

Polución de Nanopartículas en el aire en las principales vías de Madrid

ABSTRACT: We present real time measurements of ultrafine particles ($<1\mu\text{m}$) that are in suspension in the air of the main roads in Madrid, Boston, and Mexico City. Special emphasis is on the "dry", that is the hydrophobic particles generated in incomplete combustion of organic fuels. These particles have large molecules of polycyclic aromatic hydrocarbons (HAP) adsorbed on their surface. Particles with adsorbed HAP (HAPP) in the air we breathe are known to impose a risk on human health. We find that Diesel powered vehicles, especially trucks and buses, contribute most of the HAPP present on public roads. The average concentration of HAPP in the streets of Madrid is seven times larger compared to the one found in Mexico City and 40 times larger compared to the one in Boston.

Medidas "in-situ" de partículas nanométricas y tóxicas en suspensión en el aire de las principales vías de Madrid, México Ciudad y Boston con innovadores sensores portátiles.

PHILIP SIEGMANN,
KONSTANTIN SIEGMANN Y
HANS CHRISTOPH SIEGMANN

las ultrafinas juegan también un papel importante en el calentamiento de la tierra y en las precipitaciones de lluvia y nieve [5].

Otro efecto causado por la exposición a HAP es un aumento de las reacciones alérgicas. En este sentido se ha observado que los HAP estimulan la producción de interleukin-4 (IL-4) que es una proteína inmunoreguladora cuya misión es la de inducir respuestas alérgicas [6]. Los HAP también pueden estimular otras proteínas inmunoreguladoras. La producción de estas proteínas en un contexto equivocado (contra el inofensivo polen o pelo de gato) puede provocar reacciones autoinmunes que a su vez pueden llevar a la destrucción de tejidos en afecciones como esclerosis múltiple, diabetes o artritis reumática.

Resulta pues importante el conocimiento de la presencia de estas partículas dañinas en el aire que diariamente respiramos, ya que suponen no sólo un deterioro de nuestro medio ambiente sino también un riesgo para nuestra salud.

Las fuentes principales de HAPP en nuestro entorno son los motores de combustión de los vehículos, especialmente los de gasóleo aunque la cantidad y la naturaleza química de las partículas emitidas varía considerablemente según el tipo de vehículo.

Las medidas de nanopartículas se hacen convencionalmente por deposición sobre un sustrato y posterior transferencia a un depósito al vacío donde son analizadas con un microscopio electrónico revelando que pueden tener una forma nanométrica bizarra, lo que supone cierta pérdida de información pues, por un lado, no da informa-

ción instantánea lo que imposibilita la detección de las fuentes. Por otro lado, puede alterar seriamente las propiedades de superficie de dichas partículas y por tanto, su impacto real en el medio ambiente y en el organismo. El estudio de las propiedades de superficie de las partículas nanométricas en suspensión en el aire y el tamaño de la *superficie activa* de las mismas (superficie eficaz en la que se produce la transferencia de energía e impulso con el gas que lo envuelve y que se distingue de la *superficie pasiva* del interior de las grietas u oquedades de la partícula [1]) resulta fundamental, pues para este tamaño de partículas la mayor parte de los átomos se encuentran en las dos primeras capas atómicas y es sobre éstas donde tienen lugar los "impactos" entre las componentes del gas. La movilidad, la fricción, la difusión, la mayor parte de los procesos químicos y de condensación que suceden en la atmósfera, etc.. vienen determinados por la superficie activa [1]. Las partículas nanométricas actúan como esqueletos precursores de la nucleación de los gases originando, por ejemplo, las brumas (partículas de tamaño micrométrico) que se pueden ver sobre las ciudades. En definitiva, las nanopartículas pueden considerarse como un escalón clave para el estudio medioambiental ya que son los elementos de transición entre moléculas y partículas micrométricas. De particular interés resulta el conocimiento de su superficie activa y su carácter hidrofílico.

Los sistemas de medida empleados por nosotros permiten una detección continua (cada 10 s) y libre para realizarse, por ejemplo, a lo largo de una vía pública. Las medidas obtenidas son, por un lado, la superficie activa de todas las partículas menores de una micra, y por otro lado, el rendimiento fotoeléctrico de éstas, que dará una información significativa de las propiedades de superficie (si hay adsorbidos HAP) y, junto con la superficie activa, de su comportamiento dinámico o tendencia a seguir las líneas de flujo del

1. Introducción

La importancia dada a las partículas ultrafinas (de tamaño nanométrico) es debida a que son susceptibles de quedar atrapadas en nuestros pulmones cuando las respiramos ya que, dado su reducido tamaño, apenas son filtradas en la nariz, actuando como vehículo de transporte para sustancias que pueden ser peligrosas para la salud humana. Nos referimos concretamente a las partículas procedentes de la combustión incompleta de productos orgánicos donde se forman partículas nanométricas de hollín en cuya superficie hay adsorbidos Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP). Los HAP son macromoléculas aplanadas de benceno que por su peculiar disposición hexagonal resultan muy estables y pueden "sobrevivir" al quemado [1], [2]. Estas partículas nanométricas (HAPP = HAP adsorbidos sobre Partículas) son hidrofóbicas y por tanto relativamente estables en el aire y al ser respiradas [3], llegando fácilmente hasta los alvéolos pulmonares. Los HAP sí son, sin embargo, solubles en los tejidos grasos. Disueltos de esta forma en el pulmón pueden producir un carcinógeno capaz de enlazar con el ADN y de provocar cáncer [4]. Adicionalmente, las particu-

gas en el que se encuentra. Toda esta información nos sirve para conocer mejor el comportamiento y efecto de las partículas tanto en el medio ambiente como en el interior de nuestro aparato respiratorio. Los pulmones actúan lamentablemente como filtros eficientes para las nanopartículas reteniendo por difusión entorno a un 40% de las respiradas [7], siendo éste un sitio donde nuestros mecanismos de defensa son débiles.

Las sustancias hidrofílicas como las sales SO_x o NO_x generadas igualmente en la combustión, condensan en su superficie el agua formando partículas líquidas y esféricas que son menos ofensivas para la salud humana (aunque más para las plantas), por lo que deben ser distinguidas de los HAPP por ser estos últimos más tóxicos para las personas.

2. Métodos de medida

Las medidas de nanopartículas que presentamos se han realizado con dos sensores portátiles que permiten detectarlas "in-situ", esto es, de forma inmediata y tal y como se encuentran en la atmósfera. Un sensor detecta la presencia de nanopartículas que han adsorbido HAP (HAPP), mientras que el otro detecta cualquier tipo de partículas menores de 1 micra. En ambos sensores las partículas son ionizadas (de distinta manera según lo que se quiera detectar) y colectadas por un filtro

generando una corriente (de fA) que es la que se mide y se relaciona con el proceso de ionización.

La detección de HAPP se hace por *carga fotoeléctrica* (CF) gracias al elevado rendimiento fotoeléctrico para el ultravioleta (UV) que presentan estas partículas [8]. Los HAP actúan como antenas ópticas siendo conocido su gran carácter fluorescente. En un medidor CF se irradia el aire que se bombea a través de un tubo (ver Figura (1b)) con luz UV. Al quedar los HAP adsorbidos sobre una partícula la energía de desexcitación de los electrones del HAP se cede a un electrón de la partícula facilitando su escape. Los fotoelectrones por su parte son termalizados en el flujo de aire y pueden ser atrapados por las moléculas de oxígeno formando iones negativos. Estos iones negativos son nuevamente capturados (por difusión) por las partículas ionizadas si éstas tienen un tamaño igual o superior a una micra, siendo altamente improbable para partículas de tamaño menor al recorrido libre medio de estos iones negativos (quedan cargadas las nanopartículas HAPP). Se mide entonces la corriente (i_{CF}) que fluye desde un filtro donde precipitan las partículas, hasta el potencial de tierra. Esta corriente está relacionada con la absorción óptica de la luz ultravioleta (α) de las partículas y con la probabilidad de que un electrón excitado sobrepase la barrera de potencial de la superficie (rendimiento fotoeléctrico, Y). La corriente así medida es:

$$\frac{i_{CF}}{i_{hv}} = Const \cdot \alpha \cdot Y \cdot R^2 \pi \cdot Z,$$

donde i_{hv} es la corriente de fotones producidos por la lámpara ultravioleta (con $h\nu=6.0$ eV). Los parámetros (Y , α) juegan un papel muy importante y son propias del material masivo y no sólo de la superficie. Efectivamente, las medidas realizadas por este método (CF) están fuertemente relacionadas con la presencia de HAP en el aire. Concretamente, son proporcionales a la masa total de las nanopartículas que han adsorbido HAP con cuatro o más anillos [9], pues la presencia de estas aplanadas macromoléculas de HAP provoca un fuerte aumento (en un orden de magnitud) del rendimiento fotoeléctrico. La calibración del sensor CF se ha realizado en términos de densidad de HAP adsorbidos sobre las partículas. Esto se ha conseguido colectando las partículas de un filtro, extrayendo los HAP y determinando su masa con un cromatógrafo de masas. La medida dada por CF se obtiene así en ng de HAP adsorbidos sobre nanopartículas por m^3 de aire filtrado [10]. Por otra parte las medidas por CF son independientes de la naturaleza química de la nanopartícula.

La presencia de partículas ultrafinas (en general) en suspensión en el aire se obtiene mediante un *cargado por difusión* (CD) [1]. Igualmente se hace fluir el aire a través de un tubo de descarga (ver Figura (1a)). Esta descarga se produce entre un filamento que actúa como ánodo y una red que lo rodea dando lugar a la formación de iones (O_2^-) que atraviesan la red y se desplazan lentamente hacia la carcasa. En su recorrido existe una cierta probabilidad de que choquen de forma efectiva contra las partículas en suspensión en el aire. Si esto sucede, la partícula se cargará y será filtrada posteriormente (también se filtran las partículas no cargadas). Se mide nuevamente la corriente (i_{CD}) que fluye desde el filtro hasta el potencial de tierra. Esta corriente es pues, la producida por las partículas que han sido cargadas por los iones originados en la descarga en arco y será proporcional a la densidad de partículas en el aire (Z) y a la probabilidad de que se produzca un choque eficaz entre

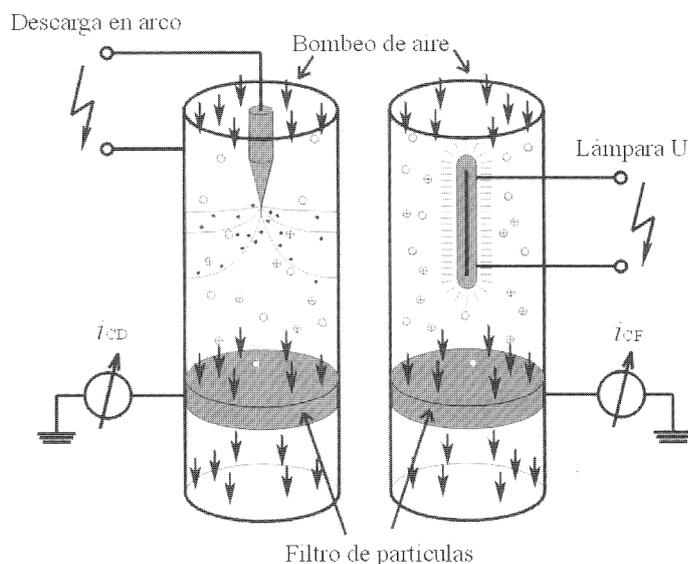


Figura 1. Esquemas de la realización de las medidas. 1a): Carga por difusión (CD). 1b): Carga fotoeléctrica (CF). O: partículas neutras, ⊕: partículas cargadas, •: iones O_2^- .

la partícula neutra y los iones (coeficiente de choque, η):

$$\frac{i_{CD}}{i_0} = Const \cdot \eta \cdot Z,$$

donde i_0 es la corriente eléctrica en la descarga en arco. Se obtiene la corriente de las partículas nanométricas, debido a que el recorrido libre medio de los iones en el gas sólo resulta lo suficientemente largo para ionizar partículas de este tamaño. El coeficiente de choque (η) para partículas cuyo radio (R) es menor que 100 nm, resulta $\eta \cong R^2 \cdot \pi$. Esto es, las medidas basadas en CD nos dan la sección eficaz total (superficie activa) de las partículas, independientemente de su química [1].

La relación entre las medidas CF y CD permite reconocer el tipo de fuente o combustión de las que han surgido las partículas [9]. Esta relación nos da un valor proporcional a la masa de los HAP adsorbidos por unidad de superficie activa total (SAT) de las nanopartículas que se forman en la combustión. Obtenemos $CF/CD = HAPP/SAT$ [ng/mm^2]. Por ejemplo, se pueden distinguir las partículas procedentes de la combustión de gasóleo frente a las procedentes de un cigarrillo o un vehículo de gasolina [11]. Si medimos en las proximidades de la fuente podremos caracterizarla, pero si nos salimos de la "estela" de humo de la fuente, los valores medidos decaen rápidamente a un valor de fondo (mezcla de partículas procedentes de muy diversas fuentes e influenciadas por factores ambientales).

Las medidas obtenidas por CF se pueden considerar exclusivas de partículas que han adsorbido HAP, pues solamente éstas van a poder cargarse fotoeléctricamente de forma eficiente en el medio urbano. Mientras que por CD también se medirá otras nanopartículas.

Los efectos ambientales sobre los HAP(P) no van a ser muy importantes en nuestras medidas aunque sí existen, pues los HAP son moléculas muy estables, resisten muy bien la oxidación en el aire. La luz ultravioleta (procedente de la radiación solar) junto con el oxígeno, puede degradar a los HAP de las partículas perdiendo su carácter hidrofóbico con lo que pueden empezar a crecer por adsorción de agua y final-

mente precipitar por su propio peso. Por el contrario, las temperaturas bajas facilitan la condensación de HAP en las partículas en suspensión. No obstante, en nuestras medidas influyen poco los fenómenos meteorológicos pues la detección es inmediata al realizarse en las proximidades de las fuentes (en carreteras urbanas).

Medidas realizadas en las carreteras de las ciudades y fuera de ellas en diferentes días y diferentes condiciones climáticas y atmosféricas muestran que el único factor relevante en nuestras medidas es la cantidad y especialmente el tipo de vehículos presentes en el entorno de los sensores. Las medidas en cada ciudad resultan similares mientras no haya cambios en las fuentes de polución especialmente en los "superpolluters", que son aquellas fuentes que destacan por su elevada contribución de nanopartículas a la atmósfera.

3. Medidas

Presentamos aquí las medidas realizadas por dos instrumentos portátiles que miden nanopartículas en suspensión por cargado por difusión (CD) y fotoeléctricamente (CF). Las medidas han sido realizadas dentro de un coche con las ventanillas bajadas. Tanto el sensor CD como el sensor CF tomaban muestras cada 10 segundos de un mismo lugar dentro del coche mientras nos desplazábamos por la carretera.

En la Figura (2) mostramos como ejemplo una de las medidas realizadas por el centro de la Ciudad de México (Figura (2a)), Boston (Figura (2b)) y Madrid (Figura (2c)). Se representan las medidas conjuntas y tomadas en el mismo instante por un sensor CD y otro CF. El primero mide la Superficie Activa de nanopartículas por metro cúbico de aire (mm^2/m^3) y el segundo la cantidad de HAP adsorbidos sobre la superficie de las nanopartículas (HAPP) por metro cúbico de aire (ng/m^3). Habitualmente se les llama a las partículas HAP partículas "secas" por su carácter hidrofóbico, mientras que CD mide también la superficie activa de las partículas hidrofílicas o "mojadas". En las vías urbanas las partículas secas proceden principalmente de los vehículos, y cuando éstos son de gasóleo o la combustión en los

mismos es claramente incompleta, aumentan drásticamente. De hecho sucede que cuando entramos en la estela de humo dejado por algún vehículo de transporte pesado (autobús o camión) la medida obtenida por el sensor CF aumenta de forma instantánea e iguala o supera a las medidas obtenidas en el mismo instante y sitio por el sensor CD que también sufre un aumento brusco. Lo mismo sucede ocasionalmente con algunos turismos y furgonetas que suelen ser de gasoil. De la similitud en la tendencia en el tiempo de las medidas obtenidas por CD a las obtenidas por CF podemos deducir que también las partículas "mojadas" son generadas por los vehículos.

En las Figuras (2a) presentamos las medidas de México. La mayor parte de los vehículos son de gasolina, esto da un bajo valor de HAPP. Sólo cuando entramos en la estela de un autobús (aun siendo éste nuevo) a las 16:11 y 16:16 el valor de HAPP aumentó de 50 a 500 ng/m^3 clasificable claramente como "superpolluter". A las 15:48 y 15:58 aparecen también dos grandes picos en la medida de CD, lo que nos indica la presencia de un "superpolluter" de partículas "mojadas". El resto de los pequeños picos (por ejemplo a las 15:42, 15:54, 16:10, 16:16... de la Figura (2a)) corresponden a vehículos ligeros de gasoil o de gasolina visiblemente "viejos". En Boston (Figura (2b)) es sorprendente la poca cantidad de HAPP medidos (un valor medio de 24 ng/m^3), nuevamente los picos que obtuvimos corresponden a la estela de humo dejados por transportes públicos o camiones. Finalmente en Madrid (Figura (2c)) las medidas de HAPP y de superficie activa resultaron muy elevadas (valor medio de 1000 ng/m^3 y 1048 mm^2/m^3 respectivamente). La concentración media de HAPP en Madrid es siete veces la concentración de la Ciudad de México y 40 veces la de Boston. Otras medidas realizadas en Madrid muestran similares valores, sólo en hora de menos tráfico llegamos a medir 700 ng/m^3 de media de HAPP. Comprobamos nuevamente que los picos en los valores de HAPP proceden de transportes públicos y camiones, además de algunos vehículos privados y pequeñas furgonetas de mercancías que debido a una mala combustión también contaminan seriamente el aire.

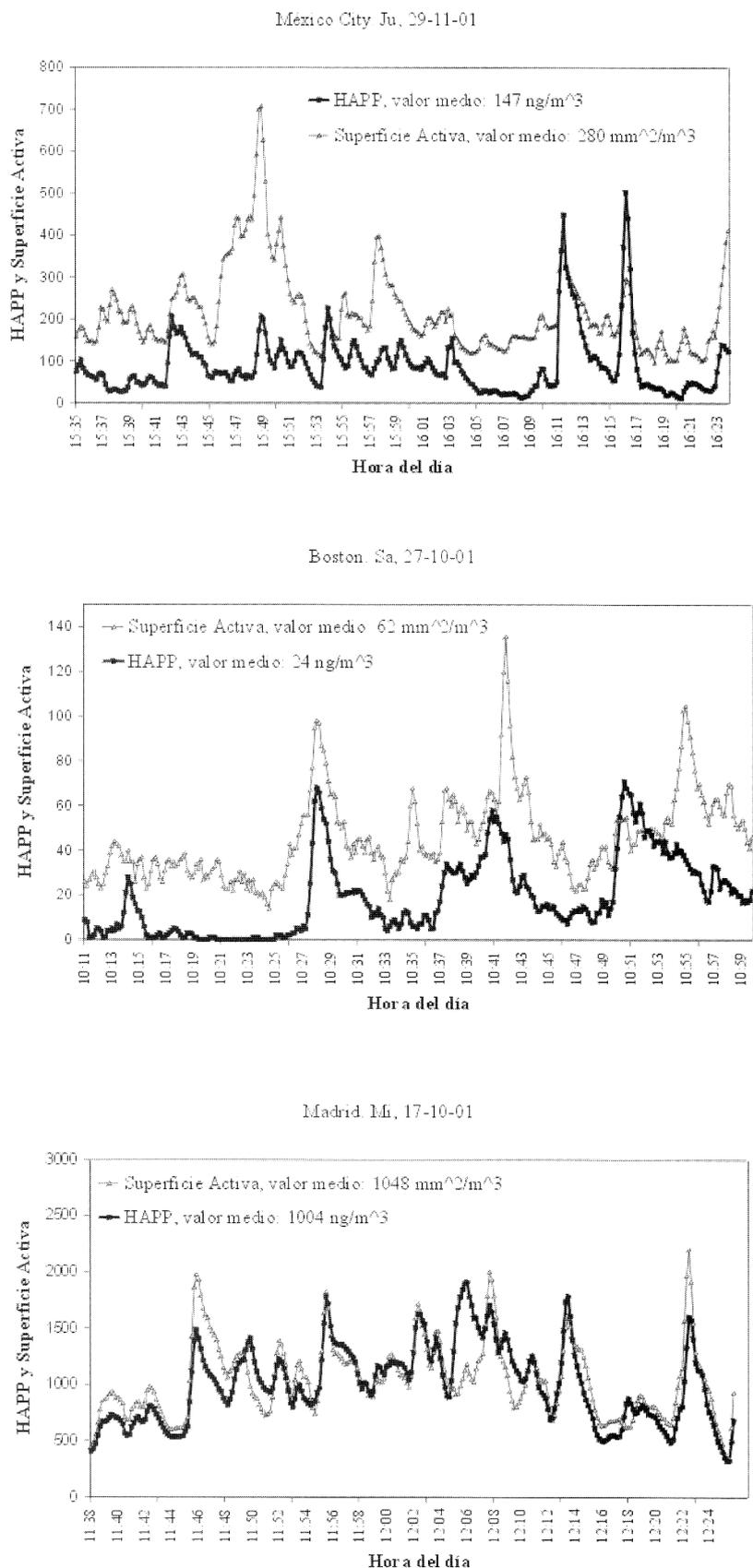


Figura 2. Mediciones de nanopartículas en suspensión CF y CD obteniendo respectivamente los valores de HAPP y de Superficie Activa. Las medidas se realizaron por las principales vías céntricas de a) Ciudad de México: Zócalo – Calz. de Tlalpan – Viaducto Tlalpan, b) Boston: Kendall Square – Logan Airport, c) Madrid: Princesa – Gran Vía – P. del Prado – Castellana – Av. Ilustración – M40 – hasta N6.

El elevado valor de fondo se puede asociar a que el parque automovilístico de Madrid es en buena parte de gasoil.

4. Conclusiones

Es sorprendente y preocupante el elevado valor obtenido en las medidas de la polución de nanopartículas en Madrid, especialmente en las medidas de HAPP. Inculpamos este elevado valor al elevado número de automóviles que utilizan como combustible gasóleo (según el Anuario Estadístico General del año 2000 de la DGT, los vehículos propulsados por gasoil representan más del 30% del Parque Automovilístico Nacional y en el caso de los turismos está experimentando un crecimiento constante y acelerado).

Finalmente queremos indicar que existen soluciones (ya puestas en práctica) para reducir considerablemente estos elevados valores de HAPP provenientes de los vehículos de gasoil. En Suiza, para de las pesadas máquinas utilizadas en la construcción de túneles, se utilizan aditivos para el gasóleo, tales como Fe(C₅H₅)₂, que favorecen el quemado de las partículas en un filtro adicional (colocado en el tubo de escape y sometido a elevada temperatura). Recientemente se utiliza un sistema similar en algunos turismos consiguiéndose una reducción de un 99% de las partículas de hollín y de PAH emitidos [12]. La eliminación de las partículas permite en este caso también la utilización de catalizadores que además reduzcan la emisión de gases como NOX. Por otra parte, la utilización de catalizadores exige la utilización de gasolina pobre en azufre reduciéndose de esta forma también la emisión de SOX.

Queremos pues informar y advertir a las autoridades competentes y a todos los interesados, de la necesidad de controlar y de reducir los niveles de concentración de las vías públicas de estas partículas perjudiciales para la salud humana. Partículas que filtramos en nuestros pulmones sin percibir su presencia, pues son invisibles e inodoras, y que pueden estar presentes (en este caso las secas) incluso en un hermoso día en el que la visibilidad alcance hasta la sierra de Guadarrama.

5. Agradecimientos

Agradecemos a la Dra. Luisa T. Molina y al Dr. Mario Molina fundadores del proyecto MIT-CAM Field Campagne para la mejora medioambiental de la Ciudad de México. Proyecto al que nos invitaron a participar y que nos facilitó la realización de las medidas de Nanopartículas en Suspensión en las vías de la Ciudad de México y de Boston.

Referencias

- [1] A. KELLER, N. FIERZ, K. SIEGMANN, H.C. SIEGMANN, A. FILIPPOV. "Surface science with nanosized particles in a carrier gas", *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**(1) (2001).
- [2] SIEGMANN K, SIEGMANN HC. "Molecular precursor of soot and quantification of the associated health risk", *Current Problems in Condensed Matter*. New York, Plenum Press, pp. 143-159, 1998.
- [3] E. WEINGARTNER, H. BURTSCHER, U. BAL- TENSBERGER. "Hydroscopic properties of Carbon and Diesel Soot Particles", *Atmospheric Environment*, **31**, 2311-2327 (1997).
- [4] L. E. SMITH, M. F. DENISSENKO, W. P. BENNETT, H. LI, S. AMIN, M. S. TANG G. P. PFEIFER, "Targeting of lung cancer mutational hotspots by polycyclic aromatic hydrocarbons", *J. of National Cancer Institute Bethesda*, **92** (10), 803-811 (2000).
- [5] D. ROSENFELD. "Suppression of Rain and Snow by Urban and Industrial Air Pollution", *Science* **287**, 1793 (2000).
- [6] D. DIAZ-SÁNCHEZ, M.P. GARCÍA, M. WANG, M. JYRALA, AND A. SAXON, "Combined diesel exhaust particles and ragweed allergen challenge markedly enhances human in vivo nasal ragweed-specific IgE and skews cytokine production to a T helper cell 2-type pattern". *J. Allergy Clin. Immunol.* **104**, 1183-1188 (1999).
- [7] O. UECKERT AND K. SIEGMANN. "Soot Particles Deposition in the Human Respiratory Tract", *J. Aerosol Sci.* **30** *Suppl.* **1**, 797-798 (1999).
- [8] T. GREBER, T. GIESSEL, C. PETTENKOFER, H. C. SIEGMANN, G. ERTL. "Substrate Mediated Autoionization of Benzene on Graphite", *Surf. Sci. Lett.* **343**, L 1187-L1191 (1995).
- [9] K. SIEGMANN AND H.C. SIEGMANN. "Nanostructure in gas suspension", *Rev. Mex. Fis.* **45** (2), 182-188 (1999).
- [10] H. BURTSCHER AND H. C. SIEGMANN. "Monitoring PAH-Emission from Combustion Processes". *Combust. Sci. and Technol.* **101**, 327 (1994).
- [11] K. SIEGMANN, L. SCHERRER, H. C. SIEGMANN, "Physical and chemical properties of airborne nanoscale particles and how to measure the impact on human health", *TEOCHEM*, 458 (1-2), 191-201 (1999).
- [12] "Un filtre à particules diesel en série dès le début 2000", *Ingénieurs de l'Automobile*, Page 14 (1999).

Philip Siegmann
está en el Dpto. de Óptica, U.C.M.

Konstantin Siegmann
está en DelftChem Tech.
Deeltjestehnologie. TU Delft

Hans Christoph Siegmann
está en Stanford Synchrotron Radiation
Laboratory (SSRL). Stanford

SUSCRÍBETE A LA

REVISTA ESPAÑOLA DE FÍSICA

NOMBRE O INSTITUCIÓN:

DIRECCIÓN: POBLACIÓN:

CÓDIGO POSTAL: TELÉFONO: NIF ó CIF:

desea suscribirse durante un año a la REVISTA ESPAÑOLA DE FÍSICA bajo las siguientes condiciones:

<p>Modalidad</p> <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> ESPAÑA: Institucional 40 Euros <input type="checkbox"/> Individual 28 Euros <input type="checkbox"/> Estudiante* 22 Euros 	<p>Forma de pago</p> <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Adjunto talón <input type="checkbox"/> Domiciliación bancaria** <input type="checkbox"/> Transferencia bancaria a la cuenta 2038.1048.6.000.768.146
--	--

* En caso de estudiante: Curso Centro

** Indique abajo los datos necesarios para la misma

DOMICILIACIÓN BANCARIA*:**

NOMBRE DEL TITULAR:

NOMBRE DE LA ENTIDAD BANCARIA:

CÓDIGO DE LA ENTIDAD BANCARIA (4 dígitos) — — — — CÓDIGO DE LA SUCURSAL (4 dígitos) — — — —

NÚMERO DE LA CUENTA CORRIENTE O LIBRETA DE AHORROS:

(La renovación es automática, mientras no se indique lo contrario)

..... de de 19.....

*** Es importante consignar todos estos datos para una correcta gestión.

Enviar a **AULA DOCUMENTAL DE INVESTIGACIÓN**. Martín de los Heros, 66. - Tels.: (91) 542 82 82 / 541 87 97
 Fax: 559 30 60 - 28008 MADRID