



## TÍTULO

PUESTA A PUNTO DE UN IMPACTOR EN CASCADA PARA LA  
MEDIDA DE  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$  EN AEROSOLES ATMOSFÉRICOS

## AUTORA

Nina Sonkollay Delgado Pareja

**Esta edición electrónica ha sido realizada en 2018**

### Directores

Dr. Juan Pedro Bolívar Raya ; Dr. Enrique Gutiérrez de San Miguel  
Herrera

### Instituciones

Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva

### Curso

*Máster Oficial en Tecnología Ambiental (2017)*

### ISBN

978-84-7993-638-9

### ©

Nina Sonkollay Delgado Pareja

### ©

De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía

### Fecha

2017

### documento



#### Reconocimiento-No comercial-Sin obras derivadas

##### Usted es libre de:

- Copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra.

##### Bajo las condiciones siguientes:

- **Reconocimiento.** Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el autor o el licenciadore (pero no de una manera que sugiera que tiene su apoyo o apoyan el uso que hace de su obra).
- **No comercial.** No puede utilizar esta obra para fines comerciales.
- **Sin obras derivadas.** No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.
- *Al reutilizar o distribuir la obra, tiene que dejar bien claro los términos de la licencia de esta obra.*
- *Alguna de estas condiciones puede no aplicarse si se obtiene el permiso del titular de los derechos de autor.*
- *Nada en esta licencia menoscaba o restringe los derechos morales del autor.*



TRABAJO DE INVESTIGACIÓN DEL  
MÁSTER OFICIAL EN TECNOLOGÍA AMBIENTAL  
CURSO 2016-2017

***PUESTA A PUNTO DE UN IMPACTOR EN  
CASCADA PARA LA MEDIDA DE  
 $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$  EN AEROSOLAS ATMOSFERICOS***

**Alumna:**

Nina Sonkollay Delgado Pareja

**Directores:**

Dr. Juan Pedro Bolívar Raya

Dr. Enrique Gutiérrez de San Miguel Herrera

Huelva, España  
2017



D. **Juan Pedro Bolívar Raya**, con DNI: y Catedrático de la Universidad de Huelva y **Enrique Gutiérrez de San Miguel Herrera**, con DNI: y Profesor Titular de la Universidad de Huelva.

INFORMAN:

Que el trabajo titulado “**Puesta a punto de un impactor en cascada para la medida de  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$  en aerosoles atmosféricos**” presentado por **Doña Nina Sonkollay Delgado Pareja**, con D.N.I.: y Pasaporte: , ha sido realizado en el “Grupo de Investigación “Física de Radiaciones y Medio Ambiente” de la Universidad de Huelva” bajo nuestra dirección, y autorizamos su presentación y defensa como Trabajo Fin de Máster (Modalidad: Trabajo de Investigación), para el Máster en Tecnología Ambiental, de la Universidad de Huelva y Universidad Internacional de Andalucía.

En Huelva, a 30 de noviembre de 2017

Fdo.: Juan Pedro Bolívar Raya.

Enrique Gutiérrez de San Miguel Herrera

## INDICE

AGRADECIMIENTOS .....	5
1. INTRODUCCIÓN .....	6
1.1.    Objetivos .....	10
2. MATERIALES Y METODOS .....	12
2.1.    Área de estudio .....	12
2.2.    Instrumentación.....	13
2.2.1. Estufa de laboratorio .....	13
2.2.2. Balanza.....	13
2.2.3. Sensores de humedad .....	14
2.2.4. Impactor en cascada .....	15
2.2.5. Captadores de alto volumen.....	17
2.2.6. Espectrómetro Gamma con detector de germanio XtRa (“Extended Range”) .....	18
2.3.    Procedimiento para la determinación de radionucleidos en aerosoles.....	20
2.3.1. Descripción y acondicionamiento de los filtros antes del muestreo .....	20
2.3.2. Procedimiento de muestreo con el impactor en cascada.....	21
2.3.3. Determinación de $^7\text{Be}$ y $^{210}\text{Pb}$ .....	22
2.4.    Calibración de equipos y control de calidad .....	24
2.4.1. Estimación de la incertidumbre en la pesada .....	24
2.4.2. Condiciones de humedad relativa requeridas durante el pesaje de filtros .....	24
2.4.3. Influencia de la humedad relativa en la masa de los filtros .....	25
2.4.4. Calibración en eficiencia en espectrometría gamma con detector XtRa .....	27
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	33
3.1.    Estimación de la incertidumbre en la pesada .....	33
3.2.    Influencia de la humedad relativa .....	34
3.2.1 Variación de la masa en el acondicionamiento del filtro antes del muestreo .....	34
3.2.2 Influencia de la humedad relativa sobre la masa del filtro .....	37
3.2.3 Control de la humedad relativa en la sala de balanzas.....	39
3.3.    Distribución de masas en función del tamaño de diámetro de partículas .....	41
3.3.1 Impactor en cascada .....	42
3.3.2 Captadores $\text{PM}_{2.5}$ y $\text{PM}_{10}$ .....	43
3.4.    Determinación de las actividades de $^7\text{Be}$ y $^{210}\text{Pb}$ .....	49
3.4.1. Calibración en eficiencia en espectrometría gamma .....	49

3.4.2.	Concentración de actividades detectadas de $^7\text{Be}$ y $^{210}\text{Pb}$ .....	53
3.4.2.1.	Concentraciones de actividad del $^7\text{Be}$ .....	53
3.4.2.2.	Concentraciones de actividad de $^{210}\text{Pb}$ .....	58
4.	CONCLUSIONES .....	64
5.	BIBLIOGRAFÍA .....	66
ANEXOS		

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero empezar agradeciendo a mis co-directores, Dr. Juan Pedro Bolívar Raya y Enrique Gutiérrez de San Miguel Herrera, por darme la oportunidad de realizar el presente trabajo de investigación bajo su dirección, por todo su apoyo, conocimientos y exigencia que permitieron la realización de este trabajo.

También quiero expresar toda mi gratitud a Isidoro por toda su ayuda, enseñanzas y paciencia que tuvo conmigo, a todos mis compañeros del master y de la sala de becarios, muchas gracias por sus consejos y buen humor.

Agradezco al grupo de investigación FRYMA (Física de Radiaciones y Medio Ambiente) por brindarme todo el apoyo en la ejecución de la parte experimental y de gabinete que fue requerida para el trabajo de investigación.

Finalmente agradecer a toda mi familia, en especial a mis padres y a Pool, por todo su amor y apoyo incondicional que me motivan a seguir adelante y cumplir mis metas.

## 1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo se realiza en el seno del grupo de investigación de Física de Radiaciones y Medio Ambiente (FRYMA), el cual cuenta con una amplia experiencia en la medición de concentraciones de radionucleidos naturales y artificiales en aerosoles.

Los aerosoles son suspensiones de pequeñas partículas (sólidas o líquidas) en el aire, o en otro gas, que se originan a partir de una variedad de fuentes naturales o antropogénicas, tales como: combustión, niebla urbana, sal marina o polvo resuspendido, etc., que contienen iones inorgánicos, compuestos metálicos, carbono elemental (CE), compuestos orgánicos y compuestos de la corteza terrestre (Fernández, 2001; Wilson et al., 2002; Seinfeld & Pandis, 2006). Los aerosoles cumplen un rol importante en los procesos atmosféricos que van desde la escala local hasta la escala global, y pueden tener importantes efectos nocivos sobre la salud (Väkevä et al., 2000).

Las partículas de aerosol se pueden clasificar por su origen en primarias, que se emiten directamente de las fuentes (sal marina, polvo del desierto, biomasa, quema de combustibles fósiles, etc.), y secundarias, que se forman por reacciones químicas en la atmósfera de procesos de gas a partícula, que involucran  $O_2$ , vapor de  $H_2O$ , especies reactivas ( $O_3$ ); radicales ( $-OH$ ), nitrato ( $NO_3$ ), contaminantes ( $SO_2$ ,  $NO_x$ ) y gases orgánicos de fuentes naturales y antropogénicas (Wilson et al., 2002; Curtius, 2006).

Igualmente las partículas pueden ser clasificadas por su tamaño, en sedimentables (polvo), y en suspendidas (aerosoles) (Fernández, 2001). Para ello se utiliza el diámetro aerodinámico ( $d_{ap}$ ), que es el diámetro de una esfera de densidad  $1\text{ g/cm}^3$  con la misma velocidad de sedimentación que la partícula real en estudio (Wilson et al., 2002), además, la distribución de tamaño de partícula es una de las características más importante para los procesos atmosféricos y efectos sobre la calidad del aire.

En la Figura 1-1 se muestra el proceso de formación de partículas en función de la distribución de tamaños de partículas de aerosoles para un número de partículas. Se puede observar una distribución modal (Whitby, 1978; Seinfeld y Pandis, 2006), que incluye el modo nucleí o nucleación, que son de partículas provenientes de gases a baja presión de vapor emitidos por fuentes antropogénicas o formadas en la atmósfera y poseen un  $d_{ap} < 0.01\text{ }\mu\text{m}$  y); el modo aitken, entre  $0.01\text{ }\mu\text{m} < d_{ap} < 0.1\text{ }\mu\text{m}$ , donde las partículas son formadas por coagulación y condensación de partículas de modo nucleí (Anastasio & Martin, 2001; McMurry et al., 2004; Seinfeld & Pandis, 2006).

Igualmente, incluye al modo acumulación, entre  $0.1\text{ }\mu\text{m} < d_{ap} < 2\text{ }\mu\text{m}$ , que tiene como fuente la coagulación de partículas en el modo de nucleación y/o aitken, y de la condensación de vapores en partículas existentes, lo que hace que crezcan en este rango de tamaño (Seinfeld & Pandis, 2006). Las partículas en modo nucleación, aitken y acumulación se denominan partículas finas.



Finalmente, se tiene al modo que se define partícula gruesa, que incluye aquellas con un  $d_{ap} > 2 \mu\text{m}$ , provenientes de la erosión eólica y sal marina, que transportan materiales de origen antropogénico, geológico o forestal (Chow, 1995).

Asimismo, en la Figura 1-1, se observa que por unidad de masa, volumen y área superficial, se presenta una distribución bimodal, donde los picos se encuentran en el modo acumulación (partículas finas) y partículas gruesas.

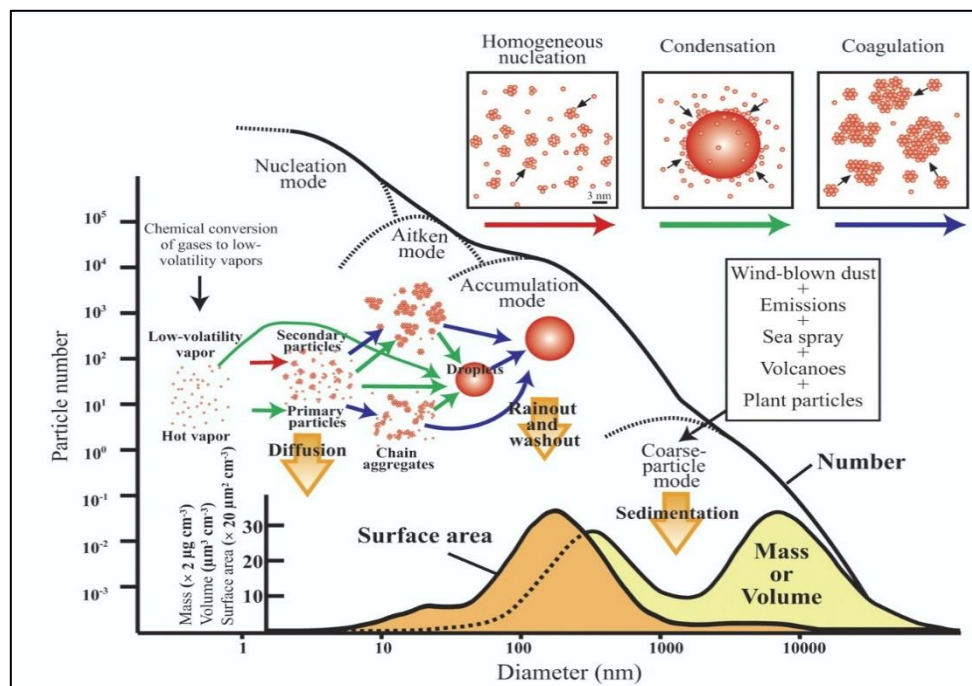


Figura 1-1: Esquema de la distribución de tamaños de partículas de aerosoles para varios parámetros (número,  $N$ ; masa,  $M$ ; volumen,  $V$ ; área superficial,  $S$ ) (Buseck & Adachi, 2008)

Respecto a la relación que existe entre el tamaño de una partícula y el depósito de un aerosol en el sistema respiratorio humano, tenemos que aquellas partículas con  $d_{ap} > 10 \mu\text{m}$  son eliminadas por la boca o nariz, antes de entrar en el cuerpo y las de menor  $d_{ap}$  son capaces de pasar la tráquea y depositarse en los pulmones, sobre todo aquellas con un  $d_{ap}$  de  $0.03 \mu\text{m}$ . (Swift, 1995).

Por otro lado, diversos autores (Papastefanou & Ioannidou, 1996; Winkler, 1998; Suzuki, 1999; Ioannidou, 2011; Ioannidou & Paatero 2014), señalan que una vez formados los radionucleidos  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$ , estos son adsorbidos, o atrapados por las partículas de modo nucleí, aitken y acumulación, en general partículas con diámetro aerodinámico menor a  $2 \mu\text{m}$ .

Asimismo, ambos radionucleidos participan en la formación y crecimiento de aerosoles del modo acumulación a través de diversos procesos atmosféricos, tales como: coagulación de partículas ultrafinas, formación de gotas de niebla y nubes, evaporación y condensación, lavado, precipitación y sedimentación, entre los más importantes (Winkler et al., 1998).

Debido a esta relación, el  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$  se utilizan como trazadores atmosféricos para comprender la dinámica atmosférica, procesos de transporte y depósito de contaminantes (Martínez-Ruiz, 2005; Ioannidou, Manolopodou & Papastefanou, 2005; Lozano et al., 2013).

El  $^7\text{Be}$  es un radionucleido de periodo de semidesintegración corto ( $T_{1/2} = 53.3 \text{ d}$ ), se origina en las reacciones nucleares entre los rayos cósmicos con moléculas de nitrógeno y oxígeno que ocurren en la baja estratosfera y la alta troposfera, es decir tiene un origen cosmogénico (Lal et al., 1958; Vecchi & Valli, 1997; Caillet et al., 2001; Martínez-Ruiz, 2005). Aproximadamente el 70% de la producción de  $^7\text{Be}$  se genera en la estratosfera (Cannizaro, 2004) y el tiempo medio de residencia en la troposfera se estima entre 22 y 48 días (Bleichrodt, 1978; Durana, Chudy & Masarik, 1996).

Después de su producción por transformación nuclear en fase gaseosa del  $\text{N}_2$  o el  $\text{O}_2$ , este isótopo se condensa sobre las partículas de aerosol y se convierte en un trazador de los mismos. Por este motivo, la mayor parte del  $^7\text{Be}$  se encuentra asociado a las partículas finas, principalmente al modo acumulación (Bondietti et al. 1988).

En la Figura 1-2 se puede apreciar como la concentración de actividad de  $^7\text{Be}$  presenta los valores más altos en latitudes medias, y esto debido a que depende de las condiciones meteorológicas globales y locales (Cannizaro F., 2004). Asimismo, al estar el  $^7\text{Be}$  unido a la superficie de las partículas sirve como trazador de aerosol en procesos físicos, incluidos los depósitos húmedos y secos (WMO/GAW, 2004).

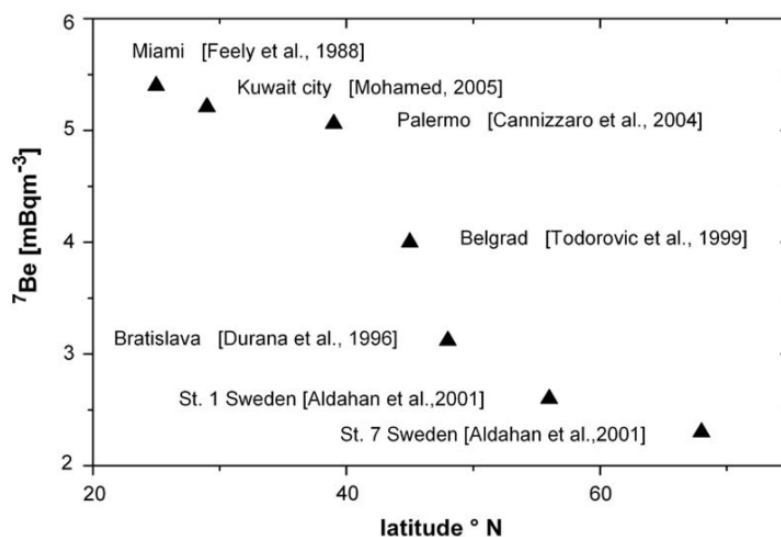


Figura 1-2: Concentraciones anuales de aire  $^7\text{Be}$  en varios lugares de Europa, en función de la latitud (Sykora I. & Froehlich K., 2009)

El  $^{210}\text{Pb}$  ( $T_{1/2} = 22.3 \text{ a}$ ) atmosférico proviene de la exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  ( $T_{1/2} = 3.8 \text{ d}$ ) de los suelos y su posterior desintegración una vez alcanzado la atmósfera. Este radionucleido es un gas noble originado por la desintegración de  $^{226}\text{Ra}$ , que a su vez pertenece a la serie  $^{238}\text{U}$ , que se encuentra en la corteza terrestre (Ivanovich & Harmon, 1982; Rehfeld & Heimann, 1995).

El  $^{222}\text{Rn}$  solo llega hasta la tropopausa ya que ésta sirve como barrera para el gas Rn, sin embargo, durante la presencia de fuertes corrientes ascendentes convectivas, algunos radionucleidos de  $^{222}\text{Rn}$  pueden alcanzar la estratosfera inferior y es aquí donde se produce el de  $^{210}\text{Pb}$  (Moore et al., 1977).

El 99.9% del total de  $^{210}\text{Pb}$  en la atmósfera proviene del radón exhalado de las áreas continentales (Rehfeld & Heimann, 1995), fuentes artificiales (combustión de carbón, uso de fertilizantes fosfatados, automóviles que activan gases de escape, incendios) en el aire han sido evaluadas como insignificantes a escala global (Jaworowski et al., 1980; Hotzl & Winkler, 1987).

Por otra parte, el  $^{210}\text{Pb}$  posee un tiempo de residencia en la troposfera del orden de días hasta cerca de un mes (Junge, 1963; Moore et al., 1973). Este tiempo es mucho menor que su periodo de semi-desintegración, pero lo suficientemente largo para permitir el transporte de este radionúclido en movimientos regionales de gran escala antes de ser devueltos a la tierra mediante mecanismos de depósito seco y húmedo (Martínez-Ruiz, 2005), lo que hace que este radionucleido sirva como trazador de las masas de aire (Lozano et al., 2012).

En el presente trabajo vamos a describir la metodología necesaria para poder determinar las actividades de  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$  en aerosoles atmosféricos atendiendo a su diámetro aerodinámico (dap). Para ello pondremos a punto un impactor en cascada, de reciente adquisición. Cabe resaltar que estos equipos han sido utilizados por diferentes autores (Papastefanou & Ioannidou, 1996; Winkler et al., 1998; Suzuki, 1999; Ioannidou, 2011, 2014).

El impactor en cascada basa su funcionamiento en el mecanismo de impactación inercial. En la Figura 1-3 se esquematiza este mecanismo. Como podemos observar en dicha figura, la corriente de aire que entra en el impactor se ve obligada a cambiar de dirección y las partículas contenidas en ella, con suficiente inercia, son separadas del flujo de aire impactando sobre una superficie (NTP-609, 2001). Esto permita clasificar a las partículas atendiendo a su diámetro aerodinámico.

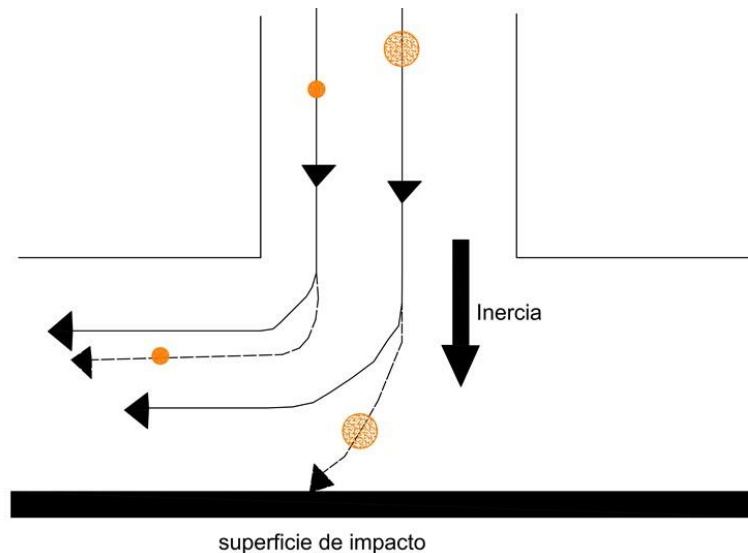


Figura 1-3: Separación de partículas por impactación (NTP 609, 2001)

La metodología para la puesta a punto del impactor en cascada, se inicia con la preparación del material de muestreo, comparando dos métodos de adecuación de los filtros, el muestreo como tal, establecimiento de las condiciones ambientales que debe tener un laboratorio para que la muestra no se vea afectada y el tratamiento de los filtros con muestra.

Tanto el  $^7\text{Be}$  como el  $^{210}\text{Pb}$  son emisores gamma por lo que se utiliza la espectrometría gamma para la determinación de las actividades de dichos radionúclidos. En tal sentido, ha sido necesario calibrar en eficiencia en un sistema de espectrometría gamma con detector de Ge hiperpuro para filtros ranurados.

También se han determinado estos radionucleidos en filtros atmosféricos tomados con captadores  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{10}$  para poder compararlos con los datos obtenidos en el impactor en cascada. Por tanto, los procedimientos elaborados para los filtros ranurados del impactor en cascada también fueron desarrollados para los filtros rectangulares y circulares correspondientes a los captadores  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$  respectivamente.

### 1.1. Objetivos

El objetivo fundamental del presente trabajo de investigación consiste en desarrollar y poner a punto la metodología necesaria para poder determinar radionucleidos por espectrometría gamma en filtros de aerosol atmosférico en cada una de las etapas de captación de un impactor de cascada.

Los objetivos específicos son:

- Realizar muestreos de aerosol atmosférico con un impactor en cascada de 6 etapas, y con captadores de  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$ .

- Desarrollar un protocolo de pre-tratamiento de filtros de fibra de vidrio para un impactor en cascada que permita la medida de masa de aerosol y evaluar la incertidumbre asociada.
- Calibrar en eficiencia un sistema de espectrometría gamma con de detector de Ge hiperpuro de tipo rango extendido, para la determinación de la concentración de actividad de  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$  en aerosoles atmosféricos.
- Analizar los resultados preliminares y compararlos con los obtenidos por otros autores en la ciudad de Huelva, Península Ibérica y otras ciudades europeas.

## 2. MATERIALES Y METODOS

En el presente apartado se describe las características del área de estudio, los equipos que se utilizaron así como la metodología desarrollada para la calibración de equipos y control de calidad, que incluye: la estimación de la incertidumbre durante la pesada, condiciones de humedad relativa (HR) requerida durante el pesaje de los filtros y la calibración en eficiencia en espectrometría gamma.

### 2.1. Área de estudio

La puesta a punto y utilización del impactor en cascada se realizó en las instalaciones del Centro de Experimentación de El Arenosillo (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, INTA), ubicado en Mazagón (provincia de Huelva) (Figura 2-1), ya que los muestreos realizados se enmarcaron dentro de una campaña de muestreos realizada por ese organismo en la primavera-verano de 2017.

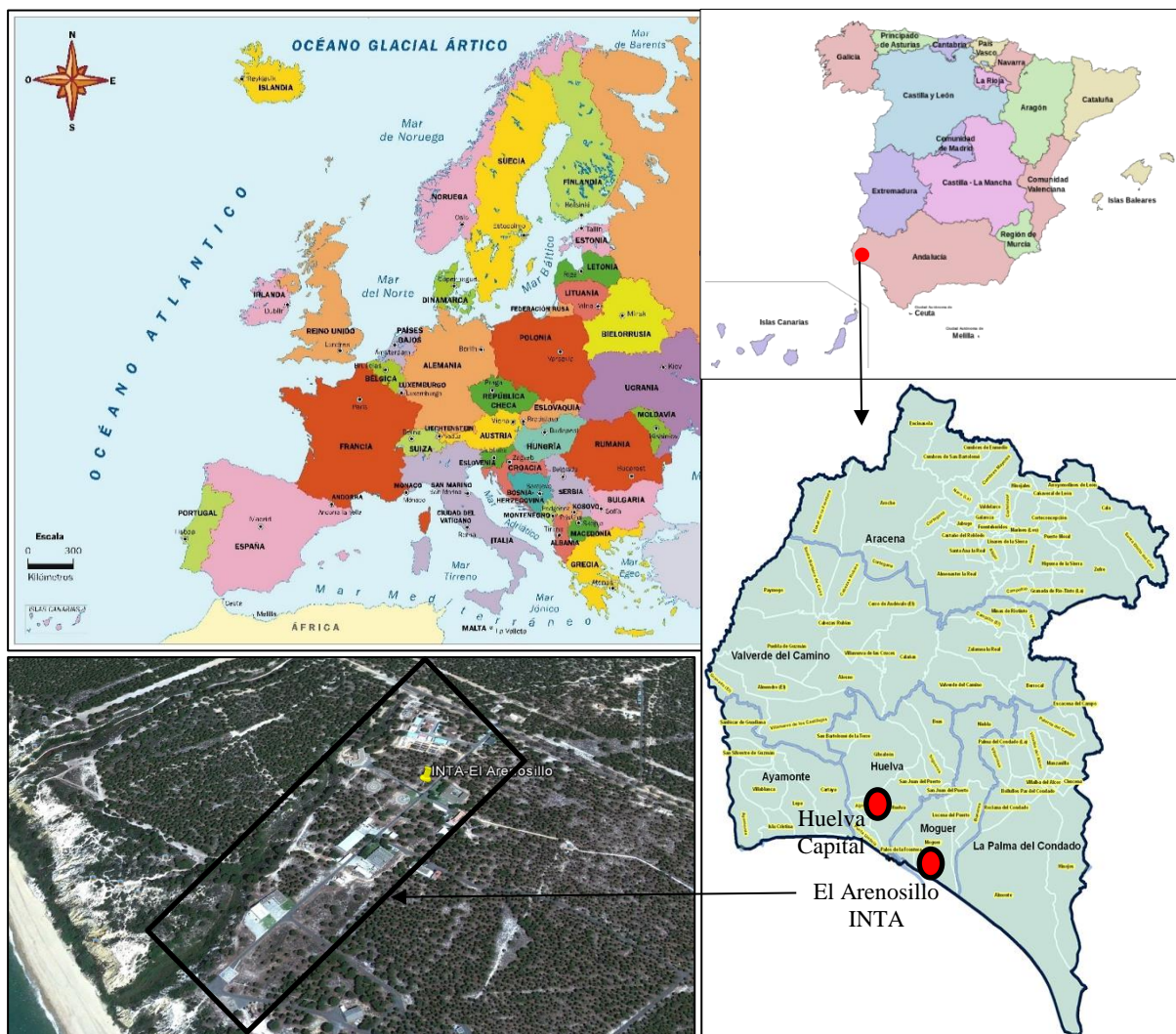


Figura 2-1: Ubicación de puesta a punto de equipo

Los muestreos fueron realizados en el Arenosillo-INTA debido a que es un centro de referencia a nivel mundial para el desarrollo de campañas de mediciones atmosféricas, sobre todo de estudios de fondo atmosférico. Además, en los meses de mayo, junio y julio se ejecutaron campañas para evaluar el comportamiento de posibles intrusiones saharianas, en las que participó el grupo FRYMA.

Es importante mencionar que El Arenosillo está considerado como una estación referente de fondo para el aire atmosférico superficial, lo que permite realizar estudios del comportamiento meteorológico y climatológico. Asimismo, este organismo posee una gran base de datos de parámetros meteorológicos.

## **2.2. Instrumentación**

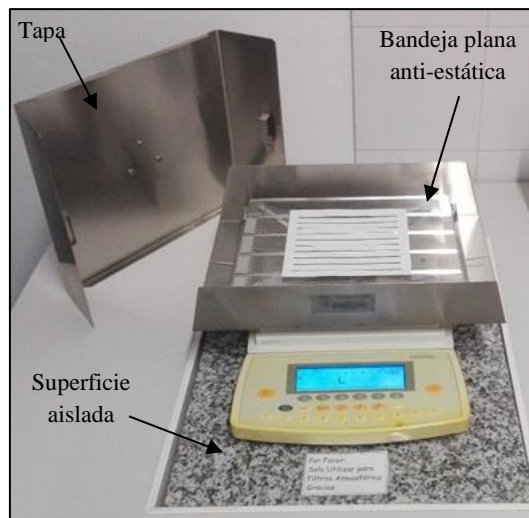
A continuación, se realiza una descripción de los equipos que fueron utilizados durante el desarrollo de la puesta a punto del impactor en cascada.

### **2.2.1. Estufa de laboratorio**

Se utilizó una estufa de secado de la marca RAYPA, que funciona por convección natural de aire en un rango de temperatura desde 40 °C hasta 250 °C, y se regula a través de un termostato hidráulico, está basada en norma DIN-12880. La calefacción es eléctrica, está basada en resistencias montadas en una cámara separada, y cuenta con una doble cámara; una interna y una externa. La cámara interna se fabrica en aluminio o en material inoxidable, que le otorga propiedades para transmitir el calor; dispone de divisiones de acero inoxidable, para que el aire circule libremente, y en donde se colocan los filtros para eliminar la humedad e impurezas (compuestos orgánicos volátiles) mediante calor seco.

### **2.2.2. Balanza**

Se utilizó una balanza de la marca Sartorius modelo LA-130S-F, con una sensibilidad de 0.1 mg, tolerancia de  $\pm 0.2$  mg, con un pesaje máximo de 150 g. Además, cuenta con una bandeja plana que evita la carga estática y que facilita el pesaje de filtros de hasta 8x10 pulgadas. La balanza se coloca sobre una superficie aislada para evitar interferencias producto de alguna vibración durante la lectura de la masa de los filtros, tal como se observa en la Figura 2-2.



*Figura 2-2: Balanza Sartorius utilizada para la medición de masa de los filtros*

El proceso de pesaje se realiza de la siguiente manera; primero se revisan las condiciones de la balanza, luego se enciende y se espera a que se estabilice de manera automática hasta que en la pantalla aparece indicado “Cal” y el valor de 0.0000 g.

A continuación, se abre la tapa de la balanza y se coloca cuidadosamente el filtro en la zona de central de la bandeja y se vuelve a cerrar la tapa. Los datos del pesaje se registran transcurridos dos minutos desde que el filtro se coloca en la balanza, tiempo necesario para que el valor se estabilice. En todo momento se mantiene el laboratorio (sala de balanzas) con el menor número de personas posible y la puerta cerrada, además de conservar la humedad relativa (HR) en torno al 50% con un deshumidificador. El proceso descrito se puede ver a través de una galería de imágenes en el Anexo 1.

### **2.2.3. Sensores de humedad**

Se utilizó un sensor de humedad de la marca Lascar Electronics modelo EASYLOG USB VERSIÓN 7.5.00, el cual se muestra en la Fotografía 2-2 (Anexo 1). Este sensor mide la temperatura en un rango entre -35 °C y 80 °C y la HR en un rango de 0 a 100%, además, posee una resolución interna de 0.5 °C y 0.5% de HR.

Estos parámetros sirvieron para calcular la humedad absoluta ( $\text{mg H}_2\text{O}/\text{m}^3$  de aire) existente en el laboratorio. Es interesante hacer notar que la presión atmosférica no influye dentro del rango de humedad relativa registrado.

Además se dispone de una estación meteorológica, marca Oregon Scientific modelo BAR388 HG que también registra datos de HR cuyos resultados se compararan con el sensor descrito anteriormente.



#### 2.2.4. Impactor en cascada

El muestreo se realizó a través de un captador de alto volumen equipado con un impactor en cascada de seis etapas, que permite medir seis fracciones de tamaño de diámetro aerodinámico de partículas (dap). Estas seis fracciones se miden en cinco de filtros de fibra de vidrio ranurados de 13.6 cm x 14.3 cm (espesor 0.26 mm) y en uno de 25.4 cm x 20.3 cm. Los rangos de tamaño de corte de dap utilizados en las etapas del impactor fueron los siguientes:

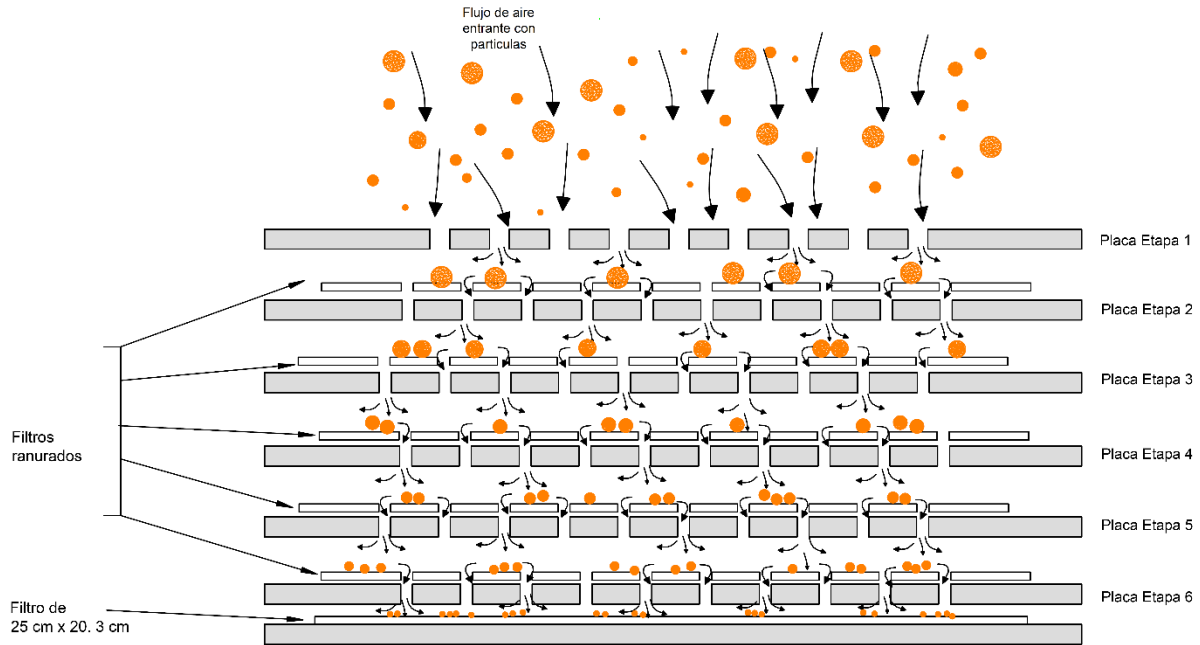
- Etapa 1:  $\geq 10 \mu\text{m}$
- Etapa 2: 10 – 4.9  $\mu\text{m}$
- Etapa 3: 4.9 – 2.7  $\mu\text{m}$
- Etapa 4: 2.7 – 1.3  $\mu\text{m}$
- Etapa 5: 1.3 – 0.61  $\mu\text{m}$
- Etapa 6:  $\leq 0.61 \mu\text{m}$

Cabe mencionar que el tamaño de corte viene dado por el diámetro superior para el que todas las partículas son captadas (NTP, 2001).

Si se observa los rangos del tamaño de dap, la suma del aerosol de las etapas 2 a la 6 proporcionará el PM<sub>10</sub> (dap < 10  $\mu\text{m}$ ), la suma de 4, 5 y 6 cercano al PM<sub>2.5</sub> (dap < 2.5  $\mu\text{m}$ ), mientras que la 5 y 6 casi coincide con el PM<sub>1.0</sub> (dap < 1  $\mu\text{m}$ ).

Tal como se comentó en la Introducción, el mecanismo de funcionamiento de este captador es la impactación inercial, por el cual, cuando una partícula inmersa en un flujo de aire da un giro, y presenta una fuerza centrífuga mayor que la fuerza de rozamiento con el aire, dicha partícula saldrá del flujo de aire, colisionando con la primera barrera que encuentre, en este caso una placa. Este fenómeno que depende de la velocidad, el diámetro aerodinámico y la densidad permite clasificar las partículas en función de su dap.

En la Figura 2-3, podemos observar el mecanismo descrito en un impactor en cascada. El flujo de aire con aerosol que ingresa por el cabezal, atraviesa la placa ranurada de etapa 1 pero al encontrar obstáculos, en este caso filtro ranurado y placa de etapa 2, dicho flujo cambia de dirección describiendo un movimiento similar a un arco de circunferencia, quedando atrapadas en el filtro aquellas partículas con un dap > 10  $\mu\text{m}$ , ya que por inercia escapan del flujo de aire e impactarán en el primer filtro situado entre las placas 1 y 2. Y así sucesivamente, hasta el filtro situado entre la placa 6 y la placa 7 (última), que recoge todos los aerosoles que aún contiene el flujo de aire, que en nuestro caso fueron las partículas inferiores a 0.61  $\mu\text{m}$ .



*Figura 2-3: Diagrama esquemático de la separación de partículas según diámetro aerodinámico en el impactor en cascada*

El intervalo de tamaño de dap que impacta en cada placa ha sido calculado según los parámetros de diseño, tales como ancho de ranuras de las placas, distancia entre placas, etc.

En la Figura 2-4 se muestra el impactor en cascada utilizado durante el muestreo, de la marca MCV, modelo IC-CAV. Las dimensiones del equipo son: 85 cm (alto) x 60 cm (fondo). El caudal de flujo de aire se controló electrónicamente con un sistema de regulación de caudal. El coeficiente de variación según el fabricante es del 0.4% a 68 m<sup>3</sup>/h durante 48 horas. En este equipo el caudal se mantiene constante independientemente del grado de colmatación del filtro o de oscilaciones de la red.

Las placas del impactor son de aluminio, las seis primeras son de dimensiones 15.24 cm x 17.8 cm y la última de 23.5 x 30.5 cm. La primera placa ranurada tiene 9 rendijas y las posteriores 10. En la última etapa se coloca un filtro sin ranuras debido a que captura todas las partículas menores al tamaño de corte establecido en la quinta etapa.



*Figura 2-4: Impactor en cascada marca MCV modelo IC-CAV*

### **2.2.5. Captadores de alto volumen**

Se utilizaron dos captadores de alto volumen, uno para partículas menores de  $10\ \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), marca MCV y modelo CAV-A, y otro para captar partículas menores de  $2.5\ \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ), marca MCV y modelo CAV-A/MB. El flujo de aspiración del captador  $\text{PM}_{10}$  fue  $68\ \text{m}^3/\text{h}$ , mientras en el caso del  $\text{PM}_{2.5}$ , fue  $30\ \text{m}^3/\text{h}$ . Estos equipos están estandarizados según las normas US EPA Compendium Method IO 2.1 para  $\text{PM}_{10}$  y European Standard UNE-EN 14907 para  $\text{PM}_{2.5}$ .

El sistema de captación consta de una bomba centrífuga que tiene como función aspirar el aire del exterior y un panel de control apto para trabajos en todo tipo de entorno. Los cabezales están compuestos de una serie de toberas, que absorben el aire del exterior y que se estrechan para aumentar la velocidad del aire, y por efecto del mecanismo de impactación inercial (Whitby, 1978), las partículas se separan con una eficiencia de penetración del 50% (Wilson et al., 2002). Las partículas mayores de  $10\ \mu\text{m}$  ó  $2.5\ \mu\text{m}$ , según el rango deseado, quedan detenidas en la placa de retención, y aquellas partículas que continúan en el flujo de aire son atrapadas en el filtro.

Como se puede observar en la Figura 2-5, para el caso del  $\text{PM}_{10}$ , el cabezal se compone de nueve toberas por donde fluyen las partículas (Martínez & Díaz de Mera, 2004); en la placa de retención se quedan aquellas con  $d_{ap}$  mayor a  $10\ \mu\text{m}$ , denominada zona de fraccionamiento, en la cual se coloca vaselina para que las partículas se adhieran y no vuelvan a ser arrastradas por el flujo de aire. Las partículas menores a  $10\ \mu\text{m}$  continúan el recorrido hasta llegar al filtro.

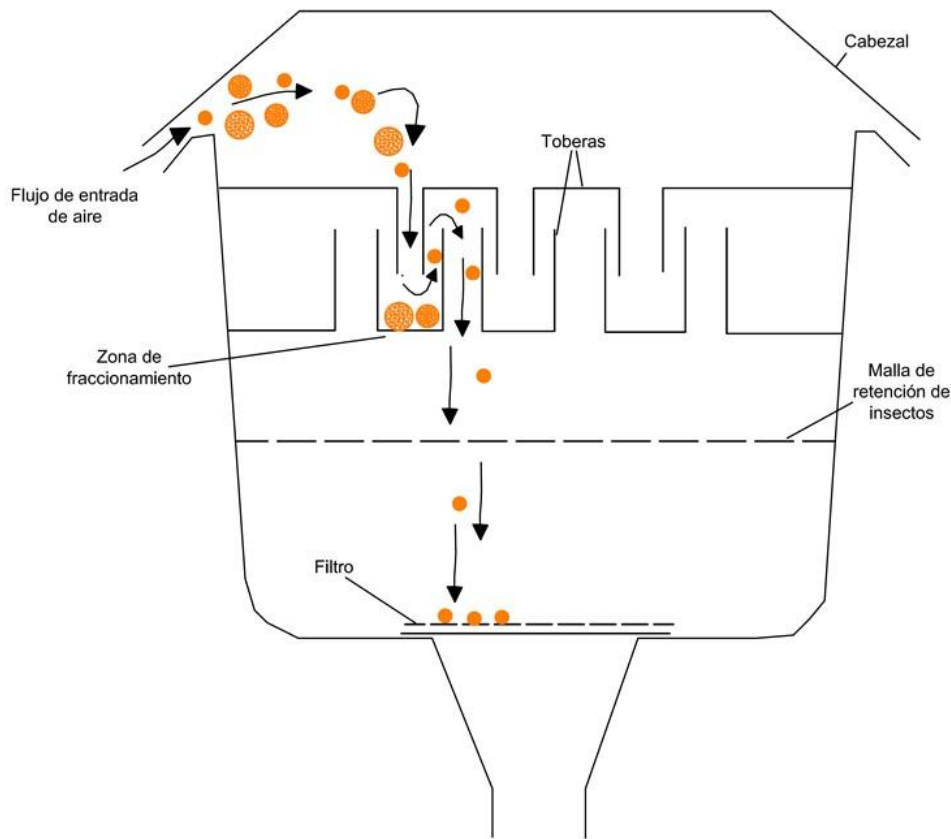


Figura 2-5: Esquema de un captador de partículas PM10 (Martínez & Díaz de Mera, 2004)

### 2.2.6. Espectrómetro Gamma con detector de germanio XtRa (“Extended Range”)

Los núcleos radiactivos, también llamados radionucleidos, se desintegran emitiendo partículas alfa o beta, las cuales suelen ir acompañadas en muchas ocasiones de la emisión de fotones gamma como consecuencia de la desexcitación nuclear de sus núcleos hijos que quedan excitados después de la desintegración nuclear del padre. Estos fotones gamma pueden interactuar con la materia e ionizarla, ya sea por efecto fotoeléctrico, Compton o producción de pares, y generar electrones de gran energía (del orden del MeV), que pueden seguir ionizando otros átomos y generar la denominada ionización secundaria. Por tanto, la cantidad de ionización producida será proporcional a la energía depositada por el fotón gamma en el detector, y si esta carga se puede medir tendremos un sistema de espectrometría gamma, que cuenta el número de fotones que interactúan con el detector según la energía de los mismos.

Para que un detector pueda ser empleado como un espectrómetro de radiación gamma se tiene que cumplir la condición de que la radiación incidente tenga una probabilidad de interacción suficiente para producir, al menos, un efecto medible y, además, que el tamaño del detector sea lo suficientemente grande para que el escape de las partículas secundarias no sea significativo (González, 2014).

El espectro de un detector gamma incluye fotopicos (picos de absorción total de la energía del fotón gamma inicial), picos de rayos X, línea base o continuo Compton, picos de escape simple y doble, pico de retrodispersión, picos de rayos X emitidos por el blindaje por fluorescencia, y un pico de 511 keV debido a la emisión de fotones de aniquilación (González, 2014).

En el caso de que un fotón gamma interactúe con el medio (sistema de detección) por efecto fotoeléctrico, el electrón arrancado, denominado fotoelectrón, se llevará toda la energía del fotón, la cual es denominada como pico de absorción o fotopico (González, 2014; Bolívar, 1993), el resto de energía generado por electrones dispersados será considerado como un continuo Compton (Bolívar, 1993), tal como se puede apreciar en la Figura 2-6.

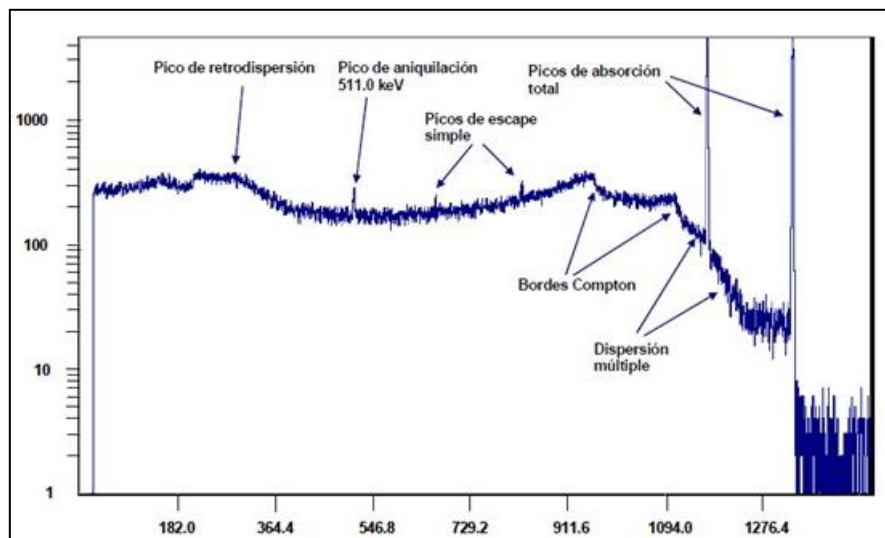


Figura 2-6: Ejemplo de espectro del  $^{60}\text{Co}$  en un detector de Ge similar al utilizado en este trabajo (González, 2014)

La energía depositada en el detector se registra a través de pulsos (cuentas) que van a un canal determinado y el espectro muestra las cuentas obtenidas en cada canal, en base a dicha información se puede calcular el área neta, que es la diferencia entre el número total de cuentas existente en el fotopico y el valor de fondo continuo, con esta información se puede determinar la concentración de la actividad del radionucleido problema en el momento del recuento (A), que viene dada por la siguiente expresión:

$$A = \frac{N}{\epsilon P_{\gamma} t m} \quad \text{Ecuación 2-1}$$

Donde:

N = G-B-F = área neta de fotopico

G = área total del fotopico

B = Fondo continuo bajo el pico de interés

F = fondo ambiental del pico, o número de cuentas aportadas al pico por la radiación de fondo ambiental (detector, blindaje, laboratorio, etc.)

$\epsilon$  = eficiencia del fotopico a una energía o emisión de interés, que es la fracción de fotones emitidos por la muestra que son detectados por efecto fotoeléctrico.

$P_\gamma$  = probabilidad de emisión del pico de interés

t = Tiempo de recuento

m = masa de la muestra

Para determinar la actividad del radionucleido analizado es necesario conocer la eficiencia del fotopico ( $\epsilon$ ), para ello es necesario realizar la calibración en eficiencia del detector para la geometría de medida utilizada.

El detector utilizado en este trabajo es un espectrómetro gamma coaxial de germanio intrínseco y de Rango Extendido (XtRa) con ventana de carbono (0.5 mm de espesor), rodeado de un blindaje pasivo de hierro de 15 cm de espesor de volumen interno 25 x 25 x 40 cm<sup>3</sup>. A través de este equipo se puede determinar emisiones de energía desde unos 20 keV hasta 10 MeV. La resolución del detector, expresada por la FWHM (anchura a mitad de altura del pico), es de 1.9 keV a 1.33 MeV y 0.95 keV a 122 keV, con una eficiencia relativa del 38 % y razón pico/compton de 56/1. Se requiere enfriar el detector con nitrógeno líquido hasta los 77 K (-196 °C) para evitar el ruido electrónico generado por la agitación térmica de los electrones. En el Anexo 1 se muestra el blindaje y el vaso Dewar para el N<sub>2</sub> (L) del espectrómetro gamma XtRa.

La electrónica asociada consiste en un analizador multicanal DSA-1000 de Canberra, de 16000 canales basado en el procesamiento de señales digitales (DSP). El software de análisis y control es el programa GENIE2000.

## **2.3. Procedimiento para la determinación de radionucleidos en aerosoles**

### **2.3.1. Descripción y acondicionamiento de los filtros antes del muestreo**

Para realizar el muestreo de aerosoles en el impactor de cascada se utilizaron filtros de microfibras de vidrio de la marca GE Whatman de 13.6 cm x 14.3 cm y de 25.4 cm x 20.3 cm.

En la Figura 2-7 se puede observar los pasos que deben de realizarse. Como paso inicial, los filtros fueron rotulados con códigos para su identificación, seguidamente, se colocaron en la estufa por un periodo de 4 horas a 200 °C envueltos en papel de aluminio, con objeto de eliminar la mayor cantidad de humedad, impurezas y compuestos orgánicos volátiles.

A continuación, los filtros envueltos en papel de aluminio fueron retirados y permanecieron en las condiciones controladas de HR (50 ± 5 %) del laboratorio (sala de balanzas), durante 24 horas, de esta manera los filtros pudieron adaptarse a las condiciones establecidas.

Transcurrido el periodo de adaptación, los filtros se pesaron tres veces, anotando su masa y la HR existente en el laboratorio, y se tomó como masa del filtro el menor valor registrado, de acuerdo al Protocolo de puesta y retirada de filtros del Grupo FRYMA.

Por último, cada filtro fue envuelto nuevamente con papel de aluminio e introducido en un sobre donde se colocó una etiqueta indicando la fecha de pesaje, la humedad relativa del laboratorio en el momento de la medición y la masa de filtro; quedando aptos para el muestreo.

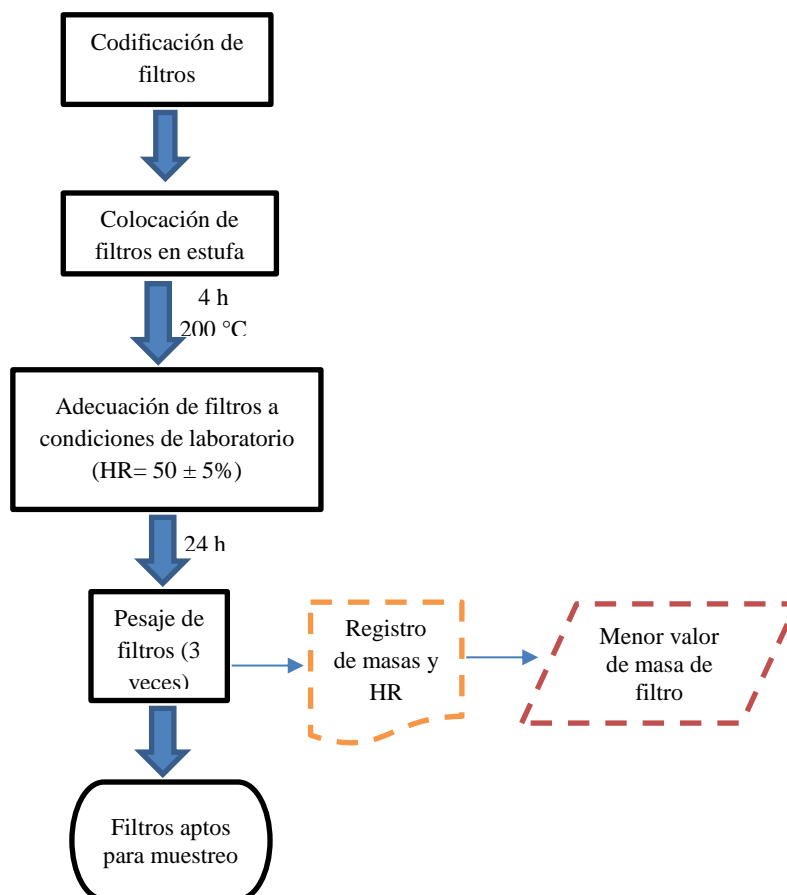


Figura 2-7: Esquema de proceso de acondicionamiento de material de muestreo

### 2.3.2. Procedimiento de muestreo con el impactor en cascada

El procedimiento para colocar los filtros es el siguiente:

- Sobre la última placa sin ranuras del impactor, se sitúa el filtro de 25.4 cm x 20.3 cm. A continuación se coloca la placa ranurada correspondiente a la etapa 6 (a la que numeramos como 0), y encima de ella se coloca el primer filtro ranurado (13.6 cm x 14.3 cm), haciendo coincidir las ranuras del filtro con las ranuras de la placa ranurada que está debajo. Siempre se debe colocar la cara más rugosa del filtro con dirección a la entrada del aire del impactor.

- Se opera así sucesivamente hasta colocar la placa superior número 5 (correspondiente a la etapa 1) sobre el último filtro ranurado y se procede a introducir las placas en el equipo captador.
- El impactor se regula a  $68 \text{ m}^3/\text{h}$ , se anota el volumen inicial, fecha y hora de inicio de muestreo y se pone en marcha el temporizador para que corte la energía a las 24, 48 o 72 horas de muestreo, según el caso.
- Hay que tener especial cuidado durante la operación para evitar que los filtros sean dañados.

### 2.3.3. Determinación de $^7\text{Be}$ y $^{210}\text{Pb}$

A continuación se describe el proceso de adecuación de filtros ranurados con muestra para que puedan ser medidos en el espectrómetro gamma XtRa. Asimismo, en el Anexo 1 se muestra una galería fotográfica donde se observa dicho proceso en detalle.

En la Figura 2-8, se muestra esquemáticamente el proceso de acondicionamiento de una muestra para su análisis en el espectrómetro gamma XtRA.

Una vez que se ha muestrado, se anota el volumen final y el tiempo de muestreo. Los filtros se retiran del impactor etapa por etapa, a continuación se doblan por el eje perpendicular a las ranuras, dejando la cara con muestra hacia el interior. Por último los filtros se envuelven en papel de aluminio.

En el laboratorio, los filtros se secan durante 4 horas a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , y después de ser retirados de la estufa se dejan por un periodo de 24 horas adaptándose a las condiciones controladas de humedad relativa del laboratorio ( $50 \pm 5 \%$ ). Posteriormente, los filtros se pesan tres veces, y se toma como masa de filtro con muestra el menor valor, luego se doblan una vez más y se etiquetan.

El filtro etiquetado queda con unas dimensiones de  $8 \text{ cm} \times 16.6 \text{ cm}$ , y se introduce un recuadro orientativo donde se detalla el código del filtro, masa de filtro con muestra y sin ella, masa de material muestreado y humedad relativa. Finalmente, el filtro con la etiqueta se plastifica.



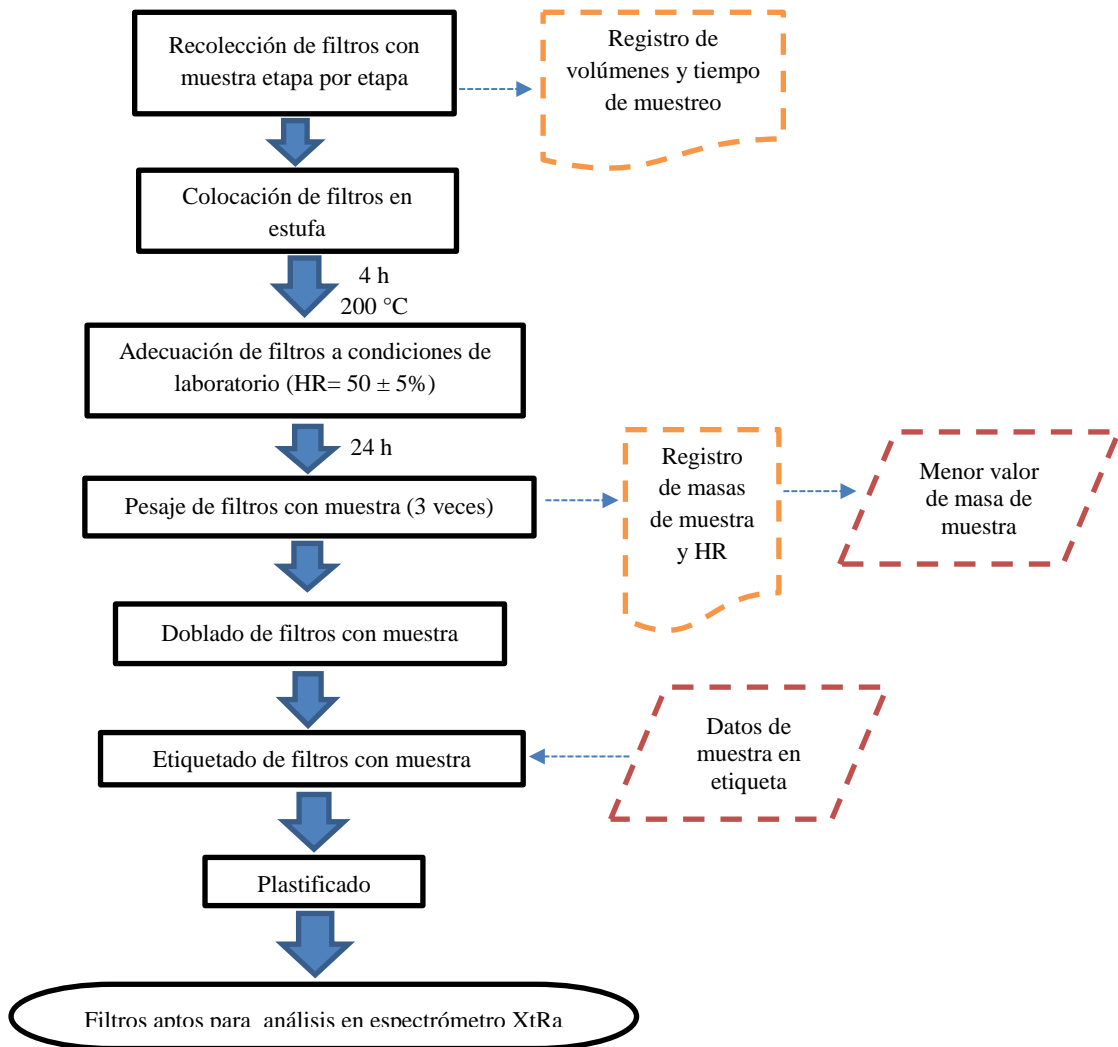


Figura 2-8: Esquema de proceso de preparación de filtro con muestra para su análisis en el espectrómetro XtRa

En la Figura 2-9 podemos observar un filtro con muestra inicial y cuando ya se encuentra listo para ser analizado.

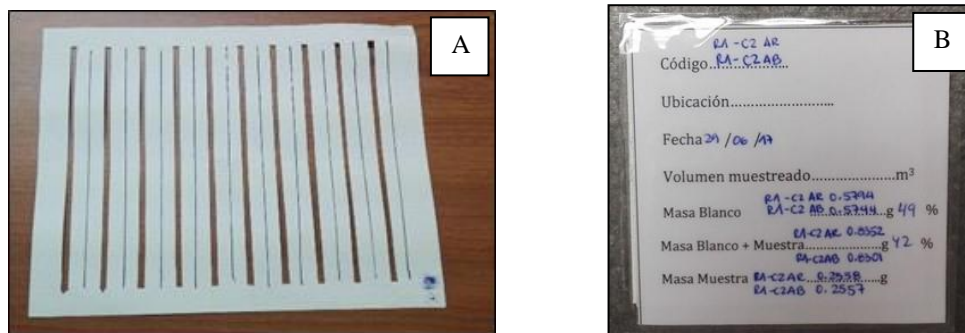


Figura 2-9: Filtro con muestra inicial (A) y posterior plastificado para análisis en espectrómetro gamma XtRa (B)

## **2.4. Calibración de equipos y control de calidad**

### **2.4.1. Estimación de la incertidumbre en la pesada**

Durante la pesada de los filtros atmosféricos se observó que las masas de los mismos variaron en su cuarta cifra decimal. Estas variaciones pueden deberse a varios factores que originan que la incertidumbre de la masa sea superior a la sensibilidad instrumental de la balanza. Por este motivo se planteó determinar la incertidumbre de la pesada, que después fue utilizada para las medidas de masa obtenidas en el presente estudio.

Para determinar la incertidumbre de la pesada se utilizó un filtro de fibra de vidrio rectangular de 25.4 cm x 20.3 cm y 3 filtros ranurados de 13.6 cm x 14.3 cm, que son los dos tipos de filtros que se usan en el impactor en cascada.

Con el filtro rectangular se realizaron 20 medidas de su masa y con los ranurados 11 medidas. En base a las medidas registradas se determinó dicha variable estadística.

### **2.4.2. Condiciones de humedad relativa requeridas durante el pesaje de filtros**

En el proceso de acondicionamiento de los filtros antes y después del muestreo es necesario establecer unas condiciones controladas de HR ( $50 \pm 5 \%$ ), Por este motivo, estudiaremos si existe una correspondencia entre el valor que indica el equipo que regula la humedad (deshumidificador) y los equipos que detectan la humedad del laboratorio (sensor y estación meteorológica).

Para el registro de la humedad relativa se utilizaron dos equipos; una estación meteorológica de la marca Oregon Scientific modelo BAR388 HG y un sensor de la marca Lascar Electronics modelo EASYLOG USB versión 7.5.00., el cual está calibrado por el fabricante y fue tomado como referencia. Para la regulación de la humedad se utilizó un deshumidificador marca Carrefour.

Para observar qué relación existía entre las lecturas de los diferentes equipos, se fue variando la HR con el deshumidificador desde 30% hasta 60 % de HR, en intervalos de 5 %, durante nueve días (se mantuvo constante un valor en el deshumidificador durante cada día), y a la vez se anotaron los valores que registraban la estación meteorológica y el sensor de humedad relativa. El deshumidificador empezó su funcionamiento 24 horas antes del registro de datos para adaptar el laboratorio a la humedad requerida.

El sensor EASYLOG detectó valores de humedad relativa cada 10 minutos, debido a que este dispositivo permite programar sus lecturas a criterio del operador, en nuestro caso se configuró para que el sensor pueda registrar un valor de humedad en intervalos de 10 minutos.

Con respecto a la estación meteorológica, este equipo solo dispone de una lectura directa que se hace a través de la pantalla, por ello, se tomaron los datos cada vez que se monitoreaba el funcionamiento del deshumidificador. Asimismo, para poder corroborar si el deshumidificador era capaz de mantener una HR constante, se registró la variación de la misma en 24 horas.

### **2.4.3. Influencia de la humedad relativa en la masa de los filtros**

Se ha observado que las variaciones de humedad en el aire del laboratorio donde se realiza la pesada influyen en la masa de un filtro (Young, 1967; Wilson et al., 2002; Brown et al. 2006; Quincey & Butterfield, 2009; Lozano et al., 2011). Por tal motivo, es necesario efectuar un análisis de la influencia de la HR del aire en la masa del filtro.

Para ello, se realizaron dos tipos de evaluaciones; la primera fue comparar dos métodos de acondicionamiento de filtros y observar si había diferencias entre los métodos respecto a su capacidad de reducir la humedad existente, así como eliminar impurezas y compuestos orgánicos volátiles en los filtros. Los métodos fueron secuenciales, tal como se observa en la Figura 2-10 en la que se muestran los métodos de acondicionamiento de los filtros ranurados. La segunda evaluación consistió en comparar la variación diaria de la humedad relativa en condiciones ambientales del laboratorio, por 2 días en el método 1 y por 7 días en el método 2. A continuación se describe el procedimiento realizado para llevar a cabo ambas evaluaciones:

Se utilizaron 5 filtros ranurados de microfibra de vidrio (13.6 cm x 14.3 cm), los cuales fueron codificados de la siguiente manera: R1-66, R1-67, R1-68, R1-69, R1-70. Después de ser codificados, se pesaron (paso A, Figura 2-10) y cada filtro fue envuelto con papel de aluminio e introducido en una estufa de laboratorio durante cuatro horas a 200 °C para eliminar impurezas y compuestos orgánicos volátiles, así como, reducir la humedad.

El método 1 consistió en envolver con papel de aluminio los filtros de manera hermética, (B), para ser puestos dentro de una estufa (C), posteriormente, fueron colocados durante 24 horas en una desecadora de vidrio (D). Después los filtros se pesaron durante dos días seguidos en condiciones ambientales del laboratorio (E y F).

El método 2 consistió en envolver los filtros con papel de aluminio de forma no hermética (G), se introdujeron en la estufa (H), y al ser retirados de la estufa, se dejaron en condiciones ambientales del laboratorio durante una semana y fueron pesados diariamente (ver figura 2-10).

Se registraron las masas de los filtros en cada paso, se realizaron tres medidas por cada filtro y se calculó el valor medio. Hay que indicar que fueron retirados de la estufa solo se consideró el primer valor de la pesada ya que en las posteriores se verían influenciadas por el hecho de que el filtro se está adaptando a las condiciones externas. Igualmente se registraron los valores de HR en condiciones ambientales del laboratorio a través del sensor EASYLOG.

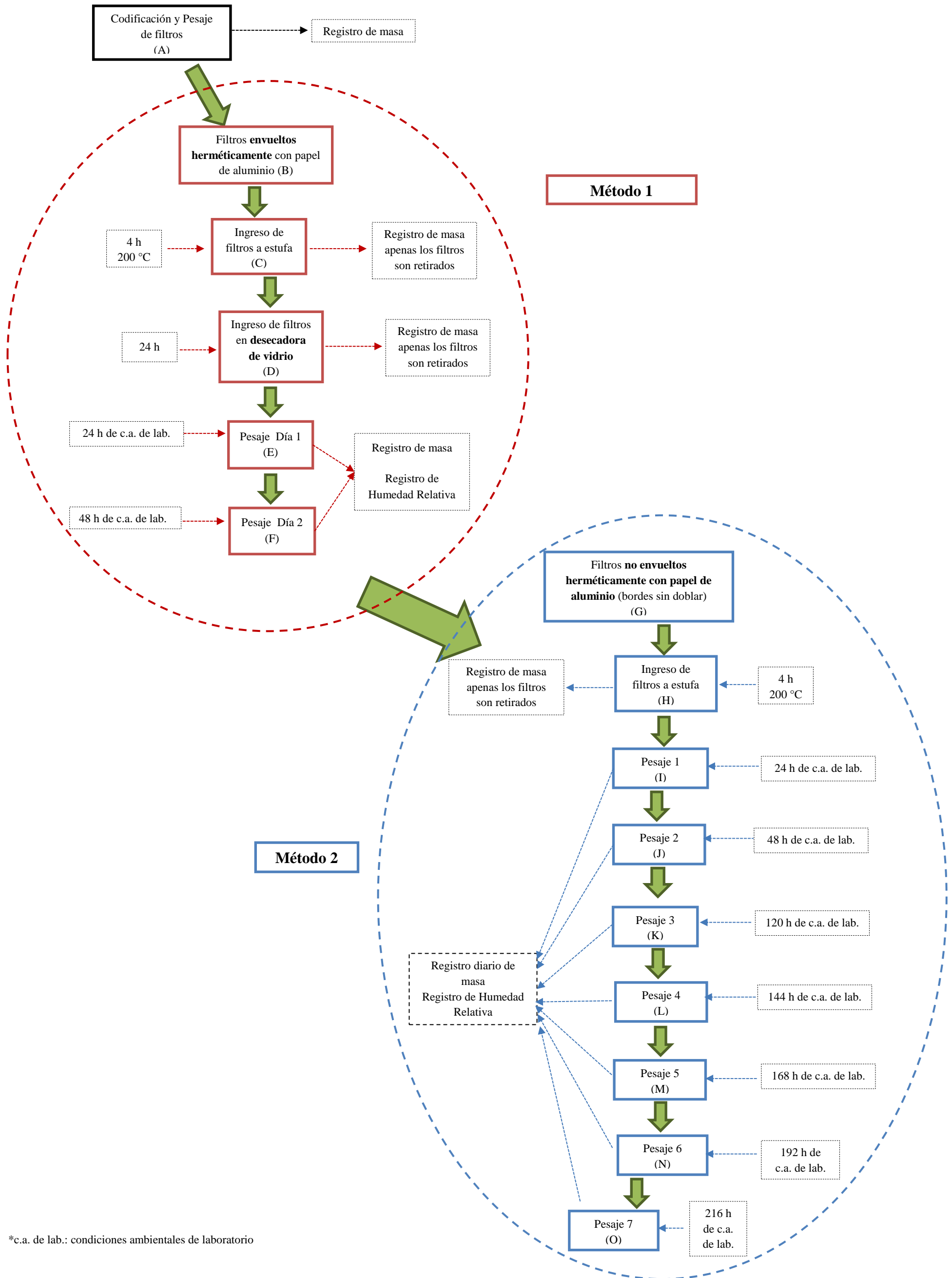


Figura 2-10: Esquema secuencial de Método 1 y Método 2 del acondicionamiento de filtros ranurados

#### 2.4.4. Calibración en eficiencia en espectrometría gamma con detector XtRa

La calibración en eficiencia se realizó utilizando como patrón el RGU-1, un material de referencia de la IAEA (International Atomic Energy Agency). Todos los radionucleidos de las series del  $^{235}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  se encuentran en equilibrio secular en el patrón RGU-1, y la razón de actividades  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  es 0.0461, que corresponde a la asignada al uranio natural del planeta. En la Tabla 2-1 se muestran los componentes del RGU-1.

Analito	Valor	Unit	Intervalo de confianza al 95%	R/I/C
$^{232}\text{Th}$	< 4 <sup>?</sup>	Bq/kg	-	I
$^{235}\text{U}$	228 <sup>?</sup>	Bq/kg	226 - 230	R
$^{238}\text{U}$	4940 <sup>?</sup>	Bq/kg	4910 - 4970	R
$^{40}\text{K}$	< 0.63 <sup>?</sup>	Bq/kg	-	I
<b>K</b>	< 20	mg/kg	-	I
<b>Th</b>	< 1	mg/kg	-	I
<b>U</b>	400	mg/kg	398 - 402	R

(R/I/C) Clasificación asignada al valor de la propiedad para el analito (Recomendado / Información / Certificado)

(?) Las concentraciones de actividad de radionucleidos naturales derivadas de las concentraciones elementales sobre la base de la abundancia isotópica y los datos de media vida

Tabla 2-1: Valores de constituyentes del RGU-1

Las energías y probabilidades de emisión gamma usadas en la calibración del sistema de espectrometría gamma (en energía y eficiencias de fotopico), se indican en la Tabla 2-2.

Isotopo	Energía de emisión (keV)	Probabilidad de emisión
$^{210}\text{Pb}$	46.54	0.0425
$^{226}\text{Ra}$	185.96	0.0622 <sup>(*)</sup>
$^{226}\text{Ra}$ ( $^{214}\text{Pb}$ )	295.22	0.1930
$^{226}\text{Ra}$ ( $^{214}\text{Pb}$ )	351.93	0.3760
$^{226}\text{Ra}$ ( $^{214}\text{Bi}$ )	609.31	0.4610
$^{226}\text{Ra}$ ( $^{214}\text{Bi}$ )	1120.29	0.1510
$^{226}\text{Ra}$ ( $^{214}\text{Bi}$ )	1764.49	0.1540

Tabla 2-2: Energías de descendientes de  $^{238}\text{U}$  presentes en el material de referencia RGU-1. (\*) Probabilidad de emisión equivalente para el  $^{226}\text{Ra}$ , suponiendo equilibrio secular del  $^{226}\text{Ra}$  con el  $^{238}\text{U}$ .

- **Preparación de los filtros patrón para la medida de la eficiencia de fotopico de  $^{210}\text{Pb}$  (46.54 keV) y  $^7\text{Be}$  (477.59 keV)**

Para determinar la eficiencia de fotopico preparamos unas muestras patrones (de actividad conocida) que reproduzcan la misma geometría de medida utilizada con los filtros atmosféricos cuando se miden en el espectrómetro gamma. Dado que vamos a medir filtros del impactor en

cascada y de los captadores PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, a continuación, se describe la calibración realizada en cada uno de ellos.

El proceso de preparación de los patrones se esquematiza en la Figura 2-11. Utilizando filtros patrón se simuló la forma en que los filtros ranurados deben estar doblados, etiquetados y plastificados para ser medidos en el espectrómetro gamma XtRa. .

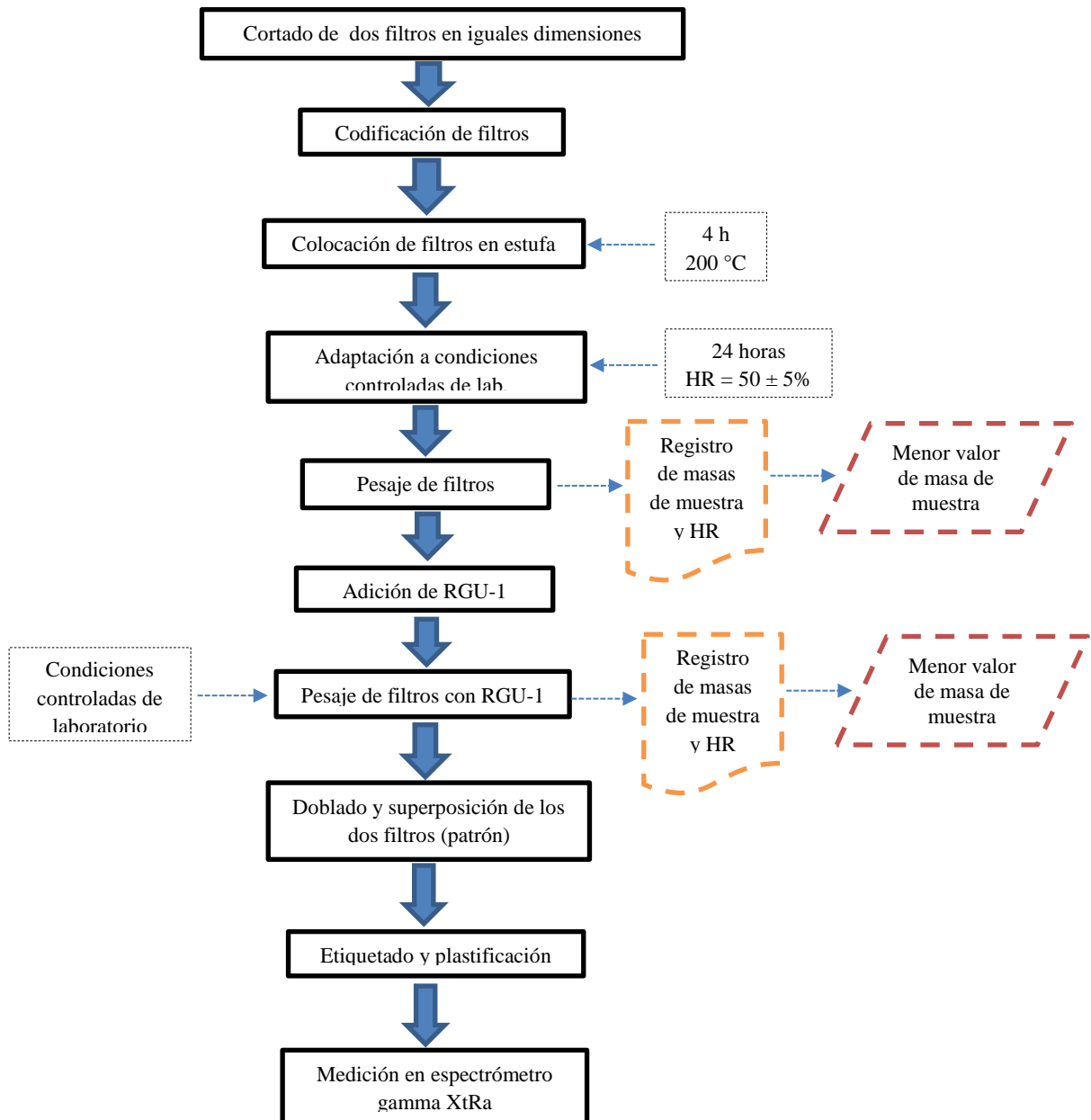


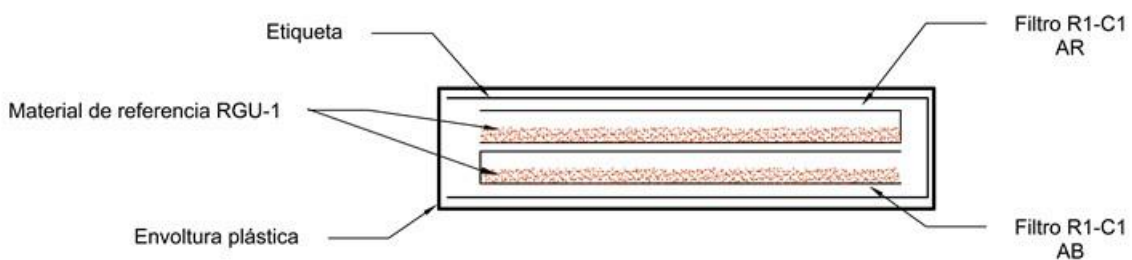
Figura 2-11: Esquema de preparación de patrón de filtros ranurados para medida de eficiencia en espectrómetro gamma XtRa



y colocados uno encima del otro, obteniendo similar distribución horizontal y vertical que los filtros ranurados reales.

A continuación, se colocó una etiqueta, donde se detalló el código del filtro, masa de filtro con muestra y sin ella, masa de material muestreado y humedad relativa. La etiqueta tuvo unas dimensiones de 8 cm x 16.6 cm y fue doblado a la mitad, envolviendo al filtro patrón, a su vez, tenía de un recuadro orientativo para ubicarlo.

Cada patrón con su respectiva etiqueta fue plastificado, quedando listo para ser medido en el espectrómetro gamma XtRa. En la Figura 2-13 se muestra esquemáticamente el filtro patrón una vez preparado y la posición del aerosol.



*Figura 2-13: Perfil esquemático del filtro patrón con material referencial RGU-1 preparado para lectura en el espectrómetro gamma XtRa*

- *Patrón para captador  $PM_{10}$  (Filtros rectangulares) y captador  $PM_{2.5}$  (filtros circulares)*

En el caso de los filtros rectangulares ( $PM_{10}$ ) que debido a su tamaño (25.4 cm x 20.3 cm) requieren de 3 dobleces consecutivos con unas dimensiones finales de 6.4x10.2 cm, para adaptarse a una geometría rectangular y puedan ser medidos en el espectrómetro gamma XtRa, el patrón estuvo conformado por cuatro filtros de 6.4 cm x 10.2 cm. Se hicieron tres patrones, codificados con VB-C1, VB-C1 y VB-C3.

La cantidad de material de referencia RGU-1 utilizado en cada uno de los cuatro rectángulos que conforman el filtro completo fue de 150 mg, haciendo un total de 600 mg. El RGU-1 fue esparcido homogéneamente en cada filtro. En cada una de las 4 partes se esparció el patrón reproduciendo la geometría del aerosol una vez doblado el filtro

En la Figura 2-14 se muestra como se superpusieron los cuatro filtros que simulaban la doblez de un filtro rectangular para  $PM_{10}$ . Después, se colocó una etiqueta de 7.2 cm x 11 cm que envolvía a los cuatro filtros. Finalmente, se plastificaron y de esta manera los filtros quedaron listos para su medición en el espectrómetro gamma XtRa.



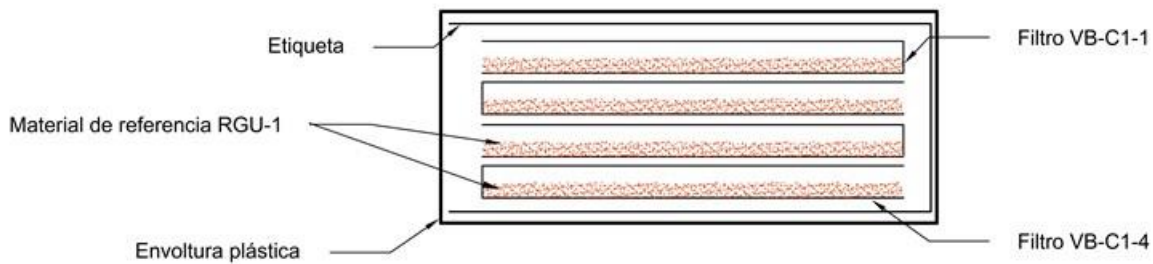


Figura 2-14: Perfil esquemático del patrón para captador  $PM_{10}$  con material referencial RGU-1

En el caso de los filtros para  $PM_{2.5}$ , al ser circulares y tener un diámetro de 15 cm, la preparación del patrón fue similar a la utilizada para los filtros ranurados. Cada patrón contó con dos filtros semicirculares de radio igual a 7.5 cm, que al ser doblados por la mitad simulaban un sector circular de  $90^\circ$ , que fue la geometría usada para estos filtros en el espectrómetro gamma XtRa. Asimismo, la etiqueta que cubrió al filtro patrón tuvo las mismas dimensiones que la utilizada para el patrón de los filtros ranurados.

El material de referencia utilizado fue también el RGU-1 y se colocó en cada filtro 0.25 g, haciendo un total de 0.5 g por patrón. Estos patrones se plastificaron, quedando listos para la medición en el espectrómetro gamma XtRA.

Finalmente, en la Figura 2-15 se muestran los filtros patrones de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  listos para ser analizados.

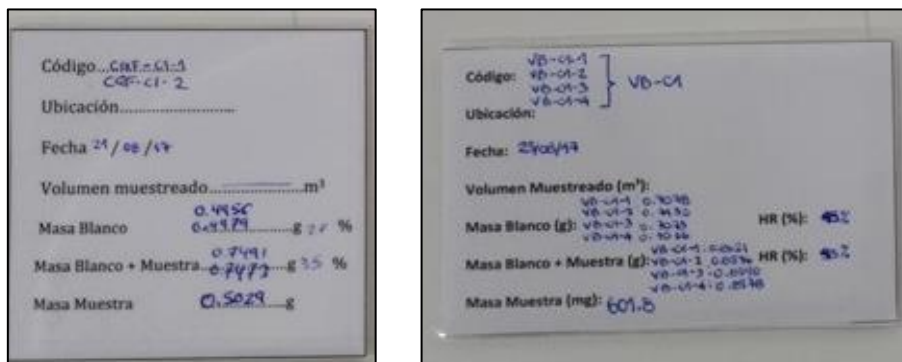


Figura 2-15: Filtros patrón de  $PM_{2.5}$  (CGF-C1) y  $PM_{10}$  (VB-C1) listos para ser medidos en espectrómetro gamma XtRa

- **Función de ajuste de la eficiencia**

A partir de las eficiencias experimentales obtenidas con nuestro patrón se generó una curva de eficiencia, una para energías por encima de los 150 keV que se basaron en las emisiones gamma del  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{214}\text{Pb}$  y  $^{214}\text{Bi}$ , mientras que para energías por debajo de los 150 keV, se determinó solo el valor experimental para 46.5 keV, que es la energía de emisión del  $^{210}\text{Pb}$  (Martínez-

Ruiz et al., 2007). La eficiencia experimental se calculó a partir del recuento del patrón mediante la ecuación:

$$\varepsilon = \frac{N}{AtP_{\gamma}} \quad \text{Ecuación 2-2}$$

Donde:

$\varepsilon$  = eficiencia experimental para una determinada energía  $E_{\gamma}$

$N$  = área neta del fotopico de energía  $E_{\gamma}$

$t$  = intervalo de tiempo de recuento

$A$  = concentración de la actividad del radionucleido (Bq/kg) en la muestra patrón

$P_{\gamma}$  = Probabilidad de emisión para una determinada energía  $E_{\gamma}$

Después de determinar las eficiencias experimentales, las  $\varepsilon$  calculadas se ajustaron a una función de la siguiente manera (Martínez-Ruiz, 2005):

$$\text{Ln}\varepsilon = \sum_{j=0}^n a_j (\text{Ln}(E_{\gamma}/E_0))^j \quad \text{Ecuación 2-3}$$

Donde:

$E_0$  = 1 keV, parámetro requerido para que la ecuación sea adimensional

Normalmente con un valor de  $j = 1$  es suficiente, si tenemos en cuenta que las incertidumbres experimentales de las áreas netas de los picos estarán en torno al 2-5% (Bolívar, 1993).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la estimación de la incertidumbre en la pesada de filtros, un análisis comparativo de la variación de la masa de dos métodos de acondicionamiento de filtros, el análisis de la influencia de la humedad relativa en condiciones ambientales sobre la masa de dichos filtros y una evaluación sobre la relación que existe entre el equipo que regula la humedad en el laboratorio y los valores que registran de dicho parámetro.

Por otro lado, también se muestran los resultados de las concentraciones de aerosol halladas en el impactor en cascada y captadores PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> y el respectivo análisis comparativo.

Por último, se presentan los resultados de la calibración en eficiencia en espectrometrías gamma para la geometría de los filtros ranurados (impactor en cascada), rectangulares (captador PM<sub>10</sub>) y circulares (captador PM<sub>2.5</sub>), así como, las concentraciones de actividad de <sup>7</sup>Be y <sup>210</sup>Pb para las muestras medidas del impactor en cascada, y captadores PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> y también un análisis comparativo.

#### 3.1. Estimación de la incertidumbre en la pesada

Es preciso conocer la incertidumbre que está asociada a la medición de la masa de un filtro. En muchos casos esta incertidumbre es mayor que la resolución del equipo, debido a diversos factores (aleatorios y/o sistemáticos).

Por este motivo, se realizaron 20 medidas de masa de un filtro rectangular y 11 medidas de tres filtros ranurados. Se calcularon las desviaciones estándar para ambos filtros, obteniendo para los rectangulares una desviación estándar de 0.0007 g y para los ranurados una desviación estándar promediada de 0.0002 g.

Estos valores estuvieron por encima de la sensibilidad del equipo (0.1 mg). La incertidumbre estándar de la media poblacional, se estima como la desviación estándar de la media ( $S_{media} = S/N^{1/2}$ ), siendo S la desviación estándar muestral. En este caso, una vez conocido S, si se realiza una sola pesada el filtro (N=1), la incertidumbre estándar de la masa coincidirá con la S medida previamente. Los datos de las mediciones se muestran en el Anexo 2.

Cabe indicar, que la masa de aerosol recogido en el filtro, se determinó restando la masa total (masa de filtro con aerosol) y la masa del filtro sin muestra (filtro blanco). De este modo la incertidumbre que se asignó a la masa de aerosol vino dada por la siguiente expresión:

$$m = m_{total} - m_{blanco}$$
$$\sigma_m^2 = \sigma_{total}^2 + \sigma_{blanco}^2$$

Se asume de que la incertidumbre de la pesada es de 0.2 mg tanto para el filtro ranurado con muestra como para el filtro blanco, por lo tanto, la incertidumbre de la pesada para la masa de aerosol viene dada por:

$$\sigma_m^2 = 2 \cdot \sigma_{blanco}^2$$

Este razonamiento es válido también para los filtros rectangulares, pero con una incertidumbre de 0.7 mg. En el caso de los filtros circulares, al tener masas similares al de los filtros ranurados se utilizó una incertidumbre de 0.2 mg.

Por consiguiente, las incertidumbres de las muestras de aerosol ( $\sigma_m$ ) del impactor en cascada, captador PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> calculadas fueron: 0.3 mg, 1.0 mg y 0.3 mg respectivamente.

## **3.2. Influencia de la humedad relativa**

### **3.2.1 Variación de la masa en el acondicionamiento del filtro antes del muestreo**

El objetivo de esta evaluación fue observar si había diferencias significativas en la aplicación de uno u otro método. Por ello, se comparó la variación de la masa que se produce en cada paso del método 1 y método 2 para el acondicionamiento de filtros (blancos), los cuales son secuenciales y se esquematizan en la Figura 2-10. Esta evaluación fue previa al análisis de la influencia de la humedad relativa (HR) sobre la masa del filtro en condiciones ambientales del laboratorio.

Para el análisis se utilizaron los valores medios de las tres medidas de masa que se registraron en cada paso, a excepción de la masa anotada al retirar los filtros de la estufa, que debido a la oscilación del valor en la balanza se tomó sólo un dato puntual (primer valor apenas es retirado de la estufa). En el Anexo 2 se muestran los datos de masa de los filtros y sus valores medios.

Se consideró como incertidumbre de todas las masas de filtros, tanto para valores medios como valores únicos, al valor hallado como incertidumbre de pesada para filtros ranurados, 0.0002 g, ya que se calculó a partir de una mayor cantidad de medidas que las realizadas en este análisis, otorgando una mejor aproximación al valor real.

Se realizaron en total cinco comparaciones entre los momentos desarrollados, teniendo como objetivo fundamental, observar si en ambos métodos, el choque térmico tuvo el mismo efecto de reducción de humedad, eliminación de impurezas y compuestos orgánicos volátiles. Este efecto se ve reflejado en la masa, así que, estamos comparando las masas entre cada uno de los pasos.

La primera comparación que se hizo fue en el método 1 y consistió en contrastar la masa de los 5 filtros (blancos) antes del acondicionamiento (paso A), y después de envolverlos herméticamente con papel de aluminio y realizar el choque térmico introduciéndolos en la

estufa (pasos B y C). Con esta comparación se pretendió analizar si el choque térmico tiene influencia en la masa del filtro (ver Figura 2-10).

En la segunda, se compararon las masas de los filtros blancos que estuvieron en condiciones ambientales por 48 horas en el método 1 (paso F) con las masas halladas después de haberseles sometido a un segundo choque térmico (estufa), pero esta vez sin ser envueltos herméticamente con papel de aluminio (pasos G y H) en el método 2.

La comparación 3 fue realizada solo en el método 1, y consistió en observar si existió alguna diferencia significativa entre el proceso de secado en la estufa (pasos B y C) y la permanencia de 24 horas en una estufa de vidrio (paso D).

En cuanto a la comparación 4, se enfocó en observar si existió una variación de la masa de los filtros blancos, después del choque térmico y el periodo de adaptación a las condiciones ambientales del laboratorio por 24 horas, se realizó este análisis para ambos métodos, siendo para el método 1, los pasos E y D, y para el método 2, los pasos I, G y H.

Finalmente, se comparó si el proceso de envolver a los filtros blancos herméticamente con papel de aluminio (paso B) o no (paso G) afectó de manera distinta al choque térmico que se produce en la estufa sobre la masa (paso C o H).

Para llevar a cabo estas comparaciones se utilizó la prueba  $t$  por parejas. Se considera como hipótesis nula ( $H_0$ ) que no hay diferencias significativas en la masa y como hipótesis alternativa ( $H_1$ ) que sí hay diferencias significativas.

En la ecuación 3-1 se muestra la expresión de la prueba  $t$  por parejas. En caso de no cumplirse la relación planteada en la ecuación, se rechaza la hipótesis nula.

$$t_{exp} = \frac{\bar{d}}{s(\bar{d})/\sqrt{n}} < t_{0.95} (v = n - 1 = 4) \quad \text{Ecuación 3-1}$$

$\bar{d}$  = valor medio de las diferencia de masas entre dos métodos

$s(\bar{d})$  = desviación estándar de  $\bar{d}$

$n$  = número de muestras

En la Tabla 3-1 se muestran los resultados de la prueba  $t$  por parejas aplicada a las 5 comparaciones.

Filtros	Método 1	Método 2	Método 1	Método 1	Método 2	Método 1- Método 2
Pasos comparados (g)	Comparación 1	Comparación 2	Comparación 3	Comparación 4	Comparación 4	Comparación 5
	A - (B+C)	F - (G+H)	(B+C) - D	E-D	I** - (G+H)	(B+C) - (G+H)
<b>R1-66</b>	0.0029	0.0007	-0.0002	0.0005	0.0004	-0.0002
<b>R1-67</b>	0.0027	0.0008	0.0002	0.0005	0.0006	0.0003
<b>R1-68</b>	0.0025	0.0006	0.0007	0.0006	0.0003	0.0004
<b>R1-69</b>	0.003	0.0002	0.0002	0.0006	-0.0002	-0.0005
<b>R1-70*</b>	0.0032	0.0012	0.0006	0.0008	0.0006	0.0007
$\bar{d}$	0.0029	0.0007	0.0003	0.0006	0.0004	0.0001
$s(d)/\sqrt{n}$	0.0001	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0002
$t_{exp}$	22.35	4.48	1.96	9.76	2.51	0.65
$t_{0,95}$	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78
<b>Resultado de Prueba</b>	Se rechaza $H_0$	Se rechaza $H_0$	Se acepta $H_0$	Se rechaza $H_0$	Se acepta $H_0$	Se acepta $H_0$

- A Codificación y pesada de filtros antes de evaluación  
 B Filtros con papel de aluminio envueltos herméticamente  
 C, H Filtros inmediatamente retirados de estufa a 4 horas a 200 °C  
 D Filtros en desecadora de vidrio por 24 horas  
 E, I Filtros en condiciones ambientales de laboratorio por 24 horas  
 F, J Filtros en condiciones ambientales de laboratorio por 48 horas  
 G Filtros con papel de aluminio sin envolver herméticamente

\* Este filtro inicio el método 2 un día después

\*\* En el caso de R1-70 se compara procesos J - (G+H)

*Tabla 3-1: Pasos comparados de los métodos secuenciales de acondicionamiento desarrollado para la evaluación de la influencia de la humedad relativa*

Como se puede observar en la Tabla 3-1, sí hubo diferencias significativas, al nivel de significación del 5%, en la comparación 1 y 2, luego en ambos casos el choque térmico en la estufa cumplió la función de reducir la humedad y compuestos volátiles presente en los filtros recién retirados de su almacenamiento, ya que la masa de los filtros disminuye significativamente. Este resultado indica que si se desea determinar la masa de aerosol en el filtro debemos realizar el choque térmico para eliminar la humedad y los compuestos orgánicos volátiles.

En la comparación 3, se observó que no hubo diferencias significativas entre ambos pasos, esto es, que el uso de la desecadora no ejerció algún tipo de efecto sobre la masa de los filtros blancos. Esto nos indica, que en caso de que no se pudiera mantener unas condiciones controladas de HR en el laboratorio a través de un deshumidificador, la desecadora ayudaría a mantener constante las condiciones mínimas de humedad sobre el filtro.

En cuanto a la comparación 4, en el método 1, se rechazó la hipótesis nula, afirmando que si hay un efecto significativo de las condiciones de humedad del laboratorio sobre la masa de los filtros blancos, después de 24 horas de haberlos sacado de la desecadora; en el método 2, ocurrió un efecto contrario, la adaptación de los filtros blancos a las condiciones ambientales de humedad por 24 horas, después de haber estado en la estufa, no fue significativo. Este último resultado se debería a que, en ese periodo, las condiciones de humedad del laboratorio (sala de balanzas) no variaron de forma significativa.

Finalmente, en la quinta comparación, no hubo diferencias significativas en las masas que demuestran que la envoltura con papel de aluminio pudo influenciar de manera distinta durante el choque térmico que se produce en la estufa, además en el método 2, los filtros recibieron un segundo choque térmico.

De este modo, para asegurar la eliminación de impurezas y compuestos volátiles y reducción de humedad, en el momento de que los filtros ranurados sean colocados en la estufa, el papel de aluminio no debe cubrir herméticamente a dichos filtros. Asimismo, debido a que las condiciones de HR deberán mantenerse en un  $50 \pm 5$  % y para ello se utilizará un deshumidificador, el uso de la desecadora no será necesario, es decir, para el acondicionamiento de material de muestreo (filtros blancos) se debe utilizar el método 2.

### **3.2.2 Influencia de la humedad relativa sobre la masa del filtro**

Ahora, se desea conocer si las condiciones de humedad relativa existente en el laboratorio ejercen alguna influencia sobre la masa de los filtros que se utilizan para el muestreo atmosférico. Este efecto ha sido observado en filtros de fibra de vidrio, en un rango de HR del 30 – 80 % (Lozano et al., 2011).

Por este motivo, en el presente análisis se evaluó la variación de la masa de filtros ranurados (filtros blancos) frente al incremento de la HR, en condiciones ambientales de la sala de balanzas.

Se procedió a registrar la variación de la masa de los filtros blancos y la HR de la sala de balanzas, en el método 1 por dos días (pasos E y F) y en el método 2 (pasos I, J, K, L, M, N, O) por 7 días. Para este análisis, se utilizaron los valores medios de las tres medidas diarias que se registraron, asimismo, la incertidumbre fue de 0.0002 g para todos los valores. En el Anexo 2 se muestra todos los datos registrados.

Asimismo, en el periodo evaluado (junio-julio), la humedad relativa en condiciones ambientales sólo varió entre 38% y 60% y se mantuvo con una temperatura entre 23 °C y 29 °C, valores característicos de la estación de verano.

En consecuencia, para conocer si la HR influyó en el incremento o disminución de la masa de los filtros blancos, se compararon los días que presentaron HRs consecutivas, nuevamente se realizó una prueba t por parejas para observar si las masas halladas no tenían diferencias significativas ( $H_0$ ) o si las había ( $H_1$ ), tal como se muestra en la Tabla 3-2.

Filtros/Método	Método 1 (g)	Método 2 (g)					
		38.3-43.8	43.8-46.8	46.8-52.8	52.8-55.8	55.8-56.8	56.8-57.6
<b>HR(%) comparadas</b>	53.8-57.6	38.3-43.8	43.8-46.8	46.8-52.8	52.8-55.8	55.8-56.8	56.8-57.6
<b>Días (Pasos) comparados</b>	1-2 (E-F)	3-2 (K-J)	2-1 (J-I)	1-4 (I-L)	4-7 (L-O)	7-6 (O-N)	6-5 (N-M)
<b>R1-66</b>	-0.0002	0.0002	-0.0001	-0.0013	0.0007	-0.0001	-0.0001
<b>R1-67</b>	-0.0002	0.0004	-0.0004	-0.0014	0.0009	0.0000	-0.0001
<b>R1-68</b>	-0.0003	0.0004	-0.0003	-0.0014	0.0008	0.0001	-0.0001
<b>R1-69</b>	-0.0004	0.0005	-0.0003	-0.0016	0.0009	0.0001	-0.0002
<b>R1-70*</b>	-0.0003	0.0006	--	--	0.0010	0.0001	-0.0002
$\bar{d}$	-0.0003	0.0004	-0.0003	-0.0014	0.0009	0.0001	-0.0001
$s(d)/\sqrt{n}$	0.00003	0.00007	0.00008	0.00032	0.00005	0.00004	0.00003
$t_{exp}$	-10.59	6.14	-3.15	-4.40	18.29	1.37	-4.47
$t_{0.95} (v = n - 1)$	-2.78	2.78	-2.78	-2.78	2.78	2.78	-2.78
<b>Resultado de Prueba</b>	Se rechaza $H_0$	Se rechaza $H_0$	Se rechaza $H_0$	Se rechaza $H_0$	Se rechaza $H_0$	Se acepta $H_0$	Se rechaza $H_0$

\* Este filtro inicio el método 2 un día después

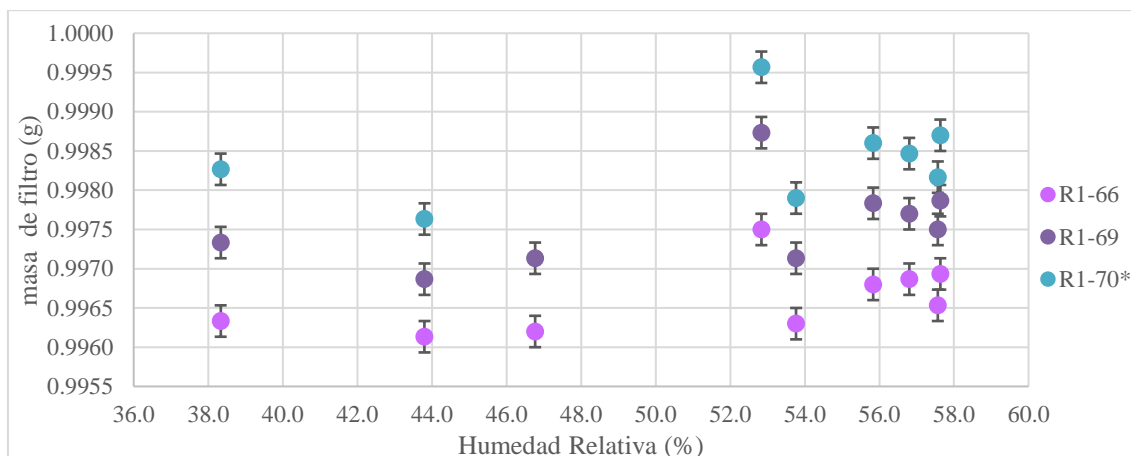
HR: Humedad relativa

*Tabla 3-2: Resultados de t por parejas entre procesos con humedades relativas consecutivas en función de la variación de la humedad relativa*

Como se puede observar, existen diferencias de masa estadísticamente significativas (rechazo de  $H_0$ ) a excepción del incremento de HR de 55.8% a 56.8% donde no se observa diferencias significativas (se acepta  $H_0$ ).

En la Figura 3-1 mostramos la variación de la masa de los filtros blancos en función de la HR en el método 2, ya que el seguimiento fue por 7 días. En esta figura se observa que no existe una relación lineal clara entre la masa de los filtros y la HR del laboratorio ( $R^2=0.3$ ). Este hecho fue también observado por Lozano et al. (2011) donde las masas de filtros de cuarzo registradas, por encima del 50% hasta un 70% de humedad relativa, permanecieron casi constantes, es decir, no se observa una relación lineal en dicho rango de humedad.





\* Este filtro inicio el método 2 un día después

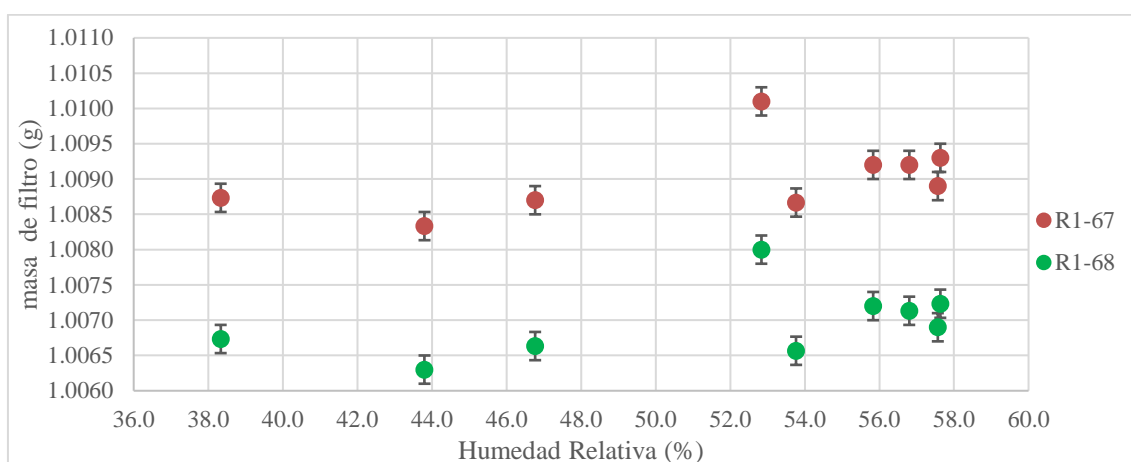


Figura 3-1: Variación de la masa de los filtros blancos en función de la humedad relativa

Respecto al filtro R1-70, inició el método 2 un día después que los otros filtros blancos, debido a que se realizó un registro de la variación de su masa, después de salir de la estufa, por el lapso de una hora, observando que tampoco había una influencia de la HR sobre la oscilación de la masa, la HR fue de 47 %.

A pesar de lo observado, se trató que durante el pesaje de filtros HR estuviera en el rango de  $30-40 \pm 5\%$ , según US EPA, valor más restrictivo que el establecido por EN 12341 y EN 14907 ( $50 \pm 5\%$ ), de esta manera se asegura minimizar la absorción de humedad (Quincey & Butterfield, 2009). La puesta a punto del control de HR realizado se describe en la siguiente sección 3.2.3.

### 3.2.3 Control de la humedad relativa en la sala de balanzas

A pesar de no haber encontrado una relación clara y evidente en el rango de HR de 38 y 60%, otros estudios indican que la HR ejerce una influencia en la determinación de la masa del filtro blanco o con muestra (Vasiliou et al., 1999; Hänninen et al., 2002; Brown et al., 2006; Quincey

& Butterfield, 2009), y por tal motivo, fue conveniente establecer unas condiciones controladas de HR, lo cual también ha sido señalado por la US EPA, EN 12341 y EN 14907.

Por lo tanto, el objetivo en esta sección es observar la relación de los valores registrados en el sensor EASY LOG y la estación meteorológica (BAR388 HG) respecto al deshumidificador, así como, que valor debemos fijar en el deshumidificador para poder mantener las condiciones de HR constante y controlada. Se consideró como equipo de referencia el sensor EASYLOG.

Para ello, en la sala de balanzas se puso en funcionamiento el deshumidificador, con un valor inicial de 30 % de HR (según lo indicado en la pantalla de su regulador) y se fue modificando dicho valor de manera diaria y ascendente (intervalos de 5 %) en un periodo de nueve días. De forma simultánea, se iban registrando valores en el sensor EASY LOG y en la estación meteorológica.

El deshumidificador se conectaba 24 horas antes de la lectura de la HR para que la sala de balanzas lograra adaptarse a la HR requerida. En todo momento se mantuvo la puerta cerrada evitando corrientes de aire que pudiesen afectar a la evaluación. Los datos diarios obtenidos en la estación BAR388 HG, del sensor EASYLOG y del deshumidificador se muestran en el Anexo 2.

El sensor EASY LOG registró datos que oscilaron entre 38% y 63 %, sin embargo, se observó que cuando el deshumidificador variaba entre 35 % y 45 %, la HR registrada en el sensor EASYLOG se encontraba entre 46 % y 52.5 %, es decir, entre la HR recomendada por la EN 12341 y EN 14907 ( $50 \pm 5$  %).

Para el rango de valores en el deshumidificador mayores o menores al rango indicado, el sensor EASYLOG detectó datos muy dispersos. Teniendo en cuenta que al ser el deshumidificador un equipo comercial (marca Carrefour), las condiciones de HR podrían no mantenerse de acuerdo a lo establecido por el operador.

Por otro parte, los datos registrados en la estación meteorológica fueron comparados con el sensor EASYLOG observando una clara relación lineal, tal como se observa en la Figura 3-2.

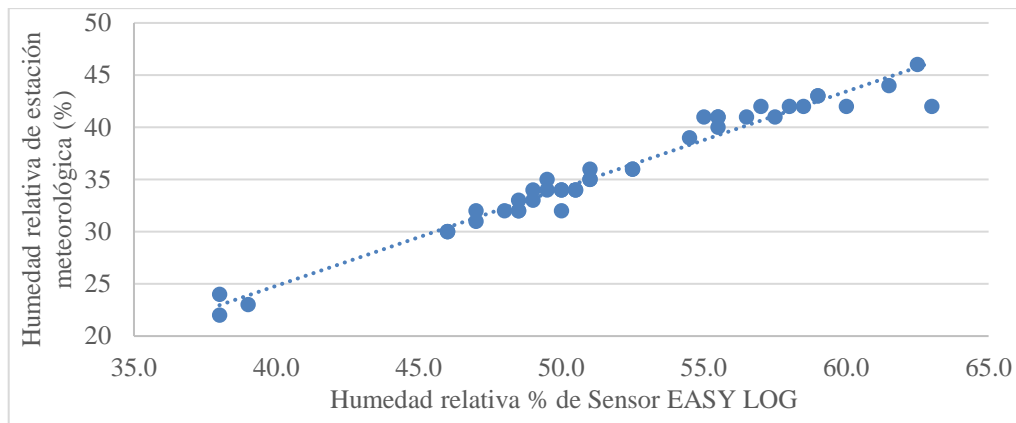


Figura 3-2: Relación entre el sensor de humedad relativa (EASYLOG), estación meteorológica (BAR388 HG) y el deshumidificador

Para corroborar lo antes mencionado, se hizo el ajuste lineal por mínimos cuadrados:

$$\text{Estación}_{\text{BAR388 HG}} = (0.93 \pm 0.03) \text{Sensor}_{\text{EASYLOG}} - (12.4 \pm 1.5) \quad R^2 = 0.963 \quad \text{Ecuación 3-1}$$

El coeficiente de determinación de la recta anterior presentó un valor de 0.96, lo que nos indicó la buena relación entre ambas variables, hecho ratificado por las bajas incertidumbres estándar encontradas. No obstante, es importante resaltar que la ordenada en el origen fue significativamente distinta de cero ( $12.4 \pm 1.5$  °C), es decir, la medida de la HR por la estación BAR388 posee un error de cero considerable, que se debe corregir en caso de que la usemos para la medida de la HR. Por otro lado, la pendiente obtenida ( $0.93 \pm 0.03$ ) es prácticamente compatible con la unidad al nivel de confianza del 95% ( $2\sigma$ ), lo que nos indicó que no hay errores de calibración en ambos instrumentos.

Para poder fijar una HR, según lo establecido por EN 12341 y EN 14907 ( $50 \pm 5$  %), y considerando la recomendación de la US-EPA de que se trabaje a una HR constante entre 30-40% con un error de  $\pm 5$  %, se mantendrá un valor de 30 % en el deshumidificador, asimismo, se registrará la humedad relativa detectada por la estación meteorológica, y utilizando la función lineal de la Ecuación 3-1 se podrá controlar la HR que va adquiriendo la sala de balanzas.

### 3.3. Distribución de masas en función del tamaño de diámetro de partículas

En el presente apartado se muestran las concentraciones de aerosol halladas en el impactor en cascada y los resultados de los captadores  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ .

Se incluye además, un análisis comparativo entre el captador  $PM_{10}$  y la suma de las etapas 2 al 6 del impactor en cascada ya que ambos presentan concentraciones para un  $d_{ap} < 10 \mu\text{m}$ , asimismo, se comparó el captador  $PM_{2.5}$  y la suma de las etapas 4 a 6 del impactor, ya que presentan concentraciones para un tamaño de partícula cercanos,  $d_{ap} < 2.5 \mu\text{m}$  y  $d_{ap} < 2.7 \mu\text{m}$  respectivamente.

También se compararon las concentraciones halladas en los tres equipos con aquellas encontradas por otros autores en Huelva, Andalucía y en la Península Ibérica.

### 3.3.1 Impactor en cascada

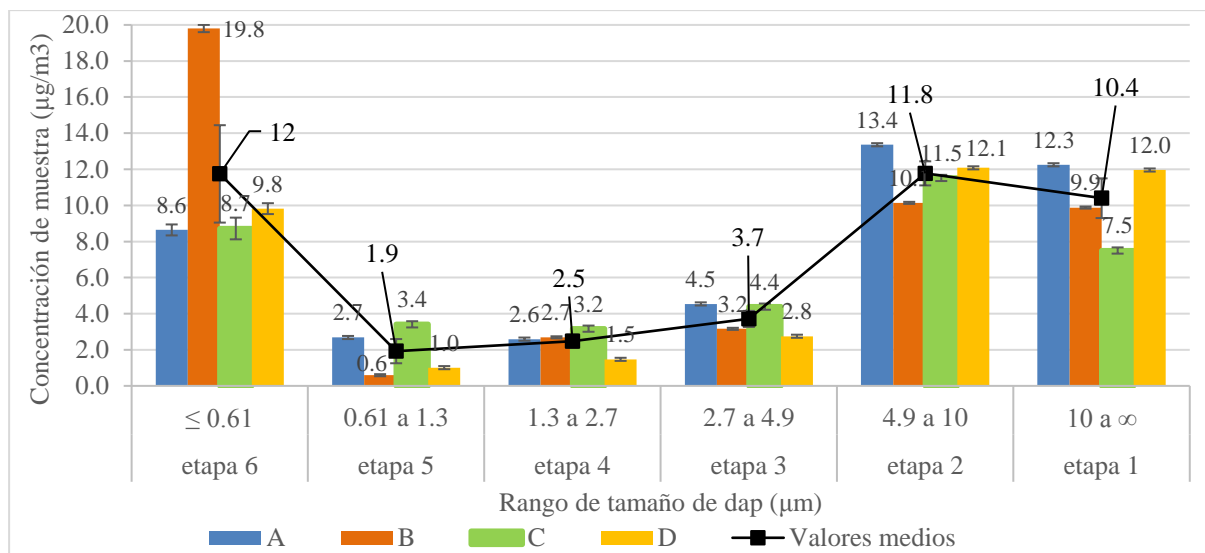
Se realizó un muestreo de 24 horas (muestreo C), dos de aproximadamente 48 horas (muestréos A y D) y uno de 72 horas (muestreo B). Los diferentes periodos de muestreo sirvieron para conocer la variación de la concentración de aerosol. Los resultados de las concentraciones y sus incertidumbres se muestran en el Anexo 2.

El valor máximo de masa de aerosol registrado fue en la etapa 6 con un valor de  $97.2 \pm 1.0$  mg (muestreo B, 72 horas), se consideró una incertidumbre de la masa de la muestra de 0.3 mg (filtros ranurados y circulares) y 1.0 mg (filtros rectangulares, etapa 6), además, se observó que para  $49.8 \pm 0.3$  mg (etapa 2) se tuvo una incertidumbre relativa de 0.6 % y 9.7 % para  $2.9 \pm 0.3$  mg (etapa 5), es decir una relación inversa entre masa e incertidumbre relativa. En general, los valores de masa de aerosol registrados en el muestreo B son superiores en cada etapa a los del resto de muestréos.

En la Figura 3-3 se indican las concentraciones de aerosol obtenidas en cada muestreo pero clasificadas por etapas o rangos de diámetro aerodinámico muestreado. En todos los muestréos se observa que las concentraciones de aerosol son mayores en las etapas 1 ( $d_{ap} > 10 \mu\text{m}$ ) y 2 ( $4.9 \mu\text{m} < d_{ap} < 10 \mu\text{m}$ ) que generalmente presentan valores parecidos entre ellas. También se observa que en la etapa 6 ( $d_{ap} < 0.61 \mu\text{m}$ ) las masas son menores a las de las etapas 1 y 2 pero superiores al resto, salvo en el muestreo B ( $19.8 \pm 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Los valores medios obtenidos para estas etapas en los muestréos realizados son:  $12 \pm 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (etapa 6),  $11.8 \pm 0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (etapa 2) y  $10.4 \pm 1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (etapa 1).

Se puede ver en la Figura 3-3, que el valor máximo de concentración de aerosol ( $19.8 \pm 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se registró en la etapa 6 ( $d_{ap} \leq 0.61 \mu\text{m}$ ) para un periodo de 72 horas (muestreo B) mientras que el valor mínimo ( $0.59 \pm 0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se obtuvo en la etapa 5 del mismo muestreo. Igualmente, los valores más bajos fueron hallados, en orden decreciente, en la etapa 3 ( $d_{ap} 2.7\text{-}4.9 \mu\text{m}$ ), etapa 4 ( $d_{ap} 1.3\text{-}2.7 \mu\text{m}$ ) y etapa 5 ( $d_{ap} 0.61\text{-}1.3 \mu\text{m}$ ).

La similitud de las concentraciones de los muestréos realizados, a excepción del muestreo B en la etapa 6, puede deberse a que en dichos periodos de evaluación, las condiciones meteorológicas fueron similares. Asimismo, el 28 % de la concentración total media del impactor ( $42.0 \pm 1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) corresponde a la etapa 6, con el mismo porcentaje a la etapa 2, con un 25 % a la etapa 1, y un 19 % a las etapas 3, 4 y 5.



A Muestreo 48 h 14/06/17  
 B Muestreo 72 h 16/06/17  
 C Muestreo 24 h 22/06/17  
 D Muestreo 48 h 03/07/17

Figura 3-3: Concentraciones de aerosol ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en función de la distribución de tamaño de dap en diferentes periodos de muestreo

Además, se puede observar en la Figura 3-3 una distribución bimodal de las concentraciones de aerosol, un pico que incluye a los modos nuclei, aitken y acumulación ( $\text{dap} < 2 \mu\text{m}$ ), que corresponde a la etapa 6, y el otro a las partículas gruesas, que incluye a la etapa 2. Este comportamiento también fue observado por Whitby (1978), Wilson & Suh (1997), Fernández et al. (2001), Chrysikou & Samara (2009) y Deshmukh et al. (2013).

Cabe señalar, que en las zonas rurales, como podría considerarse la estación El Arenosillo, la principal contribución de partículas son en el modo aitken (Alonso-Blanco et al.; 2015).

La relación  $\text{PM}_{2.7}/\text{PM}_{10}$ , en el caso de los muestreos de 24 y 48 horas estuvieron por debajo del 50%, sin embargo, para el muestreo de 72 horas se tuvo un valor de 63.5%; en promedio dicha relación está alrededor de la encontrada por Querol et al. (2008) para el sur de la Península Ibérica que fue del 50% para la razón  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ .

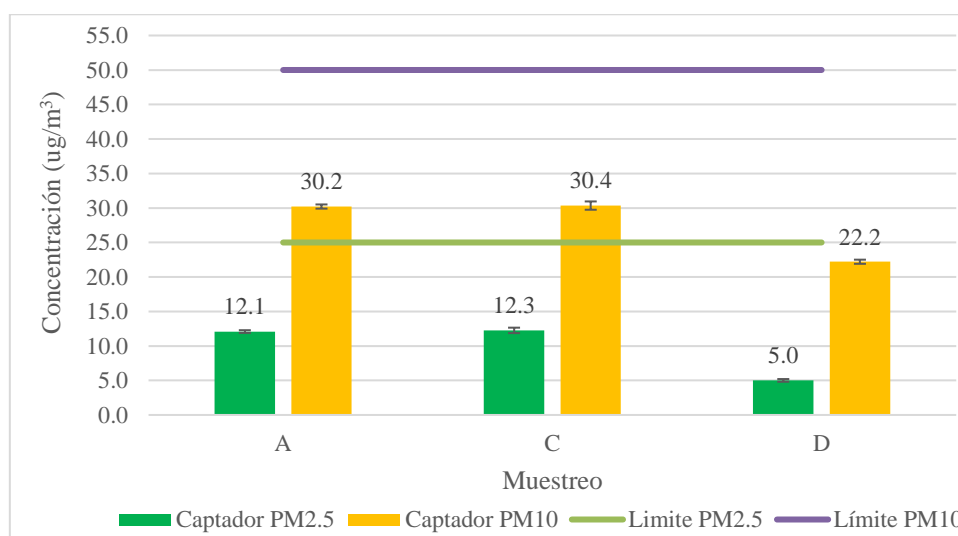
### 3.3.2 Captadores $\text{PM}_{2.5}$ y $\text{PM}_{10}$

Los periodos de muestreo para el captador  $\text{PM}_{2.5}$  incluyeron tres muestreos de 48 horas (A, B y D) y un muestreo de 24 horas (C). En el caso del captador  $\text{PM}_{10}$  se realizó un muestreo de 72 horas (B), dos muestreos de 48 horas (A y D) y dos muestreos de 24 horas (C y E). Los resultados se muestran en el Anexo 2.

En la Figura 3-4 se muestra las concentraciones de aerosol recogidas en los captadores  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$  en los diferentes muestreos realizados. Los valores medios obtenidos para  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{10}$

fueron  $10.5 \pm 1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $27.0 \pm 2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente, los cuales se encontraron cercanos a las concentraciones observadas por otros autores (Rodríguez et al., 2004; Querol et al., 2004, 2008; Sánchez de la Campa et al., 2007; De la Rosa et al., 2007).

Considerando que los valores de referencia para  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{10}$ , dispuestos en la Directiva 2008/50/EC y el Real Decreto 102/2011, son  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente, las concentraciones medidas de  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$  estuvieron por debajo de lo estipulado en las normas antes mencionadas, tal como se puede apreciar en la Figura 3-4, donde se muestran los valores con igual periodo de muestreo.

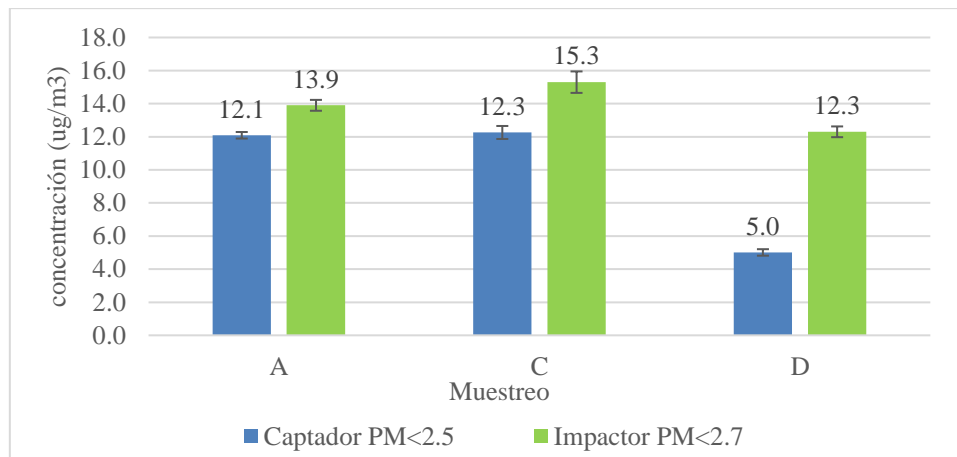


A Muestreo 48 h 14/06/17  
 C Muestreo 24 h 22/06/17  
 D Muestreo 48 h 03/07/17

*Figura 3-4: Concentración de  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$  y los valores de referencia establecidos en la Directiva 2008/50/EC y el Real Decreto 102/2011*

Se observa que la razón de concentraciones  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  presentan valores alrededor del 34 %, lo cual es bajo comparado con la razón encontrada por Querol et al. (2008), para el sur de la Península Ibérica que fue del 50 %. Este comportamiento puede deberse como consecuencia del clima más seco y la proximidad a las regiones desérticas africanas incrementando la concentración de partículas gruesas (Querol et al, 2008).

Teniendo en cuenta los rangos de diámetro aerodinámico de partículas ( $d_{ap}$ ) que capta el impactor hemos procedido a comparar las concentraciones obtenidas en el impactor y en los captadores  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{10}$ . En la Figura 3-5 se muestra las concentraciones de partículas de aerosol en el captador  $\text{PM}_{2.5}$  y en el impactor en cascada, etapas 4,5 y 6 ( $d_{ap} < 2.7 \mu\text{m}$ ).



A Muestreo 48 h 14/06/17  
 C Muestreo 24 h 22/06/17  
 D Muestreo 48 h 03/07/17

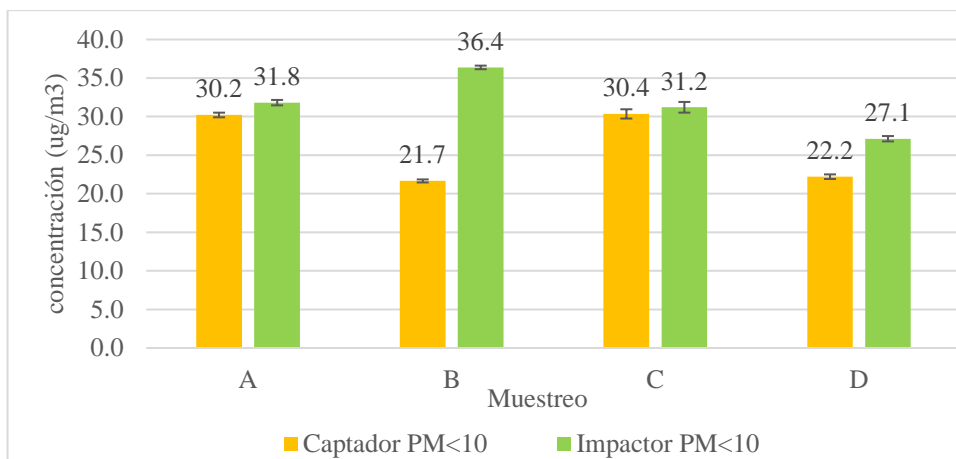
*Figura 3-5: Concentración de partículas de aerosol en el captador PM<sub>2.5</sub> e impactor en cascada, etapas 4,5 y 6 (<2.7 μm)*

Como se puede observar en la Figura 3-5, las concentraciones obtenidas para partículas con  $d_{ap} < 2.7 \mu\text{m}$ , correspondientes a la suma de las etapas 4, 5 y 6 del impactor en cascada son más elevadas que las del captador PM<sub>2.5</sub>, en promedio 1.5 veces más elevada, considerando que el valor medio del impactor (suma de etapas 4, 5 y 6) fue de  $16.2 \pm 2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y del captador PM<sub>2.5</sub> fue  $10.5 \pm 1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , los cuales son compatibles si consideramos la incertidumbre asociada a estos valores medios. Asimismo, al tener un diámetro de corte mayor las partículas con  $2.5 \mu\text{m} < d_{ap} < 2.7 \mu\text{m}$  se captarían en el impactor pero no lo harían en el captador PM<sub>2.5</sub>.

Además, se registró en el muestreo D (48 horas), una concentración de aerosol en el captador PM<sub>2.5</sub> 2.5 veces más pequeño que el registrado en el impactor en el mismo periodo (suma de etapas 4, 5 y 6), tal como se puede apreciar en la Figura 3-5. El muestreo B no pudo ser comparado porque los periodos de muestreo fueron distintos.

La comparación entre el impactor en cascada (suma de etapas 2, 3, 4, 5 y 6) y el captador PM<sub>10</sub> puede observarse en la Figura 3-6 para los mismos periodos de muestreo.

Como se puede ver en esta figura, las concentraciones halladas para partículas con tamaño de  $d_{ap} < 10 \mu\text{m}$ , correspondientes a la suma de las etapas 2, 3, 4, 5 y 6 del impactor en cascada (valor medio de  $31.6 \pm 1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), estuvieron próximas a las del captador PM<sub>10</sub> (valor medio  $26.1 \pm 2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), no obstante, en el periodo de 72 horas (Muestreo B) la concentración obtenida en el captador PM<sub>10</sub> presentó un valor inferior, alrededor del 60 % del registrado en el impactor en cascada, como se observa en la Figura 3-6.



A Muestreo 48 h 14/06/17  
 B Muestreo 72 h 16/06/17  
 C Muestreo 24 h 22/06/17  
 D Muestreo 48 h 03/07/17

*Figura 3-6: Concentración de partículas de aerosol en el captador PM<sub>10</sub> e impactor en cascada, etapas 2,3 4,5 y 6 (<math><10\ \mu\text{m}</math>)*

Para ver si existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos en el captador de PM<sub>10</sub> y el impactor en cascada utilizamos la prueba  $z_{score}$ , que podría resumirse como sigue: Tomamos el valor medio del muestreo del captador PM<sub>10</sub> y su incertidumbre estándar,  $x_1 \pm s_1$ , y el del impactor para todas las etapas,  $x_2 \pm s_2$ , y comprobamos si la diferencia es significativamente distinta de 0 a un nivel de confianza del 95%, es decir si el 0 pertenece al intervalo de confianza  $/x_2 \pm x_1 / \pm 2\sqrt{s_1^2 + s_2^2}$ , o lo que es lo mismo:

$$z_{score} = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} < 2 \rightarrow \text{No hay diferencia} \quad \text{Ecuación 3-2}$$

Donde:

$x_1, x_2$  = valores medio de muestreo de captador e impactor en cascada

$S_1, S_2$  = valores de incertidumbre estándar de captador e impactor en cascada

Se obtuvo un  $z_{score}$  de 0.8, es decir, las diferencias de los resultados de PM<sub>10</sub> muestreados por ambos equipos no fueron significativas.

A continuación, se realizó una comparación entre los resultados obtenidos por otros autores, considerando la estación El Arenosillo como una estación de tipo rural y al sur de España (Huelva).

A nivel de la Península Ibérica, para zonas rurales, Rodríguez et al. (2004) halló en Monagrega, al este de España, un valor medio anual (1999-2000) de 22  $\mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ , Querol et al. (2004) en Bemantes (norte de España) 13.5  $\mu\text{g PM}_{2.5}/\text{m}^3$  y 18.9  $\mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ , Querol et al. (2008) en el norte de España, para el periodo de 1999-2006, halló para PM<sub>2.5</sub> unas concentraciones en el



rango 8-12  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y para  $\text{PM}_{10}$  en el rango 14-22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Estos valores no muestran diferencias muy grandes respecto a lo que hemos obtenido en el captador  $\text{PM}_{2.5}$  en El Arenosillo y en algunos casos son valores similares lo que nos indica la fiabilidad de los resultados obtenidos.

Para la ciudad de Huelva (urbano), Querol et al. (2004), encontró para el periodo 1999- 2001, un promedio anual de 19.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ) y 37.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\text{PM}_{10}$ ) y Sánchez de la Campa et al. (2007) para el 2001-2002 encontró un promedio anual de 29 y 33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para 2 zonas rurales de Huelva, que muestran buen acuerdo con los datos obtenidos en este trabajo.

Finalmente, De la Rosa et al. (2007) encontró para el 2007, de  $31.8 \pm 0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{PM}_{10}$  como promedio entre las estaciones rurales El Arenosillo y Valverde del Camino y  $44 \pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{PM}_{10}$  como valor medio urbano de varias ciudades de Andalucía.

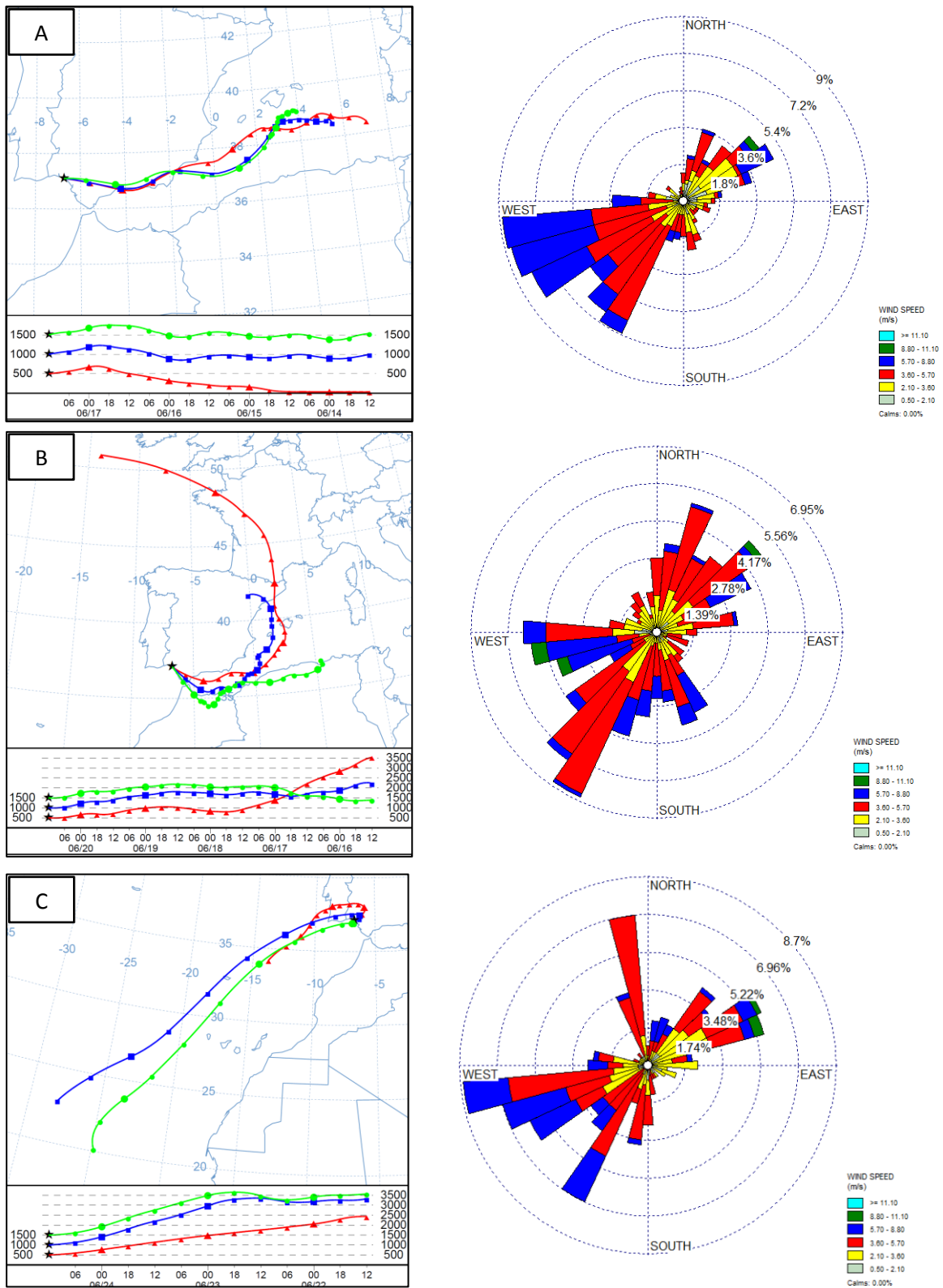
Por lo tanto, las concentraciones de  $\text{PM}_{2.7}$  y  $\text{PM}_{2.5}$ , del impactor en cascada y captador, se encontraron cercanos al rango hallado por Querol et al. (2008), para zonas rurales de la Península Ibérica y la ciudad de Huelva.

Respecto a las concentraciones de  $\text{PM}_{10}$ , en ambos equipos, estuvieron por encima de las halladas en la Península Ibérica (zonas rurales en el norte de España), pero por debajo de los valores hallados en la ciudad de Huelva (urbano y rural) y otras ciudades de Andalucía, aunque el impactor en cascada presentó un valor medio similar al hallado como promedio de las estaciones El Arenosillo y Valverde del Camino.

Para tratar de profundizar algo más en el análisis de estos datos, hemos asociado las concentraciones de material particulado con las masas de aire que han llegado a la zona de muestreo en el periodo de recogida de las muestras. En la Figura 3-7 mostramos las retro-trayectorias de masas de aire y rosa de vientos correspondiente a los periodos de muestreo.

Teniendo en cuenta las retro-trayectorias de masas de aire, realizadas en Hysplit, y las rosas de vientos, elaboradas a través del programa WRPLOT, se puede observar que las masas de aire provenían fundamentalmente del este y norte, a excepción del muestreo C, y que la dirección del viento predominante fue suroeste, por ello, los aerosoles pudieron tener principalmente origen continental, y en menor medida, origen marino-costero.

Por otra parte, este comportamiento reflejaría lo señalado por Sorribas et al. (2011) para los eventos de nucleación (precursores de  $\text{PM}_{2.5}$ ) registrados en El Arenosillo, los cuales se originan por masas de viento de la zona forestal y Sevilla, así como, por las zonas industriales cercanas a la ciudad de Huelva, ambos estrechamente relacionados con el aerosol de origen marino costero.



A Muestreo 48 h 14/06/17 C Muestreo 24 h 22/06/17  
 B Muestreo 72 h 16/06/17

*Figura 3-7: Masas de aire y rosa de vientos por periodo de muestreo*

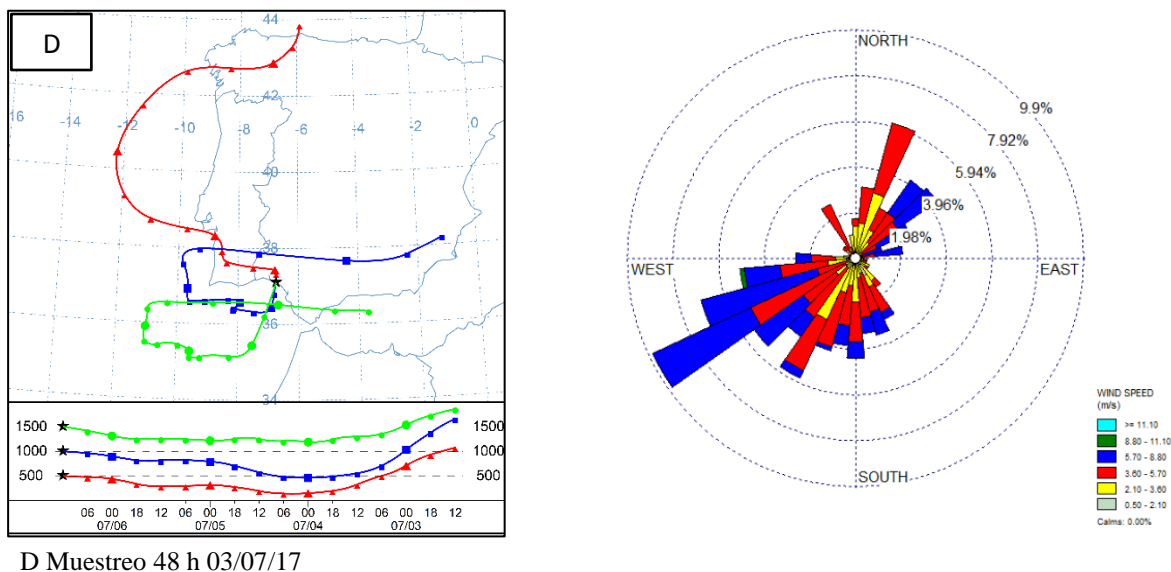


Figura 3-7: Masas de aire y rosa de vientos por periodo de muestreo (continuación)

### 3.4. Determinación de las actividades de $^7\text{Be}$ y $^{210}\text{Pb}$

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en la calibración de eficiencia del detector gamma así como las concentraciones de actividad de  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$  obtenidas en filtros atmosféricos recogidos en los tres equipos (impactor en cascada y los captadores  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{10}$ ). Además, se incluye el análisis comparativo realizado entre los tres equipos, pero solo para los mismos periodos de muestreo.

#### 3.4.1. Calibración en eficiencia en espectrometría gamma

Como se comentó anteriormente la eficiencia de fotopico es un parámetro fundamental para calcular las concentraciones de actividad de  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$  en los aerosoles captados en cada equipo. Este parámetro ha sido determinado para cada tipo de filtro utilizado en este trabajo (filtros ranurados del impactor, filtros rectangulares del captador  $\text{PM}_{10}$  y circulares del  $\text{PM}_{2.5}$ ). El procedimiento de obtención de la eficiencia de calibración se detalla en el apartado de materiales y métodos.

El rango de energía cubierto en esta calibración es de 46.5 keV a 1765 keV. Como se prepararon tres filtros patrones por cada tipo de filtro, en primer lugar se comprobó si había diferencias significativas entre los filtros patrón. Esto se hizo mediante la prueba  $Z_{\text{score}}$  descrita anteriormente.

En la Tabla 3-3 mostramos los resultados de las eficiencias calculadas para cada filtro patrón.

Filtros	$E_\gamma$ (keV)	$P_\gamma$	N	$\epsilon$	$s(\epsilon)$	N	$\ln \epsilon$	$s(\epsilon)$	N	$\epsilon$	$s(\epsilon)$	$\ln(E_\gamma/E_0)$	$\ln \epsilon$	$s(\ln \epsilon)$
			R1-C1*			R1-C2			R1-C3					
Impactor en cascada (ranurados)	46.54	0.0425	1270	0.134	0.006	1540	0.174	0.007	1830	0.170	0.006	3.84	-1.76	0.03
	185.96	0.0622	2110	0.099	0.008	2220	0.118	0.009	2770	0.123	0.009	5.23	-2.12	0.06
	295.22	0.193	2700	0.0670	0.0018	2690	0.0697	0.0018	3420	0.0732	0.0017	5.69	-2.64	0.03
	351.93	0.376	4240	0.0534	0.0011	4550	0.0601	0.0012	5730	0.0625	0.0012	5.86	-2.79	0.03
	609.31	0.461	2700	0.0269	0.0007	2840	0.0297	0.0007	3540	0.0306	0.0007	6.41	-3.501	0.021
	1120.29	0.151	539	0.0152	0.0009	593	0.0179	0.0010	720	0.0179	0.0009	7.02	-4.02	0.04
	1764.49	0.154	487	0.0124	0.0008	506	0.0139	0.0008	633	0.0144	0.0008	7.48	-4.26	0.04
Captador $PM_{10}$ (rectangulares)	$E_\gamma$ (keV)	$P_\gamma$	VB-C1			VB-C2			VB-C3			$\ln(E_\gamma/E_0)$	$\ln \epsilon$	$s(\ln \epsilon)$
	46.54	0.0425	729	0.159	0.008	1101	0.161	0.007	730	0.149	0.008	3.84	-1.86	0.04
	185.96	0.0622	1110	0.121	0.011	1530	0.107	0.009	1270	0.133	0.011	5.23	-2.12	0.11
	295.22	0.193	1540	0.0770	0.0025	2170	0.0729	0.0020	1660	0.0780	0.0024	5.69	-2.58	0.04
	351.93	0.376	2650	0.0676	0.0017	3640	0.0623	0.0014	2670	0.0639	0.0016	5.86	-2.74	0.04
	609.31	0.461	1600	0.0326	0.0010	2280	0.0311	0.0008	1670	0.0319	0.0010	6.41	-3.45	0.03
	1120.29	0.151	293	0.0172	0.0013	432	0.0170	0.0011	335	0.0186	0.0013	7.02	-4.04	0.06
	1764.49	0.154	294	0.0163	0.0012	386	0.0140	0.0009	276	0.0140	0.0011	7.48	-4.22	0.09
Captador $PM_{2.5}$ (circulares)	$E_\gamma$ (keV)	$P_\gamma$	CGF-C1			CGF-C2*			CGF-C3			$\ln(E_\gamma/E_0)$	$\ln \epsilon$	$s(\ln \epsilon)$
	46.54	0.0425	378	0.181	0.014	1150	0.157	0.007	315	0.150	0.013	3.84	-1.80	0.13
	185.96	0.0622	455	0.093	0.012	1810	0.114	0.010	552	0.128	0.014	5.23	-2.21	0.23
	295.22	0.193	636	0.070	0.003	2170	0.0684	0.0019	690	0.076	0.004	5.69	-2.62	0.06
	351.93	0.376	1100	0.0615	0.0023	3500	0.0561	0.0013	1130	0.0637	0.0023	5.86	-2.77	0.03
	609.31	0.461	668	0.0296	0.0014	2210	0.0280	0.0008	740	0.0332	0.0015	6.41	-3.46	0.08
	1120.29	0.151	117	0.0146	0.0018	471	0.0172	0.0011	140	0.0180	0.0020	7.02	-4.12	0.15
	1764.49	0.154	118	0.0136	0.0017	412	0.0136	0.0009	104	0.0118	0.0016	7.48	-4.37	0.10

$E_\gamma$ : Energía de emisión  $P_\gamma$ : Probabilidad de emisión N: Número de cuentas \*No fue considerado en el cálculo de la  $\epsilon$ , luego de realizar prueba  $Z_{score}$

Tabla 3-3: Eficiencias experimentales para filtros patrón de impactor en cascada, captadores  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$

En el caso de los patrones de filtros ranurados solo R1-C2 y R1-C3 presentaron valores menores a 2 y por ello fueron considerados para calcular la eficiencia experimental promedio, por ende, el RI-C1 fue excluido del cálculo de la  $\epsilon$ . En el caso de los patrones de filtros de  $PM_{10}$  no se presentaron diferencias significativas, pero para los patrones de  $PM_{2.5}$  si las hubo por lo que se utilizaron solo las eficiencias de CGF-C1 y CGF-C3.

A partir de las eficiencias promedios calculadas de la Tabla 3-3, se calcularon las funciones de ajuste  $\ln\epsilon$ -  $\ln E$ , (Ecuación 2-3). En la Tabla 3-4 mostramos los parámetros de las funciones de ajuste. Estas funciones son del tipo polinómica logarítmica, ya que reduce las posibles desviaciones que puede generarse si se aplica una función lineal (Bolívar, 1993).

$y = a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0$		Impactor en Cascada (filtros ranurados)		Captador $PM_{10}$ (Filtros rectangulares)		Captador $PM_{2.5}$ (Filtros circulares)	
		$R^2_{adj}$	0.9995	$R^2_{adj}$	0.9991	$R^2_{adj}$	0.9985
$y = \ln\epsilon$	$x = \ln(E/E_0)$	SSE	3.00E-03	SSE	5.00E-03	SSE	5.00E-03
		RMSE	0.03	RMSE	0.04	RMSE	0.05
Parámetro		Valor		Valor		Valor	
a3		0.14		0.15		0.11	
a2		-2.58		-2.70		-2.09	
a1		14.18		15.00		11.59	
a0		-26.30		-28.12		-21.98	

RMSE: Error cuadrático medio

SSE: Suma de cuadrados del error

*Tabla 3-4: Parámetros de función de ajuste de tipo logarítmica polinómica de tercer grado para cálculo de eficiencia en filtros de impactor en cascada,  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$*

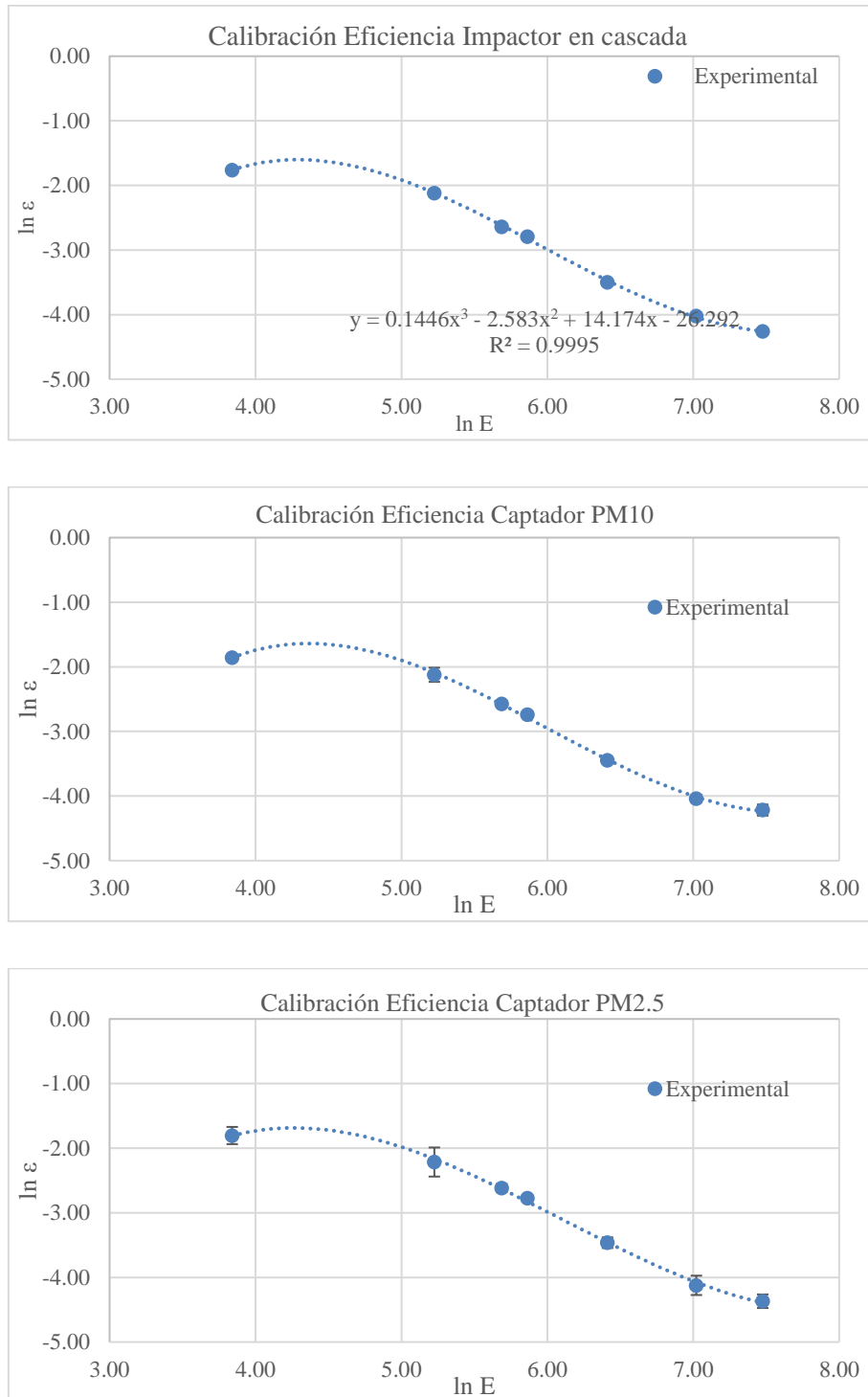
Como se puede observar en dicha tabla, los coeficientes de determinación ( $R^2$ ) presentan valores muy cercanos a 1 lo que parece indicar que las tres curvas de calibración presentan un buen ajuste. Esto se observa también en la diferencia entre eficiencias experimentales y eficiencias ajustadas (Tabla 3-5).

$E_\gamma$ (keV)	Impactor en cascada			Captador $PM_{10}$			Captador $PM_{2.5}$		
	$\epsilon$ Exp.	$\epsilon$ Ajus.	Resid.	$\epsilon$ Exp.	$\epsilon$ Ajus.	Resid.	$\epsilon$ Exp.	$\epsilon$ Ajus.	Resid.
46.54	0.1719	0.1724	-0.0005	0.1559	0.1552	0.0007	0.1647	0.1639	0.0008
185.96	0.1205	0.1208	-0.0003	0.1196	0.1231	-0.003	0.1092	0.1146	-0.0054
295.22	0.0715	0.0731	-0.0016	0.0759	0.0753	0.0006	0.0730	0.0720	0.0011
351.93	0.0613	0.0593	0.0020	0.0646	0.0612	0.0030	0.0626	0.0591	0.0035
609.31	0.0302	0.0311	-0.0009	0.0319	0.0320	-0.0001	0.0314	0.0315	-0.0002
1120.29	0.0179	0.0176	0.0003	0.0176	0.0179	-0.0003	0.0162	0.0170	-0.0008
1764.49	0.0141	0.0143	-0.0001	0.0147	0.0144	0.0004	0.0127	0.0124	0.0003

$\epsilon$ : eficiencia

*Tabla 3-5: Valores de eficiencia experimentales y ajustados para filtros de impactor en cascada, captadores  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$*

En la Figura 3-8 mostramos las gráficas de las funciones de ajuste obtenidas.



E: Energía de emisión  $\varepsilon$ : eficiencia

*Figura 3-8: Curva de calibración de eficiencia promedio para filtros patrón de impactor en cascada y captadores PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>*

La eficiencia para el  $^7\text{Be}$  se obtiene a partir de las funciones de ajuste correspondientes a cada uno de los equipos, los resultados se muestran en la Tabla 3-6.

Filtros	Eficiencia Berilio 7					
	E (keV)	$\ln(E/E_0)$	$\ln \epsilon$	$\ln \epsilon$	$\epsilon$	$s\epsilon$
Impactor en cascada (ranurados)	477.6	6.2	-3.19	0.03	0.041	0.001
Captador $\text{PM}_{10}$ (rectangulares)	477.6	6.2	-3.16	0.04	0.042	0.002
Captador $\text{PM}_{2.5}$ (circulares)	477.6	6.2	-3.18	0.05	0.042	0.002

Tabla 3-6: Valores de eficiencia del  $^7\text{Be}$  para filtros de impactor en cascada, captadores  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$

Es importante señalar, que se consideró como incertidumbre del  $\ln \epsilon$  al valor hallado para el RMSE. En el caso de la incertidumbre de la  $\epsilon$ , se calculó los valores a través de una propagación de errores.

### 3.4.2. Concentración de actividades detectadas de $^7\text{Be}$ y $^{210}\text{Pb}$

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$  para el impactor en cascada y los captadores  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$ . Asimismo, se incluye un análisis comparativo realizado entre la suma de las etapas 2 a la 6 del impactor en cascada con el  $\text{PM}_{10}$  y la suma de las etapas 4, 5 y 6 con el  $\text{PM}_{2.5}$ .

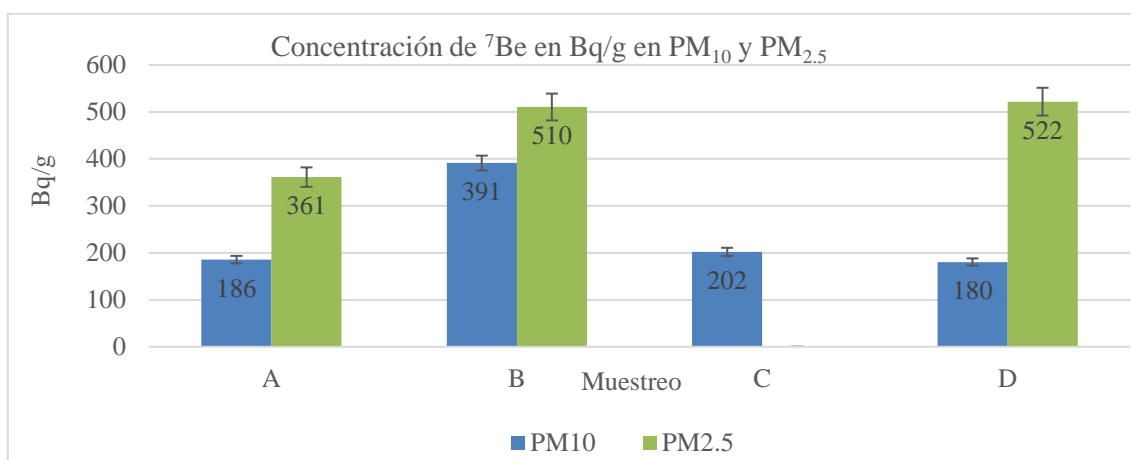
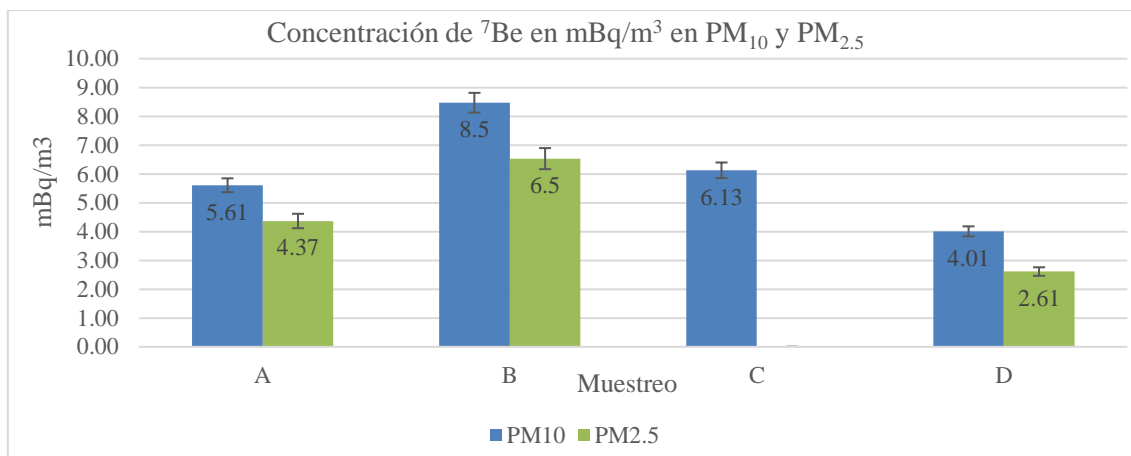
Para el impactor en cascada se presentan sólo las concentraciones de actividad para los muestreos A (48 h, 14/06/17), B (72 h, 16/06/17) y D (48 h, 03/07/17).

En el Anexo 2 se presentan los resultados de las concentraciones de  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$ , los datos se calcularon por unidad de masa de material particulado (Bq/g) y multiplicando por la concentración del aerosol ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se obtuvo valores por unidad de volumen ( $\text{mBq}/\text{m}^3$ ).

#### 3.4.2.1. Concentraciones de actividad del $^7\text{Be}$

- Captadores  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{10}$

Los resultados de las concentraciones de  $^7\text{Be}$  para ambos captadores se muestran en el Anexo 2. En la Figura 3-9 se muestran las actividades de  $^7\text{Be}$  por unidad de volumen y unidad de masa para los captadores  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$ .



A Muestreo 48 h 14/06/17 B Muestreo 72 h 16/06/17  
 C Muestreo 24 h 22/06/17 D Muestreo 48 h 03/07/17

Figura 3-9: Concentraciones de actividades de  ${}^7\text{Be}$  por unidad de volumen y unidad de masa para los captadores  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$

Se puede observar que la actividad de  ${}^7\text{Be}$  por unidad de volumen, en el caso del  $\text{PM}_{10}$ , está entre  $4.01$  y  $8.5 \text{ mBq}/\text{m}^3$  con un valor medio de  $6.1 \pm 0.9 \text{ mBq}/\text{m}^3$ . Respecto a las concentraciones por unidades de masa, se obtuvo un valor medio  $240 \pm 51 \text{ Bq}/\text{g}$  (rango  $180$ - $391 \text{ Bq}/\text{g}$ ).

En el caso del  $\text{PM}_{2.5}$ , se encontraron valores entre  $2.61$  -  $6.5 \text{ mBq}/\text{m}^3$ , con un valor medio de  $4.5 \pm 1.1 \text{ mBq}/\text{m}^3$ , y por unidad de masa, un valor medio de  $464 \pm 52 \text{ Bq}/\text{g}$  (rango  $361$  -  $522 \text{ Bq}/\text{g}$ ).

También, se puede observar que el  ${}^7\text{Be}$  en unidad de volumen ( $\text{mBq}/\text{m}^3$ ), que el  $\text{PM}_{2.5}$  presenta valores cercanos a los que se obtienen en el  $\text{PM}_{10}$ , aunque ligeramente inferiores, esto indica que parte de la actividad de  ${}^7\text{Be}$  detectada en el  $\text{PM}_{10}$  pertenece a la fracción de partículas finas, sin embargo, la actividad de  ${}^7\text{Be}$  por unidad de masa ( $\text{Bq}/\text{g}$ ) en la fracción  $\text{PM}_{2.5}$  es prácticamente el doble de la obtenida en la fracción  $\text{PM}_{10}$ . Esto podría deberse a que en la



fracción PM<sub>2.5</sub> las partículas son más pequeñas por lo que en conjunto presentan una mayor superficie de contacto con el <sup>7</sup>Be y por tanto se encuentran más enriquecidas.

Por otro lado, se consideró el valor promedio de PM<sub>10</sub>, que fue  $6.1 \pm 0.9$  mBq/m<sup>3</sup> para comparar lo que otros autores obtuvieron utilizando captadores de alto volumen, en su mayoría PM<sub>10</sub>. En la Tabla 3-7 se muestran los valores de <sup>7</sup>Be hallados por otros autores.

Ciudad	Huelva						
Lugar de muestreo	El Arenosillo (PM10)	El Arenosillo	La Rábida	El Carmen	El Arenosillo	El Carmen	El Carmen
Periodo	2004-2005	2009-2010			2004-2011	2009-2011	2009-2011
Autor	Martínez-Ruiz, 2005	Lozano et al., 2011			Lozano et al., 2012	Ordúz, 2012	Lozano et al., 2013
<sup>7</sup> Be (mBq/m <sup>3</sup> )	5.23	4.9	5.2	5.1	4.99 ± 0.19	5.2 ± 0.5	5.1 ± 0.4

Ciudad	Península Ibérica				Italia	Grecia	
Lugar de muestreo	Granada	Málaga		Isla de Tenerife	Cádiz	Palermo	Thessaloniki
Periodo	1993-1997	1996-2001	2002-2006	2003-2005	2009-2011	1995-2002	1987-2001
Autor	Azahra et al., 2004	Dueñas et al., 2004	Dueñas et al., 2009	Hernández et al., 2008	Lozano et al., 2013	Cannizaro et al., 2004	Ioannidou et al., 2005
<sup>7</sup> Be (mBq/m <sup>3</sup> )	5	4.6 ± 1.6	4.8 ± 1.6	3.6 ± 1.3	5.2 ± 0.4	5.06	5.02 ± 2.49

Tabla 3-7: Concentraciones de actividad de <sup>7</sup>Be halladas por otros autores

Como se puede observar, las concentraciones de actividad de <sup>7</sup>Be, en mBq/m<sup>3</sup>, obtenidas en este trabajo para PM<sub>10</sub> muestran valores cercanos a los datos publicados en PM<sub>10</sub> para zonas cercanas lo que otorga en cierta forma validez a los resultados que hemos obtenido en este trabajo.

- **Impactor en cascada**

Las concentraciones de actividad de <sup>7</sup>Be halladas en el impactor en cascada se muestran en el Anexo 2. La concentración media (promedio de los muestreos), por unidad de masa, tuvo como valores máximos  $492 \pm 80$  Bq/g (etapa 5;  $0.61 \mu\text{m} < \text{dap} < 1.3 \mu\text{m}$ ) y  $385 \pm 36$  Bq/g (etapa 6;  $\text{dap} < 0.61 \mu\text{m}$ ), seguidos de la etapa 4 ( $1.3 \mu\text{m} < \text{dap} < 2.7 \mu\text{m}$ ) con  $213 \pm 19$  Bq/g. Los valores menores se obtuvieron en las etapas 1, 2 y 3 ( $\text{dap} > 2.7 \mu\text{m}$ ) y fueron  $4.4 \pm 0.6$  Bq/g,  $9 \pm 3$  Bq/g y  $53 \pm 7$  Bq/g respectivamente. No se detectaron concentraciones de actividad en la etapa 1 del muestreo D.

En la Figura 3-10, se puede observar que a medida que el diámetro de la partícula (dap) se incrementa las concentraciones de  $^7\text{Be}$  en unidad de masa van disminuyendo, es decir, las concentraciones más elevadas están asociadas a partículas de menor tamaño. Esto puede deberse a que cuando menor dap poseen las partículas, en conjunto es mayor el área superficial, por ello, el  $^7\text{Be}$  tiene más área a donde adherirse, en consecuencia, las partículas para dap menores estarán más enriquecidas.

Por tal motivo, las concentraciones del  $^7\text{Be}$  en la fracción con diámetro aerodinámico menor que  $1.3 \mu\text{m}$  son más altas.

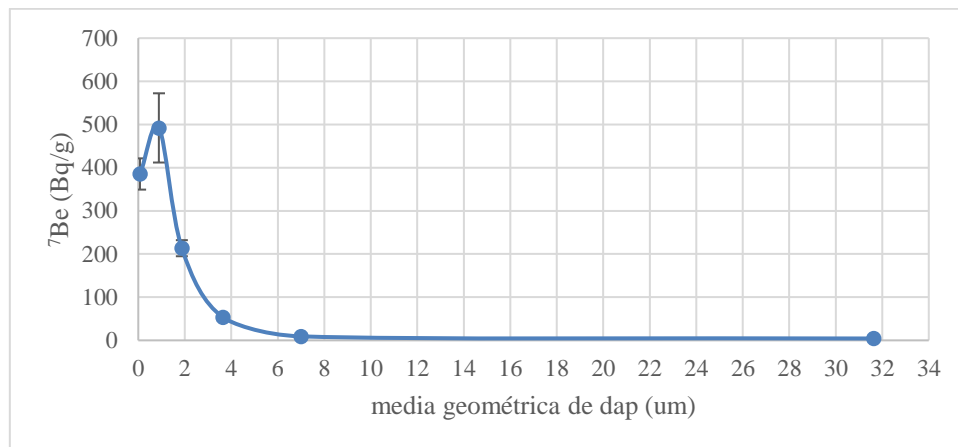
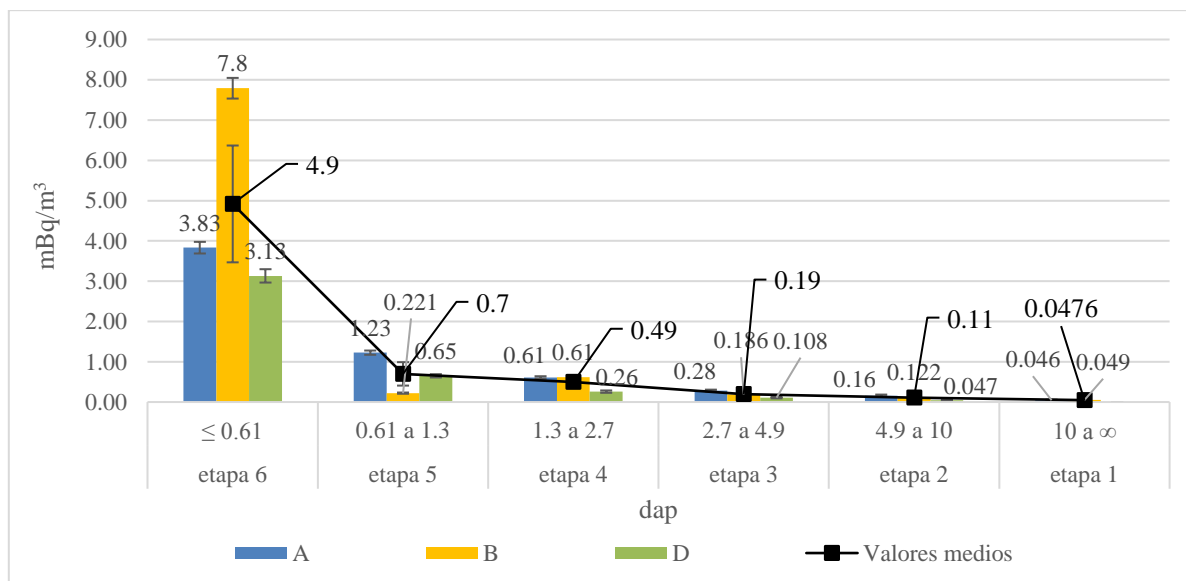


Figura 3-10: Concentración media de  $^7\text{Be}$  en función de la media geométrica de dap ( $\mu\text{m}$ )

En la Figura 3-11 se muestra la actividad por unidad de volumen de  $^7\text{Be}$  obtenida con el impactor en cascada.



A Muestreo 48 h 14/06/17 B Muestreo 72 h 16/06/17 D Muestreo 48 h 03/07/17

*Figura 3-11: Concentración de actividad por unidad de volumen (Bq/m<sup>3</sup>) de <sup>7</sup>Be en el impactor en cascada*

Como promedio de los muestreos realizados, en la etapa 6 ( $d_{ap} \leq 0.61 \mu\text{m}$ ) se obtuvo un valor de  $4.9 \pm 1.5 \text{ mBq/m}^3$ , que fue el máximo hallado, mientras que en las etapas 5, 4, 3, 2 y 1 ( $d_{ap} > 0.61 \mu\text{m}$ ) se encontraron valores menores a  $1 \text{ mBq/m}^3$ , siendo el mínimo,  $0.0476 \pm 0.0017 \text{ mBq/m}^3$  (etapa 1), tal como se observa en la Figura 3-10. El 76 % de la concentración total ( $6.4 \pm 1.4 \text{ mBq/m}^3$ ) se obtuvo en la etapa 6.

Como se puede observar en la Figura 3-11, la actividad de <sup>7</sup>Be por unidad de volumen, presenta una distribución unimodal. Este comportamiento también se ha encontrado en otros lugares, como por ejemplo Neuherberg, al sur de Alemania (Winkler et al., 1998).

El hecho de que los valores más altos de actividad de <sup>7</sup>Be por unidad de volumen se encuentren para la fracción con  $d_{ap} \leq 0.61 \mu\text{m}$ , y que la actividad por unidad de masa presente los valores más altos en la fracción con  $d_{ap} < 1.3 \mu\text{m}$  indica que el <sup>7</sup>Be está asociado principalmente a la fracción fina de los aerosoles, que se compone de partículas de modo nuclei, aiten y acumulación ( $d_{ap} < 2 \mu\text{m}$ ).

Esta asociación entre <sup>7</sup>Be y partículas finas ha sido encontrada con frecuencia en la literatura, por ejemplo en Thessaloniki (Grecia), el diámetro aerodinámico de la actividad media (AMAD, siglas en inglés) que es el diámetro al que pertenece el P50 de las actividades; era  $0.68 \mu\text{m}$  para zonas rurales y  $0.82 \mu\text{m}$  para zonas costeras (Papastefanou & Ioannidou, 1996; Ioannidou, 2011) y en Sodankylä (Finlandia) una media de  $0.83 \mu\text{m}$  (Ioannidou & Paatero, 2014).

Según los resultados de Papastefanou & Ioannidou (1996) y Ioannidou et al., (2005) el AMAD estaría asociado a partículas de modo acumulación.

Además, las concentraciones halladas para un  $d_{ap} < 0.61 \mu\text{m}$  estuvieron cercanas a los encontrados por Papastefanou & Ioannidou (1996) en Sarakina, Grecia (1993-1994) con un valor de  $3.6 \text{ mBq/m}^3$  ( $d_{ap} < 0.7 \mu\text{m}$ ); Ioannidou (2011) en Thessaloniki, Grecia (2009-2010) con  $2.18 \text{ mBq/m}^3$ , y Ioannidou & Paatero (2014) en Sodankylä, Finlandia (2010) con  $1.64 \text{ mBq/m}^3$ , ambos para un  $d_{ap} < 0.69 \mu\text{m}$ . A su vez, Winkler et al. (1998), halló en Neuherberg (Alemania)  $3.33 \text{ mBq/m}^3$  correspondiente a un AMAD de  $0.57 \mu\text{m}$ .

Se compararon los valores medios del PM<sub>2.5</sub> ( $4.5 \pm 1.1 \text{ mBq/m}^3$ ) y el impactor para un  $d_{ap} < 2.7 \mu\text{m}$  (suma de etapas 4, 5 y 6), con un valor promedio de  $6.1 \pm 1.3 \text{ mBq/m}^3$ , presentando unos valores que concuerdan dentro de las incertidumbres experimentales.

Lo mismo sucede, si se observa el PM<sub>10</sub> ( $6.1 \pm 0.9 \text{ mBq/m}^3$ ) y el impactor para un  $d_{ap} < 10 \mu\text{m}$  (suma de etapas 2, 3, 4, 5 y 6) que presentó un valor promedio de  $6.4 \pm 1.4 \text{ mBq/m}^3$ , ya que considerando sus incertidumbres los valores son similares.

Por otro lado, se comparó lo que otros autores hallaron utilizando captadores de alto volumen, sea  $PM_{10}$  o en su defecto TSP (partículas sólidas totales), con la concentración media de la suma de las etapas 2 a 6 ( $d_{ap} < 10 \mu m$ ),  $6.4 \pm 1.4 \text{ mBq/m}^3$ , obteniendo que las concentraciones de  $^7\text{Be}$ , son similares a los valores encontrados en Huelva (Martínez-Ruiz, 2005; Lozano et al., 2011, 2012; Ordúz, 2012), en diferentes lugares de la Península Ibérica (Azahra et al., 2004; Dueñas et al., 2004, 2009; Hernández et al., 2008; Lozano et al., 2013) y otras ciudades de Europa (Cannizaro et al., 2004; Ioannidou et al., 2005), valores que se muestran en la Tabla 3-7.

Cabe señalar, que con frecuencia se encuentra en la literatura que las concentraciones más altas de  $^7\text{Be}$  se registran en los meses de verano y primavera mientras que los valores mínimos se obtienen fundamentalmente en los meses de invierno. Esto se debe principalmente a una mayor mezcla de aire de la baja estratosfera y alta troposfera (mezclado vertical) y adelgazamiento de la tropopausa que se da en las latitudes medias en los meses de verano.

Esto afecta al  $^7\text{Be}$  ya que al tener origen cosmogénico, se encuentra fundamentalmente en la estratosfera, pudiendo inyectarse en la troposfera en los meses en los que se produce ese adelgazamiento. Por otra parte la escasez de precipitaciones minimiza los procesos de deposición de dicho radionucleido (Martínez Ruiz, 2005; Winkler et al., 1998; Caillet, 2000; Cannizaro et al. 2004; Ioannidou et al., 2005; Dueñas et al., 2009; Lozano et al., 2012 y 2013).

Como puede observarse, las actividades por unidad de volumen de  $^7\text{Be}$  obtenidas en sitios cercanos y de latitudes similares a El Arenosillo no son significativamente diferentes a las obtenidas en este trabajo, lo que de alguna forma valida nuestros resultados.

#### **3.4.2.2. Concentraciones de actividad de $^{210}\text{Pb}$**

- **Captadores  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$**

En el Anexo 2 se muestran las concentraciones totales halladas de  $^{210}\text{Pb}$ . Asimismo, en la Figura 3-12 se muestran las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  por unidad de volumen y unidad de masa de  $^{210}\text{Pb}$  para los captadores  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ .

Las concentraciones de actividades por unidad de volumen de  $^{210}\text{Pb}$  en el caso del  $PM_{10}$ , tuvieron como valor medio  $0.79 \pm 0.19 \text{ mBq/m}^3$  (rango  $0.312 - 1.22 \text{ mBq/m}^3$ ). Por unidad de masa, se obtuvo como valor medio  $31 \pm 9 \text{ Bq/g}$  (rango  $14 - 56 \text{ Bq/g}$ ).

Respecto al  $PM_{2.5}$  los valores de  $^{210}\text{Pb}$  se presentaron entre  $0.24$  y  $0.92 \text{ mBq/m}^3$ , con un valor medio de  $0.59 \pm 0.20 \text{ mBq/m}^3$ , y por unidad de masa, se obtuvo un valor medio de  $56 \pm 8 \text{ Bq/g}$ , valor muy similar al obtenido en  $PM_{10}$ . Este resultado es esperable si consideramos que la mayoría de la actividad está asociada a diámetros inferiores a  $2 \mu m$ .

En la Figura 3-12 se observa que el  $^{210}\text{Pb}$ , en  $\text{mBq}/\text{m}^3$ , detectado en  $\text{PM}_{2.5}$  mostró valores cercanos pero por debajo a los del  $\text{PM}_{10}$ , esto podría indicar que parte de la actividad de  $^{210}\text{Pb}$  detectada en el  $\text{PM}_{10}$  pertenece a las partículas finas presente en los aerosoles. Sin embargo, en las actividades por unidad de masa ( $\text{Bq}/\text{g}$ ) se observó que el  $\text{PM}_{2.5}$  muestra casi el doble de la concentración hallada en el  $\text{PM}_{10}$ ; esto podría deberse a que en la fracción  $\text{PM}_{2.5}$  las partículas son más pequeñas por lo que en conjunto presentan una mayor superficie de contacto con el  $^{210}\text{Pb}$  y por tanto se encuentran más enriquecidas.

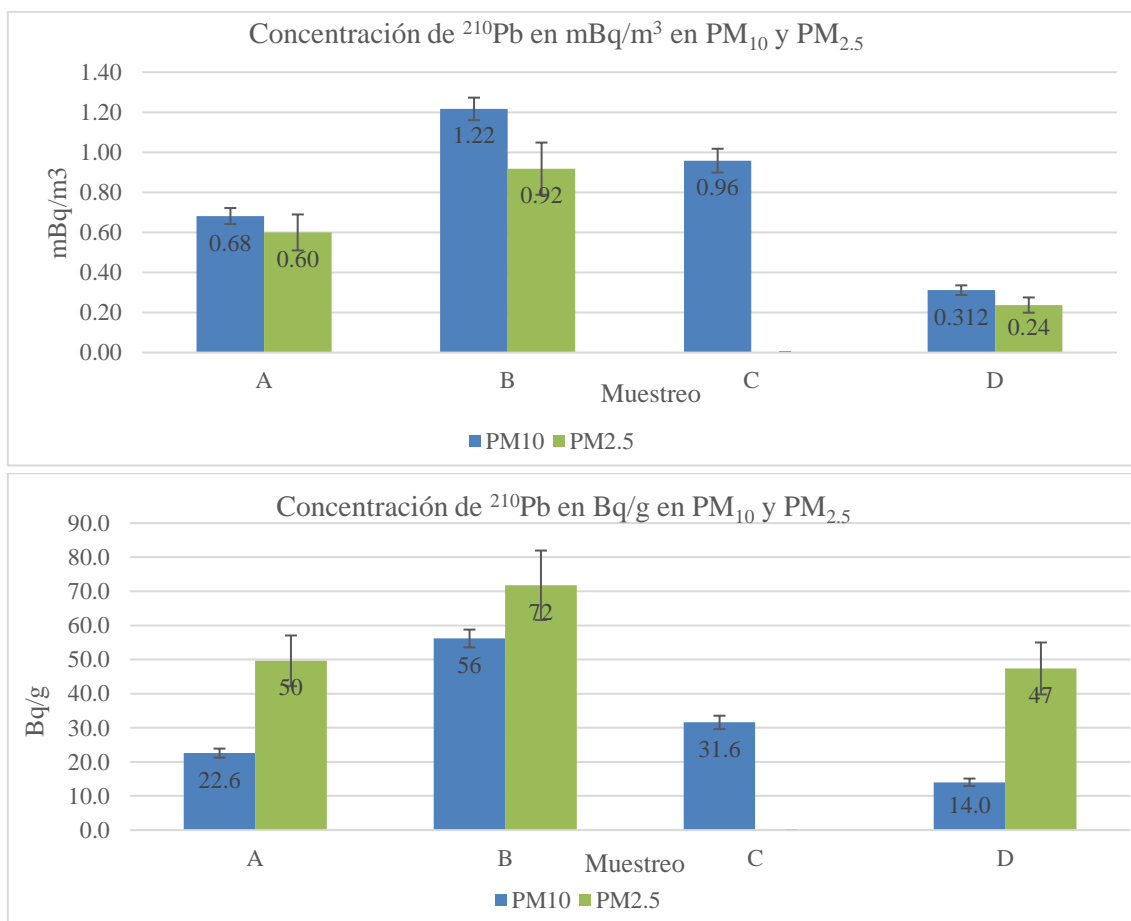


Figura 3-12: Concentraciones en unidad de volumen y unidad de masa de  $^{210}\text{Pb}$  para captadores  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$

Como se indicó anteriormente, el valor promedio de los muestreos de  $\text{PM}_{10}$ , fue  $0.79 \pm 0.19$   $\text{mBq}/\text{m}^3$ , y mostró muy buen acuerdo con lo obtenido por otros autores en distintas campañas en el mismo lugar de muestreo y en zonas cercanas, lo que otorga en cierta medida validez a los resultados que se obtuvieron. En la Tabla 3-8 se muestran los valores de  $^{210}\text{Pb}$  hallados por otros autores.

Ciudad	Huelva						
Lugar de muestreo	El Arenosillo	El Arenosillo	La Rábida	El Carmen	El Arenosillo	El Carmen	El Carmen
Periodo	2004-2005	2009-2010			2004-2011	2009-2011	2009-2011
Autor	Martínez-Ruiz, 2005	Lozano et al., 2011			Lozano et al., 2012	Ordúz, 2012	Lozano et al., 2013
$^{210}\text{Pb}$ (mBq/m <sup>3</sup> )	0.62	0.54	0.63	0.59	0.57 ± 0.04	0.5 ± 0.1	0.53 ± 0.07

Ciudad	Península Ibérica			Alemania	Japón	Grecia	
Lugar de muestreo	Granada	Málaga		Cádiz	Neuherberg	Kamo	Thessaloniki
Periodo	1993-1997	1996-2001	2002-2006	2009-2011	1972-1999	1995-1996	1987-2001
Autor	Azahra et al., 2004	Dueñas et al., 2004	Dueñas et al., 2009	Lozano et al., 2013	Winkler & Rosner, 2000	Suzuki et al., 1999	Ioannidou et al., 2005
$^{210}\text{Pb}$ (mBq/m <sup>3</sup> )	0.57	0.47 ± 0.06	0.58 ± 0.21	0.49 ± 0.06	0.565 ± 0.018	0.534	0.7 ± 0.4

Tabla 3-8: Concentraciones de actividad de  $^{210}\text{Pb}$  halladas por otros autores

- **Impactor en cascada**

En el Anexo 2 se muestran las concentraciones de  $^{210}\text{Pb}$  halladas en los muestreos A (48 h 14/06/17), B (72 h 16/06/17) y D (48 h 03/07/17).

Las concentraciones de actividad de  $^{210}\text{Pb}$  por unidad de masa, en las etapas 5 y 6 (dap < 1.3 μm), en promedio de todos los muestreos, fueron 33 ± 14 Bq/g y 43 ± 12 Bq/g respectivamente. Estos fueron los valores máximos encontrados. En la etapa 4 (1.3 μm < dap < 2.7 μm) se obtuvo una concentración media de 21 ± 9 Bq/g. Los valores mínimos fueron encontrados en las etapas 1, 2 y 3 (dap > 2.7 μm).

Asimismo, a diferencia del  $^7\text{Be}$ , las incertidumbres de las concentraciones del  $^{210}\text{Pb}$  son muy elevadas, es decir, hay una gran dispersión de los valores hallados en los muestreos. Esto podría deberse a que el  $^{210}\text{Pb}$  está afectado por las variables locales ya que su producción se da en las capas bajas de la estratosfera.

En la Figura 3-13 se muestra la actividad media de  $^{210}\text{Pb}$  por unidad de masa en función de la media geométrica de dap (μm). Como puede observarse en esta figura, las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  por unidad de masa en las etapas con dap < 1.3 μm presentaron concentraciones más elevadas que en el resto de etapas, debido a que las partículas al ser más pequeñas, el área efectiva de todo el conjunto es mayor, incrementándose la adsorción del  $^{210}\text{Pb}$ .

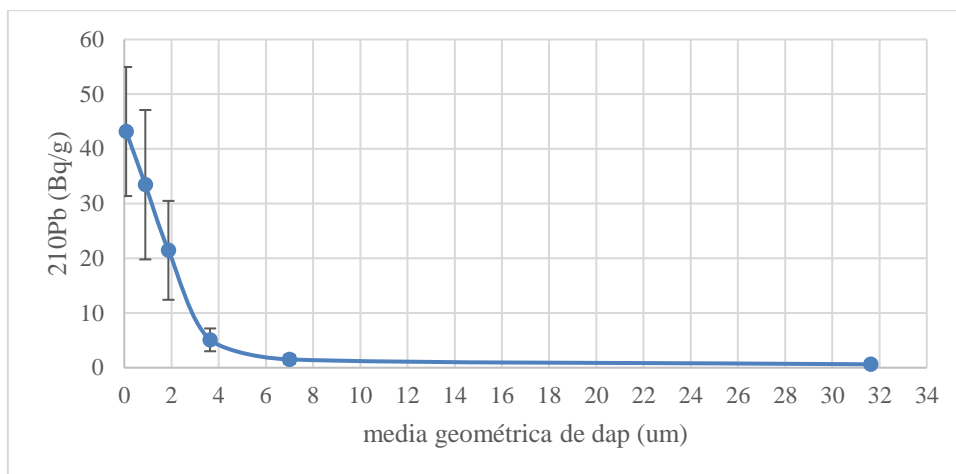
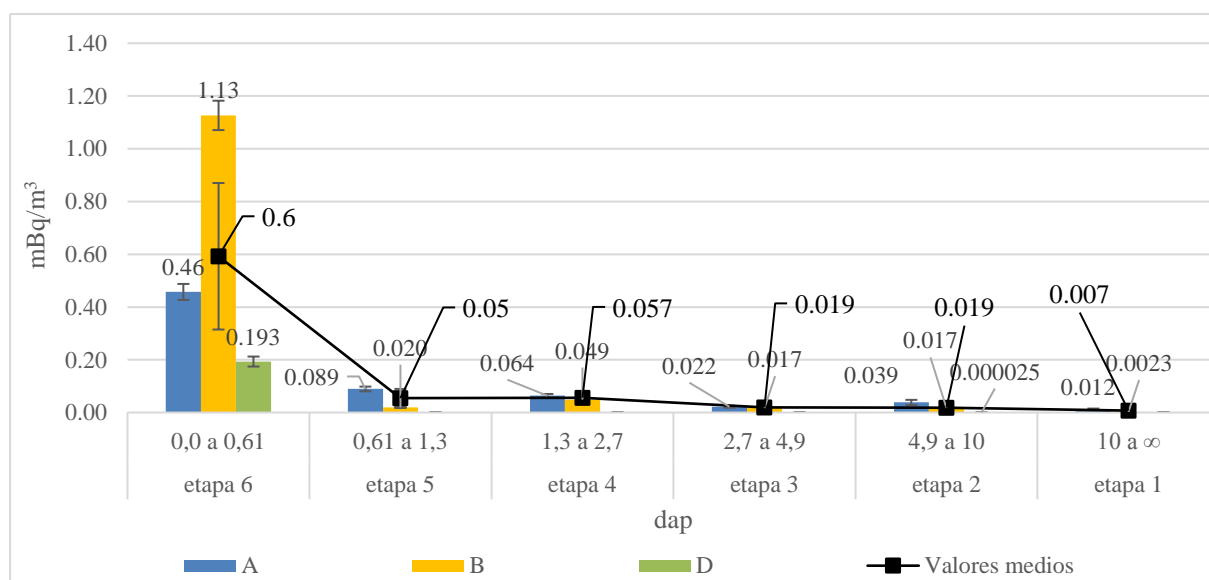


Figura 3-13: Concentración media de <sup>210</sup>Pb en función de la media geométrica de dap (μm)

En la Figura 3-14 se muestran las actividades de <sup>210</sup>Pb por unidad de volumen en el impactor en cascada. Los valores promediados de las actividades de <sup>210</sup>Pb en cada etapa, presentan un valor máximo de  $0.6 \pm 0.3$  mBq/m<sup>3</sup> (rango 0.193 – 0.46 mBq/m<sup>3</sup>).

La etapa 6 (dap < 0.61 μm), correspondió al 79% de la concentración total media ( $0.7 \pm 0.3$  mBq/m<sup>3</sup>). En el resto de etapas se presentaron valores medios por debajo de  $0.057 \pm 0.007$  mBq/m<sup>3</sup> (Figura 3-15). Es importante indicar que en el muestreo D (03/07/2017) solo se halló <sup>210</sup>Pb en las etapas 6 (dap ≤ 0.61 μm) y 2 (dap entre 4.9 – 10 μm), siendo este último, el valor más bajo detectado ( $0.25 \pm 0.05 \times 10^{-4}$  mBq/m<sup>3</sup>).



A Muestreo 48 h 14/06/17 B Muestreo 72 h 16/06/17 D Muestreo 48 h 03/07/17

Figura 3-14: Concentraciones de actividad de <sup>210</sup>Pb por unidad de volumen en el impactor en cascada

Considerando estos resultados, el  $^{210}\text{Pb}$  estaría asociado a las partículas más finas presentes en los aerosoles ( $\text{dap} < 2 \mu\text{m}$ ).

La relación entre  $^{210}\text{Pb}$  y la fracción de partículas finas de aerosoles fue también hallada en otras locaciones, tales como, Neuherberg (sur de Alemania) donde se encontró, entre diciembre de 1994 a marzo de 1996, un AMAD de  $0.53 \mu\text{m}$  (Winkler et al., 1998) y en la costa de Japón registrando, en el periodo julio 1995-junio 1996, un AMAD de  $0.7 \mu\text{m}$  para este radionucleido (Suzuki et al., 1999).

Por otro lado, las concentraciones, en unidad de volumen, halladas para un  $\text{dap} < 0.61 \mu\text{m}$  (etapa 6) y que tienen como valor promedio  $0.6 \pm 0.3 \text{ mBq/m}^3$ , son comparables con los valores encontrados por Winkler et al. (1998) en Neuherberg (Alemania), que halló, para el periodo diciembre 1994-marzo 1996,  $0.47 \text{ mBq/m}^3$  para un AMAD de  $0.53 \mu\text{m}$ , y Suzuki et al. (1999) en Kamo (Japón) con  $0.41 \pm 0.04 \text{ mBq/m}^3$  para un  $\text{dap} < 0.7 \mu\text{m}$  (periodo julio 1995-junio 1996), el cual tuvo un aporte 77 % en la concentración media total.

Al igual que en el  $^7\text{Be}$  se compararon los valores obtenidos en los captadores  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$  con el impactor en cascada.

Se observó que los valores medios del  $\text{PM}_{2.5}$  ( $0.59 \pm 0.20 \text{ mBq/m}^3$ ) y el impactor para un  $\text{dap} < 2.7 \mu\text{m}$  (suma de etapas 4, 5 y 6), con un valor promedio de  $0.7 \pm 0.3 \text{ mBq/m}^3$ , fueron cercanos considerando sus incertidumbres.

De igual forma, si se observa el  $\text{PM}_{10}$  ( $0.79 \pm 0.19 \text{ mBq/m}^3$ ) y el impactor para un  $\text{dap} < 10 \mu\text{m}$  (suma de etapas 2, 3, 4, 5 y 6) que también presentó un valor promedio de  $0.7 \pm 0.3 \text{ mBq/m}^3$  (esto debido a las bajas concentraciones de las etapas 2 y 3), ya que considerando sus incertidumbres los valores son similares.

Cabe indicar que se comparó la concentración de  $^{210}\text{Pb}$  hallado por otros autores en captadores de alto volumen, con la concentración media de la suma de las etapas 2 a 6 ( $\text{dap} < 10 \mu\text{m}$ ) que fue  $0.7 \pm 0.3 \text{ mBq/m}^3$ , observando que el valor hallado, considerando su incertidumbre, es cercano a los valores hallados en Huelva (Martínez-Ruiz, 2005; Lozano et al., 2011, 2012; Ordúz, 2012), Península Ibérica (Azahra et al., 2004; Dueñas et al., 2004, 2009; Lozano et al., 2013) y otras ciudades de Europa (Winkler & Rosner, 2000; Ioannidou et al., 2005), valores que se muestran en la Tabla 3-8.

Factores que afectan a las concentraciones de este radionúclido y hacen que varíen significativamente puede ser el origen de las masas de aire: si el origen de las masas de aire es continental, los valores de este radionúclido se espera que sean más altos, mientras que si el origen es marítimo es esperable que las concentraciones sean más bajas (Carvalho, 1995; Lozano et al, 2012).



Asimismo, se ha encontrado que en masas de aire procedentes del mar, las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  se encuentran agrupadas dentro del rango de  $0.0 - 0.4 \text{ mBq/m}^3$  mientras que en masas de aire procedentes de continentes las actividades se encuentran entre  $0.2 - 0.6 \text{ mBq/m}^3$  (Ordúz, 2012).

En consecuencia, y considerando las masas de aire y rosa de vientos mostradas en la Figura 3-7, podríamos indicar que las concentraciones que presentaron valores más elevados tienen origen continental.

Por otro lado, se observa que las concentraciones del  $^7\text{Be}$  obtenidas en el impactor en cascada o los captadores  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$ , fueron un orden de magnitud más elevadas que las halladas para el  $^{210}\text{Pb}$ , comportamiento también observado por Winkler et al. (1998), Azahra et al. (2004), Martínez-Ruiz (2005), Ioannidou et al., (2005); Dueñas et al. (2004, 2009), Ordúz (2012); Lozano et al. (2011, 2012, 2013).

El muestreo que presenta los valores más elevados de  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$  fue el B, que tuvo un periodo de captación de aerosoles de 72 horas y fue realizado el 16 de junio de 2017.

#### 4. CONCLUSIONES

- Se ha desarrollado una metodología para la determinación de radionucleidos en muestras de aerosol atmosférico recogidas por un impactor en cascada. Esta metodología comprende todos los procesos desde la preparación del material de muestreo hasta la medición de las muestras en el espectrómetro gamma XtRa.
- Se ha encontrado que en el pre-tratamiento de los filtros es conveniente que al introducirlos para el choque térmico en la estufa, la envoltura de papel de aluminio que se utiliza para protegerlos no debe cubrirlos herméticamente. Asimismo, si mantenemos el laboratorio (sala de balanzas) con unas condiciones estables de humedad, a través del uso de un deshumidificador, no será necesario colocar los filtros en la desecadora, sin embargo, si no se controla la humedad será conveniente el uso de la desecadora.
- Se ha estudiado la influencia que la humedad relativa puede tener en la masa de los filtros utilizados en este trabajo. Los resultados indican que entre el 38 % y 60% de humedad relativa, los valores de masas de los filtros blancos no muestran una relación lineal con la HR. Se observa que puede haber diferencias en las masas de los filtros cuando hay variaciones de HR aunque en el rango  $50 \pm 5\%$  estas diferencias no son significativas. Estas han sido las condiciones de humedad que hemos mantenido durante el desarrollo del trabajo según lo recomendado por la EN-14907 y EN-12341.
- Las concentraciones más altas de aerosol se encuentran para un diámetro aerodinámico de 0 a  $0.61 \mu\text{m}$  (etapa 6) y de  $4.9$  a  $10 \mu\text{m}$  (etapa 2), con valores de  $12 \pm 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $11.8 \pm 0.7$   $12 \pm 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente, seguidas de las partículas con un diámetro mayor a  $10 \mu\text{m}$  (etapa 1), con un valor de  $10.4 \pm 1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- Las concentraciones más bajas fueron registradas, en orden decreciente, dentro de los rangos  $2.7$ - $4.9 \mu\text{m}$  (etapa 3),  $1.3$ - $2.7 \mu\text{m}$  (etapa 4) y  $0.61$ - $1.3 \mu\text{m}$  (etapa 5), con concentraciones de  $3.7 \pm 0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $2.5 \pm 0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $1.9 \pm 0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente.
- A nivel de valores medios, el 28 % de la concentración total media del impactor ( $42.0 \pm 1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) corresponde a la etapa 6, con el mismo porcentaje a la etapa 2, con un 25 % a la etapa 1, y un 19 % a las etapas 3, 4 y 5.
- Las concentraciones de aerosol para un rango de  $\text{dap} < 2.7 \mu\text{m}$ ,  $\text{dap} < 2.5 \mu\text{m}$  y  $\text{dap} < 10 \mu\text{m}$ , tanto en el impactor en cascada como en los captadores, se encuentran dentro de los rangos hallados por otros autores, tanto en Huelva como en otras ciudades de Andalucía.
- En el caso del  $^7\text{Be}$ , los valores medios del  $\text{PM}_{2.5}$  ( $4.5 \pm 1.1 \text{mBq}/\text{m}^3$ ) y el impactor para un  $\text{dap} < 2.7 \mu\text{m}$  (suma de etapas 4, 5 y 6), con un valor promedio de  $6.1 \pm 1.3 \text{mBq}/\text{m}^3$ , concuerdan dentro de las incertidumbres experimentales. Lo mismo sucede con el  $\text{PM}_{10}$  ( $6.1 \pm 0.9 \text{mBq}/\text{m}^3$ ) y el impactor para un  $\text{dap} < 10 \mu\text{m}$  (suma de etapas 2, 3, 4, 5 y 6) que

presentó un valor promedio de  $6.4 \pm 1.4$  mBq/m<sup>3</sup>. Estos valores son similares a los encontrados en la ciudad de Huelva, otras ciudades de la Península Ibérica y Europa.

- Para el <sup>210</sup>Pb, los valores medios del PM<sub>2.5</sub> ( $0.59 \pm 0.20$  mBq/m<sup>3</sup>) y el impactor para un dap <2.7 μm (suma de etapas 4, 5 y 6), con un valor promedio de  $0.7 \pm 0.3$  mBq/m<sup>3</sup>, no son diferentes considerando sus incertidumbres. Lo mismo se encuentra en el PM<sub>10</sub> ( $0.79 \pm 0.19$  mBq/m<sup>3</sup>) y el impactor para un dap < 10 μm (suma de etapas 2, 3, 4, 5 y 6) con valor medio  $0.7 \pm 0.3$  mBq/m<sup>3</sup>. Estos valores también fueron similares a los encontrados en la ciudad de Huelva, otras ciudades de la Península Ibérica y Europa.
- Asimismo, en el caso del impactor, el 76 % de la concentración total de <sup>7</sup>Be ( $6.4 \pm 1.4$  mBq/m<sup>3</sup>) y 79 % de la concentración total de <sup>210</sup>Pb ( $0.7 \pm 0.3$  mBq/m<sup>3</sup>) se obtuvieron en la etapa 6, lo que indica que ambos radionucleidos están asociado principalmente a la fracción fina de los aerosoles.
- Igualmente, se observó en el impactor en cascada que para el <sup>7</sup>Be y <sup>210</sup>Pb, en las etapas con dap < 1.3 μm, se presentaron concentraciones en unidad de masa, mucho más elevadas que en el resto de etapas. Este hecho puede deberse a que al ser más pequeñas las partículas, el área efectiva de todo el conjunto es mayor y como la adsorción de radionucleidos a las partículas de aerosol es un fenómeno de superficie, las actividades de ambos radionucleidos se ven incrementadas en esta fracción.
- Las concentraciones del <sup>7</sup>Be obtenidas en el impactor en cascada o los captadores PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, fueron aproximadamente 7 veces más elevadas que las halladas para el <sup>210</sup>Pb, comportamiento también observado por otros autores.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

1. Anastasio C, Martin ST (2001). *Atmospheric nanoparticles*. In: *Banfi eld JF, Navrotsky A (eds) Nanoparticles and the Environment*. Reviews in Mineralogy & Geochemistry 44, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA, pp 293-349.
2. Azahra, M., González-Gómez, C., López-Peñalver, J. J., El Bardouni, T., Camacho García, A., Boukhal, H., Sekaki, A. (2004). *The seasonal variations of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  concentrations in air*. In *Radiation Physics and Chemistry* (Vol. 71, pp. 789–790).
3. Alonso-Blanco E., Gómez-Moreno F.J., Artíñano B., Iglesias Samitier S., Juncal V., Piñeiro Iglesias M., López Mahía P., Brines M., Pérez, N., Brines, M., Alastuey A., Querol X., De la Morena B.A., García M.I., Rodríguez S., Sorribas M., Titos G., Lyamani H., Alados-Arboledas L. (2015). *Atmospheric particle size distributions in the Spanish network of environmental DMAs (REDMAAS)*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Vol. 28.
4. Bolívar J.P. (1993). *Calibración en eficiencia e un espectrómetro de HPGe para la medida de muestras sólidas*. Universidad de Sevilla.
5. Brown A. S., Yardley R. E., Quincey P. G., & Butterfield, D. M. (2006). *Studies of the effect of humidity and other factors on some different filter materials used for gravimetric measurements of ambient particulate matter*. *Atmospheric Environment*, 40(25), 4670–4678.
6. Buseck P. R., & Adachi K. (2008). *Nanoparticles in the atmosphere*. *Elements*, 4(6), 389–394.
7. Bleichrodt J. F. (1978). *Mean tropospheric residence time of cosmic-ray-produced beryllium-7 at north temperate latitudes*. *Journal of Geophysical Research*, 83, 3058–3062.
8. Bondietti E. A, Brantley J. N. & Rangarajan C. (1988). *J. Environ. Radioactivity* 6:99-120.
9. Caillet S., Arpagaus P., Monna F., & Dominik J. (2001). *Factors controlling  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  atmospheric deposition as revealed by sampling individual rain events in the region of Geneva, Switzerland*. *Journal of Environmental Radioactivity*, 53(2), 241–256.
10. Carvalho F. P. (1995). *Origins and concentrations of  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$  and  $^{210}\text{Po}$  in the surface air at Lisbon, Portugal, at the Atlantic edge of the European continental landmass*. *Atmospheric Environment*, 29(15), 1809–1819.

11. Cannizzaro F., Greco G., Raneli M., Spitale M. C. & Tomarchio E. (2004). *Concentration measurements of  $^7\text{Be}$  at ground level air at Palermo, Italy-comparison with solar activity over a period of 21 years*. Journal of Environmental Radioactivity, 72(3), 259–71.
12. Chow J. C. (1995). *Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles*. Journal of the Air & Waste Management Association, 45(5), 320–382.
13. Chrysikou L. P., & Samara C. A. (2009). *Seasonal variation of the size distribution of urban particulate matter and associated organic pollutants in the ambient air*. Atmospheric Environment, 43(30), 4557–4569.
14. Curtius, J. (2006). Nucleation of atmospheric aerosol particles. *Comptes Rendus Physique*.
15. De la Rosa J. D., Sánchez de la Campa A. M., Alastuey A., Querol X., González-Castanedo Y., Fernández-Camacho R., & Stein A. F. (2010). *Using PM10 geochemical maps for defining the origin of atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain)*. Atmospheric Environment, 44(36), 4595–4605.
16. Deshmukh D. K., Deb M. K., & Mkoma S. L. (2013). *Size distribution and seasonal variation of size-segregated particulate matter in the ambient air of Raipur city, India*. Air Quality, Atmosphere & Health, 6(1), 259–276.
17. Dueñas C., Fernández M. C., Carretero J., Liger E. & Cañete S. (2004). *Long-term variation of the concentrations of long-lived Rn descendants and cosmogenic  $^7\text{Be}$  and determination of the MRT of aerosols*. Atmospheric Environment, 38(9), 1291–1301.
18. Dueñas C., Fernández M. C., Cañete S. & Pérez M. (2009).  *$^7\text{Be}$  to  $^{210}\text{Pb}$  concentration ratio in ground level air in Málaga (36.7°N, 4.5°W)*. Atmospheric Research, 92(1), 49–57.
19. Durana L., Chudy M., & Masarik J. (1996). *Investigation of Be-7 in the Bratislava atmosphere*. Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry, 207, 345–356.
20. European Standard EN 12341. (1999). *Air Quality—Determination of the PM10 Fraction of Suspended Particulate Matter— Reference Method and Field Test Procedure to Demonstrate Reference Equivalence of Measurement Methods*. European Committee for Standardization, Brussels.

21. European Standard EN 14907. (2005). *Ambient Air Quality— Standard Gravimetric Measurement Method for the Determination of the PM<sub>2.5</sub> Mass Fraction of Suspended Particulate Matter*. European Committee for Standardization, Brussels.
22. Fernández A.J. (2001). *Especiación química y física de metales en la materia particulada atmosférica: aplicación al estudio de la contaminación ambiental de la ciudad de Sevilla*. Universidad de Sevilla.
23. Fernández A.J., Ternero M., Barragán de la Rosa F.J., Jiménez J.C. (2001). *Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain)*. *Atmospheric Environment*; 2595-2601.
24. González J. (2014). *Caracterización computacional de un detector de germacio hiperpuro de rango extendido (HPGe-XtRa) con simulación Montecarlo y optimización con un algoritmo evolutivo*. Universidad de las Palmas de Gran Canaria.
25. Hänninen O. O., Koistinen K. J., Kousa A., Keski-Karhu J. & Jantunen M. J. (2002). *Quantitative Analysis of Environmental Factors in Differential Weighing of Blank Teflon Filters*. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52(2), 134–139.
26. Hernández F., Rodríguez S., Karlsson L., Alonso-Pérez S., López-Pérez M., Hernández-Armas J., & Cuevas E. (2008). *Origin of observed high <sup>7</sup>Be and mineral dust concentrations in ambient air on the Island of Tenerife*. *Atmospheric Environment*, 42(18), 4247–4256.
27. Hotzl H. & Winkler R., 1987. *Activity concentrations of <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra, <sup>210</sup>Pb, <sup>40</sup>K and <sup>7</sup>Be and their temporal variations in surface air*. *Journal of Environmental Radioactivity* 5, 445e458.
28. Jaworowski Z., Kownacka L. & Bysiek M. 1980. *Global Distribution and Sources of Uranium, Radium-226, and Lead-210*. In: *Natural Radiation Environment III*, vol. 1. Technical Information Center, US Dept of Energy, Springfield, pp. 383 404.
29. Junge C. E. (1963). *Air Chemistry and Radioactivity, Int. Geophys. Ser.*, Academic Press, New York. Vol. 4, pp. 227-230.
30. Ioannidou A., Manolopoulou M. & Papastefanou C. (2005). *Temporal changes of <sup>7</sup>Be and <sup>210</sup>Pb concentrations in surface air at temperate latitudes (40N)*. *Applied Radiation and Isotopes*, 63(2), 277–284.
31. Ioannidou A. (2011). *Activity size distribution of <sup>7</sup>Be in association with trace metals in the urban area of the city of Thessaloniki, Greece*. *Atmospheric Environment*, 45(6), 1286–1290.

32. Ioannidou A. & Paatero J. (2014). *Activity size distribution and residence time of  $^7\text{Be}$  aerosols in the Arctic atmosphere*. Atmospheric Environment, 88, 99–106.
33. Ivanovich M. & Harmon R.S. (1982). *Uranium series disequilibrium: applications to environmental problems*. Clarendon Press, Oxford. 910 pp.
34. Lal D., Malhotra P.K., Peters B., (1958). *On the production of radioisotopes in the atmosphere by cosmic radiation and their application to meteorology*. J. Atmos. Terr. Phys. 12, 306–328.
35. Lozano R.L., Bolívar J.P. Bolívar, San Miguel E.G. & Padilla A.M. (2008). *Protocolo de puesta y retirada de filtros*. Universidad de Huelva.
36. Lozano R.L., Bolívar J.P., San Miguel E.G., García-Tenorio R., Gásquez M.J. (2011). *An accurate method to measure alpha-emitting natural radionuclides in atmospheric filters: Application in two NORM industries*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A 659, 557-568.
37. Lozano R. L., Hernández-Ceballos M. A., Miguel E. G. S., Adame J. A., & Bolívar J. P. (2012). *Meteorological factors influencing the  $^7\text{Be}$  and from the southwestern Iberian Peninsula Pb concentrations in surface air*. Atmospheric Environment, 63, 168–178.
38. Lozano R. L., Hernández-Ceballos M. A., Rodrigo J. F., San Miguel E. G., Casas-Ruiz M., García-Tenorio R., & Bolívar J. P. (2013). *Mesoscale behavior of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in superficial air along the gulf of Cádiz (south of Iberian Peninsula)*. Atmospheric Environment, 80, 75–84.
39. Martínez-Ruiz, F. J. (2005). *Radiactividad en aerosoles atmosféricos de la provincia de Huelva*. PhD thesis. Universidad de Huelva.
40. Martínez-Ruiz F., Borrego E., San Miguel E.G. & Bolívar J.P. (2007). *An efficiency calibration for  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  measurements by gamma-ray spectrometry in atmospheric filters*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A580, 663-666.
41. Martínez E. & Díaz de Mera Y. (2004). *Contaminación Atmosférica*. Universidad de Castilla La Mancha.
42. McMurry PH, Shepherd MF, Vickery JS (2004). *Particulate Matter Science for Policy Makers: A NARSTO Assessment*. Cambridge University Press, Cambridge, 510 pp.

43. Miller J.C., Miller J.N. (1993). *Estadística para Química Analítica*. Addison-Wesley Iberoamericana. 113 pp.
44. Moore H.E., Poet S.E. & Martell E.A. (1973).  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$  and  $^{210}\text{Po}$  Profiles and Aerosol Residence, Times versus Altitude. *Journal of Geophysical Research*. Vol 78, N° 30, 7065-7975.
45. Moore H.E., Poet S.E. & Martell E.A. (1977). *Vertical profiles of  $^{222}\text{Rn}$  and its long-lived daughters over the eastern Pacific*. *Environmental Science & Technology* 11, 1207-1210.
46. NTP 609: Agente biológicos: equipos de muestreo (II). (2001). Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales-España. 11 pp.
47. Ordúz A.K. (2012). *Influencia de las variables meteorológicas en las concentraciones de  $\text{PM}_{10}$ ,  $^{7}\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$  en aire superficial*. Universidad de Huelva. 35 pp.
48. Papastefanou C. & Ioannidou A. (1996). *Influence of Air Pollutants in the  $^{7}\text{Be}$  Size Distribution of Atmospheric Aerosols*. *Aerosol Science and Technology*, 24(2), 102–106.
49. Quevedo H.A. (2006). *Métodos Estadísticos para la Ingeniería Ambiental y la Ciencia*. Universidad Autónoma de Ciudad de Juárez.
50. Querol X., Alastuey A., Viana M. M., Rodríguez S., Artiñano B., Salvador, P., Gil J. I. (2004). *Speciation and origin of  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{2.5}$  in Spain*. *Journal of Aerosol Science*, 35(9), 1151–1172.
51. Querol X., Alastuey A., Moreno T., Viana M. M., Castillo S., Pey J. & Sánchez de la Campa A. (2008). *Spatial and temporal variations in airborne particulate matter ( $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{2.5}$ ) across Spain 1999–2005*. *Atmospheric Environment*, 42(17), 3964–3979.
52. Quincey P. & Butterfield D. (2009). *Ambient air particulate matter  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{2.5}$ : developments in European measurement methods and legislation*. *Biomarkers*; 14(S1): 34-38.
53. Real Decreto 102/2011, de 28 de enero de 2011. *Relativo a la mejora de la calidad del aire*. BOE-A-2011-1645. Ministerio de la Presidencia. Gobierno de España.



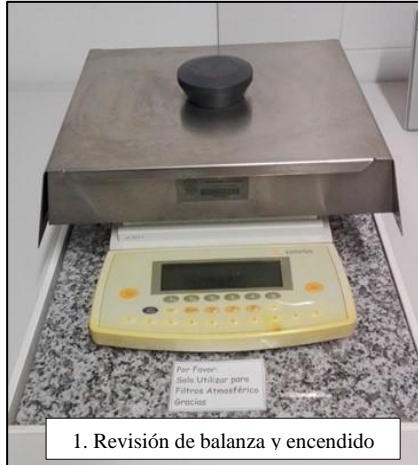
54. Rehfeld S. & Heimann M., 1995. *Three dimensional atmospheric transport simulation of the radioactive tracers  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$ , and  $^{90}\text{Sr}$* . J. Geophys. Res. 100 (D12), 26141e26161.
55. Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Viana M. M., Alarcón M., Mantilla, E. & Ruiz C. R. (2004). *Comparative PM<sub>10</sub>-PM<sub>2.5</sub> source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain*. Science of the Total Environment, 328(1–3), 95–113.
56. Sánchez de la Campa A. M., de la Rosa J., Querol X., Alastuey A., & Mantilla E. (2007). *Geochemistry and origin of PM<sub>10</sub> in the Huelva region, Southwestern Spain*. Environmental Research, 103(3), 305–316.
57. Seinfeld JH, Pandis SN (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change*. John Wiley, New York, 1203 pp
58. Sorribas M., De La Morena B. A., Wehner B., López J. F., Prats N., Mogo S., Cachorro V. E. (2011). *On the sub-micron aerosol size distribution in a coastal-rural site at El Arenosillo Station (SW-Spain)*. Atmospheric Chemistry and Physics, 11(21), 11185–11206.
59. Suzuki T., Maruyama Y., Nakayama N., Yamada K. & Ohta K. (1999). *Measurement of the  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  activity ratio in size fractionated aerosols from the coast of the Japan sea*. Atmospheric Environment, 33(14), 2285–2288.
60. Sykora I. & Froehlich K. (2009). *Chapter 3 Radionuclides as Tracers of Atmospheric Processes. Radioactivity in the Environment* (Vol. 16). Elsevier.
61. Swift D.L. (1995). *The Oronasal Airways: The Definer and Ignored Respiratory Ozone Zone of the PM<sub>10</sub> Regulatory Convention*. Inhalation Toxicology 7(1):125-130.
62. Väkevä, M., Hämeri, K., Puhakka, T., Nilsson, E. D., Hohti, H., & Mäkelä, J. M. (2000). *Effects of meteorological processes on aerosol particle size distribution in an urban background area*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 105(D8), 9807–9821.
63. Vasiliou J. G., Sorensen D., & McMurry P. H. (1999). *Sampling at controlled relative humidity with a cascade impactor*. Atmospheric Environment, 33(7), 1049–1056.
64. Vecchi R., & Valli G. (1997).  *$^7\text{Be}$  in surface air: A natural atmospheric tracer*. Journal of Aerosol Science, 28(5), 895–900.

65. Young J. (1967). *Humidity control in the laboratory using salt solutions—a review*. Journal of Applied Chemistry, 17(9), 241–245.
66. Whitby K.T. (1978). *The physical characteristics of sulfur aerosols*. Atmospheric Environment; 41: S25-S49.
67. WMO/GAW. (2004). *1st International Expert Meeting on Sources and Measurements of Natural Radionuclides Applied to Climate and Air Quality Studies*. World Meteorological Organization Technical Document No. 1201.
68. Wilson W. E., & Suh H. H. (1997). *Fine particles and coarse particles: Concentration relationships relevant to epidemiologic studies*. Journal of the Air and Waste Management Association, 47(12), 1238–1249.
69. Wilson W.E., Chow J.C., Claiborn C., Fusheng W., Engelbrecht J. & Watson J.G. (2002). *Monitoring of particulate matter outdoors*. Chemosphere; 49: 1009-1043.
70. Winkler R., Dietl F., Frank G., & Tschiersch J. (1998). *Temporal variation of  $^{7}\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  size distributions in ambient aerosol*. Atmospheric Environment, 32(6), 983–991.
71. Winkler, R., & Rosner, G. (2000). *Seasonal and long-term variation of  $^{210}\text{Pb}$  concentration in air, atmospheric deposition rate and total deposition velocity in south Germany*. Science of the Total Environment, 263(1–3), 57–68.

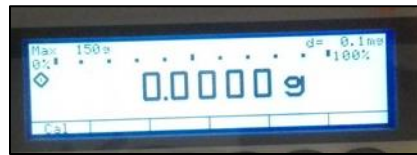
## **ANEXOS**

## ANEXO 1

### GALERÍA FOTOGRÁFICA



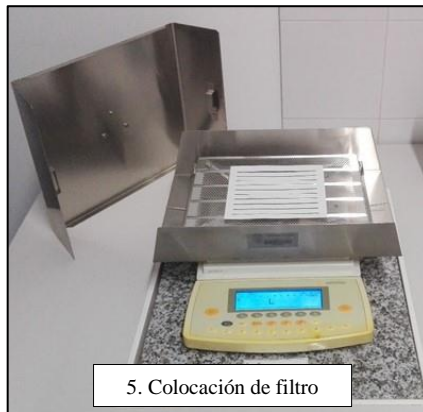
2. Calibración



3. Balanza calibrada



4. Apertura de tapa para colocación de filtro



5. Colocación de filtro



6. Lectura de masa de filtro

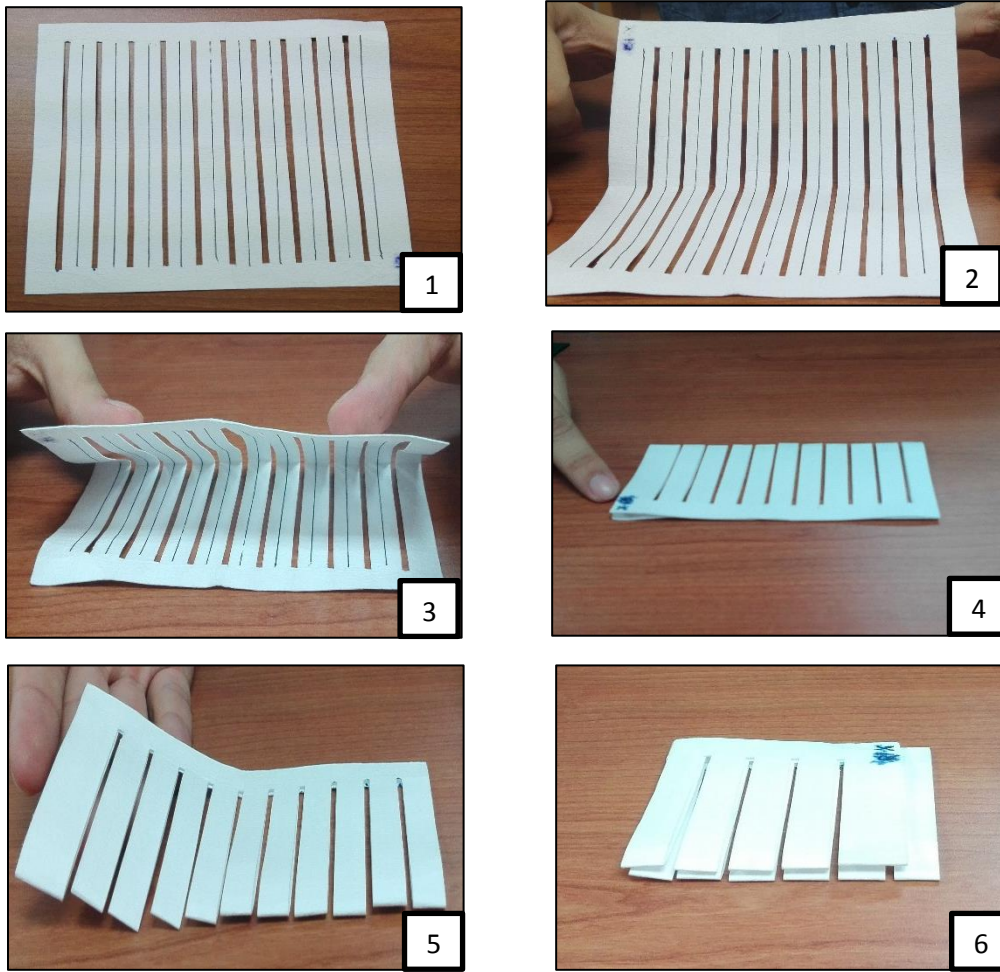
*Fotografía 1: Proceso de pesaje de filtros con la balanza digital marca Sartorius*



*Fotografía 2: Sensor de humedad relativa EASYLOG*



*Fotografía 3: Espectrómetro gamma coaxial de germanio intrínseco, de Rango Extendido (XtRa)*



*Fotografía 4: Proceso de doblado de filtro ranurado en base a geometría establecida para espectrómetro gamma XtRa*



*Fotografía 5: Prensado de filtros patrón con etiqueta de identificación*

## ANEXO 2

### TABLAS

Fecha	25/07/2017		
Nº	R1-66 (g)	R1-67 (g)	R1-69 (g)
1	0.9967	1.0096	0.9979
2	0.9970	1.0094	0.9978
3	0.9969	1.0093	0.9977
4	0.9970	1.0093	0.9975
5	0.9971	1.0092	0.9975
6	0.9971	1.0092	0.9975
7	0.9971	1.0091	0.9975
8	0.9972	1.0091	0.9975
9	0.9971	1.0091	0.9975
10	0.9971	1.0091	0.9975
11	0.9971	1.0091	0.9975
Promedio	<b>0.9970</b>	<b>1.0092</b>	<b>0.9976</b>
Desviación estándar	<b>0.0001</b>	<b>0.0002</b>	<b>0.0002</b>

*Tabla 9: Medida de masa de tres filtros ranurados, cálculo del promedio y desviación estándar*

Día	31/05/2017	Día	31/05/2017
Nº	Peso (g)	Nº	Peso (g)
1	2.8741	11	2.8729
2	2.8741	12	2.8727
3	2.8739	13	2.8725
4	2.8738	14	2.8725
5	2.8736	15	2.8725
6	2.8734	16	2.8722
7	2.8733	17	2.8722
8	2.8730	18	2.8721
9	2.8730	19	2.8718
10	2.8729	20	2.8720
Promedio		<b>2.8729</b>	
Desviación estándar		<b>0.0007</b>	

*Tabla 10: Medida de masa de filtro rectangular, cálculo del promedio y desviación estándar*

Fecha	N° de medición	Masa (g)					HR %	Paso
		R1-66	R1-67	R1-68	R1-69	R1-70		
19/06/17	Peso 1	0.9980	1.0107	1.0090	0.9998	1.0012	44.9	A
	Peso 2	0.9992	1.0115	1.0094	1.0000	1.0008	44.5	
	Peso 3	0.9983	1.0111	1.0091	0.9997	1.0007	43.7	
	<b>Media</b>	<b>0.9985</b>	<b>1.0111</b>	<b>1.0092</b>	<b>0.9998</b>	<b>1.0009</b>	<b>44.4</b>	
<b>Método 1</b>								
20/06/17	Peso 1	0.9956	1.0084	1.0067	0.9968	0.9977	44.5	B+C
21/06/17	Peso 1	0.9958	1.0083	1.0063	0.9969	0.9972	60.3	D
	Peso 2	0.9960	1.0082	1.0058	0.9963	0.9969	58.3	
	Peso 3	0.9956	1.0080	1.0058	0.9965	0.9971	56.3	
	<b>Media</b>	<b>0.9958</b>	<b>1.0082</b>	<b>1.0060</b>	<b>0.9966</b>	<b>0.9971</b>	<b>58.3</b>	
22/06/17	Peso 1	0.9962	1.0086	1.0065	0.9968	0.9977	53.9	E
	Peso 2	0.9963	1.0087	1.0066	0.9973	0.9980	53.7	
	Peso 3	0.9964	1.0087	1.0066	0.9973	0.9980	53.7	
	<b>Media</b>	<b>0.9963</b>	<b>1.0087</b>	<b>1.0066</b>	<b>0.9971</b>	<b>0.9979</b>	<b>53.8</b>	
23/06/17	Peso 1	0.9963	1.0087	1.0067	0.9974	0.9981	56.8	F
	Peso 2	0.9967	1.0091	1.0070	0.9976	0.9982	58.0	
	Peso 3	0.9966	1.0089	1.0070	0.9975	0.9982	57.9	
	<b>Media</b>	<b>0.9965</b>	<b>1.0089</b>	<b>1.0069</b>	<b>0.9975</b>	<b>0.9982</b>	<b>57.6</b>	
<b>Método 2</b>								
28/06/17	Peso 1	0.9958	1.0081	1.0063	0.9973	--	48.5	G+H
29/06/17	Peso 1					0.9970		G+H
29/06/17	Peso 1	0.9962	1.0087	1.0066	0.9971		46.8	I
	Peso 2	0.9962	1.0088	1.0067	0.9971		46.8	
	Peso 3	0.9962	1.0086	1.0066	0.9972		46.8	
	<b>Media</b>	<b>0.9962</b>	<b>1.0087</b>	<b>1.0066</b>	<b>0.9971</b>		<b>46.8</b>	
30/06/17	Peso 1	0.9963	1.0084	1.0064	0.9969	0.9977	44.0	J
	Peso 2	0.9961	1.0083	1.0063	0.9969	0.9976	43.9	
	Peso 3	0.9960	1.0083	1.0062	0.9968	0.9976	43.5	
	<b>Media</b>	<b>0.9961</b>	<b>1.0083</b>	<b>1.0063</b>	<b>0.9969</b>	<b>0.9976</b>	<b>43.8</b>	
03/07/17	Peso 1	0.9964	1.0089	1.0070	0.9976	0.9985	38.3	K
	Peso 2	0.9962	1.0086	1.0066	0.9972	0.9981	38.4	
	Peso 3	0.9964	1.0087	1.0066	0.9972	0.9982	38.3	
	<b>Media</b>	<b>0.9963</b>	<b>1.0087</b>	<b>1.0067</b>	<b>0.9973</b>	<b>0.9983</b>	<b>38.3</b>	
04/07/17	Peso 1	0.9970	1.0098	1.0078	0.9986	0.9995	53.6	L
	Peso 2	0.9975	1.0102	1.0081	0.9988	0.9996	52.6	
	Peso 3	0.9980	1.0103	1.0081	0.9988	0.9996	52.3	
	<b>Media</b>	<b>0.9975</b>	<b>1.0101</b>	<b>1.0080</b>	<b>0.9987</b>	<b>0.9996</b>	<b>52.8</b>	
05/07/17	Peso 1	0.9967	1.0092	1.0072	0.9978	0.9986	57.9	M
	Peso 2	0.9970	1.0094	1.0073	0.9979	0.9986	57.5	
	Peso 3	0.9971	1.0093	1.0072	0.9979	0.9989	57.5	
	<b>Media</b>	<b>0.9969</b>	<b>1.0093</b>	<b>1.0072</b>	<b>0.9979</b>	<b>0.9987</b>	<b>57.6</b>	
06/07/17	Peso 1	0.9969	1.0092	1.0071	0.9978	0.9985	56.6	N
	Peso 2	0.9969	1.0093	1.0072	0.9977	0.9985	57.2	
	Peso 3	0.9968	1.0091	1.0071	0.9976	0.9984	56.6	
	<b>Media</b>	<b>0.9969</b>	<b>1.0092</b>	<b>1.0071</b>	<b>0.9977</b>	<b>0.9985</b>	<b>56.8</b>	
07/07/17	Peso 1	0.9965	1.0091	1.0071	0.9977	0.9985	55.8	O
	Peso 2	0.9969	1.0091	1.0070	0.9978	0.9988	55.7	
	Peso 3	0.9970	1.0094	1.0075	0.9980	0.9985	56.0	
	<b>Media</b>	<b>0.9968</b>	<b>1.0092</b>	<b>1.0072</b>	<b>0.9978</b>	<b>0.9986</b>	<b>55.8</b>	

*Tabla 11: Mediciones de masa de filtros blancos y sus valores promedios, durante el desarrollo de los métodos 1 y 2*



Fecha	Humedad relativa			
	Hora	Deshumidificador	Estación meteorológica (BAR388 HG)	Sensor de humedad relativa (EASYLOG)
19/05/2017	14:00	30	23	39.0
	14:10	30	24	38.0
	18:10	30	22	38.0
22/05/2017	09:20	60	46	62.5
	10:00	50	44	61.5
	10:30	50	43	59.0
	11:00	50	42	58.5
	12:00	50	42	58.0
	13:30	50	42	60.0
	13:50	50	42	63.0
	18:30	50	43	59.0
	19:40	50	41	55.5
23/05/2017	10:40	--	42	57.0
	12:30	50	41	55.0
24/05/2017	09:10	50	41	55.5
	10:00	50	41	57.5
	12:40	35	30	46.0
	13:00	35	30	46.0
26/05/2017	10:50	50	39	54.5
	12:00	50	40	55.5
	12:30	50	41	56.5
29/05/2017	11:40	40	36	51.0
	12:00	45	35	49.5
	12:20	35	33	48.5
	12:30	35	34	50.0
	12:40	35	34	49.0
	13:00	35	35	51.0
	18:30	35	34	50.5
	19:20	40	36	52.5
30/05/2017	09:40	35	30	46.0
	10:40	35	33	49.0
	11:10	35	32	50.0
	13:20	35	32	48.5
31/05/2017	10:10	50	36	52.5
	11:30	45	35	51.0
	11:40	40	34	50.5
	11:50	45	34	49.5
	12:00	45	34	50.0
	12:30	40	32	47.0
01/06/2017	09:20	35	31	47.0
	10:00	35	32	48.5
	11:00	35	32	48.0

Tabla 12: Datos de humedad relativa registrados en los equipos de medición y deshumificador

Muestreo	Fecha y Duración	Volumen Muestre. (m <sup>3</sup> )	Cód. Filtro	Etapas	Rango partícula (µm)	Muestra (mg)	Incert. relativa (%)	Concent. Muestra (µg m <sup>-3</sup> )
A	14/06/17 47.7 h	3241	R1 -15	1	10 a ∞	39.7 ± 0.3	0.7	12.2 ± 0.1
			R1 -14	2	4.9 a 10	43.3 ± 0.3	0.7	13.4 ± 0.1
			R1 -13	3	2.7 a 4.9	14.7 ± 0.3	1.9	4.5 ± 0.1
			R1 -12	4	1.3 a 2.7	8.4 ± 0.3	3.4	2.6 ± 0.1
			R1 -11	5	0.61 a 1.3	8.7 ± 0.3	3.2	2.7 ± 0.1
			VB - 4	6	0.0 a 0.61	28.0 ± 1.0	3.5	8.6 ± 0.3
B	16/06/17 72.2 h	4909	R1 -20	1	10 a ∞	48.5 ± 0.3	0.6	9.88 ± 0.06
			R1 -19	2	4.9 a 10	49.8 ± 0.3	0.6	10.14 ± 0.06
			R1 -18	3	2.7 a 4.9	15.5 ± 0.3	1.8	3.16 ± 0.06
			R1 -17	4	1.3 a 2.7	13.2 ± 0.3	2.1	2.69 ± 0.06
			R1 -16	5	0.61 a 1.3	2.9 ± 0.3	9.7	0.59 ± 0.06
			VB - 5	6	0.0 a 0.61	97.2 ± 1.0	1.0	19.80 ± 0.20
C	22/06/17 24 h	1640	R1 -25	1	10 a ∞	12.3 ± 0.3	2.3	7.5 ± 0.2
			R1 -24	2	4.9 a 10	18.9 ± 0.3	1.5	11.5 ± 0.2
			R1 -23	3	2.7 a 4.9	7.2 ± 0.3	3.9	4.4 ± 0.2
			R1 -22	4	1.3 a 2.7	5.2 ± 0.3	5.4	3.2 ± 0.2
			R1 -21	5	0.61 a 1.3	5.6 ± 0.3	5.0	3.4 ± 0.2
			VB - 6	6	0.0 a 0.61	14.3 ± 1.0	6.9	8.7 ± 0.6
D	03/07/17 48 h	3270	R1 -30	1	10 a ∞	39.1 ± 0.3	0.7	12.0 ± 0.1
			R1 -29	2	4.9 a 10	39.5 ± 0.3	0.7	12.1 ± 0.1
			R1 -28	3	2.7 a 4.9	9.0 ± 0.3	3.1	2.8 ± 0.1
			R1 -27	4	1.3 a 2.7	4.8 ± 0.3	5.9	1.5 ± 0.1
			R1 -26	5	0.61 a 1.3	3.3 ± 0.3	8.5	1.0 ± 0.1
			VB - 7	6	0.0 a 0.61	32.1 ± 1.0	3.1	9.8 ± 0.3
<b>Concentraciones medias por etapa</b>						Etapas	Rango partícula (µm)	Concentración Muestra (µg m <sup>-3</sup> )
						1	10 a ∞	10.4 ± 1.1
						2	4.9 a 10	11.8 ± 0.7
						3	2.7 a 4.9	3.7 ± 0.4
						4	1.3 a 2.7	2.5 ± 0.4
						5	0.61 a 1.3	1.9 ± 0.7
						6	0.0 a 0.61	12 ± 3

A Muestreo 48 h 14/06/17

B Muestreo 72 h 16/06/17

C Muestreo 24 h 22/06/17

D Muestreo 48 h 03/07/17

Tabla 13: Resultados de concentración de aerosol y sus valores promedios por etapas del impactor en cascada

Muestreo	Código Filtro	Fecha de muestreo	Duración (h)	Volumen Muestrado (m <sup>3</sup> )	Muestra (mg)	Concentración Muestra (µg m <sup>-3</sup> )
A	<b>CGF 2</b>	14/06/2017 14:16	48.2	1431	17.3 ± 0.3	12.1 ± 0.2
B	<b>CGF 5</b>	16/06/2017 15:30	48.0	1438	18.4 ± 0.3	12.8 ± 0.2
C	<b>CGF 7</b>	22/06/2017 14:30	24.0	718	8.8 ± 0.3	12.3 ± 0.4
D	<b>CGF 8</b>	03/07/2017 12:08	48.0	1438	7.2 ± 0.3	5.0 ± 0.2
<b>Valor medio</b>						10.5 ± 1.8

A Muestreo 48 h 14/06/17

B Muestreo 72 h 16/06/17

C Muestreo 24 h 22/06/17

D Muestreo 48 h 03/07/17

*Tabla 14: Resultados de concentración de aerosol y su valor promedio en el captador PM<sub>2.5</sub>*

Muestreo	Código Filtro	Fecha de muestreo	Duración (h)	Volumen Muestrado (m <sup>3</sup> )	Muestra (mg)	Concentración Muestra (µg m <sup>-3</sup> )
A	<b>VB 17</b>	14/06/2017 14:47	47.7	3261	98.5 ± 1.0	30.2 ± 0.3
B	<b>VB 18</b>	16/06/2017 15:30	72.2	4936	106.9 ± 1.0	21.66 ± 0.20
C	<b>VB 15</b>	22/06/2017 14:30	24.0	1641	49.8 ± 1.0	30.3 ± 0.6
D	<b>VB 16</b>	03/07/2017 12:05	48.1	3291	73.1 ± 1.0	22.2 ± 0.3
E	<b>VB 19</b>	21/06/2017 13:50	24.0	1639	50.4 ± 1.0	30.8 ± 0.6
<b>Valor medio</b>						27.0 ± 2.1

A Muestreo 48 h 14/06/17

B Muestreo 72 h 16/06/17

C Muestreo 24 h 22/06/17

D Muestreo 48 h 03/07/17

*Tabla 15: Resultados de concentración de aerosol y su valor promedio en el captador PM<sub>10</sub>*

Muestreo	Cód. Filtro	Rango de partícula ( $\mu\text{m}$ )	$^7\text{Be}$ ( $\text{mBq}/\text{m}^3$ )	Incert. $^7\text{Be}$ ( $\text{mBq}/\text{m}^3$ )	$^7\text{Be}$ ( $\text{Bq}/\text{g}$ )	Incert. $^7\text{Be}$ ( $\text{Bq}/\text{g}$ )
<b>A</b>	R1-15	10 a $\infty$	0.046	0.013	3.7	1.0
	R1-14	4.9 a 10	0.16	0.03	11.9	2.0
	R1-13	2.7 a 4.9	0.28	0.03	62	6
	R1-12	1.3 a 2.7	0.61	0.03	236	12
	R1-11	0.61 a 1.3	1.23	0.05	457	20
	VB-4	$\leq 0.61$	3.83	0.14	444	17
<b>B</b>	R1-20	10 a $\infty$	0.049	0.008	5.0	0.8
	R1-19	4.9 a 10	0.122	0.011	12.1	1.1
	R1-18	2.7 a 4.9	0.186	0.016	59	5
	R1-17	1.3 a 2.7	0.61	0.04	228	15
	R1-16	0.61 a 1.3	0.221	0.015	374	26
	VB-5	$\leq 0.61$	7.8	0.3	393	13
<b>D</b>	R1-30	10 a $\infty$	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	R1-29	4.9 a 10	0.047	0.011	3.9	0.9
	R1-28	2.7 a 4.9	0.108	0.017	39	6
	R1-27	1.3 a 2.7	0.26	0.03	176	20
	R1-26	0.61 a 1.3	0.65	0.04	645	41
	VB-7	$\leq 0.61$	3.13	0.17	319	17
<b>Valores medios</b>	Etapa 1	10 a $\infty$	0.0476 (0.7 %)	0.0017	4.4	0.6
	Etapa 2	4.9 a 10	0.11 (1.7 %)	0.03	9	3
	Etapa 3	2.7 a 4.9	0.19 (3.0 %)	0.05	53	7
	Etapa 4	1.3 a 2.7	0.49 (7.7 %)	0.12	213	19
	Etapa 5	0.61 a 1.3	0.7 (10.8 %)	0.3	492	80
	Etapa 6	$\leq 0.61$	4.9 (76.1 %)	1.5	385	36

A Muestreo 48 h 14/06/17

B Muestreo 72 h 16/06/17

D Muestreo 48 h 03/07/17

*Tabla 16: Concentraciones en unidad de masa y unidad de volumen de actividades de  $^7\text{Be}$  y sus valores promedios por etapas en el impactor en cascada*

Muestreo	Cód. Filtro	Fecha Inicio Recuento	Rango de partícula ( $\mu\text{m}$ )	$^7\text{Be}$ ( $\text{mBq}/\text{m}^3$ )	Incert. $^7\text{Be}$ ( $\text{mBq}/\text{m}^3$ )	$^7\text{Be}$ ( $\text{Bq}/\text{g}$ )	Incert. $^7\text{Be}$ ( $\text{Bq}/\text{g}$ )
<b>PM<sub>10</sub></b>							
A	VB 17	17/07/2017	10 a 0.0	5.61	0.24	186	8
B	VB 18	14/07/2017	10 a 0.0	8.5	0.3	391	16
C	VB 15	20/07/2017	10 a 0.0	6.1	0.3	202	9
D	VB 16	25/07/2017	10 a 0.0	4.01	0.17	180	8
Valor medio			10 a 0.0	6.1	0.9	240	51
<b>PM<sub>2.5</sub></b>							
A	CGF 2	26/07/2017	2.5 a 0.0	4.37	0.25	361	21
B	CGF 5	14/08/2017	2.5 a 0.0	6.5	0.4	510	29
D	CGF 8	19/08/2017	2.5 a 0.0	2.61	0.15	361	30
<b>Valor Medio</b>			2.5 a 0.0	4.5	1.1	464	52

A Muestreo 48 h 14/06/17

B Muestreo 72 h 16/06/17

C Muestreo 24 h 22/06/17

D Muestreo 48 h 03/07/17

*Tabla 17: Concentraciones en unidad de masa y unidad de volumen de actividades de  $^7\text{Be}$  y sus valores promedios en los captadores de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>*

Muestreo	Cód. Filtro	Fecha Inicio Recuento	Rango partícula (µm)	<sup>210</sup> Pb (mBq/m <sup>3</sup> )	Inc. <sup>210</sup> Pb (mBq/m <sup>3</sup> )	<sup>210</sup> Pb (Bq/g)	Inc. <sup>210</sup> Pb (Bq/g)
A	R1-15	07/08/2017	10 a ∞	0.012	0.003	1.01	0.22
	R1-14	27/07/2017	4.9 a 10	0.039	0.010	2.9	0.7
	R1-13	31/07/2017	2.7 a 4.9	0.022	0.004	4.9	0.8
	R1-12	28/07/2017	1.3 a 2.7	0.064	0.007	25	3
	R1-11	02/08/2017	0.61 a 1.3	0.089	0.009	33	3
	VB-4	09/08/2017	0.0 a 0.61	0.46	0.03	53	4
B	R1-20	10/08/2017	10 a ∞	0.0023	0.0004	0.24	0.04
	R1-19	21/07/2017	4.9 a 10	0.017	0.003	1.7	0.3
	R1-18	16/08/2017	2.7 a 4.9	0.017	0.002	5.3	0.8
	R1-17	15/08/2017	1.3 a 2.7	0.049	0.007	18	3
	R1-16	04/08/2017	0.61 a 1.3	0.020	0.003	34	4
	VB-5	21/08/2017	0.0 a 0.61	1.13	0.06	57	3
D	R1-30	27/08/2017	10 a ∞	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	R1-29	02/09/2017	4.9 a 10	0.000025	0.000005	0.0021	0.0004
	R1-28	06/09/2017	2.7 a 4.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	R1-27	13/09/2017	1.3 a 2.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	R1-26	11/09/2017	0.61 a 1.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	VB-7		0.0 a 0.61	0.193	0.019	19.7	1.9
Valores medios			10 a ∞	0.007	0.005	0.6	0.4
			4.9 a 10	0.019	0.011	1.5	0.8
			2.7 a 4.9	0.019	0.003	5.1	2.1
			1.3 a 2.7	0.057	0.007	21	9
			0.61 a 1.3	0.05	0.03	33	14
			0.0 a 0.61	0.6	0.3	43	12

A Muestreo 48 h 14/06/17

B Muestreo 72 h 16/06/17

D Muestreo 48 h 03/07/17

*Tabla 18: Concentraciones en unidad de masa y unidad de volumen de <sup>210</sup>Pb y sus valores promedios para todas las etapas del impactor en cascada*

Muestreo	Cód. Filtro	Fecha Inicio Recuento	Rango partícula ( $\mu\text{m}$ )	$^{210}\text{Pb}$ ( $\text{mBq}/\text{m}^3$ )	Inc. $^{210}\text{Pb}$ ( $\text{mBq}/\text{m}^3$ )	$^{210}\text{Pb}$ ( $\text{Bq}/\text{g}$ )	Inc. $^{210}\text{Pb}$ ( $\text{Bq}/\text{g}$ )
<b>Captador PM<sub>10</sub></b>							
<b>A</b>	VB 17	17/07/2017	10 a 0.0	0.68	0.04	22.6	1.3
<b>B</b>	VB 18	14/07/2017	10 a 0.0	1.22	0.06	56	3
<b>C</b>	VB 15	20/07/2017	10 a 0.0	0.96	0.06	31.6	2.0
<b>D</b>	VB 16	25/07/2017	10 a 0.0	0.312	0.024	14.0	1.1
<b>Valor medio</b>			10 a 0.0	0.79	0.19	31	9
<b>Captador PM<sub>2.5</sub></b>							
<b>A</b>	CGF 2	26/07/2017	2.5 a 0.0	0.60	0.09	50	7
<b>B</b>	CGF 5	14/08/2017	2.5 a 0.0	0.92	0.13	72	10
<b>D</b>	CGF 8	19/08/2017	2.5 a 0.0	0.24	0.04	47	8
<b>Valor Medio</b>			2.5 a 0.0	0.59	0.20	56	8

A Muestreo 48 h 14/06/17

B Muestreo 72 h 16/06/17

C Muestreo 24 h 22/06/17

D Muestreo 48 h 03/07/17

*Tabla 19: Concentraciones en unidad de masa y unidad de volumen de  $^{210}\text{Pb}$  y sus valores promedios en los captadores PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>*