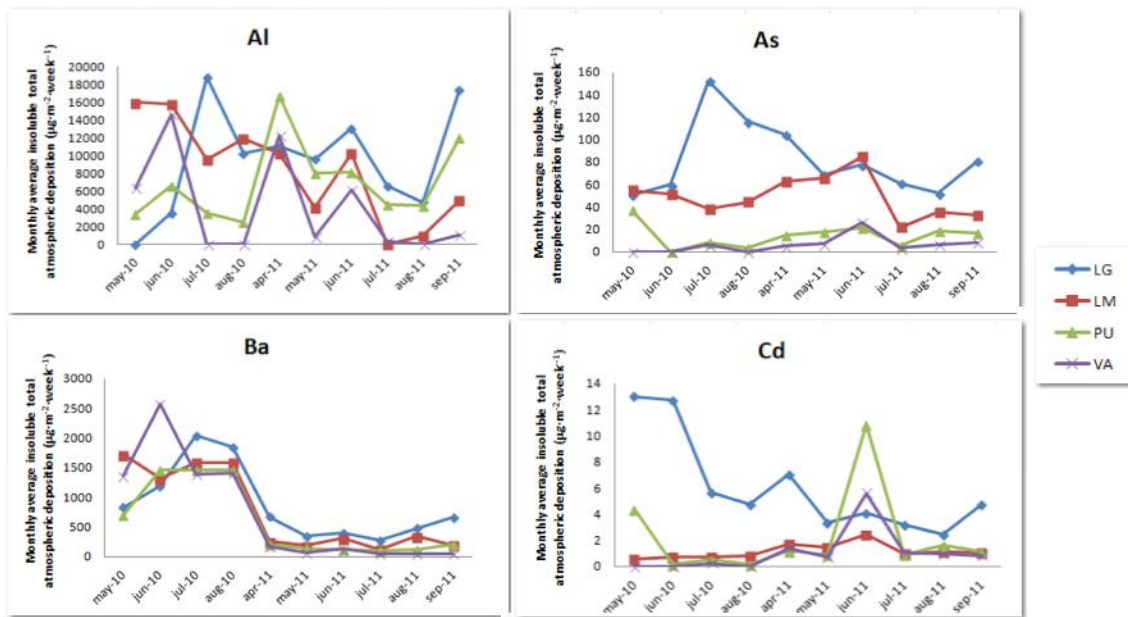


Figure 5a. Weekly average of Al, As, Ba and Cd per location and sampling month

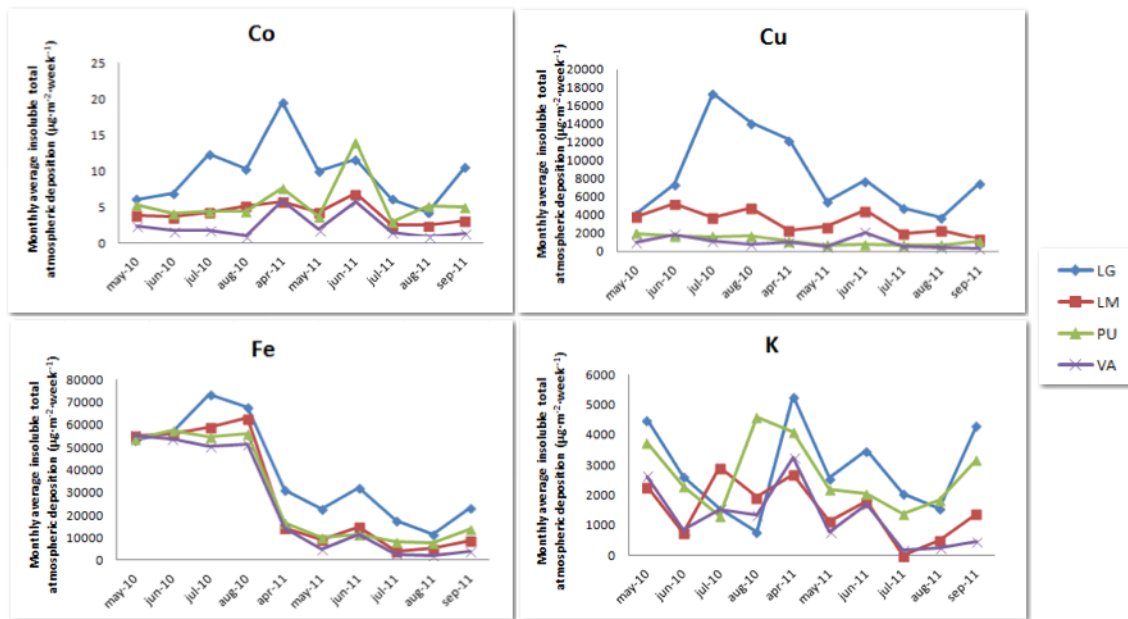


Figure 5b. Weekly average of Co, Cu, Fe and K per location and sampling month



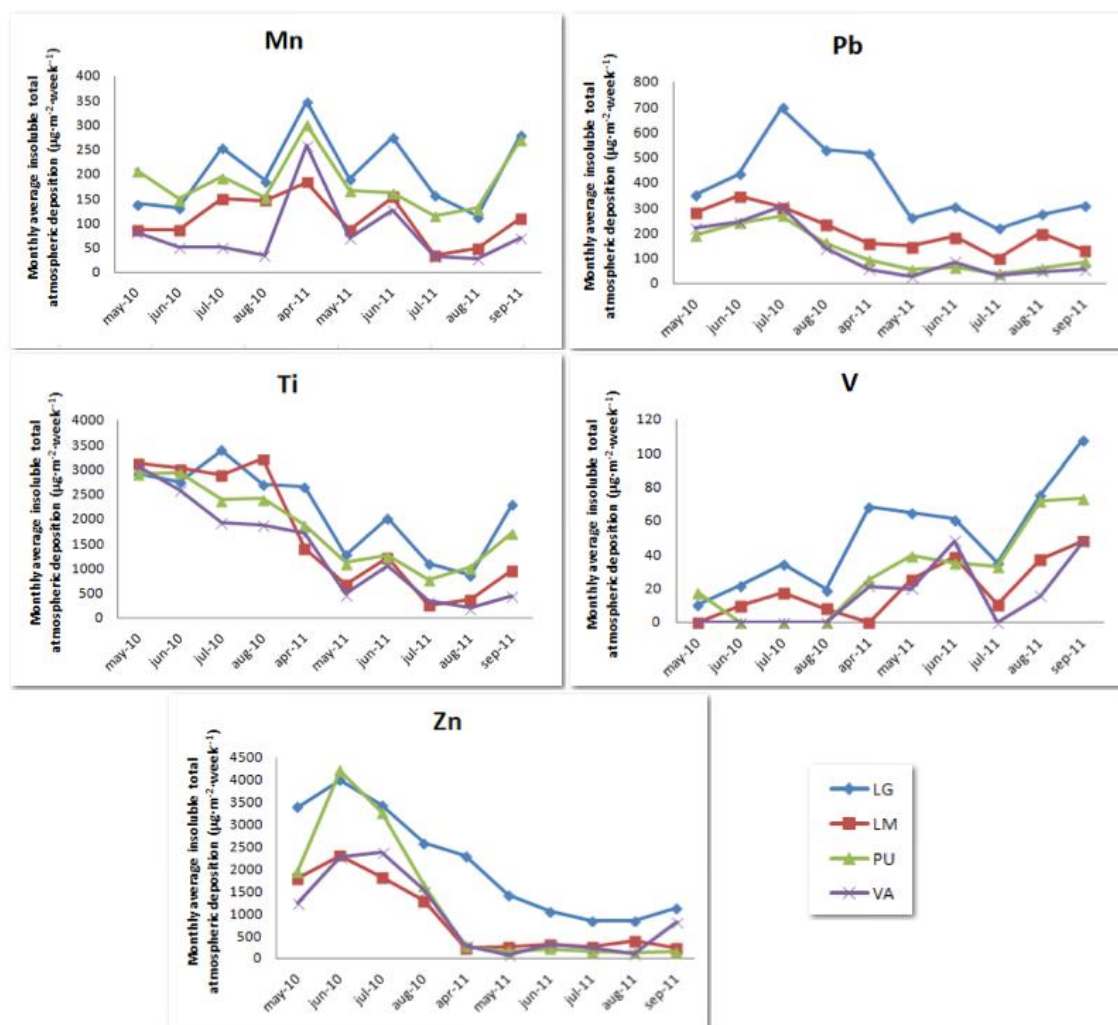


Figure 5c. Weekly average of Mn, Pb, Ti, V and Zn per location and sampling month

Regarding to temporal variability, all elements were represented separately using the monthly average in each location in Fig 5a, 5b and 5c. A clearly temporal trend allocation in the results not was possible. However, three different temporal trends may be found in the analyzed elements. The first group will be composed by Al, K, Mn, Co and V, elements with crustal nature referenced. In the graphics of these elements can be seen a similar pattern with maximum values in jul-10, apr-11, jun-11 and sep-11 in LG location. The second group are elements marker of industrial activities o anthropogenic sources as Ba, As, Cu, Cd, Pb and Sb. These elements present a peak of values from jun-10 to may-11, which might be an indication of correctives measures in the industrial complex or lower industrial activity. Eventually, Fe, Zn and Ti are grouped in the third trend, which show a similar decrease in the atmospheric deposition data from the may-10 to aug-11.

### 3.4. Sources statistical analysis

To identify the possible sources that influence the chemical composition of the insoluble atmospheric deposition and to highlight spatial and temporal differences, the chemometric treatment of the experimental data was carried out through the application of two well-known statistical multivariate analysis techniques: principal component analysis (PCA) and hierarchical clustering analysis (HCA).

PCA is a well-established method for aerosol analysis after its first application to aerosol source apportionment [7,21]. In some studies, it may be difficult to extract information from PCA, especially if sources with similar profiles are present, so extra information may be needed to achieve a full interpretation of the data [22]. For this reason HCA has also been performed. HCA is an effective statistical method for the qualitative study of atmospheric aerosol composition and can be used to confirm the groups of variables obtained with PCA [23-24]. Data elaboration has been performed with XIStat 2009.1.02 software package.

Previously to chemometric analysis the data should be prepared. With this aim, the complete matrix data was submitted to variables transformation through (n-1) standardization and using the average values instead of lost data.

**Table 2.** Principal component analysis variable coefficients

| <i>Industrial factor</i> | <i>Traffic factor</i> | <i>Mineral factor</i> |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| As <b>0.890</b>          | Ba <b>0.927</b>       | Mn <b>0.865</b>       |
| Cu <b>0.885</b>          | Fe <b>0.904</b>       | K <b>0.795</b>        |
| Sb <b>0.872</b>          | Cd <b>0.841</b>       | V <b>0.781</b>        |
| Pb <b>0.724</b>          | Ti <b>0.667</b>       | Al <b>0.748</b>       |
| Co <b>0.647</b>          | Zn <b>0.563</b>       |                       |
| %V 28                    | 22                    | 24                    |

Three common factors were detected accounting for 74% of the variance (Table 2). First factor grouped elements of industrial activity origin as As, Cu, Sb, Pb and Co [25-27]. This source in deposition confirms the impact of the industrial emissions from the Puchuncaví-Ventanas industrial complex on remote areas as La Greda, Los Maitenes, Puchuncaví and Valle Alegre. For second factor traffic elements marker were found. So, Zn, Ba and Fe have been reported in the literature as brake dust marker [28], whereas Ti and Cd are representative elements of road dust [28]. Last, the third factor consisted of mineral-crustal elements as Mn, K, V and Al [25,29].

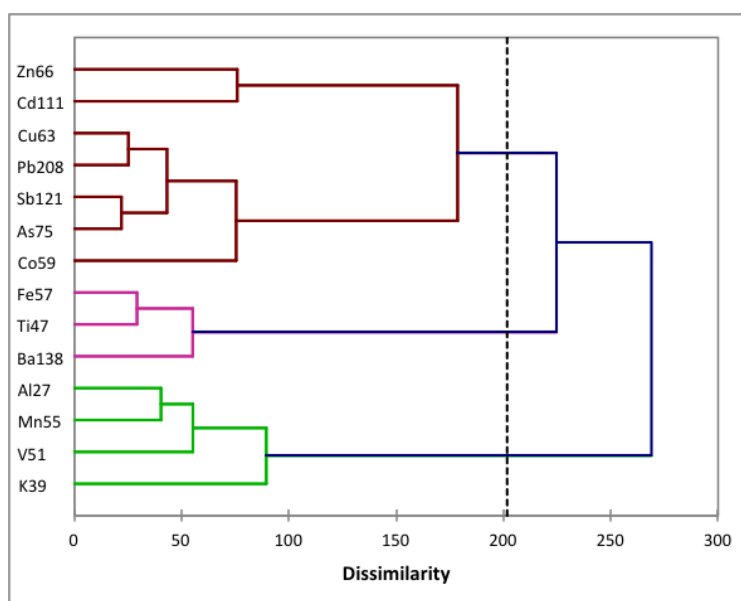


Figure 6. Dendrogram of the variables

The cluster analysis allowed to obtain the dendrogram shows in Fig 6. First cluster is characterized by Zn, Cd, Cu, Pb, Sb, As and Co, that are linked at different levels of dissimilarity, suggesting that they do not derive from a single emission source but they are likely all emitted in atmosphere from several anthropogenic sources [7]. Thus Cu, Pb, Sb, As and Co, linked at a low level of dissimilarity, could represent the industrial activity source since they are usually associated with emissions from industrial activity, like copper smelting, coal-fired power plant or steel industry [25-27,29]. This group is linked at a higher level of dissimilarity with Zn and Cd which have been reported as smelting and steel industry marker [29]. A second cluster consisting of Fe, Ti and Ba that as above was mentioned, are elements usually associated with traffic emissions [28]. Finally, a third cluster was obtained and was characterized by Al, Mn, V and K, all these denominated by any researchers as mineral-crustal [25,29].

The information obtained from PCA and HCA was very similar but a different was observed. The second factor in PCA was characterized by Ti, Ba, Fe, Cd and Zn; whereas in HCA Cd and Zn were in a different cluster of the rest. This cause could to explain that traffic factor is strongly associated with industrial factor and consequently may be due to heavy vehicles used in the industry.

### **3.5. Critical loads**

In the frame of the convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (LRTAP) of the United Nations Economic Commission for Europe (UNECE), the Working Group on Effects (WGE) coordinates the Protocol on Heavy Metals agreed in 1998. This group considers three harmful HMs: Cd, Pb and Hg. This is the reason because the studies with critical loads only evaluate these three elements [13].

In our research, due to the sampling location soils showed similar nature [19], the same equations coefficients were used for all. The critical loads obtained were  $208.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$  for Cd and  $38.4 \mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$  for Pb. The annual average values calculated during 2010 in  $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$  units were 458.9 and 26353 in LG, 78.2 and 15095 in LM, 67.8 and 11263 in Pu, and 5.2 and 11831 in Valle Alegre for Cd and Pb respectively. In the case of the 2011, the data obtained in  $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$  were 198.1 and 15267 in LG, 78.2 and 6815 in LM, 151.2 and 3206 in Pu, and 93.8 and 2592 in VA for Cd and Pb respectively.

According to the results, can be concluded that the critical load for Cd only was exceeded in La Greda location in the sampling campaign of 2010. During 2011, the critical load for Cd not was superated but in LG the average value determinate was very nearby. On the other hand, the data of Pb were higher than the critical load in all sampling locations during the complete studied period (2010-2011). This conclusions, shows clearly the needed of corrective measures to improve the environmental quality in the Puchuncaví region.

### **4. Conclusions**

Insoluble fraction of the total atmospheric deposition samples collected in the vicinity of an industrial complex were determinate to obtain elemental profile in four different locations. The results show a spatial trend, where higher average values for all elements were found in La Greda. The major differences of deposition recorded were registered between La Greda and Puchuncaví and Valle Alegre. The location with lower deposition values was Valle Alegre. Regarding to temporal variation of the data, a clearly trend assignation not was possible; however, the data of 2011 are lower than 2010 which may be indicative of correctives measures o lower industrial activity in the industrial complex. Higher average values were measured to Cu in all samples which

was to be expected for the presence of an important copper smelter on the industrial complex.

PCA analysis detected three different factors. First group composed by marker of industrial activity as As, Cu, Sb, Pb and Co; second group formed by traffic marker elements as Zn, Ba and Fe, and eventually a third group composed by crustal nature elements as Mn, K, V and Al. The information obtained from the HCA was very similar.

Critical load approach to Cd and Pb avoid the evaluation of the atmospheric deposition registered in the study area. The levels of deposition of Pb determinate in this research work are in order to 600 times the critical load for Pb. This zone should be treated to improve significantly the environmental quality.

### **Acknowledgements**

We thank the International Development Cooperation Spanish Agency (AECID), project A1/037813/11), the European Union (FEDER) and the Extremadura Government (GR10091).

### **References**

- [1] L. Morselli, P. Olivieri, B. Brusori, F. Passarini, *Environmental Pollution* 124 (2003) 457-469.
- [2] S. Castillo, J.D. de la Rosa, A.M. Sánchez de la Campa, Y. González-Castanedo, R. Fernández-Camacho, *Atmospheric Environment* 77 (2013) 509-517.
- [3] J. Gunawardena, P. Egodawatta, G.A. Ayoko, A. Goonetilleke, *Atmospheric Environment* 68 (2013) 235-242.
- [4] M. Viana, T.A.J. Kuhlbusch, X. Querol, A. Alastuey, R.M. Harrison, P.K. Hopke, W. Winiwarter, M. Vallius, S. Szidat, A.S.H. Prévôt, C. Hueglin, H. Bloemen, R. Hitzenberger, *Aerosol Sci.* 39 (2008) 827-849.

- [5] J. Yin, A.G. Allen, R.M. Harrison, S.G. Jennings, E. Wright, M. Fitzpatrick, T. Healy, E. Barry, D. Ceburnis, D. McCusker, *Atmos. Res.* 78 (2005) 149-165.
- [6] L. Alleman, L. Lamaison, E. Perdrix, A. Robache, J. Gallo, *Atmos. Res.* 96 (2010) 612-625.
- [7] M. Malandrino, M. Di Martino, G. Ghiotti, F. Geobaldo, M.Mm Grosa, A. Giacomino, O. Abollino, *Microchemical Journal* 107 (2013) 76-85.
- [8] A. Stortini, M. Freda, A. Cesari, W. Cairns, D. Contini, C. Barbante, F. Prodi, P. Cescon, A. Gambaro, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 6296-6304.
- [9] S. Parra, M.A. Bravo, W. Quiroz, T. Moreno, A. Karanasiou, O. Font, V. Vidal, F. Cereceda-Balic. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 138 (2014) 127-132.
- [10] A. Karanasiou, P. Siskos, K. Eleftheriadis, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 3385-3395.
- [11] J. Tan, J. Duan, F. Chai, K. He, J. Hao, *Atmos. Res.* 139 (2014) 90-100.
- [12] W. De Vries, J.E. Groenenberg, *Environmental Pollution* 157 (2009) 3422-3432.
- [13] S.R. Rieder, E. Tipping, S. Zimmermann, E. Graf-Pannatier, P. Waldner, M. Meili, B. Frey, *Science of the Total Environment* 468-469 (2014) 864-876.
- [14] F. Rueda-Holgado, M.R. Palomo-Marín, L. Calvo-Blázquez, F. Cereceda-Balic, E. Pinilla-Gil, *Talanta* 125 (2014) 125-130.
- [15] E. Bernalte, S. Salmanighabeshi, F. Rueda-Holgado, M.R. Palomo-Marín, C. Marín-Sánchez, F. Cereceda-Balic, E. Pinilla-Gil, *International Journal of Environmental Science and Technology* (2014)
- [16] M.R. Palomo-Marín, E. Pinilla-Gil, L. Calvo-Blázquez, *Electroanal.* 23 (1) (2011) 215-221.
- [17] M.M. Viana (2003) Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona.
- [18] W. de Vries, D.J. Bakker. Manual for calculating critical loads of heavy metals for soils and surface waters. Report 114, DLO Winand Staring Centre, the Netherlands.
- [19] CIREN (2003). Centro de Información sobre Recursos Naturales. Estudio geográfico de la comuna de Puchuncaví.

- [20] A.M. Sánchez de la Campa, J. de la Rosa, Y. González-Castanedo, R. Fernández-Camacho, A. Alastuey, X. Querol, A.F. Stein, J.L. Ramos, S. Rodríguez, I. García Orellana, S. Navas, *Journal of Environmental Monitoring* 13 (2011) 1276-1287.
- [21] G.D. Thurston, J.D. Spengler, *Atmospheric Environment* 19 (1985) 9-25.
- [22] P. Prendes, J.M. Andrade, P. López-Mahia, D. Prada, *Talanta* 49 (1999) 165-178.
- [23] G. Dongarrà, E. Manno, D. Barrica, M. Voltaggio, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 7977-7986.
- [24] D. Contini, A. Genga, D. Cesari, M. Siciliano, A. Donato, M.C. Bove, M.R. Gualcito, *Atmos. Res.* 95 (2010) 40-54.
- [25] X. Querol, M. Viana, A. Alastuey, F. Amato, T. Moreno, S. Castillo, J. Pey, J. de la Rosa, A. Sánchez de la Campa, B. Artíñano, P. Salvador, S. García dos Santos, R. Fernández-Patier, S. Moreno-Grau, L. Negral, M.C. Minguillón, E. Monfort, J.I. Gil, A. Inza, L.A. Ortega, J.M. Santamaría, J. Zabalza, *Atmospheric Environment* 41 (34) (2007) 7219-7231.
- [26] A. Alastuey, N. Moreno, X. Querol, M. Viana, B. Artíñano, J.A. Luaces, J. Basora, A. Guerra, *Atmospheric Environment* 41 (30) (2007) 6366-6378.
- [27] A.M. Sánchez de la Campa, J. de la Rosa, X. Querol, A. Alastuey, E. Mantilla, *Environmental Research* 103 (3) (2007) 305-316.
- [28] J.J. Schauer, G.C. Lough, M.M. Shafer, W.F. Christensen, M.F. Arndt, J.T. De Minter, *Research Report*, 133 (2006). Health Effects Institute.
- [29] M. Viana, X. Querol, A. Alastuey, J.I. Gil, M. Menéndez, *Chemosphere* 65 (11) (2006) 2411-2418.





### **Artículo 3**

“Miniaturized voltammetric stripping on screen printed gold electrodes for field determination of copper in atmospheric deposition”



## **Miniaturized voltammetric stripping on screen printed gold electrodes for field determination of copper in atmospheric deposition**

F. Rueda-Holgado<sup>a</sup> \*, E. Bernalte<sup>a</sup> , M.R. Palomo-Marín<sup>a</sup>, L. Calvo-Blázquez<sup>a</sup>, F. Cereceda-Balic<sup>b</sup>, E. Pinilla-Gil<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Analítica, Universidad de Extremadura, Av. de Elvas s/n 06006, Badajoz, España

<sup>b</sup>Centro de Tecnologías Ambientales, Universidad Técnica Federico Santa María, Av. de España, Valparaíso, Chile

### **Abstract**

The applicability of commercial screen-printed gold electrodes (SPGEs) connected to a portable potentiostat and a laptop has been explored to optimize a new square wave anodic stripping voltammetric method for onsite determination of soluble Cu(II) in atmospheric deposition samples taken around an industrial complex. Electrode conditioning procedures, chemical and instrumental variables have been optimized to develop a reliable method capable of measuring dissolved copper with a detection limit of 3.7 ng mL<sup>-1</sup>, useful for pollution monitoring or screening purposes. The proposed method was tested with the SLRS-5 River Water for Trace Metals (recoveries 109.9-113.1%) and the SPS-SW2 Batch 121 Elements in Surface Waters (recoveries 93.2-97.6%). The method was applied to soluble Cu(II) measurement in liquid samples taken by a total atmospheric deposition collector modified with a quartz filter for soluble and insoluble elemental speciation. The voltammetric measurements on field samples were tested in the lab by a reference ICP-MS method, with good agreement. The proposed method proved capability for field operation during a two weeks monitoring campaign.

**Keywords:** SWASV, Copper, Atmospheric deposition speciation, Screen-printed gold electrodes.



## 1. Introduction

Heavy metal monitoring in atmospheric deposition provides key information to estimate anthropogenic impact on the atmospheric environment composition, and potential effects of precipitating material to the soil - plant - water system. Elemental profiles in atmospheric deposition are usually measured in air quality networks on samples collected and transferred to centralized laboratories for applying ICP-OES or ICP-MS protocols. The European EMEP network [1], the US NADP [2], and the EN 15841 standard methodologies [3] are good examples of this approach. While these are qualified strategies for standardized heavy metal monitoring, new approaches based on low cost, portable and miniaturized equipments for decentralized, on-site or even in situ measurements are desirable to obtain a closer and more flexible view of atmospheric deposition composition, with a better spatial and temporal data resolution. This is particularly appropriate when monitoring metallic pollutants deposition around industrial areas, where pollution patterns are highly dynamic, meteorological and production variability being the most relevant variability factors.

Voltammetric techniques are particularly well suited for field applications due to the availability of simple, conveniently sized, low cost and easy to operate instrumentation [4,5]. A variety of field-oriented analytical protocols and devices have been described in the literature including water [6,7], soil extracts [8] and biomonitor samples [9]. The advent of screen-printed electrodes coupled with miniaturized potentiostats has opened new possibilities that are being intensively explored in the recent years [10].

In this work, we present a new voltammetric method based on gold screen-printed electrodes (SPGEs) for on site copper monitoring in speciated atmospheric deposition, with application to environmental assessment around a copper smelter. The environmental impact of copper, although tempered by their low toxicity, is powered by the magnitude of mineral extraction, the diversity of industrial processes and the wide dissemination of its products. Copper in atmospheric particulates is a tracer element for traffic [11], burning oil [12], pigment production [13] and obviously copper smelters [12,14,15]. Anodic stripping voltammetry of copper on mercury electrodes is widely described in the literature [16,17,18] including its determination in samples of atmospheric particulate matter [19]. Gold electrodes are increasingly being considered for replacement of mercury in many voltammetric applications, including copper analysis, due to environmental concern. A few publications have described

voltammetric analysis of copper on screen-printed carbon [20], and gold electrodes. Laschi et al (2006) [21] briefly described the analytical behavior of Cu(II) on gold-based screen-printed electrode (SPE) in a publication devoted to the assay of Pb(II) in river water samples, whereas Meucci et al (2009) [22] used a graphite-based SPE modified with mercury for the determination of Cu(II) in fish samples, using square wave anodic stripping voltammetry. No reference has been found about on site heavy metal monitoring in atmospheric deposition by screen-printed voltammetric sensors, so we explore this approach here for rapid and reliable pollution assessment in the field, taking copper as a model analyte.

## **2. Experimental**

### **2.1. Reagents**

All chemicals used for the preparation of stock and standard solutions were of analytical grade. 1000 mg L<sup>-1</sup> stock solutions of Cu(II) and In(III) were supplied by Scharlau (Barcelona, Spain) and Panreac (Barcelona, Spain), respectively. Working solutions were prepared by dilution with ultrapure water obtained from a Wasserlab Ultramatic (Navarra de Tratamiento del Agua S.L., Pamplona, Spain) system. Dilute standards and real samples were adjusted to pH 2 with sub-boiled HNO<sub>3</sub> obtained from a quartz sub-boiling system (Kürner, Rosenheim, Germany). Dilute standards for calibration were prepared directly into the voltammetric cell. Hiperpur grade HCl purchased from Panreac (Barcelona, Spain) was used for the preparation of supporting electrolyte. Glassware and polyethylene containers were thoroughly conditioned for trace analysis i.e. soaked in hot nitric acid at 10% for 48 h, rinsed with ultrapure water, dried in stove and kept in hermetic plastic bags. Methacrylate voltammetric cells were similarly immersed in nitric acid at 10% for 24 h, rinsed in ultrapure water and air dried before use.

## 2.2. Reference materials and real samples

Certified Reference Materials SPS-SW2 Batch 121 Elements in Surface Waters (Spectrapure Standards, Norway) and SLRS-5 River Water for Trace Metals (Institute for National Measurement Standards, Canada), were used for accuracy testing.

Weekly, liquid atmospheric deposition samples were collected from several air quality monitoring stations in the vicinity of a copper smelter located at Puchuncaví, Chile. The samples were obtained by a normalized homemade total atmospheric deposition polyethylene collectors (as described e.g. in European Norm EN 15841:2009), consisting in an upper funnel connected to a lower bottle. The collectors were modified with an internal quartz filter, placed between the funnel and the bottle for separating the liquid and solid phases of the atmospheric deposition. An untreated aliquot of the liquid phase was analyzed on site for copper content by SWASV. The rest of the sample was acidified with HNO<sub>3</sub> to pH 2, transferred to the lab and stored at 4 ° C until analysis by ICP-MS.

## 2.3. Instrumentation

Lab based square wave voltammetric measurements for method development were performed on a CH Instrument model 660 D potentiostat/galvanostat (Austin, Texas, USA) interfaced with a laptop and controlled by CHI660D PC software.

Field voltammetric measurements were taken by a computerized hand-held, battery-powered  $\mu$ Stat 200 DropSens potentiostat/ galvanostat (DropSens, Oviedo, Spain) interfaced with a laptop. The whole analytical procedure is controlled by the DropSens PC software, including stirring of the samples by a battery operated stirrer.

SPGEs strips were purchased from Ecobioservices (Firenze, Italy). They are designed in a three electrode configuration printed on the same platform. Working electrode ( $\varnothing$  3 mm), counter electrode and pseudo-reference electrode are made of gold, graphite and silver, respectively. An insulating layer serves to delimit the working area and silver electric contacts. A macroporous structure similar to that described by Metters et al [23] was observed in an inspection of the working gold electrode with SEM. A specific connector allows the direct connection of the electrochemical strip to the potentiostat. A methacrylate voltammetric cell (DropSens, Oviedo, Spain) was used to perform the

analysis. It is especially suitable for immersing SPEs in 5 to 10 mL samples. The screen-printed strip is immersed in the solution, leaving the electrical connections outside. Deaeration process and standard additions are able to perform in this configuration.

The portable voltammetric equipment composed by the analytical cell and stirrer, the screen printed electrodes, the handheld DropSens potentiostat and the laptop is easily transportable in the laptop bag, and can be deployed in the field within less than 30 minutes after arriving to the sampling point.

A standard ICP-MS protocol for Cu(II) determination was applied on a PerkinElmer ELAN 9000 equipment (Waltham, MA, USA) for accuracy check of the electrochemical results. The instrument conditions and measurement parameters used in the analytical determination were 1000 W RF power, a carrier gas flow rate of 1 L min<sup>-1</sup>, lens voltage of 7.25 V, a wash time of 35 s and three replicates for each sample. Quantification of Cu(II) was performed by an internal standard protocol with In(III).

## **2.4. Experimental procedure**

The electrochemical determination of Cu(II) in atmospheric deposition samples was carried out without any pretreatment, using Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry (SWASV) on SPGEs. 10 mL of sample was placed in the cell and HCl was added to a concentration of 0.1 M. No sample deaeration was needed. Optimal conditions for SWASV determination were: pre-conditioning potential between runs +0.5 V for 30 s, deposition potential -0.4 V for 120 s, deposition time 120 s, stirring speed 960 rpm, equilibration time 10 s, square wave amplitude 28 mV, step height 5 mV and frequency 15 Hz. Initial and final potentials of the stripping run were 0.0 and +0.7 V respectively. Peak potential for Cu(II) was approximately 0.2 V and quantification was performed by external calibration.

## **3. Results and discussion**

### **3.1. Voltammetric method optimization**

Electrochemical conditioning of the surface of SPGEs was found essential to get a good baseline and a stable voltammetric stripping response of copper. The conditioning of

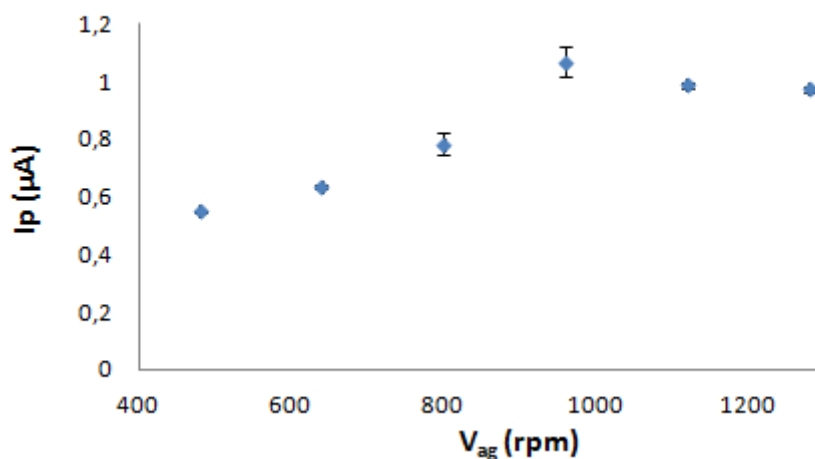


fresh electrodes was initially performed according to the procedure described by Laschi et al [21] for Pb(II) determination on SPGEs, by applying 5 cycles by cyclic voltammetry (CV), using the following conditions: medium 0.1 M HCl, potential range between 0.0 and +0.7 V and scan rate 50 mV s<sup>-1</sup>. However, this treatment revealed insufficient for obtaining a stable response when analyzing Cu(II) in standard solutions. It was found necessary to perform some voltammetric stripping test runs (about 10) to ensure a proper and stable Cu(II) signal. After this conditioning, the electrode response remained stable for about 50 analytical runs, and then a new electrode was needed.

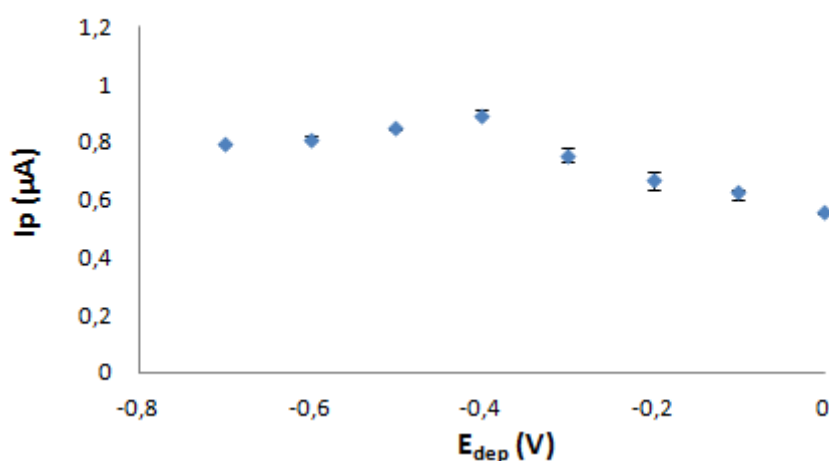
The influence of the step potential on Cu(II) voltammetric stripping signals was studied in the range from 1 to 8 mV, by assaying a 50 ng mL<sup>-1</sup> standard solution. From the experimental results, there was an increase in the value of peak current (*I*<sub>p</sub>) between 1 and 5 mV and a further decrease from 5 to 8 mV, coupled with a progressive loss of signal resolution by peak broadening. These results agree with the theoretical predictions of the square wave voltammetric technique [24]. From this study, 5 mV step potential was chosen as optimal value. Modulation amplitude influence was investigated in the range from 5 to 35 mV. The experimental results showed an increase in peak current with square-wave amplitude, in agreement with theoretical predictions of the technique, but also a broadening of the peak occurs and consequently a loss of resolution that eventually produces a stabilization of the peak intensity. The maximum value of *I*<sub>p</sub> was reached for values close to 28 mV amplitude, so this value was chosen as optimal. Square wave frequency was varied between 5 and 20 Hz to inspect the effect on the copper voltammetric signal. Increasing peak current were observed up to 15 Hz, higher frequencies produced lower peak currents due to electric noise and signal distortion. Finally, 15 Hz was selected as the optimum frequency for further studies.

The stirring speed during the deposition step was inspected in the range 480 to 1280 rpm. The experimental results (Figure 1) showed that the increase in stirring speed produces an increase in the analytical signal up to the point that turbulences start to disturb the signals. 960 rpm was chosen as the optimum stirring speed. The effect of deposition potential was evaluated in the range from -0.7 to 0.0 V (Figure 2). The highest voltammetric signal was obtained with a deposition potential of -0.4 V, which was chosen as optimal value.

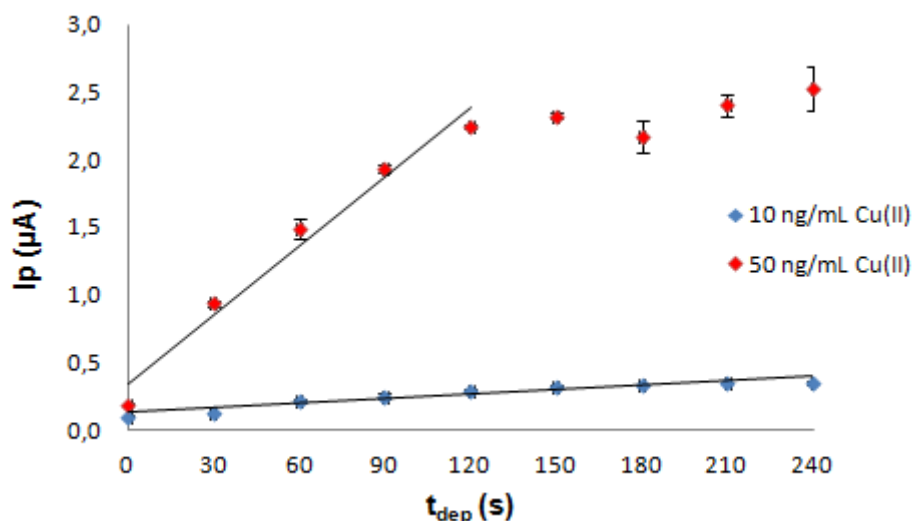
Using the optimized parameter values, the influence of deposition time on the peak currents was finally tested in the range from 0 to 240 s, on a 50 ng mL<sup>-1</sup> Cu(II) standard solution. According to the results (Figure 3), it can be concluded that the optimum deposition time is 120 s for this concentration level.



**Figure 1.** Influence of stirring speed in the SWASV method. Response to Cu(II) 50 ng mL<sup>-1</sup> in 0.1 M HCl at the screen printed gold electrode. Square wave voltammetric stripping measurements performed with a frequency of 15 Hz, step potential 5 mV, amplitude 28 mV, deposition potential -0.5 V and deposition time 30 s.



**Figure 2.** Influence of deposition potential in the SWASV method. Response to Cu(II) 50 ng mL<sup>-1</sup> in 0.1 M HCl at the screen printed gold electrode. Square wave voltammetric stripping measurements performed with a frequency of 15 Hz, step potential 5 mV, amplitude 28 mV, stirring speed 960 rpm and deposition time 30 s.

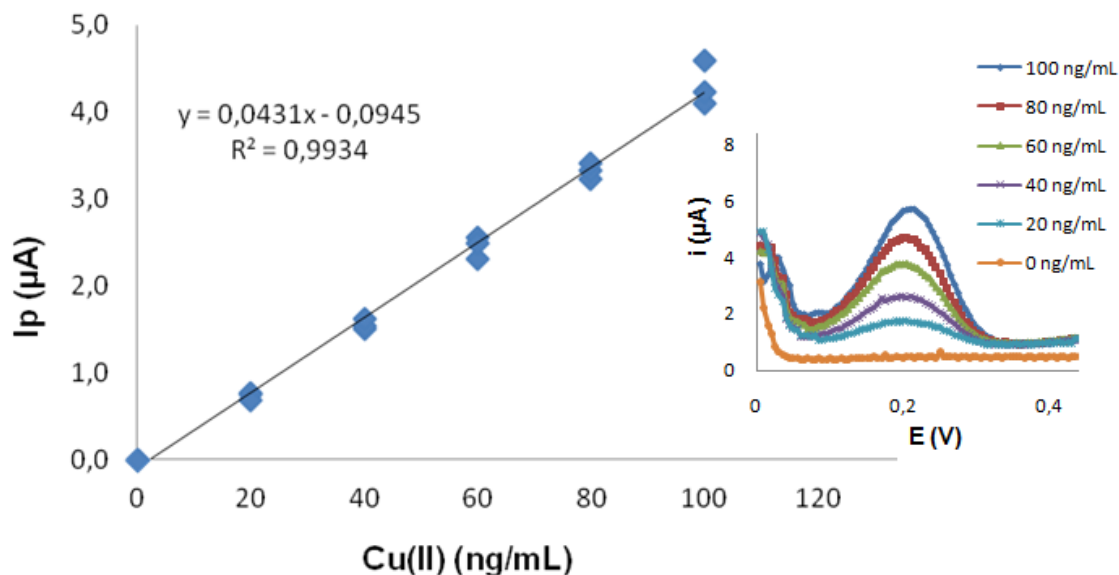


**Figure 3.** Influence of deposition time in the SWASV method. Response to Cu(II)  $50 \text{ ng mL}^{-1}$  in  $0.1 \text{ M HCl}$  at the screen printed gold electrode. Square wave voltammetric stripping measurements performed with a frequency of  $15 \text{ Hz}$ , step potential  $5 \text{ mV}$ , amplitude  $28 \text{ mV}$ , stirring speed  $960 \text{ rpm}$  and deposition potential  $-0.4 \text{ V}$ .

### 3.2. Calibration data

Voltammetric stripping calibration data for Cu(II) on the SPGEs were estimated by analyzing in triplicate standard solutions of increasing concentrations from  $0$  to  $100 \text{ ng mL}^{-1}$  (Figure 4). A good correlation coefficient ( $R^2$ ) of  $0.993$  was obtained for the regression curve, and the linearity was  $98.0 \%$ . The detection limit, calculated according to the IUPAC definition, was  $3.7 \text{ ng mL}^{-1}$  for a deposition time of  $120 \text{ s}$ . This is in the range of the value found by Laschi et al [21],  $2.0 \text{ ng mL}^{-1}$ , on a homemade SPGE. These detection limits in the low  $\text{ng mL}^{-1}$  are higher than those previously reported for Cu(II) determination on rotating disk gold electrodes by Bonfil et al [25] ( $0.01 \text{ ng mL}^{-1}$ ) or rotating gold microwire electrodes by Alves et al, [26] ( $0.4 \text{ ng mL}^{-1}$ ). Typically lower sensitivity of the screen-printed supports is compensated by better flexibility of operation and easy and cheap electrode replacement. The LOD obtained for the proposed method is in any case suitable for determination of Cu(II) in the atmospheric deposition samples analyzed in this study. The repeatability of the measurements was examined with 15 repetitive measurements of a  $50 \text{ ng mL}^{-1}$  Cu(II) standard solution on a single SPGE, and a relative standard deviation of  $6\%$  was obtained, similar to previously reported values for screen printed electrodes [27]. The reproducibility was

also evaluated by using a set of 5 different electrodes. Relative standard deviation was found to be 5% for 50 ng mL<sup>-1</sup> Cu(II), an acceptable value considering the disposable nature of these low cost electrodes. This value is similar to that described in the literature for the analysis of heavy metals on SPGEs [28].



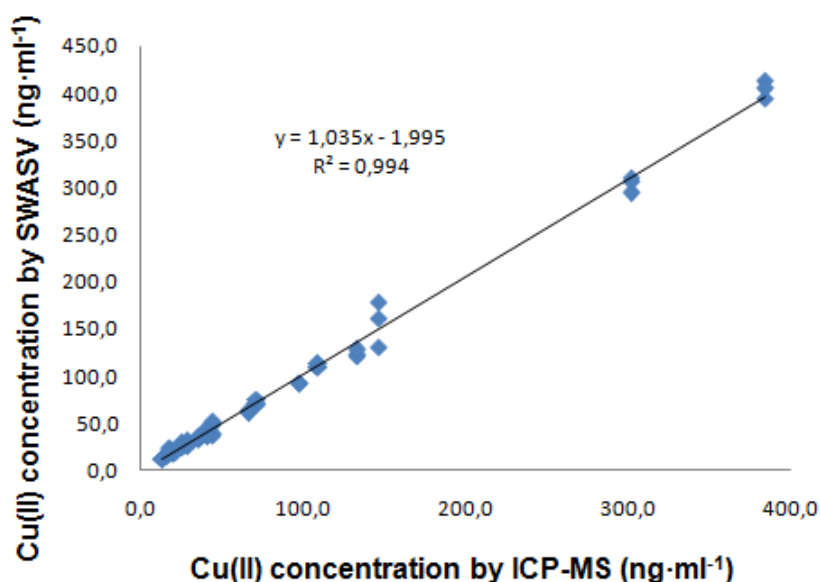
**Figure 4.** Calibration curve for increasing concentrations of Cu(II) from 0 to 100 ng mL<sup>-1</sup> in HCl 0.1 M by using the SWASV optimized method at the screen printed gold electrode. Step potential 5 mV, amplitude 28 mV, frequency 15 Hz, deposition potential -0.4 V and deposition time 120 s.

### 3.3. Certified reference materials

SLRS-5 River Water for Trace Metals and SPS-SW2 Batch 121 Elements in Surface Waters samples were assayed to test the applicability of SPGE and the proposed voltammetric method for Cu(II). Five subsamples were assayed using the previously optimized variables, all of them on the same SPGE. In the case of SLRS-5, a concentration of  $19.5 \pm 0.3$  ng mL<sup>-1</sup> Cu(II) was measured (certified value  $17.4 \pm 1.3$  ng mL<sup>-1</sup>). On the other hand, when analyzing the SPS-SW2 a concentration of  $94.9 \pm 2.4$  ng mL<sup>-1</sup> Cu(II) was measured (certified value  $100 \pm 1$  ng mL<sup>-1</sup>). These results demonstrate the potential of the method for the measurement of copper in ambient water matrices containing relatively high concentrations of potentially interfering ions.

### 3.4. On-site voltammetric analysis of atmospheric deposition samples

Once optimized and validated, the proposed voltammetric method was applied to the analysis of Cu(II) in liquid atmospheric deposition samples from air quality sampling locations in the vicinity of the Codelco copper smelter placed at the Puchuncaví-Ventanas industrial area (V Region, Chile). The voltammetric equipment was deployed on-site using available flat surfaces. The samples were transferred from the collectors to the voltammetric cell and immediately assayed without any pretreatment. In some cases, it was necessary to dilute of samples to fit the applicability range of the calibration curve. All samples were analyzed in triplicate. Samples aliquots were acidified with HNO<sub>3</sub> to pH 2, transferred to the lab and assayed by ICP-MS. Figure 5 shows the results of voltammetric and ICP-MS measurements for Cu(II) in a set of real samples. A good correlation was found with a slope close to one and a low intercept.



**Figure 5.** Correlation between ICP-MS and the proposed voltammetric stripping method for the determination of Cu(II) in atmospheric deposition samples. Voltammetric experimental conditions as in Figure 4.

These results demonstrate the reliability of the voltammetric method developed for on-site analysis of Cu(II) in the soluble atmospheric deposition samples, even in presence of a wide set of highly concentrated potentially interfering ions, as revealed by ICP-MS results. These include e.g. As(III) (0.3-15.9 ng mL<sup>-1</sup>), Sb(III) (0.1-2.6 ng mL<sup>-1</sup>), Pb(II) (1.1-10.6 ng mL<sup>-1</sup>), Cd(II) (0.002-0.689 ng mL<sup>-1</sup>) and Zn(II) (8.6-256.0 ng mL<sup>-1</sup>). A two weeks

experimental campaign for on-site Cu(II) voltammetric stripping determination was conducted from July 1<sup>st</sup> to July 15<sup>th</sup>, 2011. Average Cu(II) concentration values at the atmospheric deposition sampling points were 155.9 ng mL<sup>-1</sup> in La Greda, 101.5 ng mL<sup>-1</sup> in Los Maitenes, 40.0 ng mL<sup>-1</sup> in Puchuncaví, 31.3 ng mL<sup>-1</sup> in Valle Alegre and 6.7 ng mL<sup>-1</sup> in Maitencillo. Higher levels of Cu(II) in the atmospheric deposition were measured at La Greda and Los Maitenes sampling points, heavily affected by atmospheric deposition from the copper smelter due to short distance and relative position under the emission plume (SW winds are dominating in the area). Puchuncaví sampling point is also under dominant winds but farther from the emission point. Low Cu(II) levels in Valle Alegre are probably due to less impact of the industrial emission due to distance and relative position out of the dominant emission plume trajectory. Maitencillo sampling point is a reference location, far away from the influence of the copper smelter emission, so Cu(II) levels are correspondingly lower.

#### **4. Conclusions**

A new voltammetric stripping procedure based on SPGEs connected to portable instrumentation was developed, optimized, validated and successfully demonstrated for on-site Cu(II) monitoring in atmospheric deposition samples, providing results in agreement with those from a standard ICP-MS method. The proposed voltammetric approach was capable of monitoring Cu(II) during a two weeks experimental campaign conducted in five atmospheric deposition sampling stations around a copper smelter, clearly showing differences among the sampling locations, derived from different impact of the emission focus.

The characteristics of the electroanalytical equipments used (screen-printed electrodes, portable potentiostat, laptop or PDA control), aside to the flexibility, ease of operation and low price of the developed method, open the possibility for routine use of the voltammetric measurements for field determination of Cu(II) in atmospheric depositions. Coupling of the electroanalytical sensor with the atmospheric deposition collector for automatic Cu(II) determination is currently being explored by our research group.

### Acknowledgements

This work was supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation, project CTQ2011-25388; Spanish Agency for Cooperation to International Development (AECID), project A1/037813/11; FEDER and Junta de Extremadura (GR10091).

### References

- [1] EMEP manual for sampling and chemical analysis "EMEP Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe". Norwegian Institute for Air Research (2001), Kjeller, Norway.
- [2] NADP "National Atmospheric Deposition Program. United States. <http://nadp.sws.uiuc.edu/>
- [3] EN 15841 (2009) "Ambient air quality. Standard method for determination of arsenic, cadmium, lead and nickel in atmospheric deposition".
- [4] G. Hanrahan, D.G. Patil, J. Wang, *Journal Environmental Monitoring* 6 (2004) 657-664.
- [5] C.M.A. Brett, *Pure and Applied Chemistry* 79 (11) (2007) 1969-1980.
- [6] M.A. Baldo, S. Daniele, I. Ciani, C. Bragato, J. Wang, *Electroanalysis* 16 (5) (2004) 360-366.
- [7] J. Buffle, M.L. Tercier-Waeber, *Trends in Analytical Chemistry* 24 (3) (2005) 172-191.
- [8] R.O. Kadara, I.E. Tothill, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378 (2004) 770-775.
- [9] W. Yantasee, Y. Lin, K. Hongsirikarn, G.E. Fryxell, R. Addleman, C. Timchalk, *Environmental Health Perspectives* 115 (12) (2007) 1683-1690.
- [10] J.P. Metters, R.O. Kadara, C.E. Banks, *Analyst* 136 (2011) 1067-1076.
- [11] M. Viana, T.A.J. Kuhlbusch, X. Querol, A. Alastuey, R.M. Harrison, P.K. Hopke, W. Winiwarter, M. Vallius, S. Szidat, A.S.H. Prévôt, C. Hueglin, H. Bloemen, P. Wahlin,

- R. Vecchi, A.I. Miranda, A. Kasper-Giebl, W. Maenhaut, R. Hitzenberger, *Aerosol Science* 39 (2008) 827-849.
- [12] C.A. Pio, T.V. Nunes, C.A. Borrego, J. Martins, *Science of the Total Environment* 80 (1989) 279-292.
- [13] M. Viana, X. Querol, A. Alastuey, *Chemosphere* 62 (6) (2006) 947-956.
- [14] A. Alastuey, A. Sánchez de la Campa, X. Querol, J. Rosa, F. Plana, E. Mantilla, *Journal of the Air and Waste Management Association* 56 (2006) 993-1006.
- [15] X. Querol, M. Viana, A. Alastuey, F. Amato, T. Moreno, S. Castillo, *Atmospheric Environment* 41 (2007) 7219-7231.
- [16] S. Daniele, C. Bragato, M.A. Baldo, *Analytica Chimica Acta* 346 (1997) 145-156.
- [17] A. Biscombe, M. Nimmo, M. Gledhill, E.P. Achterberg, *Analytica Chimica Acta* 521 (2004) 69-76.
- [18] A. Annibaldi, C. Truzzi, S. Illuminati, E. Bassotti, *Analytical Bioanalytical Chemistry* 387 (2007) 977-998.
- [19] O.A. Farghaly, M.A. Ghandour, *Environmental Research* 97 (2005) 229-235.
- [20] K.C. Honeychurch, D.M. Hawkins, J.P. Hart, D.C. Cowell, *Talanta* 57 (2002) 565-574.
- [21] S. Laschi, I. Palchetti, M. Mascini, *Sensors and Actuators B* 114 (2006) 460-465.
- [22] V. Meucci, S. Laschi, M. Minunni, C. Pretti, L. Intorre, G. Soldani, M. Mascini, *Talanta* 77 (2009) 1143-1148.
- [23] J.P. Metters, R.O. Kadara, C.E. Banks, *Analyst* 137 (2012) 896.
- [24] V. Mirceski, S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, Ed. Springer, 2007.
- [25] Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, *Analytica Chimica Acta* 387 (1999) 85-95.
- [26] G.M.S. Alves, J.M.C.S. Magalhães, P. Salaün, C.M.G. van den Berg, H.M.V.M. Soares, *Analytica Chimica Acta* 703 (1) (2011) 1-7.
- [27] K.C. Honeychurch, J.P. Hart, *Trends in Analytical Chemistry* 22 (2003) 456-469.



*Capítulo 3*

[28] E. Bernalte, C. Marín Sánchez, E. Pinilla Gil, *Analytica Chimica Acta* 689 (1) (2011) 60-64.



#### **Artículo 4**

“A semiautomatic system for soluble lead and copper monitoring in atmospheric deposition by coupling of passive elemental fractionation sampling and voltammetric measurement on screen-printed gold electrodes”



## **A semiautomatic system for soluble lead and copper monitoring in atmospheric deposition by coupling of passive elemental fractionation sampling and voltammetric measurements on screen-printed gold electrodes**

F. Rueda-Holgado<sup>a</sup> \*, L. Calvo-Blázquez<sup>a</sup>, F. Cereceda-Balic<sup>b</sup>, E. Pinilla-Gil<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Analítica, Universidad de Extremadura, Av. de Elvas s/n  
06006, Badajoz, España

<sup>b</sup>Centro de Tecnologías Ambientales, Universidad Técnica Federico Santa María, Av.  
de España, Valparaíso, Chile

### **Abstract**

We propose here the concept of semiautomatic measurement of soluble copper and lead in atmospheric deposition by the coupling of filtrating-bulk passive sampling by an atmospheric elemental fractionation sampler (AEFS) designed for fractionation of soluble and insoluble elemental species, and square wave anodic stripping voltammetric detection on screen printed electrodes. The voltammetric parameters were optimized to provide a reliable method for Pb(II) and Cu(II) monitoring with detection limits in the low ng mL<sup>-1</sup> range. The method was validated by analyzing ambient water certified reference materials with good agreement between measured and certified values. The monitoring system was tested during a month experimental campaign in a suburban area and proved useful to monitor copper changes in the atmospheric deposition. Lead was also measurable after fortification since its levels were under the detection limit of the voltammetric method. The results obtained were contrasted by a lab based standard ICP-MS method with good correlation. Our results are promising about the possibility of routine field use of unattended voltammetric measurements of trace element monitoring in atmospheric deposition.

**Keywords:** Heavy metals, Atmospheric deposition, Screen-printed sensors, Electrochemical determination



## 1. Introduction

Trace elements contents in atmospheric deposition are a relevant source of environmental information. Elemental profile data set are routinely measured within atmospheric surveillance activities, for the assessment of potential effects of deposition on receiving ecosystems and also for pollution sources identification and apportionment. Standard analytical protocols for atmospheric trace elements monitoring are based on the use of passive or active sampling protocols, sample transfer to the lab, and measurement of total elemental concentration by GF-AAS, ICP-AES or ICP-MS. Sampling intervals are long, typically days to weeks so immediate insights and interpretations are generally not available for field adjustment and modifications of experimental sampling strategies and protocols. Methods published by the European Monitoring and Evaluation Program (EMEP) [1], the US National Atmospheric Deposition Program (NADP) [2] or the European Committee for Standardization (CEN) [3] are typical examples of these strategies.

An alternative approach aims to obtain the analytical information at sampling points or close in field, to provide a better-resolved spatial and temporal view of chemical properties of atmospheric deposition. Moreover, automated measurements allows unattended operation and can be associated with remote data transfer for improved monitoring of atmospheric processes and environmental impacts. Some instruments have been developed and validated for online measurement of aerosol and gaseous atmospheric chemical parameters. A particle-into-liquid collector for rapid measurement of aerosol bulk chemical composition was described by Weber et al [4] for chloride, nitrate, sulfate, sodium, ammonium, calcium, and potassium monitoring by the combination of active sampling, transferring the analytes to aqueous phase and online IC measurement. A range of similar instruments that separate gases and aerosols into a liquid sample stream for online analysis, include the ambient ion monitor [5], the gas-particle ion chromatography system [6] and the recently developed MARGA (monitor for aerosols and gases in ambient air) [7, 8]. In contrast, we have found no references about automatic or semiautomatic systems for field trace element monitoring in atmospheric samples, so we aim to explore such possibility in this work. Our experimental approach is based on the coupling of a previously validated filtrating-bulk passive sampler for pH and major ions monitoring in the frame of acid rain investigations [9-11] and also for trace element fractionation in

atmospheric deposition [12], and square wave anodic stripping voltammetric detection on screen printed platforms with gold working electrodes.

Passive sampling is a useful and affordable alternative to more sophisticated active samplers or automatic dry-only/wet-only collectors within short and long term atmospheric monitoring activities, especially for unattended and power free operation at remote places, and it is a standard in the frame of trace element monitoring in atmospheric deposition [13]. About the voltammetric detection, we have modified previously described methods for Pb(II) in river water [14] and Cu(II) in atmospheric deposition [15], adapting the parameters for on-line monitoring and including simultaneous measurement of both elements.

Copper and lead were selected as model ions to test the proposed analytical system due to their environmental relevance. The environmental impact of copper is powered by the magnitude of mineral extraction, the diversity of industrial processes and the wide dissemination of its products, which makes it an atmospheric tracer of a range of anthropogenic activities as traffic [16], burning oil [17], pigment production [18] and obviously copper smelters [19, 20]. Lead remains as one of the most dangerous pollutants threatening human health [21]. Exposure to low levels of lead has been linked with decreased Intelligence Quotient (IQ) and academic achievement, as well as a range of socio-behavioral problems such as attention deficit hyperactivity disorder and learning difficulties, among others [22-24]. In atmospheric deposition lead is a marker of industrial activities [25], energy generation and vehicular traffic [26] primarily.

## **2. Experimental**

### **2.1. Reagents**

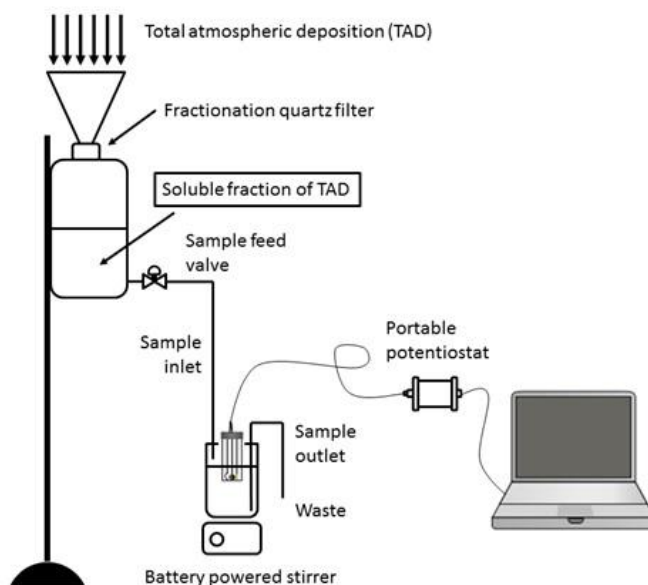
All chemicals used for the preparation of stock and standard solution were of analytical grade. 1000 mg L<sup>-1</sup> stock solutions of Cu(II) and Pb(II) were supplied by Scharlab (Barcelona, Spain) and Ge(II) was supplied by Panreac (Barcelona, Spain). Blanks and reference material solutions were prepared with ultrapure water obtained from a Wasserlab Ultramatic (Navarra de Tratamiento del Agua S.L., Pamplona, Spain). Dilute standards, reference materials and real samples were adjusted to pH 2 with sub-boiled HNO<sub>3</sub> obtained from a quartz sub-boiling system (Kürner, Rosenheim,



Germany). Hiperpur grade HCl purchased from Panreac (Barcelona, Spain) was used for the preparation of supporting electrolyte. Polyethylene containers and glassware were thoroughly conditioned for trace analysis i.e. soaked in hot 10% nitric acid for 48 h, rinsed with ultrapure water, dried in stove and kept in sealed plastic bags until used. Methacrylate voltammetric cells were immersed in 10% nitric acid for 24 h, rinsed in ultrapure water and air-dried before use. Certified Reference Materials SPS-SW2 Batch 121 Elements in Surface Waters and SPS-SWW2 Batch 108 Elements in Waste Waters (Spectrapure Standards, Norway), were used for accuracy testing.

## 2.2. Instrumentation

The proposed semiautomatic system for soluble lead and copper monitoring in atmospheric deposition samples was constructed by coupling an atmospheric sampler and a voltammetric detection device (Fig. 1).



**Figure 1.** Schematic view of the atmospheric fractionation sampler and the voltammetric detection system

The sampling device was a previously validated atmospheric elemental fractionation polyethylene collector. Briefly, the sampler is a modified passive atmospheric total deposition collector equipped with a quartz fiber filter to allow the in situ fractionation of soluble and insoluble trace element in the atmospheric deposition samples. The

soluble fraction of the total atmospheric deposition is transferred through a valve to a methacrylate voltammetric cell specifically designed for voltammetric measurements with screen-printed electrodes, connected to a computerized hand-held, battery-powered  $\mu$ Stat 200 DropSens potentiostat/galvanostat (DropSens, Oviedo, Spain) interfaced with a laptop. The whole analytical procedure is controlled by the DropSens PC software.

Screen-printed gold electrodes (SPGE) strips were purchased from Ecobioservices (Firenze, Italy). They are designed in a three electrode configuration printed on the same platform. The working electrode ( $\varnothing$  3 mm), the counter electrode and the pseudo-reference electrode are made of gold, graphite and silver, respectively. An insulating layer serves to delimit the working area and silver electric contacts. A dedicated electrical connector allows the direct connection of the electrochemical strip to the potentiostat.

A standard ICP-MS protocol for Cu(II) and Pb(II) determination in the atmospheric deposition samples was applied on a PerkinElmer ELAN 9000 equipment (Waltham, MA, USA) for accuracy check of the electrochemical results. The instrument parameters used in the analytical determination were 1000 W RF power, a carrier gas flow rate of 1 L min<sup>-1</sup>, lens voltage of 7.25 V, a wash time of 35 s and three replicates for each sample. Quantification of Cu(II) and Pb(II) were performed by an internal standard calibration protocol with Ge(II).

### **2.3. Experimental procedure**

The proposed analytical device was deployed outside our laboratory located at the University of Extremadura, Badajoz campus, Spain. Atmospheric deposition samples were collected in days with rain events (rain events with total volume collected minor than 0.5 L m<sup>-2</sup> were ruled out) during April of 2014, 9 samples were collected and assayed. Soluble fractions collected in the sampler-receiving bottle were transferred (10 mL) to the voltammetric cell by opening the sample feed valve for on-site determination of Cu(II) and Pb(II) concentration by square wave anodic stripping voltammetry (SWASV), and the rest of the sample was discarded before the next raining event. Optimal conditions for SWASV determination were: conditioning potential 0,5 V for 30 s, deposition potential -0.5 V, deposition time 60 s, stirring speed

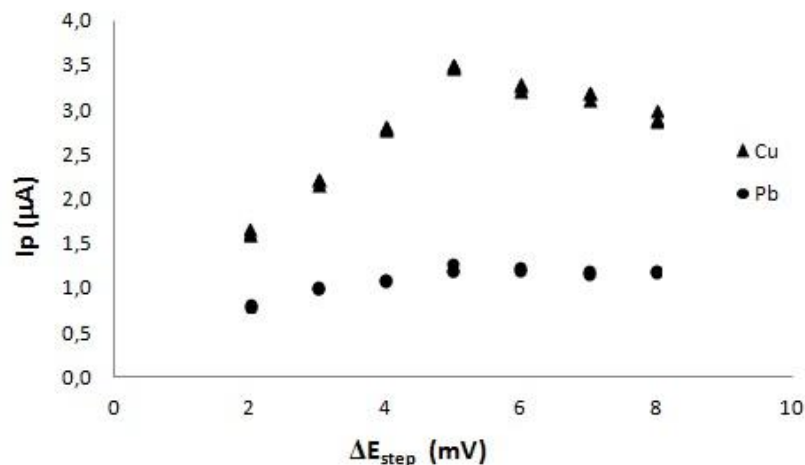
960 rpm, equilibration time 10 s, square wave amplitude 28 mV, step height 5 mV and frequency 15 Hz. Initial and final potentials of the stripping run were -0.5 and +0.5 V respectively. Peaks potential for Pb(II) and Cu(II) and were approximately -0.2 V and +0.2 V respectively. Previously constructed calibration lines quantified both elements.

### **3. Results and discussion**

#### **3.1. Voltammetric parameters optimization**

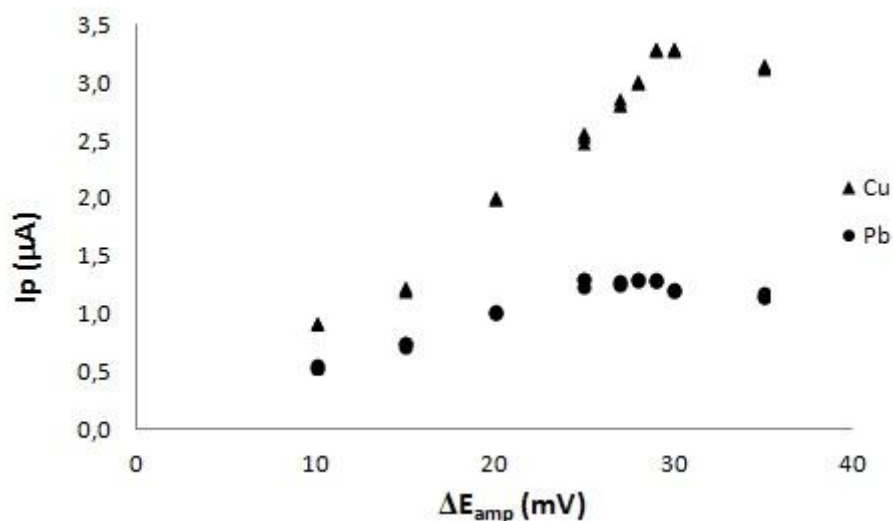
The voltammetric method was based on a previously described protocol described methods for Pb(II) in river water [14] and Cu(II) in atmospheric deposition [15]. The method was modified to include simultaneous measurement of both ions, so a whole optimization of the voltammetric parameters was carried out. To get a good baseline and a stable voltammetric stripping simultaneous response of copper and lead, the electrochemical conditioning of the SPGEs surface was found essential, so the conditioning procedure described by Laschi et al., [14] for Pb(II) determination on SPGEs was applied to fresh electrodes. It consisted of 5 cycles by cyclic voltammetry (CV), using the following conditions: medium 0.1 M HCl, potential range between 0.0 and +0.7 V and scan rate 50 mV s<sup>-1</sup>. However, this treatment revealed insufficient for obtaining a stable response when analyzing Cu(II) in standard solutions. It was necessary to perform some voltammetric stripping test runs (about 10) to ensure a proper and stable Cu(II) and Pb(II) signals. After this conditioning, the electrode response remained stable for about 30 analytical runs.

The step potential influence on simultaneous Cu(II) and Pb(II) voltammetric stripping signals was studied in the range from 2 to 8 mV, by assaying a 50 ng mL<sup>-1</sup> standards solutions.



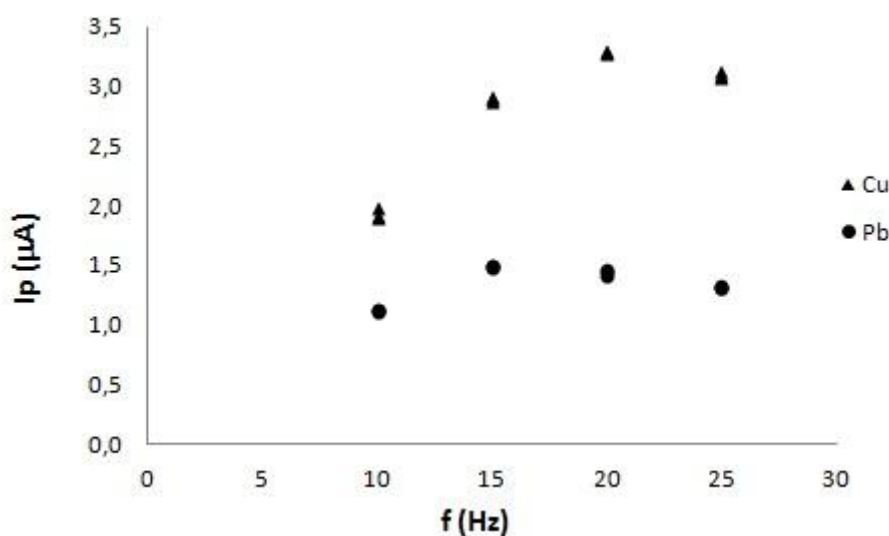
**Figure 2.** Influence of step potential on the voltammetric response of Pb(II) and Cu(II)

From the experimental results, there were an increase in the values of peaks current ( $I_p$ ) between 2 and 7 mV for Cu(II) whereas between 2 and 5 mV for Pb(II). In the case of the Pb(II) a further decrease from 5 to 8 mV, coupled with a progressive loss of signal resolution by peak broadening was observed. From this study, 5 mV step potential was chosen as optimal value (Fig. 2). The influence of the modulation amplitude was studied in the range from 10 to 35 mV.



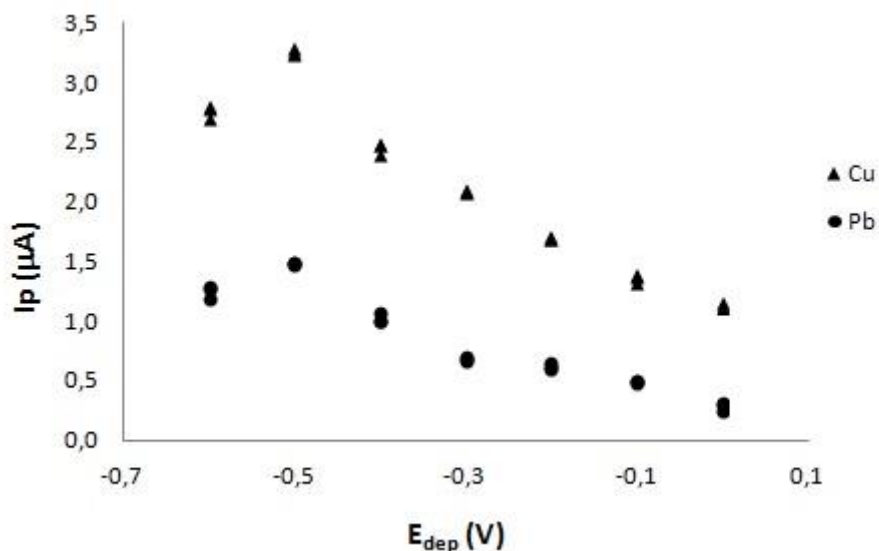
**Figure 3.** Influence of square wave modulation amplitude on the voltammetric response of Pb(II) and Cu(II). Experimental conditions in the text

The experimental data showed an increase in peaks current with square wave amplitude, in agreement with theoretical predictions of the technique, but also a broadening of the peak occurs and consequently a minor resolution that eventually produces a stabilization of the peaks intensity. The maximum values of  $I_p$  were reached for values close to 28 mV, so this value was chosen as optimal (Fig. 3). For the frequency study (range 10-25 Hz), increasing peaks current were observed up to 15 Hz for Pb(II) whereas Cu(II) signal increased up to 20 Hz (Fig. 4).



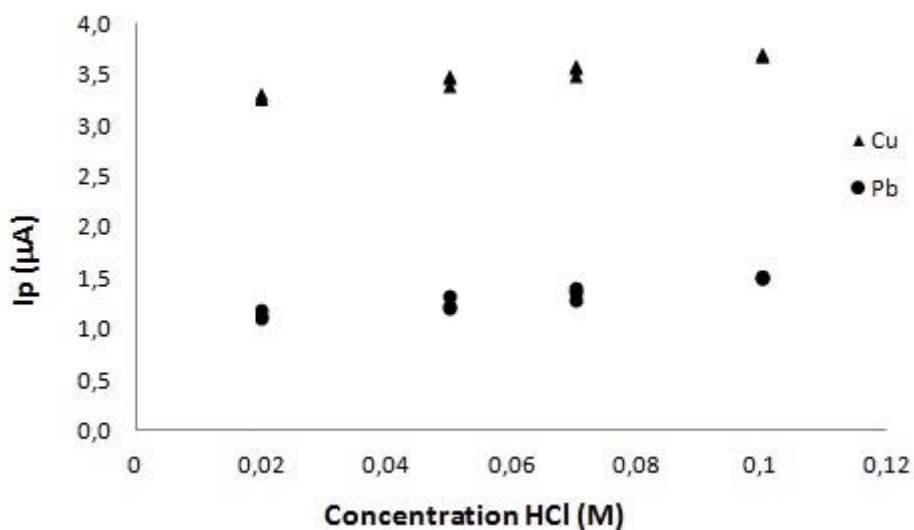
**Figure 4.** Influence of square wave frequency on the voltammetric response of Pb(II) and Cu(II).  
Experimental conditions in the text

Since higher frequencies produced lower peak currents due to electric noise and signal distortion, 15 Hz was selected as the optimum frequency for further studies. The influence of the stirring speed during the deposition step was tested in the interval from 480 to 1280 rpm. The increase of stirring speed produces an increase of the analytical signal up to the point that turbulences start to disturb the signals. The optimal value that was chosen for the stirring speed was 960 rpm. The deposition potential effect was studied in the range from 0.0 to -0.6 V.



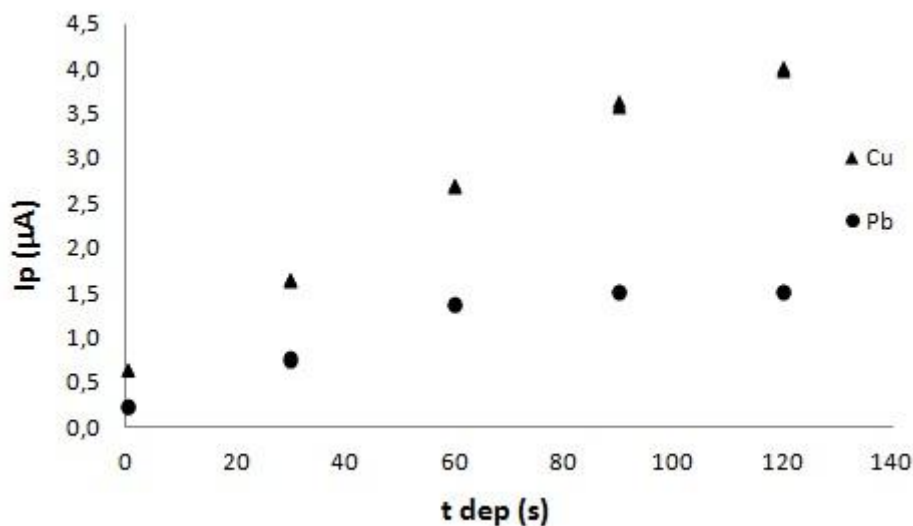
**Figure 5.** Influence of deposition potential on the voltammetric response of Pb(II) and Cu(II). Experimental conditions in the text

The signals steadily increased up to maximum values that were reached for Pb(II) at -0.5 V, and for Cu at -0.4 V (Fig. 5). -0.5 V was chosen as optimal value to enhance Pb(II) signal. The hydrochloric acid concentration optimization showed an almost negligible effect of this parameter in the concentrations range 0.02-0.1 M (Fig. 6). Slightly higher peaks current were observed for 0.1 M HCl so this concentration was chosen as optimal.



**Figure 6.** Influence of hydrochloric acid concentration on the voltammetric response of Pb(II) and Cu(II). Experimental conditions in the text

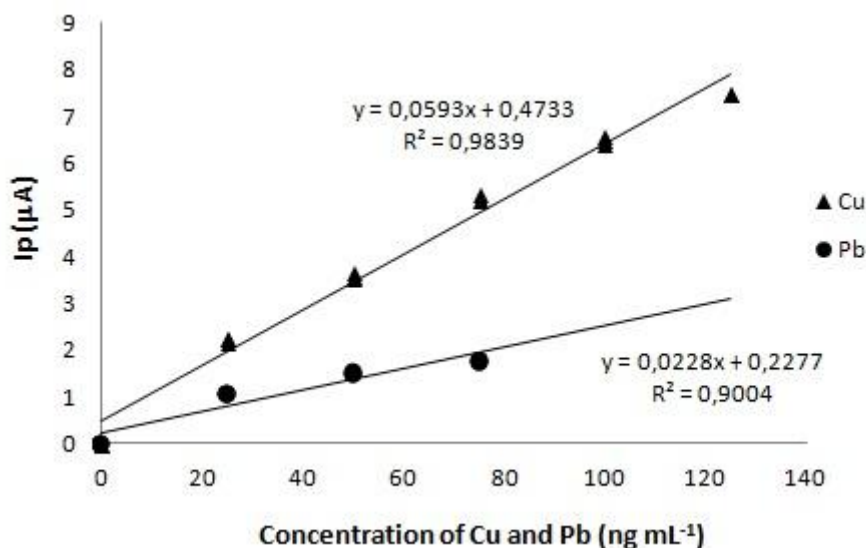
Finally, the influence of the deposition time on the peak currents was tested in the interval from 0 to 120 s, on a 50 ng mL<sup>-1</sup> Cu(II) and Pb(II) standard solution. The optimum deposition time for this concentration level was 60 s because deposition times higher than 60 s cause the Pb(II) signal to level (Fig. 7).



**Figure 7.** Influence of deposition time on the voltammetric response of Pb(II) and Cu(II). Experimental conditions in the text

### 3.2. Calibration data

Voltammetric stripping calibration data for Cu(II) and Pb(II) on the SPGEs were estimated by analyzing in triplicate standard solutions of increasing concentrations. Copper was calibrated from 0 to 125 ng mL<sup>-1</sup> and lead was calibrated from 0 to 80 ng mL<sup>-1</sup> (Fig. 8).



**Figure 8.** Calibration lines for Pb(II) and Cu(II) voltammetric measurements by SWASV. Experimental conditions in the text

The linearity was 96.8% for Cu(II) and 89.5% for Pb(II). The detection limits, calculated according to the Long-Winefordner criteria, were 7.3 and 15.1 ng mL<sup>-1</sup> for Cu(II) and Pb(II) respectively, with a deposition time of 60 s. These are somewhat higher than the values reported in the literature for Cu(II) and Pb(II) determination on rotating disk gold electrodes by Bonfil et al. [27] or rotating gold microwire electrodes by Alves et al. [28], but still suitable for determination of Cu(II) and Pb(II) within environmental monitoring activities. The lower sensitivity of the screen-printed supports is compensated by the flexibility operation and the easy and cheap electrode replacement. The repeatability of the measurements was examined by 15 sequential measurements of a 50 ng mL<sup>-1</sup> Cu(II) and Pb(II) standard solution on a single SPGE. Relative standard deviations of 6% for Cu(II) and 7% for Pb(II) were obtained. The reproducibility was also tested by using a set of 5 different electrodes for analysis of a 50 ng mL<sup>-1</sup> Cu(II) and Pb(II) standard. Relative standard deviations were 6 and 8% for Cu(II) and Pb(II) were found. These can be considered as acceptable values taking into account the disposable nature of these low cost sensors.



### 3.3. Certified Reference Materials

Two certified standard reference materials, namely SPS-SW2 Batch 121 Elements in Surface Water and SPS-SWW2 Batch 108 Elements in Waste Water were assayed to test the applicability of the proposed voltammetric method for Cu(II) and Pb(II) in environmental matrices. Three subsamples of each reference material were assayed using the previously optimized variables. In the case of SPS-SW2 the measured concentration for Cu(II) was  $91.1 \pm 0.4$  (certified value  $100 \pm 1$  ng mL<sup>-1</sup>) and  $24.7 \pm 0.1$  for Pb(II) (certified value  $25 \pm 0.1$  ng mL<sup>-1</sup>). When analyzing SPS-SWW2, concentrations of  $1804 \pm 7$  for Cu(II) and  $501 \pm 5$  for Pb(II) were obtained (certified values  $2000 \pm 10$  ng mL<sup>-1</sup> and  $500 \pm 3$  ng mL<sup>-1</sup> respectively). These results demonstrate the potential of the voltammetric method for the measurement of copper and lead in ambient liquid matrices containing relatively high concentrations of potentially interfering ions.

### 3.4. Field testing

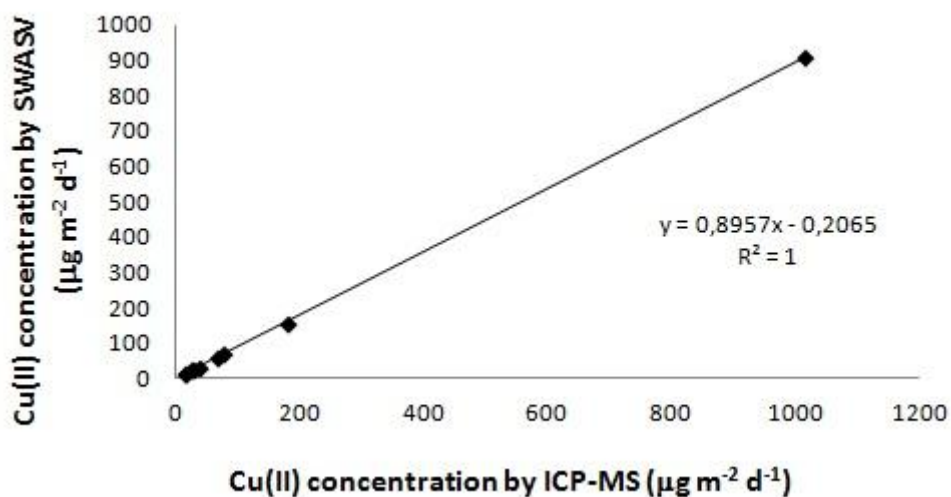
The proposed analytical system for sampling, fractionation and voltammetric analysis of the elements in the soluble fraction of atmospheric deposition was tested during a field campaign in April 2014. 9 samples were collected and assayed by SWASV and ICP-MS, and the results are shown in Table 1.

**Table 1.** Experimental values measured for Cu(II) and Pb(II) in atmospheric deposition by SWASV during field testing of the proposed measurement system and corresponding lab-based ICP-MS values

| Date       | Precipitation (L m <sup>-2</sup> ) | Cu ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) |        | Pb ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) |        |
|------------|------------------------------------|---|--------|---|--------|
|            |                                    | SWASV                                     | ICP-MS | SWASV                                     | ICP-MS |
| 01/04/2014 | 28.1                               | 910.2                                     | 1015.9 | N.M.                                      | 72.5   |
| 02/04/2014 | 4.7                                | 61.4                                      | 66.7   | N.M.                                      | 6.9    |
| 03/04/2014 | 1.1                                | 13.2                                      | 14.9   | N.M.                                      | 1.6    |
| 04/04/2014 | 0.8                                | 11.7                                      | 12.9   | N.M.                                      | 3.3    |
| 19/04/2014 | 1.9                                | 68.9                                      | 75.6   | N.M.                                      | 5.2    |
| 20/04/2014 | 14.6                               | 158.3                                     | 180.7  | N.M.                                      | 21.9   |
| 21/04/2014 | 1.2                                | 32.5                                      | 37.2   | N.M.                                      | 2.9    |
| 23/04/2014 | 0.9                                | 23.3                                      | 25.8   | N.M.                                      | 1.9    |
| 24/04/2014 | 2.5                                | 24.3                                      | 28.1   | N.M.                                      | 2.7    |

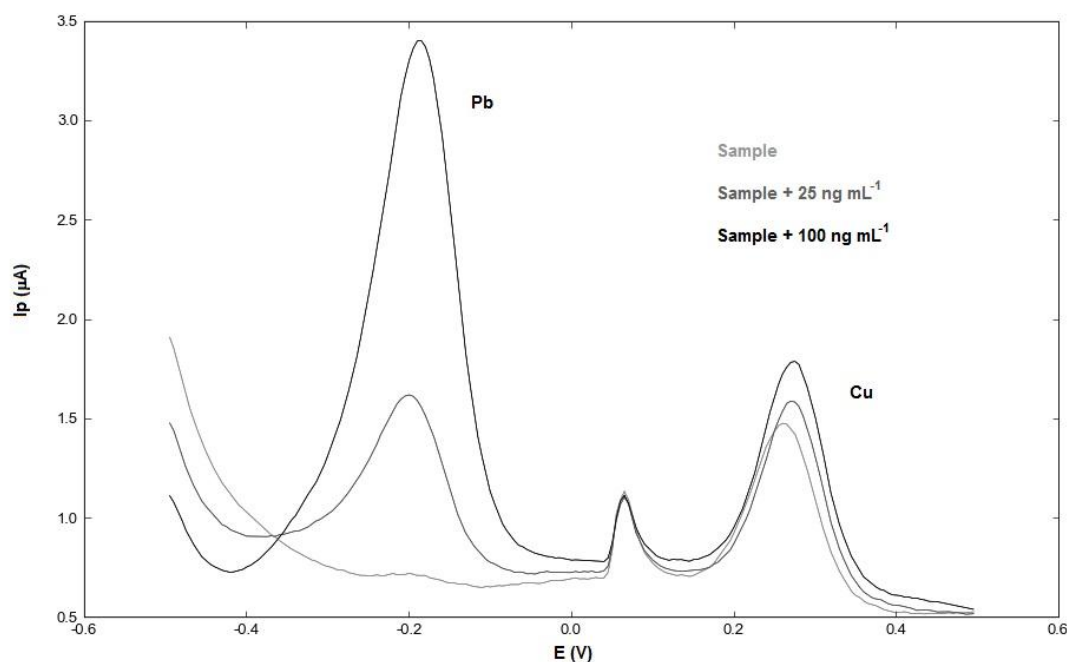
To calculate the elemental deposition in  $\mu\text{g m}^{-2} \text{day}^{-1}$ , total volumes of sample collected were considered, so concentrations obtained from SWASV in 10 mL samples were

multiplied by quotient  $V_T/10$  (where  $V_T$  is total volume of the sample) and divided by the effective area of the collector ( $103,9 \text{ cm}^2$ ). Cu(II) measurements by SWASV were in good agreement with Cu(II) concentration obtained by ICP-MS, as shown in Figure 9.



**Figure 9.** Correlation between SWASV and ICP-MS measurements for Cu(II) in atmospheric samples measured during field test. Experimental conditions in the text

The system was able to monitor Cu(II) variability during the sampling campaign, depending on atmospheric conditions. Pb(II) concentration was under the LOD of the voltammetric method all samples, so two aliquots of the sample taken on April 2 were fortified with 25 ( $S_{25}$ ) and 100 ( $S_{100}$ )  $\text{ng mL}^{-1}$  Pb(II) and measured by SWASV for a recovery test (Fig. 10).



**Figure 10.** Sample voltammetric curves of a real atmospheric deposition sample fortified with Pb(II), showing typical Pb(II) and Cu(II) voltammetric responses. Experimental conditions in the text

Sample S<sub>25</sub> gave a Pb(II) concentration of 26.2 ng mL<sup>-1</sup>. Considering that ICP-MS value for the unfortified sample was 1.5 ng mL<sup>-1</sup>, the recovery of the SWASV method was 98.9 %. For sample S<sub>100</sub> the measured value was 103.2 ng mL<sup>-1</sup>, so the SWASV recovery was 101.7 %.

#### 4. Conclusions

A new analytical system for semiautomatic measurement of soluble concentration of Cu(II) and Pb(II) in atmospheric deposition has been constructed and validated in field conditions. The combination of an atmospheric elemental fractionation sampler and optimized square wave voltammetric stripping analysis based on screen printed gold electrodes SPGEs, connected to portable instrumentation, allows continuous monitoring of Cu(II) in real atmospheric deposition samples. The reliability of the monitoring system has been demonstrated by analysis of certified reference materials and contrast with standardized lab based ICP-MS measurements. The portable characteristics of the passive sampler and the voltammetric instrument (screen-printed electrodes, miniaturized potentiostat, laptop or PDA control) aside to the flexibility,

ease of operation and low price of the developed method, open the possibility for routine use of unattended voltammetric measurements for field determination of Cu(II) and Pb(II) and related trace elements in atmospheric depositions.

## **5. Acknowledgments**

This work is supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation (project CTQ2011-25388), Gobierno de Extremadura (GR10091), and the European Union (FEDER). Financial support from the air quality network of Extremadura (Gobierno de Extremadura, Spain) is also acknowledged.

## **6. References**

- [1] EMEP manual for sampling and chemical analysis “EMEP Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe”. Norwegian Institute for Air Research (2001), Kjeller, Norway.
- [2] NADP. National Atmospheric Deposition Program of the United States of America. <http://nadp.sws.uiuc.edu/>
- [3] EN 15841 (2009) Ambient air quality. Standard method for determination of arsenic, cadmium, lead and nickel in atmospheric deposition.
- [4] R.J. Weber, D. Orsini, Y. Daun, Y.N. Lee, P.J. Klotz, F. Brechtel, *Aerosol Science and Technology* 35 (2001) 718-727
- [5] W. Nie, T. Wang, X. Gao, R.K. Pathak, X. Wang, R. Gao, Q. Zhang, L. Yang, W.X. Wang, *Atmospheric Environment* 44 (2010) 4396-4403
- [6] K.J. Godri, G.J. Evans, J. Slowik, A. Knox, J. Abbatt, J. Brook, T. Dann, E. Dabek-Zlotorzynska, *Atmospheric Measurement Techniques* 2 (2009) 65-80
- [7] B. Khezri, H. Mo, Z. Yan, S.L. Chong, A.K. Heng, R.D. Webster, *Atmospheric Environment* 80 (2013) 352-360

- [8] I.C. Rumsey, K.A. Cowen, J.T. Walker, T.J. Kelly, E.A. Hanft, K. Mishoe, C. Rogers, R. Proost, G. M. Beachley, G. Lear, T. Frelink, and R.P. Otjes, *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 (2014) 5639–5658
- [9] M. Tamaki, T. Hiraki, Y. Nakagawa, T. Kobayashi, M. Aikawa, M. Shoga, *Water, air and soil pollution* 130 (1-4) (2001) 1511-1516.
- [10] M. Aikawa, T. Hiraki, M. Tamaki, M. Shoga, *Atmospheric Environment* 37 (2003) 2597-2603.
- [11] M. Aikawa, T. Hiraki, M. Tamaki, *Science of the Total Environment* 366 (2006) 275-285.
- [12] F. Rueda-Holgado, M.R. Palomo-Marín, L. Calvo-Blázquez, F. Cereceda-Balic, E. Pinilla-Gil, *Talanta* 125 (2014) 125-130
- [13] Ambient air quality. Standard method for determination of arsenic, cadmium, lead and nickel in atmospheric deposition, EN15841:2010, 2010
- [14] S. Laschi, I. Palchetti, M. Mascini, *Sensors and Actuators B* 114 (2006) 460–465
- [15] F. Rueda-Holgado, E. Bernalte, M.R. Palomo-Marín, L. Calvo-Blázquez, F. Cereceda-Balic, E. Pinilla-Gil, *Talanta* 101 (2012) 435-439
- [16] M. Viana, T.A.J. Kuhlbusch, X. Querol, A. Alastuey, R.M. Harrison, P.K. Hopke, W. Winiwarter, M. Vallius, S. Szidat, A.S.H. Prévôt, C. Hueglin, H. Bloemen, P. Wahlin, R. Vecchi, A.I. Miranda, A. Kasper-Giebl, W. Maenhaut, R. Hitzenberger, *Aerosol Science* 39 (2008) 827-849.
- [17] C.A. Pio, T.V. Nunes, C.A. Borrego, J. Martins, *Science of the Total Environment* 80 (1989) 279-292.
- [18] M. Viana, X. Querol, A. Alastuey, *Chemosphere* 62 (6) (2006) 947-956.
- [19] A. Alastuey, A. Sánchez de la Campa, X. Querol, J. Rosa, F. Plana, E. Mantilla, *Journal of the Air and Waste Management Association* 56 (2006) 993-1006.
- [20] X. Querol, M. Viana, A. Alastuey, F. Amato, T. Moreno, S. Castillo, *Atmospheric Environment* 41 (2007) 7219-7231.

- [21] A. McCartor, D. Becker, Top six toxic threats. World's worst pollution problems report 2010. New York: Blacksmith Institute; 2010.
- [22] D.C. Bellinger, *Neurotox* 29 (2008) 828-832.
- [23] J.P. Wright, K.N. Dietrich, M.D. Ris, R.W. Hornung, S.D. Wessel, B.P. Lanphear, *Plos Med* 5 (2008) 732-740.
- [24] J. Csavina, J. Field, M.P. Taylor, S. Gao, A. Landázuri, E.A. Betterton, A.E. Sáez, *Science of the Total Environment* 433 (2012) 58-73.
- [25] J. Wang, P. Guo, X. Li, *Environmental Science and Technology* 34 (2000) 1900-1905.
- [26] J.M. Pacyna, E.G. Pacyna, *Atmospheric Environment* 43 (1) (2009) 117-127.
- [27] Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa,-Eisner, *Analytica Chimica Acta* 387 (1999) 85-95.
- [28] G.M.S. Alves, J.M.C.S. Magalhaes, P. Salaün, C.M.G. van den Berg, H.M.V.M. Soares, *Analytica Chimica Acta* 703 (1) (2011) 1-7.

## 3.2. Resumen de los resultados

### 3.2.1. Validación del Colector de fraccionamiento elemental en la deposición atmosférica (AEFS)

Para llevar a cabo la validación del AEFS se prepararon en el laboratorio 10 muestras por pesada con exactitud de 50 mg de material de referencia certificado *NIST Coal Fly Ash 1633c*, y cada muestra se dispersó cuidadosamente por el embudo del AEFS como se detalló en la sección 2.2.1.3. Una vez obtenidas las concentraciones de los elementos analizados en las fracciones soluble (SF) e insoluble (IF) se convierten a unidades  $\mu\text{g g}^{-1}$  para poder compararlas con los valores certificados del material de referencia (Tabla 2 del artículo 1).

De acuerdo a los resultados de la tabla, se deduce que la metodología de fraccionamiento elemental propuesta resulta eficaz en las muestras de deposición atmosféricas simuladas en el laboratorio. Todos los elementos muestran un elevado porcentaje de su concentración en la fracción insoluble, si bien un factor importante que contribuye a esto puede ser la naturaleza del material de referencia, el cual es de naturaleza carbonácea. En la Figura 4 del artículo 1, puede comprobarse la correlación existente entre los valores de deposición total (TD) calculados como la suma de las concentraciones en SF y IF y los valores certificados del material de referencia, la cual es muy buena si atendemos al valor de la pendiente de la recta que es muy próxima a la unidad (pendiente = 1.042). De acuerdo a estos resultados, la metodología de muestreo con AEFS resulta adecuada para llevar a cabo el fraccionamiento elemental soluble e insoluble en las muestras reales de deposición atmosférica.

### 3.2.2. Aplicación de la metodología de muestreo validada en condiciones de campo

Una vez validada esta metodología, fue aplicada durante una campaña de campo realizada con el objetivo de analizar la calidad del aire de un área cercana al complejo industrial Puchuncaví-Ventanas (V Región, Chile). Durante esta campaña llevada a cabo en invierno de 2008, se tomaron un total de 14 muestras pertenecientes a 4 ubicaciones distintas (Figura 1 del artículo 1): La Greda (LG), Los Maitenes (LM), Puchuncaví (Pu) y Valle Alegre (VA). Las muestras fueron procesadas como se detalló

en la sección 2.2.1.3, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 3 del artículo 1.

Analizando los datos obtenidos se observan diferencias en los niveles de contaminación atmosférica en las distintas localizaciones estudiadas. Así, La Greda presenta valores elevados de TD para todos los elementos analizados, siendo la ubicación más impactada por la contaminación lo cual era de prever ya que es el lugar de muestreo más cercano al complejo industrial y además está en la trayectoria de la dirección predominante del viento. Las siguientes ubicaciones en cuanto a contaminación registrada se refiere fueron Los Maitenes y Puchuncaví. La distancia a la que se encuentra Los Maitenes del complejo industrial es la segunda más corta de las evaluadas (2.5 km); sin embargo, Puchuncaví es el punto de muestreo más alejado con diferencia (8.58 km) por lo que en el caso de esta última parece ser un factor importante en el aumento de los niveles de contaminación por deposición atmosférica el hecho de encontrarse en la misma trayectoria que La Greda. Finalmente, la ubicación menos impactada resultó ser el municipio de Valle Alegre el cual se encuentra a una distancia de 6.43 km con respecto al complejo industrial y alejado de la trayectoria predominante de los vientos que viajan desde el área industrial. Todos los elementos siguen una tendencia similar, al encontrarse en niveles de concentración muy superiores en las ubicaciones de La Greda y Los Maitenes aunque hay que destacar entre ellos los elevados valores registrados para el cobre, lo cual está dentro de lo esperado ya que el complejo industrial cuenta con una importante refinería de cobre.

### 3.2.3. Evaluación del porcentaje soluble de los elementos en las muestras

Los resultados obtenidos mediante el empleo del AEFS para la toma de muestras de deposición atmosférica, muestran que Sr, As y Cd son los elementos más bio-accesibles en la zona de estudio. Estos elementos se encontraron en la fracción soluble de la deposición atmosférica en el rango de 50-65%. Esto es indicativo de la presencia de formas que presentan riesgos elevados de ser transferidos por deposición atmosférica hacia otros compartimentos medioambientales. Los datos obtenidos en nuestro estudio son comparables a los de Graney et al., (2004) derivados de un estudio de concentraciones y solubilidades de metales en muestras de PM<sub>2.5</sub>. Los resultados obtenidos para As y Cd están de acuerdo con estudios de fraccionamiento elemental en



material particulado muestreado en las proximidades de fuentes antropogénicas (Graney et al., 2004; Birmilli et al., 2006; von Schneidmesser et al., 2010). En otro nivel de solubilidad se encontraron el Mn, Pb, Sb y Rb, los cuales presentaron porcentajes de solubilidad en el intervalo 30-50% por lo que sus formas químicas tienen una solubilidad relativamente baja y por ello estos elementos presentan un riesgo moderado de ser transferidos desde la deposición atmosférica hacia el sistema suelo-aguas subterráneas-vegetación. Nuestros resultados están en el mismo orden que los encontrados en la bibliografía para Mn y Pb (Heal et al., 2005; Birmilli et al., 2006) y Sb y Mn (von Schneidmesser et al., 2010). Finalmente, se encuadraron en un tercer grupo Cu, V y Co los cuales presentaron solubilidades inferiores al 20%. El Cu es un elemento muy abundante en la deposición atmosférica de la zona, ya que las muestras fueron tomadas en las proximidades de una refinera de cobre. Los valores de solubilidad obtenidos para este elemento fueron bastante inferiores a los reportados en la bibliografía para muestras de material particulado (Heal et al., 2005; Birmilli et al., 2006); sin embargo, se encontraron valores similares en estudios de PM<sub>2.5</sub> en entornos urbanos (Fernández-Espinosa et al., 2002; von Scheneidmesser et al., 2010). El intervalo de solubilidades obtenido para el V (11-18%) fue similar al calculado por Schneidmesser et al. pero inferior al estudio de Fernández-Espinosa et al., 2002. Igualmente encontramos en la bibliografía estudios con valores semejantes de solubilidades para el Co (von Schneidmesser et al., 2010) e inferiores (Birmilli et al., 2006) el cual presentó un promedio de solubilidades del 13.5%.

#### **3.2.4. Variabilidad espacial y temporal de muestras de deposición total atmosférica insoluble.**

Una vez que el colector fue validado, se empleó durante dos campañas de muestreo de deposición total atmosférica en el marco de un estudio de evaluación de la calidad atmosférica de la región de Puchuncaví. Las campañas de muestreo fueron llevadas a cabo durante los años 2010 (mayo a agosto) y 2011 (abril a septiembre), recogándose un total de 68 y 88 muestras respectivamente. En primer lugar se analizó la variabilidad temporal y espacial de las gravimetrías de los filtros de fibra de cuarzo empleados para retener la fracción insoluble de la deposición atmosférica. De acuerdo a la Figura 2 del artículo 2, puede observarse que espacialmente el orden de deposición recogida en las distintas ubicaciones de mayor a menor es LG>LM>Pu>VA, siendo el

valor promedio obtenido en La Greda muy superior al resto de localizaciones. En el caso de los otros tres puntos de muestreo fue necesario aplicar el test estadístico de Wilcoxon para conocer si existían diferencias estadísticamente significativas entre ellas. Las conclusiones obtenidas fueron que LM presentaba diferencias estadísticamente significativas con Pu y VA, y a la vez estas dos últimas no presentaban diferencias estadísticamente significativas entre ambas. En cuanto a la variación temporal de las gravimetrías, de acuerdo a la Figura 2 del artículo 2 los valores promedio de deposición registrados en 2011 fueron inferiores que los medidos en 2010. En cuanto a los valores gravimétricos semanales, para una mejor visión de los datos se dividieron por años (Figuras 3 y 4 del artículo 2). De acuerdo a estas figuras, puede afirmarse que la estación de muestreo localizada en La Greda fue la que registró valores de deposición mayores durante la campaña de muestreo de 2010. Además, el orden de mayor a menor deposición en cada semana del estudio fue  $LG > LM > Pu > VA$ , coincidiendo con el obtenido para los promedios de las gravimetrías de la Figura 2 del artículo 2. Las mismas conclusiones se extrajeron al analizar los datos de la campaña de 2011 (Figura 4 del artículo 2).

A continuación, una vez realizadas las gravimetrías se analizaron las muestras de deposición insoluble atmosférica para obtener un perfil de 14 elementos (As, Al, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mn, Pb, Sb, Ti, V y Zn) de las 156 muestras recolectadas. Los resultados se ordenaron en las dos tablas; en la Tabla 1a del artículo 2 se mostraron los valores promedio, la mediana y los valores máximo y mínimo para 2010 y 2011 en las ubicaciones de La Greda y Los Maitenes, mientras que en la Tabla 1b del artículo 2 pueden verse los datos correspondientes a las localizaciones de Puchuncaví y Valle Alegre. En cuanto a la variabilidad espacial de los datos, se encontró que los promedios de concentración registrados en La Greda son muy superiores a los analizados en los otros tres puntos de muestreo, siendo estos promedios superiores en el año 2010. Las mayores diferencias en cuanto los promedios de concentración se encontraron entre La Greda y las localidades de Puchuncaví y Valle Alegre. A la hora de analizar las diferencias existentes entre los valores de deposición de los distintos puntos de muestreo se evaluaron los factores de la dirección de los vientos predominantes y la distancia existente en el punto de muestreo y el complejo industrial. De esta manera, la diferencia existente entre LG y LM muestra una fuerte influencia del viento en la difusión de los contaminantes ya que ambas localizaciones se hallan a distancias

similares del complejo industrial (LG: 1.89 km y LM: 2.52 km). Las dos ubicaciones más parecidas en cuanto a las concentraciones promedio registrados son Pu y VA, las cuales presentan los valores más bajos del estudio. Estas dos estaciones de muestreo son las dos que se encuentran a mayor distancia del complejo industrial, por lo que en este caso la distancia con respecto a la fuente emisora de contaminación parece ser el factor dominante (Pu: 8.58 km y VA: 6.43 km).

Observado las tablas 1a y 1b del artículo 2, pueden diferenciarse dos grupos de elementos en función al rango de valores que presenta. De esta manera en un primer grupo estarían el As, Cd, Co, Cu, Pb, Sb, Fe, V y Zn los cuales presentan valores de concentración del mismo orden en LM, Pu y VA pero bastante inferiores en estos tres con respecto a LG; y en un segundo grupo el Al, Ba, K, Mn y Ti, presentando todos estos elementos promedios de concentración similares en los cuatros puntos de muestreo. El elemento que presentó un mayor promedio de concentración en todas las ubicaciones fue el Fe con valores de 63633 y 22682  $\mu\text{g m}^{-2} \text{sem}^{-1}$  en LG, 58872 y 9100  $\mu\text{g m}^{-2} \text{sem}^{-1}$  en LM, 55691 y 10765  $\mu\text{g m}^{-2} \text{sem}^{-1}$  en Pu y 52686 y 6309  $\mu\text{g m}^{-2} \text{sem}^{-1}$  en VA para 2010 y 2011 respectivamente. Los elementos que presentaron mayores diferencias en cuanto a los promedios de concentración en unidades de  $\mu\text{g m}^{-2} \text{sem}^{-1}$  entre las distintas ubicaciones fueron el Cu, Pb, As y Zn. Así, los valores obtenidos fueron de 11063 y 6554 para el Cu, 505 y 293 para el Pb, 99 y 71 para el As y 3380 y 1152 para el Zn en LG; 4427 y 2758 para el Cu, 290 y 159 para el Pb, 49 y 52 para el As y 1857 y 300 para el Zn en LM; 1763 y 834 para el Cu, 216 y 62 para el Pb, 12 y 16 para el As y 2834 y 182 para el Zn en Pu y de 1216 y 874 para el Cu, 227 y 50 para el Pb, 2 y 10 para el As y 1845 y 258 para el Zn en Valle Alegre para los años 2010 y 2011 respectivamente. Estos resultados muestran de una manera clara la influencia de la refinera de cobre presente en el área de estudio, la cual además de una elevada cantidad de cobre también emite a la atmósfera importantes cantidades de As, Cd, Pb, Zn y Ti (Sánchez de la Campa et al., 2011).

Los resultados obtenidos en esta investigación fueron comparados con los de un estudio llevado a cabo en un área industrializada de alta actividad ubicado en Huelva (Castillo et al., 2013). En este estudio se obtuvo un valor promedio de Cu de 13115  $\mu\text{g m}^{-2} \text{sem}^{-1}$  el cual resultó ser muy similar al registrado en nuestro análisis. Sin embargo, los valores obtenidos en la ubicación con valores de deposición más bajos (Valle Alegre), fueron 10 veces superiores a los registrados en una ubicación considerada de

fondo en el área de Huelva, concretamente en el Parque Nacional de Doñana (Castillo et al., 2013).

En cuanto a la variabilidad temporal, se representaron los elementos de manera individual mostrando los promedios mensuales de todo el periodo de muestreo estudiado (Figura 5 del artículo 2). La interpretación conjunta de los elementos fue difícil, resultando complicado encontrar una tendencia temporal definida. No obstante, se distinguieron tres grupos de elementos en función de la cierta similitud que presentaban en la evolución temporal de sus promedios mensuales de deposición atmosférica. Así, en un primer grupo estarían el Al, K, Mn, Co y V, los cuales son elementos con una marcada naturaleza crustal. En la Figura 5 del artículo 2, puede verse que en los gráficos de estos elementos se observa un patrón similar en el que aparecen máximos de promedio de deposición en LG en los meses de jul-10, abr-11, jun-11 y sept-11. El segundo grupo estaría formado por el Ba, As, Cu, Cd, Pb y Sb, elementos todos marcadores de actividades industriales. En este caso, en los gráficos de estos elementos puede verse una campana de valores que va desde el mes de jun-10 hasta may-11 con el valor máximo en el mes de jun-10 en la ubicación de LG. Finalmente, en el tercer grupo estarían el Fe, Ti y Zn los cuales muestran una tendencia que va de mayor a menor promedio de concentración a lo largo de todo el periodo de estudio evaluado.

### **3.2.5. Análisis estadístico de fuentes**

Una vez analizadas las variabilidades espacial y temporal de las gravimetrías y del perfil de elementos de la fracción insoluble de las muestras de deposición atmosférica, se llevó a cabo un estudio quimiométrico de los datos con el objetivo de identificar las posibles fuentes que influyen en la composición química de las muestras de deposición atmosférica estudiadas. Para ello, se realizaron un PCA y un análisis clúster. Previamente al análisis quimiométrico, los datos fueron preparados, para lo cual se llevó a cabo una transformación de variables mediante una estandarización (n-1) y usando la media de los valores para completar los valores perdidos.

El PCA permitió ordenar a las variables en tres grupos que conjuntamente representaban el 40% de la varianza acumulada. El primer grupo explica un 28% de la varianza acumulada y está formado por elementos marcadores de actividades

industriales tales como el As, Cu, Sb, Pb y Co (X. Querol et al., 2007; Alastuey et al., 2007; Sánchez de la Campa et al., 2007). El segundo grupo (24% de la varianza) lo constituyen el Mn, K, V y Al los cuales son todos de naturaleza mineral-crustal (Viana et al., 2006; Querol et al., 2007). Por último, con un 22% de varianza explicada están el Zn, Ba y Fe en un tercer grupo que puede definirse por los elementos que engloba como el factor debido al tráfico (Schauer et al., 2006).

Posteriormente al PCA, se llevó a cabo un análisis clúster, cuyo dendrograma puede verse en la Figura 6 del artículo 2. Analizando el dendrograma se deduce que existen 3 clúster diferenciados. El primer clúster engloba al Zn, Cd, Cu, Pb, Sb, As y Co, aunque no todos los elementos están unidos entre ellos a un mismo nivel de disimilitud, lo cual es indicativo de que su presencia en la deposición no es debida a una sola fuente de emisión contaminante (Malandrino et al., 2013). De esta manera, a un nivel inferior de disimilitud nos encontramos al Cu, Pb, Sb, As y Co, elementos usualmente asociados a emisiones procedentes de la actividad industrial tales como las procedentes de una refinería de cobre, centrales eléctricas de carbón o de la industria del acero (Viana et al., 2006; Querol et al., 2007; Alastuey et al., 2007; Sánchez de la Campa et al., 2007). Este grupo de elementos está unido a un nivel superior de disimilitud con el Zn y el Cd siendo estos elementos relacionados habitualmente con la actividad de refinerías e industria del acero (Viana et al., 2006). El segundo clúster está formado por Fe, Ti y Ba los cuales como ya se mencionó con anterioridad son elementos marcador de tráfico (Schauer et al., 2006). El tercer y último grupo obtenido en el HCA está constituido por elementos denominados de naturaleza mineral-crustal tales como el Al, Mn, V y K (Viana et al., 2006; Querol et al., 2007).

Si se comparan los resultados obtenidos mediante el PCA y el HCA, se observa que las conclusiones son muy similares, si bien, existe alguna diferencia. Mientras que en el PCA el Ti, Ba, Fe, Cd y Zn quedaban encuadrados en el mismo factor, en el HCA el Cd y el Zn formaban parte un clúster diferente al de Ba, Fe y Ti, concretamente del clúster relacionado con elementos marcadores de actividad industrial. La razón de esta diferencia puede deberse a que los elementos marcadores de tráfico suelen estar estrechamente relacionados con los elementos marcadores de actividad industrial debido a la presencia de los vehículos pesados que se emplean en los complejos industriales.

### 3.2.6. Cargas críticas

Una vez evaluadas las posibles fuentes de contaminación existentes en la zona de estudio, se procedió a analizar si los suelos del área de interés estaban sufriendo un aporte excesivo de contaminación por parte de la deposición atmosférica. Para ello, se calcularon las cargas críticas para el Cd y el Pb de acuerdo a la metodología descrita por Bak y Jensen, 1998. Esta metodología describe el procedimiento para el cálculo de las cargas críticas en función del tipo de suelo, diferenciando entre tres situaciones distintas: suelos agrícolas, capa superior (primeros 5 cm) de suelos forestales y capa interna (de 5 a 30 cm de profundidad) de suelos forestales. En nuestro caso, debido a la información encontrada sobre el suelo de la zona donde fueron tomadas las muestras de deposición atmosférica (CIREN, 2003), se procedió al cálculo de las cargas críticas en suelos agrícolas. De esta manera, las cargas críticas obtenidas fueron de 208.1  $\mu\text{g m}^{-2}$  año<sup>-1</sup> para el Cd y de 38.4  $\mu\text{g m}^{-2}$  año<sup>-1</sup> para el Pb. Los promedio anuales de deposición calculados en nuestro estudio durante la campaña de muestreo de 2010 en unidades de  $\mu\text{g m}^{-2}$  año<sup>-1</sup> fueron de 458.9 y 26353 en LG, 78.2 y 15095 en LM, 67.8 y 11263 en Pu y de 5.2 y 11831 en Valle Alegre para el Cd y el Pb respectivamente. De igual manera, los valores obtenidos para las muestras del año 2011 fueron de 198.1 y 15267 en LG, 78.2 y 6815 en LM, 151.2 y 3206 en Pu y de 93.8 y 2592 en VA para el Cd y el Pb respectivamente.

En función de los resultados obtenidos, se observa que la carga crítica del Cd fue superada únicamente en la ubicación de LG en el año 2010, aunque hay que mencionar que sin llegar a superar este valor, en 2011 el promedio anual para el Cd en la LG fue próximo a la carga crítica de este elemento. En el caso del Pb, la carga crítica fue superada ampliamente en las cuatro ubicaciones del estudio en ambas campañas de muestreo. Por lo tanto, puede afirmarse que el suelo de la zona de estudio está notablemente contaminado debido a la contribución de la deposición total atmosférica, resultando necesaria la aplicación de medidas correctoras para mejorar la calidad medioambiental en la región de Puchuncaví.

### 3.2.7. Desarrollo de un método de determinación de Cu(II) mediante SWASV con electrodos impresos de oro.

Una vez demostrada la validez del AEFS para la toma de muestras de deposición atmosférica durante dos campañas de muestreo de campo, se procedió a desarrollar un método electroquímico para medir Cu(II) en la fracción soluble de las muestras de deposición total atmosférica. Los parámetros de optimización del método son descritos en la sección 2.2.5 del capítulo de Materiales y métodos.

Para la construcción de la recta de calibrado para el Cu(II) mediante SPGEs se analizaron por triplicado disoluciones de concentraciones ascendentes desde 0 a 100 ng mL<sup>-1</sup> (Fig 4 del artículo 3). El calibrado obtenido presentó un buen coeficiente de correlación ( $R^2 = 0.993$ ) y una linealidad del 98%. El límite de detección del método calculado mediante la definición de la IUPAC fue de 3.7 ng mL<sup>-1</sup> empleando 120 s como tiempo de deposición. El límite de detección calculado por nosotros está en el orden del calculado por Laschi et al., y se encuentra por encima de algunos límites de detección encontrados en la literatura tales como el de Bonfil et al., de 0.01 ng mL<sup>-1</sup> con determinación de cobre sobre electrodo de disco rotatorio de oro o el calculado por Alves et al., con electrodos de microalambre de oro (0.4 ng mL<sup>-1</sup>). La baja sensibilidad de los electrodos impresos es compensada por su enorme flexibilidad de operación y la facilidad y el bajo coste que presentan a la hora de ser reemplazados.

Como ya se comentó en la sección 2.2.5 de esta Tesis, el método de SWASV desarrollado fue validado con muestras de dos materiales de referencia certificados, el *SLRS-5 River Water for Trace Metals* y el *SPS-SW2 Batch 121 Elements in Surface Waters*. Para ello, se analizaron cinco submuestras de cada uno de los materiales de referencia obteniéndose para el SLRS-5 una concentración de Cu(II) de 19.5±0.3 ng mL<sup>-1</sup> (valor certificado de 17.4±1.3 ng mL<sup>-1</sup>) y de 94.9±2.4 ng mL<sup>-1</sup> para el SPS-SW2 (valor certificado de 100±1 ng mL<sup>-1</sup>). Estos resultados muestran el potencial del método desarrollado para el análisis de Cu(II) en muestras acuosas ambientales con elevadas concentraciones de iones potencialmente interferentes.

### 3.2.8. Determinación de Cu(II) mediante SWASV sobre SPGEs

Una vez optimizado y validado el método voltamperométrico desarrollado, se aplicó en condiciones de campo para el análisis de Cu(II) en la fracción soluble de las muestras tomadas durante una campaña de muestreo llevada a cabo en cinco ubicaciones distintas en las proximidades a una refinería de cobre situada en el complejo industrial Puchuncaví-Ventanas, en la V Región de Chile. Una vez tomadas las muestras en el mismo sitio de muestreo se desmontan los AEFS y 10 mL de la fracción soluble recogida son transferidos a la celda voltamétrica de medida para proceder al análisis por triplicado de Cu(II). Las muestras son analizadas sin ningún tipo de pretratamiento. Una vez analizadas se toma una alícuota de cada muestra y se adiciona HNO<sub>3</sub> hasta pH 2, para su posterior traslado al laboratorio y contraste por ICP-MS. Los resultados obtenidos en las muestras reales analizadas son comparados con los obtenidos mediante la determinación por ICP-MS, obteniéndose una correlación muy buena con una pendiente muy cercana a la unidad como puede verse en la Figura 5 del artículo 3.

De acuerdo al perfil de elementos medido con el ICP-MS, se observó que el método de SWASV desarrollado resultó ser adecuado a pesar de contar en la matriz de las muestras con un amplio grupo de posibles iones interferentes en considerables concentraciones tales como el As(III) (0.3-15.9 ng mL<sup>-1</sup>), Sb(III) (0.1-2.6 ng mL<sup>-1</sup>), Pb(II) (1.1-10.6 ng mL<sup>-1</sup>), Cd (II) (0.002-0.689 ng mL<sup>-1</sup>) y Zn(II) (8.6-256.0 ng mL<sup>-1</sup>). El estudio de campo se llevó a cabo durante una campaña experimental que tuvo lugar en la primera quincena del mes de junio de 2011. Los valores promedio de Cu(II) obtenidos en las fracciones solubles de las muestras de deposición atmosférica en los cinco puntos de muestreo fueron de 155.9 ng mL<sup>-1</sup> en La Greda, 101.5 ng mL<sup>-1</sup> en Los Maitenes, 40.0 ng mL<sup>-1</sup> en Puchuncaví, 31.3 ng mL<sup>-1</sup> en Valle Alegre y 6.7 ng mL<sup>-1</sup> en Maitencillo. Como se observa, los valores de Cu(II) más elevados se obtuvieron en las localizaciones de La Greda y Los Maitenes, lo que demuestra que ambos municipios se encuentran fuertemente afectados por la deposición atmosférica procedente de la refinería de cobre debido a que son los puntos de muestreo del estudio que se encuentran a una menor distancia del complejo industrial y están además bajo la influencia de la dirección predominante de los vientos que soplan desde el área industrial. En el caso de Puchuncaví a pesar de encontrarse en la dirección predominante de los vientos, la distancia con respecto a las fuentes contaminantes es mayor que las dos anteriores.



Valle Alegre es la cuarta en cuanto a concentración de Cu(II) determinada en las muestras lo que es debido a que es la cuarta ubicación más alejada del complejo industrial y a que se halla fuera de la trayectoria de los vientos predominantes. Finalmente, el valor de Cu(II) más bajo se encontró en Maitencillo, lugar que por su elevada distancia con respecto a las fuentes emisoras de contaminantes es considerado como ubicación de fondo en estudios llevados a cabo en esta área (Parra et al., 2014; Bernalte et al., 2014).

Estas conclusiones están de acuerdo con las que se obtuvieron al analizar las variabilidades espaciales y temporales de las fracciones insolubles analizadas en las muestras de deposición total atmosférica tomadas durante las campañas de muestreo en 2010 y 2011 en el mismo área de estudio como se vio en la sección 3.2.4 de la presente Tesis.

### **3.2.9. Desarrollo de un método de determinación simultánea de Cu(II) y Pb(II) mediante SWASV con electrodos impresos de oro.**

Una vez probada la eficacia del método de SWASV desarrollado para el análisis de Cu(II) en muestras líquidas de la deposición atmosférica, se procedió a desarrollar un método en el que se pudiera determinar en un mismo barrido voltamperométrico el Cu(II) y el Pb(II) presentes en este tipo de muestras debido a la relevancia medioambiental de estos dos elementos. El desarrollo del método se basó en dos protocolos descritos previamente para el análisis de Pb(II) en muestras de agua (Laschi et al., 2006) y de Cu(II) en muestras de deposición atmosférica (Rueda-Holgado et al., 2012). Los parámetros de optimización fueron descritos en la sección 2.2.6 del capítulo 2 de la presente Tesis. Para obtener una adecuada línea base y una buena estabilidad en las medidas, resultó indispensable llevar a cabo un acondicionamiento del electrodo previo a la medida por SWASV. El acondicionamiento consistió en la realización de 5 ciclos de voltamperometría cíclica, empleando las siguientes condiciones: 0.1 M HCl, intervalo de potenciales desde 0.0 hasta +0.7 V y una velocidad de scan de 50 mV s<sup>-1</sup>. No obstante, aún llevando a cabo este acondicionamiento del electrodo, no se consiguió una respuesta completamente estable del electrodo cuando se analizó el Cu(II) en disoluciones patrón preparadas. Por ello, fue necesario realizar 10 medidas de prueba hasta conseguir la estabilidad en la medida de ambos elementos. Después de

este acondicionamiento, se consiguió que el electrodo fuera estable durante 30 medidas analíticas.

Para la construcción de la recta de calibrado se analizaron por triplicado disoluciones patrón preparadas en concentraciones ascendentes. El Cu(II) fue calibrado desde 0 a 125 ng mL<sup>-1</sup> y el Pb(II) desde 0 a 80 ng mL<sup>-1</sup> (Fig 9 del artículo 4). La linealidad obtenida para ambos fue de 96.8% para el Cu(II) y 89.5% para el Pb(II). Los límites de detección calculados de acuerdo al criterio de Long-Winefordner fueron de 7.3 y 15.1 ng mL<sup>-1</sup> para Cu(II) y Pb(II) respectivamente, empleando un tiempo de deposición de 60 s, y resultaron ser adecuados para el análisis de estos dos elementos en muestras medioambientales. Se evaluó la repetitividad de las medidas mediante la realización de 15 análisis consecutivos de una disolución patrón con 50 ng mL<sup>-1</sup> de Cu(II) y Pb(II) con un mismo electrodo, obteniéndose una desviación estándar relativa en los resultados del 6% para el Cu(II) y del 7% para el Pb. Por otro lado, para evaluar la reproducibilidad de los electrodos, se utilizaron 5 electrodos distintos para el análisis de una disolución patrón de 50 ng mL<sup>-1</sup> de Cu(II) y Pb(II), obteniéndose unas desviaciones estándar relativas de 6 y 8% para el Cu(II) y Pb(II), respectivamente. Tanto la repetitividad como la reproducibilidad obtenidas para ambos elementos fue considerada adecuada teniendo en cuenta la naturaleza desechable de estos sensores de bajo coste.

El método desarrollado fue validado con dos materiales de referencia certificados, el *SPS-SW2 Batch 121 Elements in Surface Water* y el *SPS-SWW2 Batch 108 Elements in Waste Water*. Para llevar a cabo la validación se analizaron tres submuestras de cada material de referencia, obteniéndose para el SPS-SW2 concentraciones promedio de 91.1±0.4 ng mL<sup>-1</sup> para el Cu(II) (valor certificado de 100±1 ng mL<sup>-1</sup>) y de 24.7±0.1 de Pb(II) (valor certificado de 25±0.1 ng mL<sup>-1</sup>), y para el SPS-SWW2 unos valores de 1804±7 para el Cu(II) y 501±5 para el Pb(II) (valores certificados de 2000±10 ng mL<sup>-1</sup> y 500±3 ng mL<sup>-1</sup> para Cu(II) y Pb(II) respectivamente). Estos resultados demuestran la potencial aplicabilidad del método desarrollado para la determinación de cobre y plomo en muestras ambientales líquidas con elevadas concentraciones de iones potencialmente interferentes.

### 3.2.10. Determinación de Cu(II) y Pb(II) mediante un sistema semiautomático compuesto de un colector de fraccionamiento elemental de muestras de deposición atmosférica acoplado con un equipo de voltamperometría con electrodos impresos de oro.

Una vez validado el método desarrollado para el análisis simultáneo de Cu(II) y Pb(II) en muestras líquidas, se procedió a evaluar la eficacia en una campaña experimental de toma de muestras de campo de un sistema semiautomático constituido por el colector de fraccionamiento elemental de la deposición atmosférica validado en el artículo 1 de la presente Tesis, y un equipo de medida por SWASV descrito en la sección 2.2.6 empleando electrodos impresos de oro. El acoplamiento de ambas partes del sistema se realizó mediante un tubo que permite transferir la muestra de la fracción soluble de la deposición atmosférica desde la botella colectora del AEFS hasta la celda voltamétrica mediante la apertura de una llave.

Durante la campaña experimental llevada a cabo en el mes de abril de 2014, se tomaron un total de 9 muestras. Las muestras fueron analizadas mediante el sistema semiautomático propuesto, tomándose una alícuota de cada muestra para su posterior análisis por ICP-MS. Los resultados obtenidos por ambas técnicas se muestran en la Tabla 1 del artículo 4. Las concentraciones de Cu(II) y Pb(II) fueron calculadas en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ día}^{-1}$  considerando para ello los volúmenes totales de muestra diarios recogidos en la botella colectora del AEFS. De esta manera, las concentraciones obtenidas al analizar en la celda voltamétrica los 10 mL de muestras son multiplicadas por el cociente  $V_T/10$  (donde  $V_T$  es el volumen total diario de muestra) y posteriormente se dividen por el área efectiva del colector ( $103.9 \text{ cm}^2$ ). Las concentraciones medidas mediante el sistema semiautomático propuesto fueron muy similares a las obtenidas mediante ICP-MS como puede verse en la Figura 10 del artículo 4. El sistema por lo tanto, fue adecuado para llevar a cabo el seguimiento del Cu(II) durante una campaña de muestreo. El Pb(II) sin embargo, se encontró por debajo del límite de detección del método en todas las muestras, por lo que se tomaron dos alícuotas de una muestra del estudio y se doparon con 25 ( $S_{25}$ ) y 100 ( $S_{100}$ )  $\text{ng mL}^{-1}$  de Pb(II) para volver a ser analizadas mediante SWASV. En este caso, la muestra  $S_{25}$  presentó una concentración de  $26.2 \text{ ng mL}^{-1}$  mientras que para la muestra  $S_{100}$  se obtuvo una concentración de Pb(II) de  $103.2 \text{ ng mL}^{-1}$ . Teniendo en cuenta que la concentración obtenida mediante ICP-MS de la muestra sin dopar fue de  $1.5 \text{ ng mL}^{-1}$ , las recuperaciones obtenidas mediante SWASV

para las muestras dopadas fueron de 98.9% para S<sub>25</sub> y 101.7% para S<sub>100</sub>. Con estos resultados se demostró la validez del sistema semiautomático planteado para el análisis simultáneo de Cu(II) y Pb(II) en la fracción soluble de la deposición total atmosférica.

## **4. CONCLUSIONES**



1.- Se llevó a cabo la validación de un colector pasivo modificado con filtro de fibra de cuarzo, denominado por nuestro grupo de investigación como colector de fraccionamiento elemental atmosférico (AEFS), para el muestreo de la deposición atmosférica. El AEFS demostró ser una eficaz herramienta para llevar a cabo la evaluación de la contaminación atmosférica, permitiendo la determinación por separado de las concentraciones de los elementos presentes en las fracciones soluble e insoluble en las muestras de deposición.

2.- La validación mediante material de referencia certificado y su adecuado funcionamiento durante una campaña de campo para la evaluación de la contaminación atmosférica, demostró que el AEFS es una alternativa útil y asequible económicamente a las metodologías de muestreo más sofisticadas como los muestreadores activos o los colectores automáticos dry-only / wet-only en actividades de muestreo de corta y larga duración, especialmente para los casos en los que es necesario llevar a cabo el muestreo en condiciones desatendidas y sin electricidad en áreas remotas.

3.- Se determinaron las concentraciones de los elementos Al, As, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mn, Pb, Sb, Ti, V y Zn, en la fracción insoluble de las muestras de deposición total atmosférica recolectadas mediante un AEFS en cuatro localizaciones distintas de un área cercana a un complejo industrial durante dos campañas de muestreo en los años 2010 y 2011. Los resultados mostraron una clara tendencia espacial, encontrándose los promedios de concentraciones más elevados para todos los elementos analizados en la estación de muestreo de La Greda, la más cercana al Complejo Industrial. La mayor diferencia entre las concentraciones elementales analizadas se encuentra entre la ubicación de La Greda y las estaciones de muestreo de Puchuncaví y Valle Alegre. El punto de muestreo en el que se determinaron las concentraciones de elementos más bajas fue en Valle Alegre, siendo esta estación de muestreo la más alejada al Complejo Industrial.

4.- En cuanto a la variabilidad temporal, fue difícil encontrar una tendencia clara en los resultados obtenidos. No obstante, cuando se compararon los datos de las campañas de 2010 y 2011, se observó que las concentraciones analizadas descendieron notablemente en 2011 lo cual podría ser indicativo de la aplicación de medidas correctoras. Se

encontraron elevadas concentraciones de Cu en todas las muestras durante el estudio completo, lo cual era de esperar por la presencia de una importante refinería de cobre en el Complejo industrial.

5.- El análisis PCA detectó la presencia de tres factores distintos que juntos explicaban el 74% de la varianza acumulada. El primer factor estaba compuesto por elementos marcadores de actividad industrial: As, Cu, Sb, Pb y Co. El segundo grupo lo formaron elementos característicos de emisiones asociadas al tráfico de vehículos, tales como Cd, Ti, Zn, Ba y Fe. Finalmente el tercer factor englobó al Mn, K, V y Al, elementos con carácter predominantemente mineral.

6.- El análisis clúster de las muestras proporcionó una información bastante similar a la obtenida mediante el PCA. En este caso, el primer clúster lo forman el Zn, Cd, Cu, Pb, Sb, As y Co; en el segundo grupo se encontraron agrupados el Fe, Ti y Ba, y por último, el tercer clúster estaba compuesto por el Mn, K, V y Al. La principal diferencia entre los resultados obtenidos mediante PCA y HCA, fue que mientras en el PCA Cd y Zn estaban agrupados en el factor asociado al tráfico, el HCA los agrupó junto con elementos frecuentemente asociados con la actividad industrial, lo cual podría ser debido a la presencia de vehículos pesados típicos en las grandes instalaciones industriales.

7.- Se aplicó una metodología de cálculo de cargas críticas de metales pesados en el suelo. Debido a las características del suelo de la zona de estudio, se empleó la metodología descrita para suelos de uso agrícola. Se calcularon las cargas críticas para el Pb y el Cd, determinándose que los niveles de deposición atmosférica analizados para el Pb superaron en torno a 600 veces su valor de carga crítica. En el caso del Cd, únicamente se superó el valor de carga crítica en la ubicación de La Greda en el año 2010, si bien, este valor no se superó en 2011. Por lo tanto, se concluyó que la zona evaluada debería ser tratada con el fin de mejorar significativamente su calidad ambiental.

8.- Se ha desarrollado una nueva metodología electroanalítica de redisolución anódica con barrido de onda cuadrada para la determinación de Cu(II) en muestras de deposición atmosférica total soluble sobre electrodos serigrafiados de oro comerciales, los cuáles han demostrado ser útiles para la monitorización de cobre en este tipo de



muestras reales con potencial aplicabilidad para el análisis "in situ". Se han optimizado todas las variables instrumentales del método para desarrollar una metodología fiable para la determinación de cobre en el tipo de muestras reales seleccionado. Los valores de las variables optimizadas fueron los siguientes: medio HCl 0.1 M,  $\Delta_E = 5$  mV,  $\Delta_{SW} = 28$  mV,  $f = 15$  Hz,  $V_{ag} = 960$  rpm,  $E_{dep} = -0.4$  V y  $t_{dep} = 120$  s.

9.- Se evaluó la exactitud del método voltamperométrico desarrollado mediante el análisis de dos materiales de referencia certificados de aguas naturales, obteniéndose una adecuada correlación entre los valores medidos por SWASV y los valores certificados.

10.- La metodología desarrollada fue aplicada satisfactoriamente para la monitorización de Cu(II) durante dos semanas, en el marco de una campaña de evaluación de la contaminación atmosférica llevada a cabo en cinco ubicaciones de muestreo en un área próximo a una refinería de cobre. Los resultados obtenidos mediante SWASV in situ evidenciaron las diferencias existentes, en cuanto a deposición atmosférica de cobre se refiere, en las distintas estaciones de muestreo del estudio.

11.- Se ha desarrollado una metodología electroanalítica de redisolución anódica con barrido de onda cuadrada basada en la descrita en la conclusión 8 de esta Tesis, para la determinación semiautomática simultánea de Cu(II) y Pb(II) en muestras de deposición atmosférica total soluble sobre electrodos serigrafados de oro comerciales. Se optimizaron todas las variables instrumentales del método para desarrollar una metodología fiable para la determinación de cobre y plomo en el tipo de muestras reales seleccionado.

12.- Se construyó un sistema analítico basado en un AEFS y análisis mediante SWASV empleando SPGEs e instrumentación portátil, para la medida semiautomática de Cu(II) y Pb(II) en la fracción soluble de la deposición atmosférica. Este sistema fue probado satisfactoriamente en condiciones de campo durante una campaña de muestreo de un mes de duración. La validez de esta metodología de muestreo fue demostrada mediante el análisis de dos materiales de referencia certificados y el contraste de los resultados obtenidos para las muestras reales con ICP-MS.



## **5. BIBLIOGRAFÍA**



A continuación se muestran las citas bibliográficas consultadas para la escritura de la memoria de Tesis. Las referencias de los artículos incluidos en la memoria no se han añadido en este capítulo, ya que pueden consultarse al final de cada manuscrito.

Aas W., Alleman L.Y., Bieber E., Gladtko D., Houdret J.L., Karlsson V., Monies C., (2009). Comparison of methods for measuring atmospheric deposition of arsenic, cadmium, nickel and lead. *Journal Environmental Monitoring*, 11, 1276-1283.

Adriano D.C., (1986). Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag. New York, pp 533.

Aikawa M., Hiraki T., Tamaki M., Shoga M., (2003). Difference between filtering-type bulk and wet-only data sets based on site classification. *Atmospheric Environment* 37, 2597-2603.

Aikawa M., Hiraki T., Tamaki M., (2006). Comparative field study on precipitation, throughfall, stemflow, fog water, and atmospheric aerosol and gases at urban and rural sites in Japan. *Science of the Total Environment* 366, 275-285.

Alastuey A., Sánchez de la Campa A., Querol X., Rosa J., Plana F., Mantilla E., (2006). Identification and chemical characterization of industrial PM sources in SW Spain. *Journal of the Air and Waste Management Association* 56, 993-1006.

Alastuey A., Moreno N., Querol X., Viana M., Artñano B., Luaces J.A., Basora J., Guerra A., (2007). *Atmospheric Environment* 41 (30), 6366-6378.

Alleman L.Y., Lamaison L., Perdrix E., Robache A., Galloo J.C., (2010). PM10 metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. *Atmos. Res* 96, 612-625.

Allen A.G., Nemitz E., Shi J.P., Harrison R.M., Greenwood J.C., (2001). Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, 35, 4581-4591.

Alloway B.J., Zhang P., Mott C., Smith S.R., Chambers B.J., Nicholson F.A., Calton-Smith C., Andrews A.J., (2000). The vulnerability of soils to pollution by heavy metals (Final report for MAFF Project No. SP0127), London: MAFF.

Alloway B.J., (2012). Heavy metals in soils. Trace Metals and Metalloids in soils and their bioavailability. Soil Research Centre Department of Geography and Environmental Science School of Human and Environmental Sciences. University of Reading. Whiteknights, Reading, UK.

Alves G.M.S., Magalhães J.M.C.S., Salaün P., van den Berg C.M.G., Soares H.M.V.M., (2011). *Analytica Chimica Acta* 703 (1), 1-7.

Arce García O., (2000). Metales pesados presentes en el agua. Manual de prácticas. Universidad Mayor de San Simón. Bolivia.

Arimoto R., (2001). Eolian dust and climate: relationships to sources, tropospheric chemistry, transport and deposition. *Earth-Science Reviews*, 54, 29-42.

Armstrong C.W., Moore L.W., Hackler H.L., Miller G.B., Stroube R.B., (1983). Diagnostic Use of Urinary Copper and Zinc Determination. *Journal Occupational Medicine* 25 (12), 886-888.

ATSDR "Toxicological profile for copper". Public Health Service, Atlanta, Georgia, Estados Unidos (2004).

Azimi, S., Rocher, V., Muller, M., Moilleron, R., Thevenot, D.R., (2005). Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France). *Sci. Total Environ.* 337 (1-3), 223-239.

Bak J.L., Jensen J., (1998). "Critical loads for lead, cadmium and mercury in Denmark". A first attempt for soils based on preliminary guidelines. Critical loads. National Environmental Research Institute, Denmark. 38 pp. - Arbejdsrapport fra DMU nr. 96.

Basta N., Gradwohl R., (2000). Estimation of Cd, Pb and Zn bioavailability in smelter contaminated soils by a sequential extraction procedure. *J. Soil Conserv.* 9, 149-164.

Belostotsky I., Gridin V.V., Schechter I. y Yarnitzky C.N., (2003). Combined micro-droplet and thin-film-assisted pre-concentration of lead traces for on-line monitoring using anodic stripping voltammetry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, 482-488.

Bengoechea-Álvarez M.J., Fernández-Abedul M.T., Costa-García A., (2008). Electrochemical characterization of different screen-printed gold electrodes. *Electrochimica Acta* 53, 3242-3249.

Bernalte E., Marín-Sánchez C., Pinilla-Gil E., (2012). Determination of mercury in indoor dust samples by ultrasonic probe microextraction and stripping voltammetric on gold nanoparticle-modified screen-printed electrodes. *Talanta* 97, 187-192.

Bernalte E., Marín Sánchez C, Pinilla Gil E., (2013). High-Throughput mercury monitoring in indoor dust microsamples by bath ultrasonic extraction and anodic stripping voltammetry on gold nanoparticles-modified screen-printed electrodes. *Electroanalysis* 25 (1), 289-294.

Bernalte E., Salmanighabeshi S., Rueda-Holgado F., Palomo-Marín M.R., Marín-Sánchez C., Cereceda-Balic F., Pinilla-Gil E., (2014). Mercury pollution assessment in soils affected by industrial emissions using miniaturized ultrasonic probe extraction and ICP-MS. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* DOI 10.1007/s13762-013-0461-3.

Birmilli W., Allen A.G., Bary F., Harrison R.M., (2006). *Environmental Science Technology* 40, 1144-1153.

Bonfil Y., Brand M., Kirowa-Eisner E., (1999). *Analytica Chimica Acta* 387, 85-95

Bruno P., Caselli M., de Gennaro G., Ielpo P., Traini A., (2000). Analysis of heavy metals in atmospheric particulate by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 888, 145-150.

Bustueva A., Kira A., Boris A., Revich E., (1994). Cadmium in the environment of three russian cities and in human hair and urine, *archives of environment. Health Int. J.*, 49, 284-288.

- Buzica D., Gerboles M., Borowiak A., Trincherini P., Passarella R. y Pedroni V., (2006). Comparison of voltammetry and inductively coupled plasma-mass spectrometry for the determination of heavy metals in PM10 airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, 40, 4703-4710.
- Cackovic, M., Kalinic, N., Vadjic, V., Pehcec, G., (2009). Heavy metals and acidic components in total deposited matter in Sibenik and National Park Kornati, Croatia. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 56, 12-20.
- Calmano W., (1993). Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science Technology*, 28 (8-9), 223-235.
- Calvo, A.I., Olmo, F.J., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., Castro, A., Fernández-Raga, M., Fraile, R., (2010). Chemical composition of wet precipitation at the background EMEP station in Víznar (Granada, Spain) (2002-2006). *Atmos. Res.* 96, 408-420.
- Cantin Aranda M.C., (2003). Utilización de anillos de crecimientos de ciprés (*Cupressus macrocarpa* Hartw.) para inferir el patrón temporal de contaminación en Ventanas, V Región (1960-2000). Tesis Doctoral, Universidad Católica de Valparaíso. Quillota, Chile.
- Cape J.N., Van Dijk N., Tang Y.S., (2009). Measurement of dry deposition to bulk precipitation collectors using a novel flushing sampler. *Journal Environmental Monitoring* 11, 353-358.
- Capelo J.L., Ximenez-Embun P., Madrid-Albarrán Y., Camara C., (2004). Advanced oxidation processes for sample treatment in atomic spectrometry. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 23(4), 331-340.
- Capelo J.L., Maduro C., Vilhena C., (2005a). Discussion of parameters associated with the ultrasonic solid-liquid extraction for elemental analysis (total content) by electrothermal atomic absorption spectrometry. An overview. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 225-232.



Capelo J.L., Mota M.A., (2005b). Ultrasonication for Analytical Chemistry. *Current Analytical Chemistry*, 1, 193-201.

Carrizales L., Razo I., Téllez-Hernández J., Torres-Nerio R., Torres A., Batres L., Cubillas A., Díaz-Barriga F., (2006). Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, México: importance of soil contamination for exposure of children. *Environmental Research*, 101, 1-10.

Carson P.A., Mumford C.J., (1988). *Control of Hazard from Large-Scale Installations*. Longman Scientific and Technical. Harlow (Inglaterra).

Castillo S., De la Rosa J., Sánchez de la Campa A.M., González-Castanedo Y., Fernández-Camacho R., (2013). Heavy metal deposition fluxes affecting an Atlantic coastal area in the southwest of Spain. *Atmospheric Environment* 77, 509-517.

Cervantes C., Moreno Sánchez R., (1999). *Contaminación ambiental por metales pesados impacto en los seres vivos*. AGT, Editor, S.A. México.

Chang W.H., Lusic M.A., Stevens R.D.S., Vet R.J., (1984). *Water, Air and soil pollution* 23, 1-13.

Chen J.Z., Chen J., Xie X.J., (2003). Soil pollution and its environmental effects. *Soil*, 35, 298-303.

Chiang J., (1985). Determinación de cadmio, cobre, manganeso, plomo, hierro, cinc y arsénico en sedimento atmosférico en la zona de Quintero, V región, Valparaíso. Chile *Boletín Sociedad Chilena de Química*, 30.

Chopin E.I.B., Alloway B.J., (2007). Trace element partitioning and soil particle characterization around mining and smelting areas at Tharsis. Riotinto and Huelva, SW Spain. *Science of the Total Environment*, 373, 478-500.

Chow J.C., Watson J.G., (1999). *Guideline on Speciated Particulate Monitoring*. Draft 3, January. Prepared by the Desert Research Institute, Reno, NV, for US EPA, OAQPS, Research Triangle Park, NC. Disponible en internet en <http://www.epa.gov/ttn/amtic/pmspec.html>.

Chueinta, W., Hopke, P.K., Paatero, P., (2000). Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization. *Atmos. Environ.* 34, 3319–3329.

CIREN (2003). Centro de Información sobre Recursos Naturales. Estudio geográfico de la comuna de Puchuncaví.

Cotton F.A., Wilkinson G., (1980). *Advanced inorganic chemistry*. Ed. John Wiley and Sons, Nueva York, 798-821.

Cubukcu A., Tüysüz N., (2006). Trace element concentrations of soils, plants and waters caused by a copper smelting plant and other industries, Northeast Turkey. *Environ. Geol.*, 52, 93-108.

Cuchillo A., Häberle P., Cereceda-Balic F., Gutiérrez G., (2002). Spherical mirror: Colector pasivo de aerosoles atmosféricos urbanos.

Dabek-Zlotorzynska E., Kelly M., Chen H., Chakrabarti C.L., (2005). Application of capillary electrophoresis combined with a modified BCR sequential extraction for estimating of distribution of selected trace metals in PM<sub>2.5</sub> fractions of urban airborne particulate matter, *Chemosphere*, 58, 1365-1376.

Dämmgen U., Erisman J.W., Cape J.N., Grünhage L. y Fowler D., (2005). Practical considerations for addressing uncertainties in monitoring bulk deposition. *Environmental Pollution*, 134, 535-548.

De Gregori, Lobos G., Lobos S., Pinochet H., Potin-Gautier M., Astruc M., (2000). Copper and selenium in rainwater, soils and alfalfa from agricultural ecosystems of Valparaíso Region, Chile. *Boletín Sociedad Chilena de Química* 45, 131-146.

De Gregori I., Fuentes E., Rojas M., Pinochet H., Potin-Gautier M., (2003). Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from three regions in Chile. *Journal Environmental Monitoring*, 5, 287-295.

De Vries W., Bakker D.J., (1996). *Manual for calculating critical loads of heavy metals for soils and surface waters*. Report 114, DLO Winand Staring Centre, the Netherlands.

Deboudt K., Flament P., Bertho M.L., (2004). Cd, Cu, Pb and Zn concentrations in atmospheric wet deposition at a coastal station in Western Europe. *Water, Air and Soil Pollution*, 151 (1-4), 335-359.

Dekov V.M., (1997). Chemical composition of sediments, suspended matter, river water and ground water of the Nile (Aswan-Sohag traverse). *The Science of the Total Environment*. 201, 195-210.

Díaz J., (1998). Contenido metálico en suelos de la región de Puchuncaví. Tesis Tec. Quím. Anal. Viña del Mar, Universidad Técnica Federico Santa María, Sede José Miguel Carrera, 80 p.

Díaz Colarte A.P., Ortiz Ramos M.P., (2008). Determinación de la calidad química del aire en la comuna de Puchuncaví. Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil Químico. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. Facultad de Ingeniería. Valparaíso, Chile.

Dockery D.W., Pope C.A., Xu X., Spengler J.D., Ware J.H., Fay M., Ferris B.G. y Speizer F.E., (1993). An association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities. *New England Journal of Medicine*, 329, 1753-1759.

Dockery D. y Pope A., (1996). Epidemiology of acute health effects: summary of timeseries studied. En *Particles in Our Air: Concentration and Health Effects*. Spengler J.D. & Wilson R., Editors. Harvard University Press.

Domínguez-Renedo O., Alonso-Lomillo M.A., Arcos martínez M.J., (2007). Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications. *Talanta* 73, 202-219.

Duffus J.H., (2002). "Heavy metal" - A meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 74 (5), 793-807.

Dunnette D., Kowalik P., Krechniak J., Makinia J., (1994). Perspectives on Hazardous Emissions and Public Health in Poland. *Hazardous Waste and Public Health: International Congress on the Health Effects of Hazardous Waste* Princeton Scientific Publishing Co., Inc, Princeton, pp. 178-191.

Environment Canada, (2002). Multi-element Analysis of Ambient Aerosols Using Pulse Height X-Ray Fluorescence Spectrometry. Method 3.1/3.2/M.AAQD, ETC.

EPA, (2008). Lead and copper rule: a revised quick reference guide. US EPA.

Farghaly O.F. y Ghandour M.A., (2005). Square-wave stripping voltammetry for direct determination of eight heavy metals in soil and indoor-airborne particulate matter. *Environmental Research*, 97, 229-235.

Fernández Espinosa A.J., Ternero Rodríguez M., Barragán de la Rosa F.J., Jiménez Sánchez J.C., (2001). Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain), *Atmospheric Environment*, 35, 2595-2601.

Fernández-Espinosa A.J., Ternero-Rodríguez M., Barragán de la Rosa F.J., Jiménez-Sánchez J.C., (2002). *Atmospheric Environment* 36, 773-780.

Fernández-Olmo I., Puente M., Montecalvo L., Irabien A., (2014). Source contribution to the bulk atmospheric deposition of minor and trace elements in a Northern Spanish coastal urban area. *Atmospheric Research* 145-146, 80-91.

Finelli V.N., Boscolo P., Salimei E., Messineo A., Carelli G., (1984). Procedures of the International Conference on Heavy Metals in the environment. Amsterdam, 475-478.

Fuge R., (2005). Anthropogenic sources. Chap 3. In O. Selinus, B. Alloway, J.A. Centeno, R.B. Finkelman, R. Fuge, U. Lindh, P. Smedley (Eds.). *Essentials of medical geology* (pp. 43-60). Amsterdam: Elsevier.

Gabbard A., (1993). Coal combustion: Nuclear resource or danger. *Oak Ridge National Laboratory Review*, 26 (3 and 4).

Gidhagen L., Kahelin H., Schmidt-Thomé P., Johansson C., (2002). Anthropogenic and natural levels of arsenic in PM10 in Central and Northern Chile. *Atmospheric Environment*, 36, 3803-3817.

González S., Bergqvist E. (1986). Evidencias de contaminación con metales pesados en un sector del secano costero de la V Región. *Agricultura Técnica* 46, 299-306.

González S., Ite R., (1992). Acumulación metálica en suelos del área bajo influencia de las chimeneas industriales de Ventanas (provincia de Valparaíso, V Región). *Agric. Téc. (Chile)*, 50, 214-219.

Graney J.R., Landis M.S., Norris G.A., (2004). *Atmospheric Environment* 38, 237-247.

Griet Eeckhout S., (2006). *Mercure: une solution qui nous empoisonne*. Laboratorio Europeo de Radiación del Sincrotrón en Grenoble, Francia.

Grohse P.M., (1999). Trace element analysis of airborne particles by atomic absorption spectroscopy, inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, and inductively coupled plasma mass-spectrometry. En *Environmental Analysis of Airborne Particles. Advances in Environmental, Industrial and Process Control Technologies*, vol. 1, eds. S. Landsberger and M. Creatchman. Amsterdam: the Netherlands: Gordon and Breach Science Publishers, pp 1-65.

Gunawardena J., Egodawatta P., Ayoko G.A., Goonetilleke A., (2013). Atmospheric deposition as a source of heavy metals in urban stormwater. *Atmospheric Environment*, 68, 235-242.

Hawley G.G., (1981). *The condensed chemical dictionary*. Van Nostrand Reinhold Company, 273-274.

Heal M.R., Hibbs L.R., Agius R.M., Beverland I.J., (2005). *Atmospheric Environment* 39, 1417-1430.

Heimbürger L.E., Migon C., Dufuor A., Chiffolleau J.F., Cossa D., (2010). Trace metal concentration in the North-western Mediterranean atmospheric aerosol between 1986 and 2008. Seasonal patterns and decadal trends. *The Science of the Total Environment*, 408, 2629-2638.

Honeychurch K.C., Hawkins D.M., Hart J.P., Cowell D.C., (2002). Voltammetric behavior and trace determination of copper at a mercury-free screen-printed carbon electrode. *Talanta* 57, 565-574.

- Huang, S., Tu, J., Liu, H., Hua, M., Liao, Q., Feng, J., Weng, Z., Huang, G., (2009). Multivariate analysis of trace element concentrations in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, East China. *Atmos. Environ.* 43, 5781–5790.
- Hueglin C., Gehrig R., Baltensperger U., Gysel M., Monn C., Vonmont H., (2005). Chemical characterisation of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland, *Atmospheric Environment*, 39, 637-651.
- Huston, R., Chan, Y.C., Chapman, H., Gardner, T., Shaw, G., (2012). Source apportionment of heavy metals and ionic contaminants in rainwater tanks in a subtropical urban area in Australia. *Water Res.* 46, 1121–1132.
- ICGS, (2010). *The World Copper Factbook*.
- Juntto, S., Paatero, P., (1994). Analysis of daily precipitation by positive matrix factorization. *Environmetrics* 5, 127–144.
- Kabata-Pendías A., (2004). Soil-plant transfer of trace elements an environmental issue. *Geoderma*, 122, 143-149.
- Karanasiou A.A., Thomaidis N.S., Eleftheriadis K., Siskos P.A., (2005). Comparative study of pretreatment methods for the determination of metals in atmospheric aerosol by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 65, 1196-1202.
- Kessler, C.J., Porter, T.H., Firth, D., Sager, T.W., Hemphill, M.W., (1992). Factor analysis of trends in Texas acidic deposition. *Atmos. Environ.* 26A, 1137–1146.
- Kim J.E., Han Y.J., Kim P.R., Holsen T.M., (2012). Factors influencing atmospheric wet deposition of trace elements in rural Korea. *Atmospheric Research*, 116, 185-194.
- Kjeldsen, P., Christensen, T.H., (1996). *Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand. Bind 1. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen. Nr. 20.*
- Krupa V., (2002). Sampling and physico-chemical analysis of precipitation: a review. *Environmental Pollution* 120, 565-594.
- Kyllönen K., Karlsson V., Ruoho-Airola T., (2009). Trace element deposition and trends during a ten year period in Finland. *Science of the Total Environment*, 407, 2260-2269.

Laschi S., Palchetti I., Mascini M., (2006). Gold-based screen-printed sensor for detection of trace lead. *Sensors and Actuators B* 114, 460-465.

Lee P.H., Brook J.B., Dabek-Zlotorzynska E., Mabury S., (2003). Identification of the major sources contributing to PM<sub>2.5</sub> observed in Toronto. *Environmental Science and Technology*, 37, 4831-4840.

Liao B., Guo Z., Probst A., Probst J., (2005). Soil heavy metal contamination and acid deposition: experimental approach on two forest soils in Hunan, Southern China. *Geoderma*, 127, 91-103.

Lide D.R., Frederiks H.P.R., (1993). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 74<sup>th</sup> ed. Ed. CRC Press, Boca Ratón (Florida).

Lim J.H., Sabin L.D., Schiff K.C., Stolzenbach K.D., (2006). Concentration, size distribution, and dry deposition rate of particle-associated metals in the Los Angeles region.

Lodge J.P. Jr., (1989). *Methods of Air Sampling and Analysis*, 3<sup>rd</sup> Ed Chelsea, MI:Lewis.

Malandrino M., Di Martino M., Giacomino A., Geobaldo F., Berto S., Grosa M.M., Abollino O., (2013). Temporal trends of elements in Turin (Italy) atmospheric particulate matter from 1976 to 2001. *Chemosphere* 90, 2578-2588.

Martínez Rodríguez L.A., (2002). Estudio de contaminación del río La Laja. Jalisco 1996-1998. Tesis de Grado. Universidad de Guadalajara, Jalisco, México.

Meléndez Pizarro C.O., Camacho Dávila A.A., (2009). *Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X*. Aventuras del Pensamiento. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Chihuahua, México.

Merian E., Anke M., Ihnat M., Stoeppler M., (2004). *Elements and their compounds in the Environment*. 2<sup>nd</sup> Edition, Ed. Wiley-VCH.

Mészáros E., (1999). *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiado.

- Meucci V., Laschi S., Minunni M., Pretti C., Intorre L., Soldani G., Mascini M., (2009). An optimized digestion method coupled to electrochemical sensor for the determination of Cd, Cu, Pb and Hg in fish by square wave anodic stripping voltammetry. *Talanta* 77, 1143- 1148.
- Moreno T., Querol X., Alastuey A., Viana M., Salvador P., Sánchez de la Campa A., Artiñano B., De la Rosa J., Gibbons W., (2006). Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmos. Environ.*, 40, 6791-6803.
- Murphy D., Solomon S., Portmann R., Rosenlof K., (2009). An observationally based energy balance for the Earth since 1950. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 114, 1984-2012.
- Murray K.S., (1996). Statistical comparisons of heavy metal concentrations in River sediments. *Environmental Geology*, 27, 54-58.
- Nicholson F., Rollet A., Chambers B., (2010). The Defra “Agricultural Soil Heavy Metal Inventory for 2008” (Report 3 for Defra Project SP0569). Nottinghamshire: ADAS.
- Okubo A., Takeda S., Obata H., (2013). Atmospheric deposition of trace metals to the western North Pacific Ocean observed at coastal station in Japan. *Atmospheric Research*, 129-130, 20-32.
- Oyarzun R., Higuera P., (2009). *Minerales, Metales, Compuestos Químicos, y Seres Vivos: Una Difícil Pero Inevitable Convivencia*. Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, Madrid.
- Palomo Marín M.R., Pinilla Gil E., Calvo Blázquez L., (2011). Determination of lead in ambient aerosol samples by anodic stripping voltammetry on a bismuth film electrode. *Electroanalysis*, 23(1), 215-221.
- Palomo Marín M.R., Pinilla Gil E., Calvo Blázquez L., Capelo Martínez J.L., (2011b). Determination of trace and major elemental profiles in street dust samples by fast miniaturized ultrasonic probe extraction and ICP-MS. *Talanta* 84 (3), 840-845.



Pandolfi, M., Viana, M., Minguillón, M.C., Querol, X., Alastuey, A., Amato, F., Celades, I., Escrig, A., Monfort, E., (2008). Receptor models application to multiyear ambient PM10 measurement in an industrialized area: comparison of source apportionment results. *Atmos. Environ.* 42, 9007-9017.

Parra S., Bravo M.A., Quiroz W., Moreno T., Karanasiou A., Font O., Vidal V., Cereceda F., (2014). Distribution of trace elements in particle size fractions for contaminated soils by a copper smelting from different zones of the Puchuncaví Valley. *Chemosphere* 111, 513-521.

Parra S., Bravo M.A., Quiroz W., Moreno T., Karanasiou A., Font O., Vidal V., Cereceda-Balic F., (2014b). Source apportionment for contaminated soils using multivariate statistical methods. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 138, 127-132.

Pio C.A., Nunes T.V., Borrego C.A., Martins J., (1989). Assessment of air pollution sources in a industrial atmosphere using principal component/multilinear regression analysis. *Science of the Total Environment* 80, 279-292.

Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F., (1998). Atmospheric aerosol over Alaska 2. Elemental composition and sources. *J. Geophys. Res.* 103, 19045-19057.

Pope J., Farago M., Thornton L., Cordos E., (2005). Metal enrichment in Zlatna a Romanian Copper smelting town. *Water, Air and Soil Pollution*, 162, 1-18.

Popescu I., Biasioli M., Ajmone-Marsan F., Stanescu R., (2013). Lability of potentially toxic elements in soils affected by smelting activities. *Chemosphere*, 90, 820-826.

Preining O., (1991). Aerosol and climate-an overview. *Atmospheric Environment*, 25, 2443-2444.

Prodi F., Belosi F., Contini D., Santachiara G., Di Matteo L., Gambaro A., Donateo A., Cesari D., (2009). Aerosol fine fraction in the Venice Lagoon: particle composition and sources. *Atmos. Res.* 92, 141-150.

- Qishlaqi A., Moore F., Forghani G., (2009). Characterization of metal pollution in soils under two landuse pattern in the Angouran region, NW Iran: a study based on multivariate data analysis. *Journal Hazardous Materials*, 172, 374-384.
- Querol X., Alastuey A., López Soler A., Mantilla E., Plana F., (1996). Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. *Atmospheric Environment*, 30, 3557-3572.
- Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Plana F., Ruiz C.R., Cots N., Massagué G., Puig O., (2001). PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitana area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35, 6407-6419.
- Querol X., Alastuey A., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Plana F., Ruiz C.R., (2002). Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment*, 36, 3113-3125.
- Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M., Artiñano B., Salvador P., García S., (2004). Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. *J. Aerosol Sci.*, 35, 1151-1172.
- Querol X., Viana M., Alastuey A., Amato F., Moreno T., Castillo S., (2007). Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 7219-7231.
- Querol X., Minguillón M.C., Alastuey A., Monfort E., Mantilla E., Sanz M.J., Sanz F., Roig A., Renau A., Felis C., (2007b). Impact of the implementation of PM abatement technology on the ambient air levels of metals in a highly industrialized area. *Atmospheric Environment*, 41, 1026-1040.
- Rimmer D., Vizard C., Pless-Mulloli T., Singleton I., Air V., Keatinge Z., (2006). Metal contamination of urban soils in the vicinity of a municipal waste incinerator: one source among many. *Sci. Total Environ.*, 356, 207-216.
- Rojas Mayorquín C.M., (2011). Estudios de la contaminación de los recursos hídricos en la cuenca del Río San Pedro, previos a la construcción de una hidroeléctrica (P.H. Las Cruces) en Nayarit, México. Tesis de Licenciatura, Universidad de Guadalajara, México.

Rosas Rodríguez H., (2001). Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona.

Sabin L.D., Hee Lim J., Teresa Venezia M., Winer A.M., Schiff K.C., Stolzenbach K.D., (2006). Dry deposition and resuspension of particle-associated metals near a freeway in Los Angeles. *Atmospheric Environment*, 40 (39), 7528-7538.

Salma I., Maenhaut W., Dubtsov S., Zemplén-Papp E., Záray G., (2000). Impact of phase out of leaded gasoline on the air quality in Budapest. *Microchemical Journal*, 67, 127-33.

Sánchez de la Campa A.M., de la Rosa J., Querol X., Alastuey A., Mantilla E., (2007). *Environmental Research* 103 (3), 305-316.

Sánchez de la Campa A.M., de la Rosa J., González-Castanedo Y., Fernández-Camacho R., Alastuey A., Querol X., Stein A.F., Ramos J.L., Rodríguez S., García Orellana I., Navas S., (2011). *Journal of Environmental Monitoring* 13, 1276-1287.

Schauer J.J., Lough G.C., Shafer M.M., Christensen W.F., Arndt M.F., De Minter J.T., (2006). Research Report, 133. Health Effects Institute.

Schwartz J., (1994). What are people dying of on high air pollution days? *Environmental Research*, 64, 26-35.

Schwartz J., Dockery D.W. y Neas L.M., (1996). Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of Air and Waste Management Association*, 46, 927-939.

Shevchenko V., Lisitzin A., Vinogradova A., Stein R., (2003). Heavy metals in aerosols over the seas of the Russian Arctic. *The Science of the Total Environment*, 306, 11-25.

Shukurov N., Kodirov O., Peitzsch M., Kersten M., Pen-Mouratov S., Steinberger Y., (2014). Coupling geochemical mineralogical and microbiological approaches to assess the health of contaminated soil around the Almalyk mining and smelter complex, Uzbekistan. *Sci. Total Environ.*, 476-477, 447-459.

Singh M., Jaques P.A., Sioutas C., (2002). Size distribution and diurnal characteristics of particle-bound metals in source and receptor sites of the Los Angeles Basin. *Atmospheric Environment*, 36, 1675-1689.

Stedman J.R., Heyes C.J., Irwin J.G., (1990). A comparison of bulk and wet-only precipitation collectors at rural sites in the United Kingdom. *Water, Air and Soil Pollution* 52, 377-395.

Sternbeck J., Sjödin A., Andréasson K., (2002). Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension -results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, 36, 4735-4744.

Sternlieb I., (1991). Copper and the liver. *Gastroenterology* 78, 1616-1628.

Tam N.F., Yao M.W., (1998). Normalization and heavy metal contamination in mangrove sediments. *The Science of the Total Environment*, 216, 33-39.

Tamaki M., Hiraki T., Nakagawa Y., Kobayashi T., Aikawa M., Shoga M., (2001). Study on sampling method of rainfall, throughfall, and stemflow to monitor the effect of acid deposition on forest ecosystem.

Tembo B., Sichilongo K., Cernak J., (2006). Distribution of copper, lead, cadmium and zinc concentrations in soils around Kabwe town in Zambia. *Chemosphere* 63, 497-501.

UNEP, (2010). Final review of scientific information on lead. Chemicals Branch, DTIE, Diciembre.

US EPA, (2001). EPA Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. <http://www.epa.gov/ttn/amtic/>

Var F., Narita Y., Tanaka S., (2000). The concentration, trend and seasonal variation of metals in the atmosphere in 16 Japanese cities shown by the results of National Air Surveillance Network (NASN) from 1974 to 1996. *Atmospheric Environment*, 34, 2755-2770.

Vega G.S., Reinaga O.J., (1990). Evaluación epidemiológica de riesgos causados por agentes químicos ambientales. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, Organización Panamericana de la Salud, Organización Mundial de la Salud. Noriega, Limusa, México.

Vejahati F., Xu Z., Gupta R., (2010). Trace elements in coal: associations with coal and minerals and their behaviour during coal utilization. *Fuel*, 89, 904-911.

Viana M.M., (2003). Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona.

Viana M., Querol X., Alastuey A., (2006). Chemical characterization of PM episodes in NE Spain. *Chemosphere* 62 (6), 947-956.

Viana M., Pandolfi M., Minguillón M.C., Querol X., Alastuey A., Monfort E., Celades I., (2008). Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: case study in an industrial area. *Atmos. Environ.* 42, 3820-3832.

Viana M., Kuhlbusch T.A.J., Querol X., Alastuey A., Harrison R.M., Hopke P.K., Winiwarter W., Vallius M., Szidat S., Prévôt A.S.H., Hueglin C., Bloemen H., Wahlin P., Vecchi R., Miranda A.I., Kasper-Giebl A., Maenhaut W., Hitzenberger R., (2008b). Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Aerosol Science* 39, 827-849.

von Schneidmesser E., Stone E.A., Quraishi T.A., Shafer M.M., Schauer J.J., (2010). *Science of the Total Environment* 408, 1640-1648.

Wang C.F., Yang J.Y., Ke C.H., (1996). Multi-element analysis of airborne particulate matter by various spectrometric methods after microwave digestion. *Analytica Chimica Acta*, 320, 207-216.

Warneck P., (1988). Chemistry of the natural atmosphere. International Geophysics Series. Wiley & Sons. Vol. 41. Academy Press.

Weant G.E., (1985). Sources of copper air emissions, US Environmental Protection Agency, Air and Energy Engineering Research Laboratory. Ed. Research Triangle Park. North Carolina.

WHO, (1996). Copper. Trace Elements in Human Nutrition and Health, Chapter 7. Ginebra (Suiza).

WHO, (2004). Guidelines for drinking water quality. 3<sup>rd</sup> Ed., Ginebra.

Williams D.M., (1982). *Biochemical and Nutritional Aspects of Trace Elements*. Ed. Alan R. Liss, Inc. Nueva York.

Windholz M., (1983). *The Merck Index*. 10<sup>th</sup> ed. Rahway, 358-359, 2484-2485.

Yang K.X., Swami K., Husain L., (2002). Determination of trace metals in atmospheric aerosols with a heavy matrix of cellulose by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B- Atomic Spectroscopy*, 57, 73-84.

Yatkin S., Bayram A., (2008). Source apportionment of PM10 and PM2.5 using positive matrix factorization and chemical mass balance in Izmir, Turkey. *Science Total Environment*, 390, 109-123.

Yin J., Allen A.G., Harrison R.M., Jennings S.G., Wright E., Fitzpatrick M., Healy T., Barry E., Ceburnis D., McCusker D., (2005). Major component composition of urban PM10 and PM2.5 in Ireland. *Atmos. Res.* 78, 149-165.