

# CHARACTERIZATION OF SEDIMENTS DEPOSITED ON THE ROOF OF HOUSES NEAR THE PLANT CESUR S.A. IN CARACOTO DISTRICT, PERU

Heber Nehemías Chui Betancur<sup>1,\*</sup>, Dwight Roberto Acosta Najarro<sup>2</sup>, Paula Ofelia Olivera de Lescano<sup>3</sup>, Julio Laura Huanca<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de investigaciones de la Universidad Nacional de Altiplano de Puno, Av. Sesquicentenario s/n, Ciudad Universitaria, teléfono 051 367516, Puno, Perú, heberchui@gmail.com

<sup>2</sup>Instituto de Física, Universidad Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, CP 04510, Teléfono: +52(55)56-65-72-63, Ciudad de México, México

<sup>3</sup>Centro Nuclear RACSO, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Teléfono: 226-0030, San Borja Lima Perú

**Keywords:** *Sediment , Caracoto , Cement plant , XRF , SEM , XRD*

## ABSTRACT

In this paper, the presence of the crystalline phases, the size of particulate matter (PM) and chemical characterization of sediments deposited on the roofs constructed with sheet metal grooved of homes near the cement plant in the district of Caracoto, San Roman, Puno, Peru, were determined. The crystalline phases studied by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy were: calcite, quartz, antigorite and anatase, present in the sediment samples, related to the chemical processes inside the furnaces. Chemical elements with higher concentration attributed to the cement industry, such as Ca> Si> Al> Fe, and traces of elements such as Zr> Ba> Mn> Cr> Pb were analyzed by X-ray fluorescence. Sediments in both sides (one that was stuck to the internal face of the foil corrugated and the other that was exposed to the air) were studied by Scanning Electron Microscopy (SEM), with differences in topological and chemical level. Also the photomicrographs obtained by MEB were studied allowing thus the calculation of the size and percentage of particulate matter.

\*Corresponding author: [heberchui@gmail.com](mailto:heberchui@gmail.com)

## RESUMEN

**Spanish title:** *Caracterización de sedimentos depositados sobre los techos de casas en las cercanías de la planta CESUR S.A. en el distrito de Caracoto, Perú.* En este trabajo, la presencia de las fases cristalinas, el tamaño de las partículas (PM) y la caracterización química de los sedimentos depositados en los techos construidos con chapa acanalada de viviendas cerca de la planta de cemento en el distrito de Caracoto, San Román, Puno, Perú, fueron determinados. Las fases cristalinas estudiadas por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de Raman fueron: calcita, cuarzo, antigorita y anatasa, presente en las muestras de sedimento, relacionado con los procesos químicos dentro de los hornos. Los elementos químicos con mayor concentración atribuidos a la industria del cemento, tales como Ca> Si> Al> Fe, y trazas de elementos tales como Zr> Ba> Mn> Cr> Pb se analizaron por fluorescencia de rayos X. Los sedimentos en ambos lados (uno que estaba pegado a la cara interna de la lámina corrugada y la otra que estaba expuestas al aire) se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con diferencias en el nivel topológico y químico. También se estudiaron las fotomicrografías obtenidas por MEB permitiendo así el cálculo del tamaño y el porcentaje de material particulada.

## INTRODUCCION

La contaminación de nuestro entorno ambiental es causada por diferentes procesos naturales y antropogénicos [1]. Asimismo, existe preocupación a nivel mundial con relación a la contaminación por transporte atmosférico de



metales pesados debido a su toxicidad y la amenaza a la vida humana y el medio ambiente; por efectos de la recirculación de los vientos, dichos metales tienden a depositarse en áreas alejadas a su fuente de origen [2, 3, 4].

El cemento es uno de los productos industriales más consumidos por la humanidad [5]. Los principales combustibles utilizados por las cementeras en distintos países incluyen carbón, petróleo, hidrocarburos, gas natural y gas de refinerías de petróleo [6]. Para fabricar una tonelada de cemento, las plantas industriales emiten entre 0.83 y 1 tonelada de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a la atmosfera; lo que constituye entre el 5% y el 8% del total de las emisiones resultantes de actividades humanas [7]. Actualmente existe preocupación a nivel mundial con relación a la contaminación por transporte atmosférico de metales pesados a gran escala debido a su capacidad de asociación a masas de aire, por efectos de la recirculación de los vientos, dichos metales tienden a depositarse en áreas alejadas a su fuente de origen [2].

En la producción del cemento existen varios procesos de calcinación que involucra la emisión de material particulado (PM) a la atmosfera que son perjudiciales [8], lo que puede causar una amplia variedad de impactos en la salud, como el asma, la bronquitis, enfermedades cardiovasculares y el cáncer de pulmón, que dependen del tamaño y composición química de la partícula [9, 10]. El tamaño del material particulado (PM) se extiende desde el orden de los micrómetros hasta los nanómetros. El material particulado (PM) con un diámetro menor que  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) son capaces de entrar a las vías respiratorias y fijarse en los pulmones [11]. La fracción gruesa de estas partículas, aquellos con un diámetro de entre  $10$  y  $2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10-2,5}$ ), permanece en la parte superior de las vías respiratorias, mientras que las partículas finas, menor que  $2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ), pueden ingresar a lo más profundo del sistema respiratorio, siendo la fracción más pequeña con la capacidad de ingresar al torrente siendo los más peligrosos [10, 12]. En cuanto a su composición química, la presencia de sustancias tóxicas, así como: ácidos, metales, entre otros, juegan un rol importante en el impacto en la salud [13].

Las plantas de cemento se consideran una fuente importante de emisión de elementos tóxicos al ambiente. Muchas publicaciones han evaluado la contaminación de los suelos cercanos a las plantas industrializadas de cemento. Así como en el estudio realizado cercano a la planta industrial de cemento localizado en Yocsina, Argentina en la que se reportó la contaminación de suelo por metales pesados como Ni, Cu, Zn y Pb, [14]. Del mismo modo se reportó la contribución significativa de metales pesados, como Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, en muestras de suelos recolectadas en zonas cercanas entre 0,5 a 2 km de la planta industrial de cemento localizada en Vallcarca, España [15]. Se estudió los niveles de los metales pesados mediante la técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) a fin de identificar el factor de enriquecimiento de los metales pesados, los cuales se reportan en el siguiente orden:  $\text{Cd}(7,3) > \text{Cu}(3) > \text{Zn}(2,9) > \text{Pb}(2,1)$ , respectivamente, en muestras de suelo superficial de (0 a 20 cm), colectados cerca de la industria de cemento en Xuzhou ubicado al noreste de Jiangsu, China [16].

Las fábricas de cemento emiten partículas del horno de la chimenea a varias distancias en función de su densidad y eventos atmosféricos. Las partículas provenientes de las chimeneas de hornos contienen elementos químicos como Ca, Fe, Al, los cuales están presente en aire, agua y suelo [17]. Las partículas que salen de las chimeneas de hornos de una planta industrial de cemento cercana a la ciudad de Askale en la provincia de Erzurum (Turquía), mostraron la presencia de Ca (43,81 %w/w), Fe (3,04 %w/w) y Sr (0,69 %w/w) principalmente mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva [18]. En un estudio similar se reporta la presencia de elementos como Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn, B, S y P, junto con cantidades apreciables de elementos tóxicos tales como Cr, Pb, Hg, Ni, y V, As, Ba; por medio de la Fluorescencia de Rayos X [19].

Esta investigación tiene por objetivo, presentar un estudio de caracterización de la muestra de sedimentos depositados sobre los techos (de calamina) de viviendas cercanas a la industria de cal y cemento CESUR S.A. ubicado en el distrito de Caracoto de la provincia de San Román la región de Puno, Perú. Lo que incluye el uso de técnicas físicas y químicas como: Fluorescencia de Rayos X con energía dispersiva; Difracción de Rayos X, Microscopia electrónica de Barrido y espectroscopia Raman, con los siguientes puntos: 1, caracterización de elementos químicos típicos y sus respectivas concentraciones así como del (Ca, Si, Fe, Pb, Cd, Mg), 2, identificación de fases cristalinas presentes en la muestra de investigación y 3, la topografía del material particulado, de los sedimentos depositados.

## EXPERIMENTAL

### *Materiales y métodos*

#### *Area de estudio*



Las muestras constituyen sedimentos que se depositaron (en función de los parámetros climatológicos así como: la velocidad del viento, temperatura, humedad) durante 25 años aproximadamente sobre los techos de láminas metálicas acanaladas de viviendas construidas por los pobladores que se dedican a la ganadería y agricultura, en alrededores de la planta industrial de cal y cemento CESUR S.A., ubicada en el distrito de Caracoto, provincia de San Román de la Región de Puno – Perú, sobre los 3825 m.s.n.m., entre las siguientes coordenadas geográficas: 15° 34' 48,1" de latitud sur y 70°06'49,7" de longitud oeste.

Se extrajo aproximadamente 200 gramos de sedimentos y se tomó en cuenta la ubicación geográfica del lugar como se puede apreciar en la Tabla N° 1. Los sedimentos tienen un color gris de un espesor de 2 mm, depositados en todo el área del techo, estos sedimentos se han depositado por la dispersión de material particulado que salen de las chimeneas de los hornos de la industria de cemento CESUR S.A. y se han fraguado tomando la forma de la lámina metálica acanalada, por tal razón los sedimentos son rígidos, se tomaron 2 muestras cercanas a la mencionada planta industrial.

**Tabla N° 1:** Ubicación geográfica de la muestra de sedimentos.

Muestra	Coordenadas
Sedimento A	15° 34' 15,8" S y 70° 06' 05,6" O
Sedimento B	15° 34' 46,2" S y 70° 06' 08,7" O

### Trabajo en laboratorio

Las muestras fueron lavadas minuciosamente con agua destilada, molidas y finalmente comprimidas en forma de pastillas (Pastilla del sedimento A y pastilla del sedimento B), luego se utilizó el equipo de Fluorescencia de Rayos X con energía dispersiva, este equipo tiene un sistema modular de espectroscopía de Rayos X, constituido por un detector semiconductor de Si(Li) de 167 eV de resolución para 5.89 KeV de energía; para la toma de datos se utilizó el Analizador Multicanal PCAII The Nucleus, y para la evaluación de espectros, la determinación cualitativa y los cálculos cuantitativos, se utilizó el Quantitative X-Ray Analysis Software (QXAS). Para el análisis de fases cristalinas la muestra se pulverizó y encapsuló en portamuestras, seguidamente se utilizó el equipo de Difracción de Rayos X, Difractómetro Bruker Miniflex II con los siguientes parámetros de medición: paso angular de 0.04°, fuente de radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,540562$  Å), ángulos de 4° a 80° y 30 kV de voltaje de aceleración. Para el estudio de la morfología de los sedimentos se analizaron los dos lados (lado 1, es el lado que estuvo pegada a la calamina y el lado 2, es aquel que estuvo expuesta al aire) del sedimento, además con la finalidad de optimizar las imágenes se recubrió con oro la mitad del área de cada lado del sedimento, seguidamente se lo estudió con el equipo JEOL JSM-5600LV (Jeol, Tokyo, Japan) Scanning Electron Microscope (SEM) operando a 15 keV, y finalmente los sedimentos se analizaron por espectroscopia Raman.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización elemental de los sedimentos

Los sedimentos recolectados fueron analizados por la técnica de Fluorescencia de Rayos X con Energía Dispersiva, los elementos químicos presentes en las muestras pueden observarse en las Tablas N° 2 y 3, con concentraciones (%w) y (ppm), respectivamente. En la Tabla N° 2, se muestra la presencia de Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe, Zn y Rb, elementos químicos con mayor porcentaje, y en la tabla N° 3, la presencia de V, Cr, Mn, Ni, Cu, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce y Pb considerados como elementos traza. Los elementos químicos con mayor concentración fueron: Ca, Si, Al y Fe los cuales están asociados directamente a las reacciones químicas a altas temperaturas en el interior de los hornos de la industria de cemento [17, 18, 19]. En los elementos químicos de menor concentración nos llama la atención la concentración de 100 ppm de Pb, en casi todos los estudios similares la concentración de Pb es mucho mayor, sin embargo en este estudio la concentración de Pb está dentro del rango aceptable de concentración geoquímica, la concentración geoquímica normal del Pb en suelos debe ubicarse en el rango de 10-150 ppm [20].

### Fases cristalinas presentes en los sedimentos

Las fases cristalinas que contienen los sedimentos, fueron caracterizadas por medio de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), los cuales son: SiO<sub>2</sub> (óxido de silicio), Ca(CO<sub>3</sub>) (Calcita) y Mg<sub>48</sub>Si<sub>34</sub>(O<sub>147</sub>H<sub>62</sub>) (Antigorita), estas



fases cristalinas están asociadas principalmente a los procesos industriales de la fabricación de cal y cemento [21]. Entre 600 °C y 900 °C los minerales arcillosos se descomponen en sus componentes óxidos, principalmente SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y la dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), en carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), óxido de magnesio (MgO) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>); Entre 650 y 950 °C el carbonato de calcio reacciona con SiO<sub>2</sub> para formar belita (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>); Entre 900 y 1050 °C el remanente de carbonato de calcio se descompone en óxido de calcio y dióxido de carbono; Entre 1300 y 1450 °C se registra una fusión parcial (20-30%), y la belita reacciona con el óxido de calcio para formar alita (Ca<sub>3</sub>O·SiO<sub>4</sub>) [22-24].

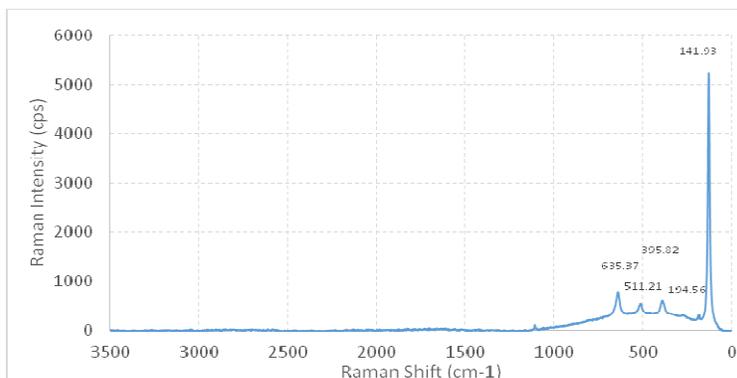
**Tabla N° 2:** Concentración de elementos químicos (%w) presentes en los sedimentos.

Elemento químico	Sedimento A %w	Sedimento B %w
Al	5.25	4.86
Si	10.64	10.68
S	0.4215	0.3823
K	1.39	0.5821
Ca	26.18	22.812
Ti	0.2494	0.3684
Fe	1.4	2.2682
Zn	1.0833	1.0022
Rb	0.1318	0.1328

**Tabla N° 3:** Concentración de elementos traza (ppm) presentes en los sedimentos.

Elemento químico	Sedimento A (ppm)	Sedimento B (ppm)
V	38	34
Cr	181	178
Mn	225	236
Ni	13	18
Cu	22	25
Sr	28	22
Y	30	31
Zr	422	389
Nb	21	19
Ba	265	273
La	23	26
Ce	35	37
Pb	100	98

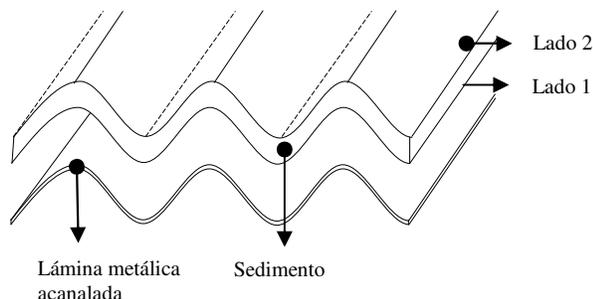
Por espectroscopía Raman se confirmó la presencia de SiO<sub>2</sub> (óxido de silicio), Ca(CO<sub>3</sub>) (Calcita) y Mg<sub>48</sub>Si<sub>34</sub>(O<sub>147</sub>H<sub>62</sub>) (Antigorita), identificados por Difracción de Rayos X, además se detectó la presencia de TiO<sub>2</sub> (Anatasa) tal como se puede observar en la Figura N° 1, en el lado 2 del sedimento; esta fase cristalina se presenta en cantidades mínimas, en este tipo de estudios relacionados a la contaminación por productos de la industria del cemento [25]



**Figura N° 1.** Espectro Rama de la anatasa.

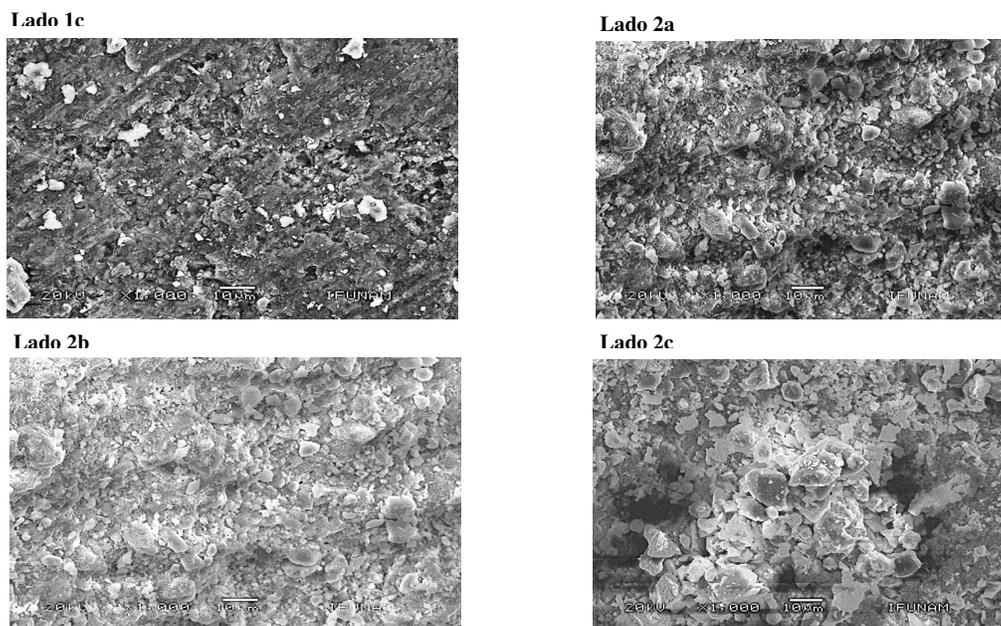
*Microscopia Electrónica de Barrido.*

Para estudiar la morfología de los sedimentos se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, se analizaron los dos lados (Figura N° 2) del sedimento (Lado 1 y 2), que han sido depositados sobre los techos (lámina metálica acanalada) de las viviendas, de donde se obtuvieron las muestras.



**Figura N° 2.** Esquema de los sedimentos, lado 1 y 2

Las imágenes obtenidas por SEM, evidencian claramente la diferencia morfológica entre el lado 1 (el lado que estuvo pegado a la lámina metálica acanalada) y el lado 2 (El lado que estuvo expuesta al aire); en el lado 1 se analizaron tres zonas: lado 1a, lado 1b y lado 1c y en el lado 2 se analizaron tres zonas: lado 2a, lado 2b y lado 2c (Tabla N° 4). El lado 1, presenta una morfología laminar, con grietas y fisuras (Figura N° 3 - 1c) debido a que el sedimento estuvo adherido a la lámina metálica acanalada (Figura N° 2), además se caracterizó los elementos químicos de tres zonas del lado 1 (Tabla N° 4). El lado 2 presenta una morfología granular porosa (Fig. 3 – 2a, 2b y 2c), debido a que este lado estuvo a la interperie y se aprecia el proceso de sedimentación a causa del material particulado, provenientes de las chimeneas de los hornos de la industria del cal y cemento esparcidas por parámetros atmosféricos. En las imágenes obtenidas por Microscopia Electronica de Barrido (Figura N° 3 - 2a, 2b y 2c), se evidencia la formación de pequeños montículos de material particulado de diverso tamaño ( $>PM_{10}$ ,  $PM_{10-2.5}$  y  $<PM_{2.5}$ ), el cual se clasifica de la siguiente manera: 5% de las partículas tienen tamaños mayores a  $10\ \mu m$  ( $>PM_{10}$ ); 39% de la partículas tienen tamaños entre  $2,5 - 10\ \mu m$  ( $PM_{10-2.5}$ ) y 56% de partículas tienen tamaños menores a  $2.5\ \mu m$  ( $<PM_{2.5}$ ), partículas que pueden causar un importante impacto en la salud [10, 12, 13]. Estos porcentajes fueron determinados con el uso del programa procesamiento de imagen digital de dominio público, ImageJ versión 1.50i.



**Figura 3.** Imágenes obtenidas por Microscopia Electronica de Barrido de las muestras de sedimentos, Lado 1c, lado 2a, 2b y lado 2c



En la tabla N° 4, se puede apreciar las concentraciones en %w de los elementos químicos. La diferencia en la caracterización química del lado 1 y 2, principalmente se aprecia en la concentración de Zn presente solamente en el lado 1, esto es debido a que el lado 1, estuvo pegada a la lámina metálica acanalada, ya que éstas como parte de su proceso de fabricación, están recubiertas por una capa de aleación que consiste en 55% de Al y 43% de Zn, además de utilizar Si en 1.5% para lograr una excelente adherencia al sustrato de acero [26], el Cl presente en la corrosión de la calamina, también es parte de la contaminación a los sedimentos; los elementos químicos como: O, Ca, Mg, Na, Si, S, Fe, Ti, K y Al, presentes en los sedimentos se atribuyen a la industria del cemento y cal, cabe indicar que estos resultados son muy similares a los que se obtuvo por FRX, con la diferencia de que Lado 1 y lado 2 se mezclaron al triturarlos para obtener la muestra en pastilla.

**Tabla N° 4:** Los elementos químicos obtenidos por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

Elemento	Lado 1a (%w)	Lado 1b (%w)	Lado 1c (%w)	Lado 2a (%w)	Lado 2b (%w)	Lado 2c (%w)
O	36.2	35.52	28.98	53.88	53.26	53.99
Ca	4.76	4.9	2.92	20.81	17.33	18.21
Mg	0.36	0.11	0.02	0.98	1.18	0.81
Na	21.58	19.94	22.7	0.83	1.39	1.26
Si	10.58	11.89	13.44	10.65	13.9	15.1
S	0.62	0.7	0	0.33	0.21	0
Fe	0.87	1.18	1.01	2.34	5.12	2.88
Ti	0.15	0.11	0.13	0.36	0.58	0.58
K	0.37	0.44	0.46	0.55	1.63	1.59
Al	3.4	3.24	3.56	4.06	5.41	5.58
Pu	1.9	1.91	1.64	5.22	0	0
Zn	18.57	19.82	25.01	0	0	0
Cl	0.64	0.25	0.12	0	0	0

## RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Instituto de Física de la UNAM, el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN), y el apoyo del CONCYTEC que hizo posible la realización de una estancia científica, a través de la movilización nacional e internacional, IV convocatoria.

## REFERENCIAS

1. Montenegro, R. A. Introducción a la ecología urbana, Ediciones GADU, 1<sup>ra</sup> Edición, 1999, Neuquen, Argentina, pp. 189 – 190.
2. Imperato, M., Adamo, P., Naimo, D., Arienzo, M., Stanzione, D., Violante, P. **2003**, Environ. Pollut. 124, 247-256.
3. Rana, S. V. S., **2008**, Trace Elem. Med. Biol. 22, 262-84.
4. Ceccatelli, S., Dare, S., Moors, M., **2010**, Chem.-Biol. Interact. 188, 301-308.
5. WBCSD, the cement sustainability initiative, our agenda for action 2002, 8, 40 - 45.
6. Sánchez, S. F., Rovira J., Montse, M., Nadal, M., Domingo, J. L., Schuhmacher, M., Sierra, J., **2015**, Atmospheric Environment, 120, 109-116.
7. Adak M. D., Adak S., Purohit K. M., **2007**, Pollution Research, 26, 361-364.
8. Cohen, A.J., Ross, A.H., Ostro, B., Pandey, K. D., Krzyzanowski, M., Künzli, N., Gutschmidt, K., Pope, A., Romieu, I., Samet, J.M., Smith, K., **2005**. Environ. Health Part A 68, 1301-1307.
9. Harrison, R. M., Yin, J., **2000**. Total Environ., 249, 85-101.
10. Anderson, J.O., Thundiyil, J.G., Stolbach, A., **2012**, Med. Toxicol. 8, 166-175.



11. US EPA <http://www.epa.gov/pm/> (accessed 11.2.16).
12. Cifuentes, L.A., Vega, J., Keopfer, K., Lave, L.B., 2000. *Waste Manag.* 50, 1287-1298.
13. Cassee, F.R., Heroux, M.-E., Gerlofs, M.E., Kelly, F.J., 2013, *Inhal. Toxicol.* 25, 802e812.
14. Bermudez, G.M.A., Moreno, M., Invernizzi, R., Plá, R., Pignata, M.J., 2010, *Chemosphere* 78, 375-381.
15. Schuhmacher, M., Nadal, M., Domingo, J. L., 2009, *Chemosphere* 74, 1502-1508.
16. Xue, S. W., 2013, *Journal of Applied Geophysics*, 98, 73-78.
17. Mahmoud, A. A., Hani, A. Q., 2011, *Aerosol and Air Quality Research*, 11: 802-810.
18. Polat, R., Gürol, A., Budak, G., Karabulut, A., Ertugrul, M., 2004, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 83, 377-385.
19. Vijayan, V., Behera, S. N., Ramamurthy, V. S., Puri, S, Shahi, J. S , Singh, N. 1997, *X-ray Spectrometry*, 26, 65-68.
20. Bowie, S. H. U., Thornton I., *Environmental Geochemistry and Health*, Reidel Publishing Company, first edition, 1985, Hingham, U.S.A., pp. 97-118.
21. Hesham, G. I., Aly, Y. O., Mokhtar, S. E., Mohamed, A. A., 2012, *Journal of Environmental Science and Engineering*, A12, 620-628.
22. Srujan, S. M., 2014, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 4, 135-140.
23. Hediat, M. H. S., Al-Rumaih, M. M., Al-Dosar, M. A., 2011, *Saudi Journal of Biological Sciences*, 18, 227-237.
24. Giraldo, M. A., Tobon, J. I., 2006, *Revista de la Facultad de Minas*, 73, 69-81.
25. Clement, C. O., Fatoba, P. O., 2014, *Atmospheric Pollution Research*, 5, 270-282.
26. Carlsson, L. A., Nordstrand, T., Westerlind, B., 2001, *Journal of Sandwich Structures and Materials* 3, 253-267.
27. Sternbeck, J., Sjödin A., Andreasson, K., 2002, *Atmos. Environ.* 36, 4735-4744.