

### ESTUDIO DE LOS AEROSOLES ATMOSFÉRICOS EN LA REGIÓN ANTÁRTICA

César Marina-Montes<sup>a</sup>, Luis V. Pérez-Arribas<sup>b</sup>, Jesús Anzano<sup>a</sup>, Silvia Fdez-Ortiz de Vallejuelo<sup>c</sup>, Julene Aramendia<sup>c</sup>, Leticia Gómez-Nubla<sup>c</sup>, Alberto de Diego<sup>c</sup>, Juan Manuel Madariaga<sup>c</sup>, Jorge O. Cáceres<sup>\*b</sup>

<sup>a</sup> Laser Lab, Chemistry & Environment Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zaragoza. Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

<sup>b</sup> Laser Chemistry Research Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Complutense University of Madrid. Plaza de Ciencias 1, 28040 Madrid, Spain

<sup>c</sup> Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science and Technology, University of the Basque Country UPV/EHU. Leioa, Spain

#### 1. Introducción

La Antártida es una región notablemente expuesta y susceptible al cambio climático, desempeñando un papel crucial en el sistema climático mundial, actuando como "termostato" del planeta Tierra (Turner et al., 2014). El continente helado es una de las zonas más limpias, vírgenes e inexploradas del mundo, debido a que las temperaturas son normalmente negativas durante la mayor parte del año. Sin embargo, aunque esta región geográfica está físicamente aislada por el Océano Austral de las regiones continentales cercanas, el medio ambiente y el ecosistema de la Antártida se ven afectados negativamente por las fuentes antropogénicas circundantes, tanto a escala local como remota. A escala remota, la Patagonia, Sudáfrica y Australia son los principales contribuyentes (Barbaro et al., 2017; Planchon et al., 2002; Truzzi et al., 2017). A escala local, los contaminantes proceden de muchas bases de investigación dentro de este continente helado y de sus islas costeras (Mishra et al., 2004). Además, un número creciente de turistas visita la región antártica cada año (Chu et al., 2019; Eckhardt et al., 2013). La Bahía de los Balleneros, situada en la caldera de la Isla Decepción, es el segundo lugar más visitado de este continente con más de 20.000 visitantes durante la temporada de verano austral 2016-2017 (IAATO, 2017).

Los aerosoles son importantes impulsores del clima e influyen en el balance de radiación de la Tierra (Nielsen et al., 2019) y en las características de las nubes (Twomey, 1977). Sin embargo, sus fuentes e interacciones son complejas de identificar y siguen sin estar claras (IPCC, 2013).

El transporte y la evolución de los aerosoles atmosféricos desempeñan un papel importante en la comprensión de las implicaciones de éstos en el clima de la Tierra.

De este modo, el estudio de este material particulado en suspensión, puede contribuir sustancialmente a la comprensión del impacto de su contaminación en el medio ambiente (Cáceres et al., 2019). Así, es fundamental determinar tanto su composición química como sus fuentes naturales (sal marina, polvo mineral, emisiones biogénicas, volcanes, etc.) o antropogénicas (combustión de combustibles fósiles, minería, fundición, construcción, agricultura, etc.)

Se utilizaron las técnicas analíticas de ICP-MS y Raman para determinar la composición específica de las partículas. Como técnica complementaria, y con el interés de confirmar la estructura interna y composición química del material particulado, también se implementaron análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS).

Además de la caracterización de los aerosoles, se utilizaron análisis de retrotrayectorias. El análisis de retro-trayectorias es una herramienta sencilla y potente para investigar los patrones de flujo atmosférico. Estos patrones pueden proporcionar información útil para determinar el origen de las masas de aire (Stein et al., 2015), mediante la estimación de las trayectorias de las partículas de aire que llegan al lugar de interés. De este modo, es posible rastrear el origen de las emisiones contaminantes, así como estudiar las tendencias de los contaminantes estacionales y a larga distancia.

El objetivo de nuestro estudio es conocer en profundidad la composición y las posibles fuentes potenciales de los contaminantes en forma de material particulado en la región antártica, concretamente en la isla Decepción, utilizando retrotrayectorias de las masas de aire, desarrolladas por el modelo HYSPLIT, junto con el análisis de la composición elemental obtenida de los datos de material particulado. Como hemos comentado anteriormente, en esta ocasión, este análisis se realizó mediante ICP-MS, así como Raman y SEM-EDS.

#### 2. Metodología

Las muestras de material particulado se recogieron en filtros de fibra de cuarzo mediante un captador de bajo volumen. El muestreo se realizó entre diciembre de 2016 y febrero de 2017 en la isla Decepción (62°58'09"S, 60°42'33"W), localizada en el archipiélago de las Islas Shetland del Sur (Fig. 1). En esta isla volcánica se encuentra la base de investigación antártica española "Gabriel de Castilla". Además, también se recogieron muestras del suelo de la isla. Una vez realizado el muestreo y ya en los laboratorios "Química Láser" (UCM), "Química y Medio Ambiente" (UNIZAR) y el departamento de Química Analítica (UPV/EHU) se procedió al análisis de las muestras.

Tabla 1: Resultados ICP-MS.

Fecha	Ti (ng/m3)	V (ng/m3)	Mn (ng/m3)	Cu (ng/m3)	Zn (ng/m3)	As (ng/m3)	Zr (ng/m3)	Sn (ng/m3)	Hf (ng/m3)	Pb (ng/m3)
28/12/16	9.06	0.39	0.68	n.d.	0.04	0.19	5.72	n.d.	0.28	n.d.
30/12/16	4.96	0.08	0.37	0.43	n.d.	0.15	2.57	n.d.	0.07	0.07
01/01/17	17.97	0.79	2.27	0.30	1.17	0.26	6.32	0.01	0.30	0.49
07/01/17	1.87	1.13	n.d.	0.18	0.46	0.48	n.d.	n.d.	n.d.	0.08
21/01/17	10.21	0.70	0.68	1.06	4.17	0.55	8.52	0.18	0.45	n.d.
22/01/17	7.62	0.20	0.66	0.24	1.72	0.24	4.77	0.04	0.23	0.16
23/01/17	11.16	0.50	1.24	0.91	8.51	0.22	4.54	0.02	0.22	0.24
01/02/17	11.18	2.31	0.97	0.18	4.81	0.93	1.88	0.06	0.05	0.13
08/02/17	8.83	0.94	2.19	0.44	8.60	0.38	4.27	0.10	0.20	0.22
14/02/17	1.46	1.08	0.04	n.d.	4.09	0.53	5.24	0.00	0.24	0.06
17/02/17	4.38	0.33	0.52	0.39	3.50	0.19	4.91	0.01	0.21	0.28
23/02/17	5.84	0.90	0.47	0.07	5.14	0.40	6.44	n.d.	0.30	0.04
24/02/17	12.95	1.24	1.77	0.28	3.80	0.45	10.98	0.01	0.55	0.15
25/02/17	4.98	0.86	0.59	0.00	4.02	0.43	13.82	0.01	0.63	0.14
26/02/17	13.43	1.51	2.27	2.10	14.04	0.58	10.00	0.21	0.55	0.46

Los diferentes compuestos de dichos filtros de material particulado se caracterizaron químicamente por diferentes técnicas, como son ICP-MS, Raman y SEM-EDS. Además, el análisis de las retro trayectorias de las masas de aire de los días previos al muestreo ayudó a conocer las fuentes potenciales de dicho material particulado.



Fig. 1. Localización de Isla Decepción en el archipiélago de las Shetland del Sur.

### 3. Resultados

El análisis químico del material particulado mediante ICP-MS muestra la presencia, en niveles traza (ng/m<sup>3</sup>), de los siguientes elementos, entre otros: Hf, Zr, V, As, Ti, Mn, Cu, Sn, Zn y Pb (Tabla 1). Además, no existe relación entre las concentraciones de elementos encontrados en el material particulado y la precipitación (lluvia y nieve).

Las correlaciones obtenidas para As/V y Cu/Sn indican la influencia de la actividad antropogénica, mientras que las correlaciones Ti/Mn y Hf/Zr demuestran la influencia de fuentes locales y remotas de origen crustal, respectivamente.

El análisis químico del material particulado mediante Raman muestra la presencia de fibras microplásticas (poliestireno), junto con otros aerosoles antropogénicos (carbón negro), biológicos (bacterias), y minerales (polihalita, arcanita, nitrato, nitrato de amonio, singenita y fertilizante NPK) en las muestras de filtros de la isla Decepción. Además, se estudió la fuente potencial de

este carbón negro (hollín), revelando cuatro fuentes antropogénicas locales diferentes para estas partículas de carbón negro (turismo de cruceros, generadores diésel, incineración de residuos orgánicos y colonia de pingüinos), junto con un probable transporte atmosférico de largo alcance para las partículas microplásticas y bacterianas.

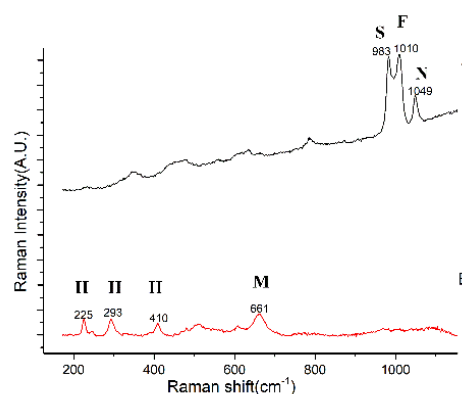


Fig. 2. Espectros Raman de: A) Fe-polihalita (F), arcanita (S) y nitrato de potasio anhidro (N) y B) de hematita (H) y magnetita (M) en muestras de aerosol antártico.

Además, el análisis muestras de filtro mediante SEM-EDS confirmaron la existencia y composición de estos aerosoles locales de carbón negro, así como la presencia de algunos otros de origen natural (sales marinas, silicatos y óxidos de hierro). Finalmente, también se implementó el análisis Raman de muestras de suelo para confirmar la fuente local de aerosoles de origen crustal (óxidos de hierro, etc.).

El estudio de las masas de aire mediante retro trayectorias utilizando el conjunto de datos GDAS1 reveló que tanto los aportes de la corteza terrestre como los antropogénicos se produjeron siguiendo diferentes vías y estuvieron influidos por el patrón Circumpolar Antártico. Las mayores concentraciones de Cu y Sn (principalmente asociadas a las emisiones antropogénicas) se corresponden con las vías que

atravesan Sudamérica y el paso de Drake (zonas de alto tráfico marítimo), mientras que el As y el V se emiten generalmente en la combustión de combustibles fósiles, producidos principalmente desde la base Gabriel de Castilla, las estaciones de investigación adyacentes y los cruceros turísticos. Los elementos restantes tienen un origen natural, principalmente la re-suspensión de suelos remotos (Hf, Zr) y locales (Ti, Mn). Estos datos fueron confirmados por el análisis de componentes principales (ACP) que mostró relaciones vectoriales distantes entre las fuentes naturales y antropogénicas. Además, se encontraron factores de enriquecimiento elevados para Hf, Zr, As, Cu, Sn, Zn y Pb.

Esto corrobora la contaminación antropogénica de fuentes locales (As, V, Pb) y remotas (Cu, Sn, Pb); y los aportes naturales de fuentes distantes (Hf, Zr) y locales (Ti/Mn). Además, el alto enriquecimiento del Pb puede estar asociado al transporte desde la alta atmósfera.

#### 4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio revelan la importancia de conocer la composición química del material particulado antártico, así como sus fuentes potenciales y sus patrones de distribución temporal en la zona antártica. Es bien sabido que los aerosoles atmosféricos desempeñan un papel importante en el clima y los ecosistemas, por lo que la monitorización continua en la región antártica es muy relevante.

#### 5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Complutense de Madrid, Universidad de Zaragoza y Universidad del País Vasco por las instalaciones y recursos materiales y al Laboratorio de Recursos Atmosféricos (ARL) por la provisión del modelo de trayectoria HYSPLIT en la web READY. Este proyecto forma parte de la propuesta del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades #CTM2017-82929R en colaboración con la propuesta E49\_20R del Gobierno de Aragón. Se agradece el apoyo financiero del Fondo Social Europeo y de la Universidad de Zaragoza. Los autores agradecen al personal militar de la base de investigación española Gabriel de Castilla la ayuda prestada para la instalación de los equipos y la recogida de muestras. Los datos de ICP-MS se obtuvieron del Instituto de Evaluación Ambiental e Investigación del Agua, IDÆA (Barcelona). Fig.1 ha sido obtenida de Google Earth Pro.

#### 6. Miembros de los grupos de investigación participantes en el estudio

**Grupo Química y Medio Ambiente** (Universidad de Zaragoza): Jesús M. Anzano; César Marina Montes; Javier del Valle; Roberto J. Lasheras; Mariano Laguna; Elisa Abás; Andrés Cruz-Conesa; Abraham Velasquez; Miguel Escudero; Juan J. Monge

**Grupo Química Láser** (Universidad Complutense de Madrid): Jorge Cáceres Gianni; Luis Vicente Pérez Arribas; Roberto Izquierdo Hornillos

**IBeA** (Universidad del País Vasco): Juan Manuel Madariaga; Silvia Fdez-Ortiz de Vallejuelo; Julene Aramendia; Leticia Gómez-Nubla; Alberto de Diego

#### 7. Bibliografía

Barbaro E, Padoan S, Kirchgeorg T, Zangrando R, Toscano G, Barbante C, et al. Particle size distribution of inorganic and organic ions in coastal and inland Antarctic aerosol. *Environ Sci Pollut Res Int* 2017; 24: 2724-2733.

Chu Z, Yang Z, Wang Y, Sun L, Yang W, Yang L, et al. Assessment of heavy metal contamination from penguins and anthropogenic activities on Fildes Peninsula and Ardley Island, Antarctic. *Science of the Total Environment* 2019; 646: 951-957.

Cáceres JO, Sanz-Mangas D, Manzoor S, Pérez-Arribas LV, Anzano J. Quantification of particulate matter, tracking the origin and relationship between elements for the environmental monitoring of the Antarctic region. *Science of The Total Environment* 2019; 665: 125-132.

Eckhardt S, Hermansen O, Grythe H, Fiebig M, Stebel K, Cassiani M, et al. The influence of cruise ship emissions on air pollution in Svalbard – a harbinger of a more polluted Arctic? *Atmos. Chem. Phys.* 2013; 13: 8401-8409.

IAATO. Report on IAATO Operator Use of Antarctic Peninsula Landing Sites and ATCM Visitor Site Guidelines, 2016-17 Season. IP 164., 2017.

IPCC. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2013.

Mishra VK, Kim K-H, Hong S, Lee K. Aerosol composition and its sources at the King Sejong Station, Antarctic peninsula. *Atmospheric Environment* 2004; 38: 4069-4084.

Nielsen IE, Skov H, Massling A, Eriksson AC, Dall'Osto M, Junninen H, et al. Biogenic and anthropogenic sources of aerosols at the High Arctic site Villum Research Station. *Atmos. Chem. Phys.* 2019; 19: 10239-10256.

Planchon F, Boutron CF, Barbante C, Cozzi G, Gaspari V, Wolff EW, et al. Changes in heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the mid-nineteenth to the late-twentieth century. *Vol* 200, 2002.

Truzzi C, Annibaldi A, Illuminati S, Mantini C, Scarponi G. Chemical fractionation by sequential extraction of Cd, Pb, and Cu in Antarctic atmospheric particulate for the characterization of aerosol composition, sources, and summer evolution at Terra Nova Bay, Victoria Land. *Air Quality, Atmosphere & Health* 2017; 10: 783-798.

Turner J, Barrand NE, Bracegirdle TJ, Convey P, Hodgson DA, Jarvis M, et al. Antarctic climate change and the environment: an update. *Polar Record* 2014; 50: 237-259.

Twomey S. The Influence of Pollution on the Shortwave Albedo of Clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences* 1977; 34: 1149-1152.