

NIVELES, COMPOSICIÓN Y FUENTES DE PM₁₀ y PM_{2.5} EN ESPAÑA: Aragón, Asturias, Castilla La Mancha, y Madrid



**Instituto de Diagnóstico Ambiental y
Estudios del Agua, IDÆA-CSIC
CIEMAT
Instituto de Salud Carlos III
Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio
Ambiente
S.D.G. de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial**

Abril de 2013

NIVELES DE PM₁₀ y PM_{2.5} EN ESPAÑA: Aragón, Asturias, Castilla La Mancha, y Madrid



**Instituto de Diagnóstico Ambiental y
Estudios del Agua, IDAEA-CSIC
CIEMAT
Instituto de Salud Carlos III
Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio
Ambiente
S.D.G. de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial**

Octubre de 2012

AUTORES

COORDINACIÓN:

Xavier QUEROL, María del Mar VIANA, Andrés ALASTUEY, Teresa MORENO
*Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), C/ Lluís Solé i Sabaris
s/n, 08028 Barcelona;*

Alberto MORAL, Alberto ORIO, María PALLARÉS, Santiago JIMÉNEZ,
*Calidad del aire y protección de la atmósfera, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio
Ambiente, Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial, Plaza San
Juan de la Cruz s/n, 28071 Madrid.*

INTRODUCCIÓN

Xavier QUEROL, María del Mar VIANA, Cristina RECHE, Andrés ALASTUEY, Teresa MORENO
*Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), C/ Lluís Solé i Safaris
s/n, 08028 Barcelona;*

ARAGÓN

María del Mar VIANA, Miguel ESCUDERO
*Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), C/ Lluís Solé i Safaris
s/n, 08028 Barcelona
Centro Universitario de la Defensa, Academia General Militar, Ctra. de Huesca s/n, 50090
Zaragoza*

AVILÉS (ASTURIAS)

Teresa MORENO, Marco PANDOLFI
*Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), C/ Lluís Solé i Safaris
s/n, 08028 Barcelona*

ALBACETE (CASTILLA LA MANCHA)

Pedro SALVADOR, Begoña ARTÍÑANO
*Centro de Investigaciones Energéticas, Mediambientales y Tecnológicas, CIEMAT, Avda.
Complutense 22, 28040 Madrid*

MADRID

Pedro SALVADOR, Begoña ARTÍÑANO
*Centro de Investigaciones Energéticas, Mediambientales y Tecnológicas, CIEMAT, Avda.
Complutense 22, 28040 Madrid*

SÍNTESIS DE RESULTADOS

Xavier QUEROL, María del Mar VIANA, Cristina RECHE, Andrés ALASTUEY, Jorge PEY,
Teresa MORENO, Marco PANDOLFI, María Cruz MINGUILLON, Fulvio AMATO, Noemí
PÉREZ, Michael CUSACK

*Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), C/ Lluís Solé i Safaris
s/n, 08028 Barcelona;*

Jesús DE LA ROSA

Dep. de Geología, Universidad de Huelva, Campus Universitario del Carmen, 21071 Huelva

Alberto MORAL, Alberto ORIO, María PALLARÉS, Santiago JIMÉNEZ,
*Calidad del aire y protección de la atmósfera, Subdirección General de Calidad del Aire y Medio
Ambiente Industrial, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Plaza S. Juan
de la Cruz, s/n, 28071 Madrid*

Begoña ARTÍÑANO, Pedro SALVADOR, Miguel SÁNCHEZ

*Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, CIEMAT
Avda. Complutense 22, 28040 Madrid*

María D. HERCE, Rosalía FERNÁNDEZ-PATIER, Saúl GARCÍA DOS SANTOS,
Instituto de Salud Carlos III, Ctra. Majadahonda-Pozuelo Km. 2,200, Madrid.

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUCCIÓN Y METODOLOGÍA	
1.1 ANTECEDENTES DEL ESTUDIO	1
1.2 MARCO NORMATIVO	2
1.3 OBJETIVOS	3
1.4 METODOLOGÍA	4
1.4.1 Zonas de estudio	4
1.4.2 Métodos de medida y muestreo de PM	8
1.4.3 Análisis de escenarios de transporte atmosférico	8
2. RESULTADOS: NIVELES DE PM₁₀ Y PM_{2.5}	
2.1. ALBACETE	9
2.1.1 Zona de estudio	9
2.1.2 Metodología	12
2.1.3 Dinámica atmosférica	15
2.1.4 Análisis de tendencias de los niveles de concentración de partículas y gases en el área de estudio	17
2.1.5 Niveles de partículas en suspensión en 2011	24
2.1.6 Patrones diarios y estacionales	30
2.1.7 Interpretación de series mensuales de PM ₁₀ y PM _{2.5}	36
2.1.8 Episodios de partículas	41
2.1.9 Resumen y Conclusiones	48
2.2. AVILÉS	51
2.2.1 Zona de estudio	51
2.2.2 Metodología	55
2.2.3 Dinámica atmosférica	58
2.2.4 Análisis de tendencias de los niveles de concentración de partículas y gases en el área de estudio	59
2.2.5 Niveles de partículas en suspensión en 2011	65
2.2.6 Patrones diarios y estacionales	70
2.2.7 Interpretación de series mensuales de PM ₁₀	79
2.2.8 Episodios de partículas	84
2.2.9 Resumen y Conclusiones	91
2.3. MADRID	94
2.3.1 Zona de estudio	94
2.3.2 Metodología	96
2.3.3 Dinámica atmosférica	99
2.3.4 Análisis de tendencias de los niveles de concentración de partículas y gases en el área de estudio.	101
2.3.5 Niveles de partículas en suspensión en 2011	108
2.3.6 Patrones diarios y estacionales	116
2.3.7 Interpretación de series mensuales de PM ₁₀ y PM _{2.5}	120
2.3.8 Episodios de partículas	127
2.3.9 Resumen y Conclusiones	133

2.4. ARAGÓN: ZARAGOZA Y MONZÓN	136
2.4.1 Zona de estudio	136
2.4.2 Metodología	140
2.4.3 Dinámica atmosférica	143
2.4.4 Análisis de tendencias de los niveles de concentración de partículas y gases en el área de estudio	145
2.4.5 Niveles de partículas en suspensión en 2011	150
2.4.6 Patrones diarios y estacionales	158
2.4.7 Interpretación de series mensuales de PM ₁₀ , PM _{2.5} y PM ₁	167
2.4.8 Episodios de partículas	175
2.4.9 Resumen y Conclusiones	183
3. SÍNTESIS DE RESULTADOS	188
3.1 INTRODUCCIÓN	188
3.2 RESULTADOS: NIVELES DE PM EN 2011	189
3.2.1. Albacete	189
3.2.2. Avilés	191
3.2.3. Madrid	192
3.2.4. Aragón: Zaragoza y Monzón	194
3.2.5. Comparación de las áreas de estudio con otras zonas de España	197
3.3. RESULTADOS: NIVELES DE PM EN 1999-2011	200
3.3.1. Metodología	200
3.3.2. Interpretación meteorológica	202
3.3.3. Niveles de PM	206
4. AGRADECIMIENTOS	215
5. BIBLIOGRAFÍA	216

1. INTRODUCCIÓN Y METODOLOGÍA

1.1. Antecedentes del estudio

El presente estudio se ha realizado en el marco de la encomienda de gestión para “la realización de trabajos relacionados con el estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado y metales en España” (UCAM 2006020031), entre el Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), que se desarrolla entre los años 2009-2012. Este convenio sucede a tres encomiendas de gestión anteriores, firmadas entre las mismas partes, que cubrieron los periodos de 2001-2003, de 2004-2006 y de 2006-2009. En el marco de las encomiendas de gestión anteriores se llevaron a cabo estudios en diversas zonas con diferentes rasgos climáticos y geográficos: Alcobendas, Badajoz, Barcelona, Bemantes, Cartagena, Huelva, Las Palmas, Llodio, Puertollano, Tarragona, Madrid, Melilla, Ponferrada, Santander y Torrelavega. En el presente convenio el estudio se ha extendido a Albacete (Castilla La Mancha), Avilés (Asturias), Zaragoza y Monzón (Aragón).

Los estudios han sido coordinados por el CSIC, y llevados a cabo por un equipo multidisciplinar integrado por personal investigador y técnico del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medio Ambientales y Tecnológicas), y el Instituto de Salud Carlos III. En la realización de dichos estudios han colaborado el Gobierno de Castilla La Mancha, el Gobierno del Principado de Asturias, la Comunidad Autónoma de Madrid, el Ayuntamiento de Zaragoza y el Gobierno de Aragón.

El propósito del estudio es profundizar en el conocimiento de la contaminación atmosférica por material particulado (PM) en España, en lo referente a los niveles de partículas de diámetro inferior a 10 y 2.5 (PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente) y sus principales fuentes emisoras. El principal objetivo es evaluar la problemática asociada a la implantación de las Directivas europeas de calidad del aire en lo referente a este contaminante, con especial atención a los procesos de transporte de material particulado natural desde el continente africano. En el presente informe se presentan los resultados relativos a los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} en las cinco ciudades de estudio seleccionadas: Albacete, Avilés, Madrid y Zaragoza y Monzón.

El informe concluye con un estudio comparativo entre los resultados obtenidos en el presente convenio y aquellos obtenidos en las encomiendas de gestión anteriores y otros convenios y contratos del CSIC, en los cuales se aplica la misma metodología. Estos incluyen estudios realizados para la Junta de Andalucía (Huelva, Campo de Gibraltar y Bailén), para el Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya (Tarragona, Barcelona y Montseny), para el Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Valencia (Zona cerámica de Castellón y Alicante), ENDESA (Monagrega), Gobierno de Cantabria (Torrelavega y Santander), Junta de Castilla y León (Ponferrada), Junta de Castilla La Mancha (Puertollano), Ciudad Autónoma de Melilla, Junta de Extremadura (Badajoz), Xunta de Galicia (Bemantes) Gobierno Vasco (Llodio), Murcia (Cartagena y Santa Ana), Canarias (Las Palmas), Baleares (Mallorca). En total se adjuntan datos de 42 estaciones.

El presente informe constituye la primera de dos entregas, y contiene resultados referentes a la caracterización de niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} y contaminantes gaseosos en las cinco zonas de estudio. En la segunda entrega se presentarán los resultados referentes a la caracterización química del material particulado.

1.2. Marco normativo

La determinación de los niveles de material particulado en la atmósfera (PM) es uno de los parámetros clásicos en el control de la calidad del aire, como consecuencia de sus efectos nocivos sobre la salud, el clima y los ecosistemas (Arimoto, 2001; Pope & Dockery, 2006).

En España, hasta el año 2001, el control de los niveles de PM se realizaba por medidas de humos negros (HN) y de partículas totales en suspensión (PST) según los Reales Decretos 1613/1985 (BOE nº 219 del 12/09/85) y 1321/1992 (BOE nº 289 del 02/12/92) que provienen de la incorporación a la legislación española de las Directivas Europeas 80/779/CEE y 89/427/CEE. A partir de julio de 2001 entró en vigor la Directiva Europea 1999/30/CE que establece “valores límite y, en su caso, umbrales de alerta con respecto a las concentraciones de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y para el medio ambiente en su conjunto”. Esta nueva Directiva produjo un cambio en los parámetros de medida pasándose a medir PM₁₀ (definido legalmente como la masa de partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 10 µm con una eficiencia de corte del 50 %) en vez de HN y PST, y estableciendo una mayor restricción en los valores límite. Esta Directiva proponía su implantación por medio de dos fases (2005 y 2010), aunque los valores indicativos fijados para 2010 no llegaron a ser ratificados en la evaluación del año 2003 (que se postergó hasta 2007), por lo que en la nueva Directiva 2008/50/CE (relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa) se establecieron como valores límite de PM₁₀ los fijados para 2005 (valor límite anual de 40 µg/m³ y límite diario de 50 µg/m³ para el percentil 90.4%, con 35 superaciones anuales permitidas). Además de estos valores límite de PM₁₀, en la nueva Directiva 2008/50/CE, se establece un valor objetivo para PM_{2.5} de 25 µg/m³ para 2010, que en 2015 se convertirá en valor límite. Además se establece un índice de exposición medio (IEM) para PM_{2.5}, basado en las mediciones efectuadas en ubicaciones de fondo urbano de distintas zonas y aglomeraciones del territorio de cada Estado miembro. Se evaluará como concentración media móvil trienal. El IEM para el año de referencia 2010 fue la concentración media de los años 2008, 2009 y 2010. El IEM tendrá que reducirse progresivamente según unas proporciones inversas a los valores absolutos de concentración. En todo caso se fija un valor objetivo del IEM de 20 µg/m³ en 2015 y de 18 µg/m³ en 2020. Para transponer al derecho español la Directiva 2008/50/CE se aprobó el nuevo Real Decreto 102/2011 en enero de 2011 relativo a la mejora de la calidad del aire. Al margen de la regulación de los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5}, la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2003) expone que la fracción 2.5-10 µm puede tener también impacto en la salud. El Real Decreto 102/2011 estableció también la necesidad de determinar los niveles de NH₃ en cinco estaciones de fondo rural cubriendo el país y en una estación de tráfico en aquellas ciudades con más de 500000 habitantes.

Tabla 1.1. Valores límite anual y diario de PM₁₀ y número de superaciones del valor límite diario y valores objetivo y límite anual y obligación en materia de concentración y objetivo de reducción de la exposición para PM_{2.5} establecidos por la Directiva Europea 2008/50/CE.

Parámetro de referencia	PM ₁₀	PM _{2.5}
Valor objetivo anual (µg/m ³)		25 (2010)
Valor límite anual (µg/m ³)	40	25 (2015)
Valor límite anual (µg/m ³) (Fase 2)		20 (2020)
Valor límite diario (µg/m ³)	50	
Número de superaciones del valor límite diario permitidas	35	
Obligación en materia de concentración de la exposición		20 (2015)*
Objetivo de reducción de la exposición de 2011 a 2020		Máx. del 20%**

* Valor de la media trienal de PM_{2.5} en estaciones de fondo urbano en 2013-2015

** Reducción de la media trienal de PM_{2.5} en estaciones de fondo urbano desde 2009-2011 a 2018-2020.

Además de los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5}, la Directiva 2008/50/CE establece un valor límite anual de Pb en PM₁₀ de 500 ng/m³ (a cumplir desde 2005), y la Directiva 2004/107/CE unos valores objetivo de As, Cd y Ni en PM₁₀ de 6, 5 y 20 ng/m³ como promedios anuales (a cumplir desde diciembre de 2012). Por último la Guía de calidad del aire de la OMS propone un valor límite anual de Mn de 150 ng/m³, y un valor diario de 1000 ng/m³ de V que no debería superarse nunca.

1.3. Objetivos

El presente estudio pretende evaluar las necesidades españolas en relación al cumplimiento de las Directivas 1999/30/CE, 2004/107/CE y 2008/50/CE referidas a las partículas en suspensión en el aire ambiente, por medio de la determinación y evaluación de los niveles de las diferentes fracciones granulométricas (PM₁₀ y PM_{2.5}), promedio de estudios que permitan interpretar las causas de posibles superaciones de los valores límite y objetivo. En el caso del posible incumplimiento de los valores límite anual o diario de PM, se pretende evaluar el origen natural o antropogénico de dichos incumplimientos.

El objetivo general del presente estudio es asesorar a los gestores de la calidad del aire en temas relacionados con la contaminación atmosférica por material particulado y metales mediante el análisis de series temporales recientes de niveles de partículas en suspensión. Para ello se consideran los siguientes objetivos específicos:

1. Interpretación de la variabilidad temporal de niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} en estaciones de control de calidad del aire en España.
2. Detección de episodios de aportes transfronterizos de partículas naturales (episodios africanos) que puedan inducir a la superación de los niveles límite de PM₁₀ en aire ambiente.

Los resultados de este informe resumen los resultados obtenidos para estos objetivos del proyecto. Se resumen los resultados referentes a la evaluación de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ y contaminantes gaseosos (NO_x, O₃, SO₂), así como de la interpretación de su variabilidad temporal y la influencia de episodios de contaminación de origen natural (africano), todo ello referido al periodo 2011-2012.

1.4. Metodología

1.4.1. Zonas de estudio

Las cuatro zonas de estudio seleccionadas en el presente convenio son Albacete (Castilla La Mancha), Avilés (Asturias), Madrid (Escuelas Aguirre) y Zaragoza y Monzón (Aragón).



Figura 1.1. Situación de las 5 estaciones de medida seleccionadas para el estudio de material particulado en España.

Albacete (Castilla La Mancha)

Albacete (38°59'44"N, 1°51'21"W, 686 m s.n.m.) es la capital de la provincia de Albacete, perteneciente a la comunidad autónoma de Castilla La Mancha. La estación de medida seleccionada para el presente estudio ha sido la de Albacete perteneciente a la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire de Castilla La Mancha. Sus coordenadas geográficas son 38°58'45"N, 01°57'07"W con una altitud de 686 m s.n.m. Se encuentra situada en un pequeño parque en el extremo Sureste del casco urbano, en una zona comercial residencial, se ha clasificado como una estación de fondo en un área suburbana. Las vías de tráfico más cercanas (2 m) corresponden a pequeñas carreteras (10 m de ancho) con un reducido nivel de circulación de vehículos. Las principales fuentes de material particulado en el entorno directo de la estación son el tráfico rodado y los procesos de combustión asociados a las instalaciones de calefacción y agua caliente de las áreas residenciales y comerciales de la misma ciudad. A escala regional, habría que destacar la presencia del Parque Empresarial de Campollano y el Polígono Industrial de Romica localizados respectivamente a unos 4,3 y 8,8 km al Norte de la estación así como del polígono industrial de Camporroso situado aproximadamente a 9,3 km al Sureste de la estación en las cercanías de la localidad de Chinchilla de Monte-Aragón. Por último destacar la presencia del Aeropuerto y de la Base Aérea a tan sólo 4 kilómetros del centro de la ciudad.

Avilés (Asturias)

La estación de medida "Plaza de la Guitarra", elegida para este estudio, se encuentra en la Plaza de Avilés del mismo nombre, con coordenadas 43°33'36"N - 5°55'34"O, a una altitud de 14 m s.n.m., y forma parte de la red ambiental de medición del Principado de Asturias. La estación aunque de fondo urbano está influenciada no solo por el tráfico local pero también por diversas actividades industriales localizadas en los alrededores, y que incluyen entre otras empresas como Cristalería Española, Asturiana de Zn, Aleastur, Alcoa, Arcelor y Fertiberia. En menor medida, otras fuentes que contribuyen a los niveles de contaminantes atmosféricos son actividades portuarias, actividades domésticas y el aeropuerto. Al margen de los focos de contaminación de origen antropogénico, debido a su localización en la costa cantábrica destaca la elevada influencia de aportes de tipo natural como son el aerosol marino y en menor medida del polvo mineral procedente de los desiertos norteafricanos.

Madrid (Escuelas Aguirre)

La estación de medida seleccionada para el presente estudio en la ciudad de Madrid ha sido la de Escuelas Aguirre, perteneciente a la red gestionada por el Ayto. de Madrid. Sus coordenadas geográficas son 03°40'52"W, 40°25'32"N con una altitud de 672 m s.n.m. Se encuentra situada en un entorno comercial-residencial urbano, en la confluencia de dos importantes vías de tráfico del centro de Madrid. Las principales actividades contaminantes que se producen habitualmente en el entorno de la estación corresponden al tráfico rodado, a los procesos de combustión asociados a las instalaciones de calefacción y agua caliente de las áreas residenciales y comerciales próximas y ocasionalmente a actividades de construcción/demolición llevadas a cabo en el entorno de la estación.

Aragón: Zaragoza y Monzón

El estudio se ha llevado a cabo en dos ubicaciones de fondo urbano de Aragón: una estación con influencia de tráfico en Zaragoza, y otra estación con influencia industrial en Monzón (Huesca). La estación de medida de la ciudad de Zaragoza se ubicó en uno de los patios exteriores del edificio de la Cámara de Comercio, en la Avenida San Juan de la Peña. Las coordenadas geográficas de la estación son 41°40'08"N y 0°52'18"O, a una altitud de 195 m s.n.m. Este emplazamiento se seleccionó dado su carácter representativo del fondo urbano con influencia de tráfico. Asimismo, se encuentra bajo la influencia de las emisiones generadas en el polígono industrial de Cogullada, en el que se encuentra ubicada, entre otras, una industria papelera. A escasos 10m de la estación, sobre la Avenida San Juan de la Peña, se encuentra la estación de control de calidad del aire del Ayuntamiento de Zaragoza "El Picarral", que cuenta con equipos automáticos para el muestreo de gases (NO₂, CO y O₃) y partículas (PM₁₀). La estación de Monzón, por otra parte, se ubicó en la C/ Calvario, en las inmediaciones de un parque infantil próximo a una escuela municipal. Sus coordenadas geográficas son 41°54'55"N y 0°11'31"O, a una altitud de 272 m SNM. Este emplazamiento se seleccionó dado su carácter representativo del fondo urbano con influencia de tráfico e industrial. Al Este del término municipal de Monzón se encuentra un polígono industrial con industrias dedicadas a diversas actividades como fabricación de ferroaleaciones (ferromanganeso) y silicomanganeso, de productos químicos, orgánicos e inorgánicos, Tetradifón (4-clorofenil-2,4,5-triclorofenilsulfona) y de feromonas, cloruro férrico, carburos de calcio, material plástico y policloruro de vinilo, así como un secadero de cereales.

Tabla 1.2. Localización y características de las 5 estaciones de medida seleccionadas para el estudio de material particulado en España.

	Longitud	Latitud	Altitud (m snm)	Ubicación	Tipo de estación	Equipo gravimétrico PM ₁₀ y PM _{2.5} (y disponibilidad)		Periodo de medidas	Numero días muestreo PM ₁₀ /PM _{2.5}	Disponibilidad equipo automático
Albacete (Castilla La Mancha)	1°51'21"O	38°59'44"N	686	Entorno comercial-residencial urbano	Suburbana	Digitel 91%	Digitel 85%	04/01/2011 31/01/2012	89/93	Beta PM ₁₀ -97% PM _{2.5} -95%
Avilés (Asturias)	5°55'34"O	43°33'36"N	14	Plaza de la Guitarra	Urbana-Industrial	MCV 87%	MCV 84%	04/01/2011- 31/01/2012	80/77	Beta PM ₁₀ -100%
Escuelas Aguirre (Madrid)	3°40'52"O	40°25'32"N	672	Entorno comercial-residencial urbano	Urbana-Tráfico	MCZ-16 76%	Digitel 77%	04/01/2011 31/01/2012	74/75	TEOM 95%
Zaragoza (Aragón)	0°52'18"O	41°40'08"N	195	Avenida San Juan de la Peña	Urbana	MCV 73%	Digitel 60%	19/12/2010 31/01/2012	74/61	GRIMM 85%
Monzón (Aragón)	0°11'31"O	41°54'55"N	272	C/ Calvario	Urbana-Industrial	MCV 53%	MCV 56%	01/01/2011 05/02/2012	47/49	GRIMM 89%



Figura 1.2. Estaciones de muestreo seleccionadas.

1.4.2. Métodos de medida y muestreo de PM

La principal característica del presente estudio, así como de los anteriores, es la aplicación de una metodología común que garantiza la comparabilidad entre los resultados. La instrumentación utilizada es la siguiente:

- Captadores gravimétricos de alto volumen para la determinación de niveles y muestreo de PM₁₀ y PM_{2.5} con resolución diaria (24h). El muestreo se efectuó entre enero de 2011 y enero de 2012, aunque este periodo varía en cada estación, con una frecuencia de 2 filtros por semana de cada fracción con días móviles de muestreo de manera que la toma de muestras se realizó proporcionalmente en días laborales y fines de semana. Al inicio del muestreo de PM se realizaron calibraciones de los caudales de aspiración de los equipos en cada una de las estaciones de muestreo (calibraciones realizadas por personal técnico del Instituto de Salud Carlos III).
- Contadores ópticos (espectómetros láser GRIMM) para la determinación en continuo de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁, con resolución horaria. Las medidas se realizaron en continuo desde enero de 2011 a enero de 2012. Los datos automáticos fueron corregidos en todas las estaciones con respecto a los equipos gravimétricos.
- Instrumentación automática para la medida de niveles de PM₁₀, del tipo TEOM 1400a Rupprecht & Patashnik, o monitores de atenuación beta (Beta Met One BAM 1020 o Dasibi 710), en todas las estaciones excepto en Aragón. Las medidas obtenidas con estos equipos fueron también corregidas con respecto a las gravimétricas
- Monitores convencionales para la determinación de las concentraciones de contaminantes gaseosos (SO₂, NO, NO₂, O₃ y CO) en todas las estaciones.

1.4.3. Análisis de escenarios de transporte atmosférico

Paralelamente al muestreo de material particulado se realiza la interpretación a escala diaria del origen de las masas de aire que afectan a cada una de las zonas de estudio, mediante el análisis de mapas meteorológicos y retrotrayectorias. Las retrotrayectorias isentrópicas son calculadas por medio del modelo HYSPLIT 4 (Draxler & Rolph, 2003), a escala diaria a las 12h, con intervalos de 6 horas y tomando el transporte realizado los 5 días anteriores. Las alturas de partida de las retrotrayectorias son 750, 1500 y 2500 m sobre la superficie. Este estudio permite realizar un análisis estadístico de los escenarios meteorológicos y de transporte atmosférico con predominio en cada una de las zonas de estudio.

Durante dicho análisis diario se presta especial atención a los episodios de transporte de masas de aire desde el continente africano, los cuales son detectados con la ayuda de mapas de aerosoles BSC-DREAM (Pérez et al., 2006), SKIRON (Kallós et al., 1997), mapas NAAPS de espesor óptico de aerosoles y de polvo en superficie de la Meteorology Division del Naval Research Laboratory, USA, e imágenes de satélite SeaWiFS de la NASA (McClain et al., 1998).

2. RESULTADOS: NIVELES DE PM₁₀ Y PM_{2.5}

2.1. Albacete

2.1.1. Zona de estudio

Albacete (38°59'44"N, 1°51'21"W, 686 m s.n.m.) es la capital de la provincia de Albacete, perteneciente a la comunidad autónoma de Castilla La Mancha. Con una población de 170.475 habitantes (215.887 en el área metropolitana), según datos del INE de 2010, es la mayor ciudad en número de habitantes de toda Castilla La Mancha.

Está situada al sureste de la Meseta Central, concretamente en la comarca de los Llanos de Albacete, de la que es su único municipio, siendo el más extenso de la provincia con sus 1.126km². La mayor parte del mismo está situado en pleno llano manchego, en el centro de la antigua comarca de la Mancha de Montearagón. El norte del municipio, sin embargo, está constituido por una hoz formada por el río Júcar, que traza el límite municipal. A lo largo de este río se encuentran los parajes naturales de La Marmota, Cuasiermas y Las Mariquillas. El extremo sur del municipio, en cambio, está formado por un relieve más ondulado, con pequeñas sierras, que constituyen la antesala de los Sistemas Prebéticos.



Figura 2.1.1. Mapa de situación de Albacete (izquierda) y de su casco urbano (derecha), en el que se señala la ubicación de la estación de muestreo de Albacete.



Figura 2.1.2. Mapa de situación de la estación de muestreo de Albacete (superior), indicando la ubicación de alguno de los principales focos puntuales de emisión de material particulado atmosférico. Vista panorámica desde el entorno de la estación de muestreo de Albacete (inferior).

El clima de Albacete es mediterráneo continentalizado, es decir se trata de un clima templado pero con temperaturas extremas en invierno y en verano. Según el registro histórico de valores meteorológicos para el periodo 1971-2000, en el Observatorio Meteorológico de la Base Aérea de Los Llanos (38°57'08"N, 01°51'47"W, 704 m s.n.m.) de la Red de AEMET, los valores medios de temperatura y precipitación han sido los siguientes:

Temperatura media anual: 13,6°C

- Temperatura media en el mes de Enero: 4,8°C
- Temperatura mínima alcanzada: -24 C, en la madrugada del 3 de Enero de 1971 al 4 de Enero de 1971 (la más baja registrada por una capital de provincia española, si bien fue tomada en la Base Aérea de Los Llanos, fuera de la ciudad)
- Temperatura media en el mes de Julio: 24,3°C
- Temperatura máxima alcanzada: 42,6 C, el 17 de Julio de 1978

Precipitación:

- Media anual acumulada: 367 mm
- Número medio anual de días con precipitación: 53

La ciudad de Albacete basa su economía en el sector servicios y en el comercio, aunque mantiene su tradicional actividad agrícola. También cuenta con dos zonas industriales como son el Parque Empresarial de Campollano y el Polígono Industrial de Romica, a los que hay que sumar los polígonos industriales de la Automoción y el Parque Aeronáutico y Logístico de Albacete (creado en las inmediaciones del Aeropuerto). En localidades cercanas también existe una cierta actividad industrial. Muestra de ello son los polígonos industriales de Camporroso en Chinchilla de Monte-Aragón, de Torobizco en La Gineta y el de Montalvos. En cualquier caso se trata en su mayor parte de empresas de servicios, que a priori no generan emisiones de especies contaminantes de relevancia.

Su estratégica situación a medio camino entre Madrid y la costa de Levante convierten a esta ciudad en un nudo de comunicaciones, de manera que en sus proximidades se pueden encontrar las autovías de Murcia (A-30), de Alicante (A-31) y de Linares-Albacete (A-32). En el extremo sur de la ciudad se encuentra el Aeropuerto de Albacete-Los Llanos, muy cerca de la Base Aérea del mismo nombre.

Con respecto al tráfico y teniendo en cuenta los datos oficiales de la DGT actualizados hasta el mes de Diciembre del año 2010, el parque móvil de la provincia de Albacete está compuesto por algo más de 260.000 vehículos. Esta cifra representa tan sólo el 0,86% del total de los matriculados en España. En cuanto a su composición por tipo de vehículos, el 67,3% son turismos, el 20,0% son camiones o furgonetas, el 7,8% son motocicletas, el 2,1% remolques y semi-remolques, el 1,2% tractores industriales y el 0,2% son autobuses.

En total, un 60% de todos los vehículos consume gas-oil y un 38% gasolina. El 58% de los turismos, el 90% de los camiones y furgonetas y el 99% de los autobuses y los tractores industriales utilizan el gas-oil como combustible mientras que el 100% de las motocicletas, el 42% de los turismos y el 10% de los camiones y furgonetas usan gasolina.

La estación de medida seleccionada para el presente estudio ha sido la de Albacete perteneciente a la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire de Castilla-La Mancha. Sus coordenadas geográficas son 38°58'45"N, 01°57'07"W con una altitud de 686 m s.n.m. Se encuentra situada en un pequeño parque en el extremo Sureste del casco urbano,

en una zona comercial residencial junto al estadio de fútbol "Carlos Belmonte". Se ha clasificado como una estación de fondo en un área suburbana (Figuras 2.1.1 y 2.1.2). Las vías de tráfico más cercanas (2 m) corresponden a pequeñas carreteras (10 m de ancho) con un reducido nivel de circulación de vehículos.

Las principales actividades antropogénicas que a priori podrían afectar localmente a los niveles de concentración de especies contaminantes registradas en esta estación serían las correspondientes al tráfico rodado y a los procesos de combustión asociados a las instalaciones de calefacción y agua caliente de las áreas residenciales y comerciales de la misma ciudad. A escala regional, habría que destacar la presencia del Parque Empresarial de Campollano y el Polígono Industrial de Romica localizados respectivamente a unos 4,3 y 8,8 km al Norte de la estación así como del polígono industrial de Camporroso situado aproximadamente a 9,3 km al Sureste de la estación en las cercanías de la localidad de Chinchilla de Monte-Aragón. Por último destacar la presencia del Aeropuerto y de la Base Aérea a tan sólo 4 kilómetros del centro de la ciudad (Figura 2.1.2).

Consecuentemente, las emisiones más características en el entorno de la estación de muestreo pueden resumirse como:

Tráfico: NO_x, CO, material particulado
Sistemas de calefacción: material particulado, NO_x, SO₂, CO₂
Construcción/demolición: material particulado
Industria: NO_x, SO₂, CO₂, COV, material particulado.

Se trata pues de una estación localizada en una ciudad de tamaño medio, en un entorno de fondo urbano, pero que puntualmente podría verse afectada por las emisiones a escala regional de una serie de fuentes de emisión de partículas, muy diferenciadas entre sí, como pueden ser el aerosol mineral, las emisiones locales procedentes del tráfico y de las instalaciones residenciales de calefacción y agua caliente, las procedentes de las actividades desarrolladas en las zonas industriales próximas o bien las originadas en el aeropuerto.

2.1.2. Metodología

Con el objetivo de determinar los niveles de concentración y la composición química del material particulado atmosférico que se registran en el entorno de la ciudad de Albacete, se ha llevado a cabo un muestreo semanal de los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} con equipos manuales a lo largo del año 2011 y parte del 2012 en la estación de Albacete.

La medida por el método gravimétrico de los niveles de PM₁₀ y de PM_{2.5} en esta estación, ha consistido en un muestreo móvil realizado dos días por semana para ambas fracciones de tamaño con captadores de alto volumen. Se han usado captadores DIGITEL DHA 80 a 30 m³/h, equipados con cabezales específicos para PM₁₀ y PM_{2.5} también DIGITEL. El cabezal PM_{2.5} y el equipo de muestreo DIGITEL está considerado como de referencia en la Norma UNE-EN 14907: 2006. En estos muestreos se han utilizado filtros de fibra de cuarzo de 150 mm de diámetro de la marca PALL modelo QAO-UP2500.

El muestreo comenzó en la segunda semana del mes de Enero de 2011 y finalizó en la última del de Enero de 2012.

Durante este periodo se han obtenido con los equipos manuales un total de 92 y 86 muestras válidas sobre un total de 98 previstas en cada fracción de tamaño. Ello

representa respectivamente, el 94% y el 88% de las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} planeadas. De esta manera se ha podido obtener un número altamente representativo de muestras para la determinación de los niveles de ambos parámetros por gravimetría, las cuales posteriormente van a permitir la caracterización química del material particulado recogido en las mismas. Conviene aclarar que las muestras que han resultado no ser válidas para su pesada y/o análisis, no se han concentrado en un periodo específico sino que se han distribuido a lo largo del periodo de medida. Por eso no se cree que dichas pérdidas hayan afectado a la representatividad de la base de datos finalmente obtenida.

Simultáneamente al muestreo, se han registrado en continuo durante el periodo de medida los niveles de concentración de PM₁₀, PM_{2.5} y los de contaminantes gaseosos (NO₂, NO, SO₂, CO y O₃) con una serie de equipos automáticos instalados en esta estación. En concreto, la estación de Albacete cuenta con equipos automáticos para la medida en continuo de la concentración de PM₁₀ y PM_{2.5}, basados en el método de atenuación de la radiación Beta (Modelo Beta Met One BAM1020).

Con respecto a los contaminantes gaseosos el porcentaje de datos horarios válidos disponibles durante el año 2011 ha superado el 95% en todos los parámetros, excepto en el caso del SO₂ que resultó ser del 88%. En el caso de los monitores de partículas, hay que señalar que finalmente se dispuso de una cobertura de datos horarios válidos del 97% para PM₁₀ y del 95% para PM_{2.5}.

La Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011 establecen que la determinación de los niveles de partículas se ha de realizar o bien utilizando instrumentación de referencia (equipo manual de alto volumen), o bien utilizando equipos que puedan demostrar su equivalencia con un instrumento de referencia. Por ello en el presente estudio se ha llevado a cabo la intercomparación entre los equipos de medida de PM₁₀ y PM_{2.5} manuales y los automáticos basados en el método de atenuación de la radiación Beta. De esta manera se han podido corregir los datos de los equipos automáticos, los cuales han cubierto todo el periodo de estudio y con una mayor resolución temporal que los manuales. Dicha intercomparación se ha realizado de acuerdo con las pautas establecidas por el Grupo de Trabajo sobre Material Particulado en el documento *Guidance to Member States on PM₁₀ monitoring and Intercomparisons with the reference method* (<http://europa.eu.int/comm/environment/air/pdf/finalwgreporten.pdf>).

La Figura 2.1.3 muestra la intercomparación entre los valores de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidos con el método gravimétrico y los niveles medios calculados a partir de los datos horarios registrados con los equipos automáticos, durante los periodos correspondientes de medida. Los valores correspondientes del coeficiente de correlación lineal r^2 han sido 0,75 y 0,31, respectivamente.

Como puede verse existe una buena correlación lineal, entre los valores de concentración de PM₁₀ obtenidos con el método gravimétrico y con el de atenuación de la radiación Beta. El monitor automático al parecer ha sobrestimado los valores de concentración de PM₁₀ con respecto a los obtenidos con el método gravimétrico de referencia. En el caso de los valores de concentración de PM_{2.5}, dicha correlación lineal ha sido bastante más pobre. En este caso ha habido periodos a lo largo del año en los que el monitor automático sobrestimaba los valores de concentración de PM_{2.5} con respecto a los obtenidos con el método gravimétrico y otros en que los subestimaba. El comportamiento de los valores registrados por este equipo automático, no ha presentado ningún tipo de evolución estacional ni tampoco ha podido asociarse con las emisiones de alguna fuente en particular.

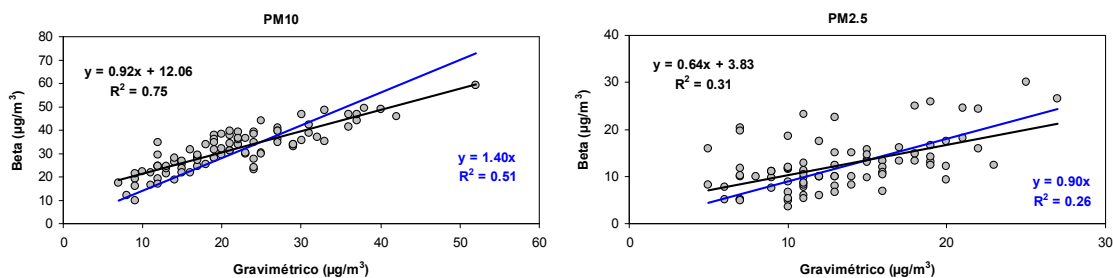


Figura 2.1.3. Intercomparación entre las medidas gravimétricas y automáticas (Beta) realizada para las fracciones PM₁₀ (izquierda) y PM_{2.5} (derecha).

Los resultados de este ejercicio han permitido obtener los factores utilizados para corregir los datos horarios registrados con los equipos automáticos para todo el periodo de muestreo (0,69 y 1,07 respectivamente para PM₁₀ y PM_{2.5}) con respecto a los datos gravimétricos (de referencia). Así finalmente se ha podido trabajar con las series completas de valores horarios corregidos de PM₁₀ y PM_{2.5}, para todo el periodo de muestreo.

Sin embargo, es necesario destacar que la citada Guía para la medida de PM₁₀, exige como requisitos para obtener una intercomparación válida, el que se obtengan valores del coeficiente de correlación superiores a 0,8 y que además la ordenada en el origen (b) de la fórmula de regresión lineal ($Y = ax + b$) sea inferior a 5 (en valores absolutos). En este caso puede observarse que tanto en el caso de la fracción PM₁₀ como en el de la PM_{2.5} se incumplen ambos requerimientos, excepto el referido a la ordenada en el origen para los valores de PM_{2.5}.

Puesto que la estación de Albacete está equipada con sensores meteorológicos, tanto de dirección y velocidad de viento como de humedad relativa, temperatura, presión atmosférica y precipitación, se han analizado los datos registrados en la torre meteorológica de esta estación para la interpretación de la dinámica atmosférica que ha tenido lugar en el entorno de Albacete. Los datos se han registrado por los distintos sensores con una frecuencia quinceminutal. La cobertura de datos válidos ha sido cercana al 99% durante el año 2011.

Por último señalar que se ha realizado una estimación de los distintos escenarios meteorológicos dominantes a lo largo del periodo de muestreo y de su influencia en los niveles de concentración de partículas en la zona de estudio. Para ello se ha realizado un análisis simultáneo de los boletines meteorológicos diarios de AEMET, así como de las ejecuciones de distintos modelos meteorológicos. De esta manera se han calculado diariamente con el modelo HYSPLIT, retrotrayectorias de masas de aire de 5 días de duración con origen en Albacete y a distintas alturas (750, 1500 y 2500 m s.n.m.) y también se han recopilado y estudiado las ejecuciones diarias de los modelos SKIRON, BSC-DREAM y NAAPs. Se le ha prestado una especial atención a la existencia de posibles aportes externos de partículas, procedentes tanto del continente africano como del europeo.

A efectos de cuantificar los aportes de polvo africano a los niveles diarios de PM₁₀ durante los episodios africanos identificados de esta manera, se ha aplicado la metodología desarrollada conjuntamente entre el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente de España y la Agência Portuguesa do Ambiente: PROCEDIMIENTO PARA LA IDENTIFICACIÓN DE EPISODIOS NATURALES DE PM₁₀ Y PM_{2.5}, Y LA DEMOSTRACIÓN DE CAUSA EN LO REFERENTE A LAS SUPERACIONES DEL VALOR LÍMITE DIARIO DE PM₁₀.

Dicho procedimiento puede consultarse en <http://www.marm.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/gestion/Naturales.aspx> y en las Directrices de la Comisión Europea para la demostración y el descuento de superaciones atribuibles a fuentes naturales: http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/sec_2011_0208.pdf.

Esta metodología se basa en la identificación de los días en los que se produce transporte de polvo Africano a regiones concretas de la Península Ibérica, a través de las herramientas de índole meteorológica mencionadas en el párrafo anterior y en un análisis estadístico basado en el cálculo del percentil 40 de los valores de concentración diarios de PM₁₀ registrados en series móviles de 30 días, en diversas estaciones de medida de fondo rural situadas en las distintas regiones. El valor diario obtenido de este percentil es un indicador del valor de fondo regional sin contenido de polvo Africano, existente en las distintas estaciones de fondo regional (Escudero et al., 2007; MAGRAMA, 2009). Dicho valor se puede sustraer de los valores diarios de PM₁₀ registrados en dichas estaciones durante los días de transporte de polvo Africano, lo que permite obtener una estimación de los valores de carga neta de polvo transportado hasta cada región.

Por tanto en aquellos días en que se produzca una superación del valor límite diario de PM₁₀ durante un episodio de intrusión de polvo Africano, en una estación de medida es posible atribuir el origen de la superación o no al polvo Africano sustrayendo la carga neta estimada de polvo Africano obtenida en la estación de fondo rural más cercana. Si el resultado de la sustracción es inferior a 50 µgPM₁₀/m³, la superación registrada en esta estación es atribuible a la contribución de polvo Africano. Con esta metodología es posible también obtener una estimación de la contribución del polvo Africano a la concentración media anual de PM₁₀ registrada en una estación de medida, a partir del cálculo de la diferencia entre la concentración media anual calculada a partir de la serie temporal de datos diarios de concentración de PM₁₀ obtenida en esa estación y de la serie temporal de datos diarios de PM₁₀ obtenida después de restar la carga neta de polvo Africano estimada para cada día en que se produjo un episodio de intrusión de polvo Africano (Escudero et al., 2007).

Es necesario señalar que esta metodología ha sido desde el año 2004 el procedimiento de referencia Español y Portugués para la identificación y cuantificación de las contribuciones de polvo Africano a los niveles de PM₁₀. Su uso en estaciones de medida de PM₁₀ existentes a lo largo de la cuenca mediterránea ha demostrado ser también adecuado (Querol et al., 2009) y en comparación con otras metodologías propuestas ha demostrado una mejor aplicabilidad (Viana et al., 2010). Recientemente ha sido incluida en la "EC Guidance for Member States" en la sección relativa a los eventos naturales, que está siendo preparada de acuerdo con la directiva 2008/CE/50.

2.1.3. Dinámica atmosférica

Con el objetivo de caracterizar los flujos de viento que a escala regional se producen en la cuenca aérea de Albacete, se ha realizado un análisis de los datos horarios de dirección y velocidad de viento, registrados en distintos emplazamientos de medida de esta cuenca aérea.

La Figura 2.1.4 muestra la rosas de vientos para el periodo 1971-2000 obtenida en el Observatorio Meteorológico de la Base Aérea de Los Llanos de la Red de AEMET. Se han excluido los datos correspondientes a periodos de calma. Tales periodos han representado respectivamente el 22% de los datos totales.

Los sectores de viento predominantes han sido los correspondientes al segundo (S-SE) y cuarto (W-NW) cuadrante (Figura 2.1.4a). El carácter continental de la Meseta imprime un predominio al régimen de vientos (García de Pedraza y Reija, 2000) de tal manera que en otoño e invierno fluyen del interior hacia la periferia (régimen anticiclónico) (Figura 2.1.4b) mientras que en primavera y verano son absorbidos hacia el interior (baja térmica) (Figura 2.1.4c).

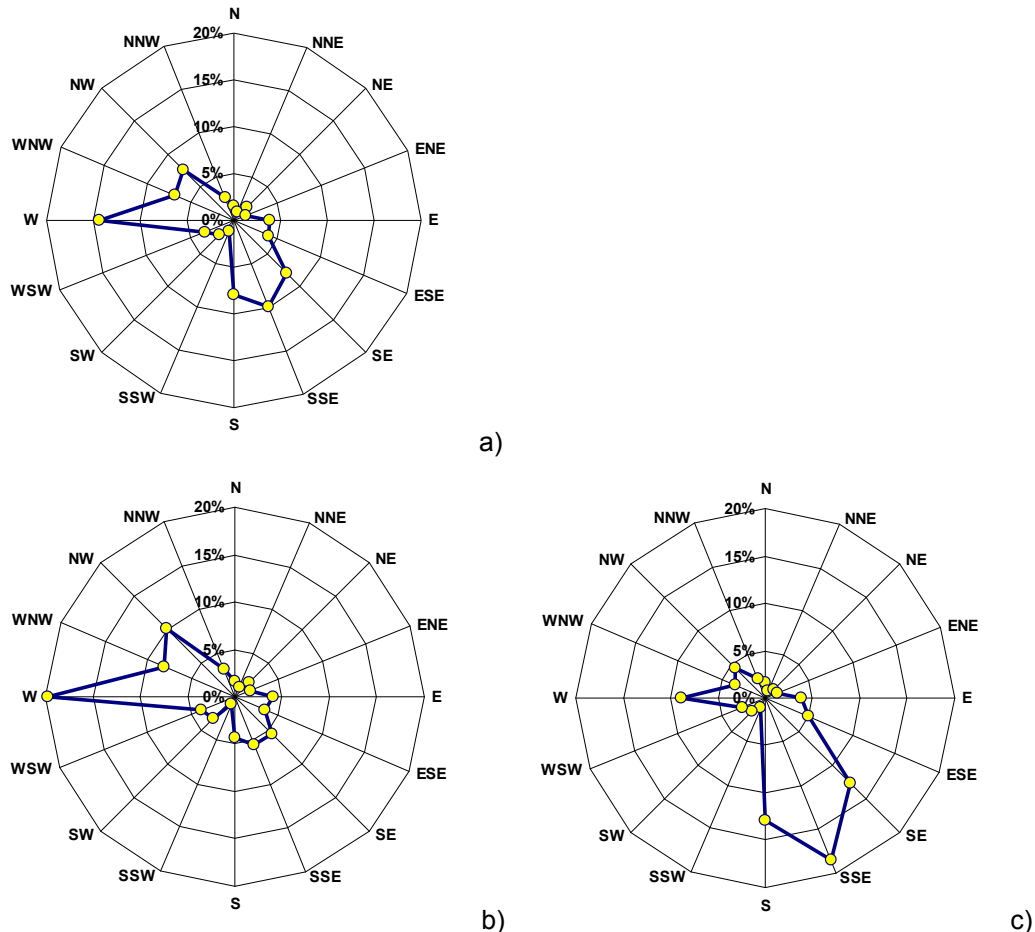


Figura 2.1.4. Rosa de vientos obtenida en el Observatorio Meteorológico de la Base Aérea de Los Llanos (Red AEMET) para el periodo 1971-2000 (a) y para los meses de Febrero (b) y Julio (c) de ese periodo.

Entrando más en detalle y con el objetivo de identificar patrones cíclicos diarios de dirección del viento, se han calculado las medias vectoriales de la dirección de viento para cada hora de cada mes lo largo del año 2011 en la torre meteorológica de la estación de Albacete. Se han eliminado las calmas y se han representado en la Figura 2.1.5 junto al correspondiente valor medio horario de la velocidad del viento. La rosa de vientos obtenida a partir de estos valores para el año 2011 (Figura 2.1.6a) sigue el patrón obtenido para la serie histórica 1971-2000 (Figura 2.1.4a).

Este análisis muestra que en promedio no parece que se produzcan circulaciones cíclicas diarias de la dirección del viento. Durante los meses de invierno (Enero, Febrero y Diciembre) predominan los vientos de componente W-NW, mientras que en los de primavera y otoño son más frecuentes los de componente SE-S.

Entre los meses de Junio y Agosto se aprecia un cierto comportamiento cíclico diario, de manera que en las primeras horas del día la dirección de viento tiene una componente SE-S. Posteriormente y a partir de la salida del sol, se produce un giro en la dirección del viento, de manera que toma componente W durante la tarde (Figura 2.1.6b).

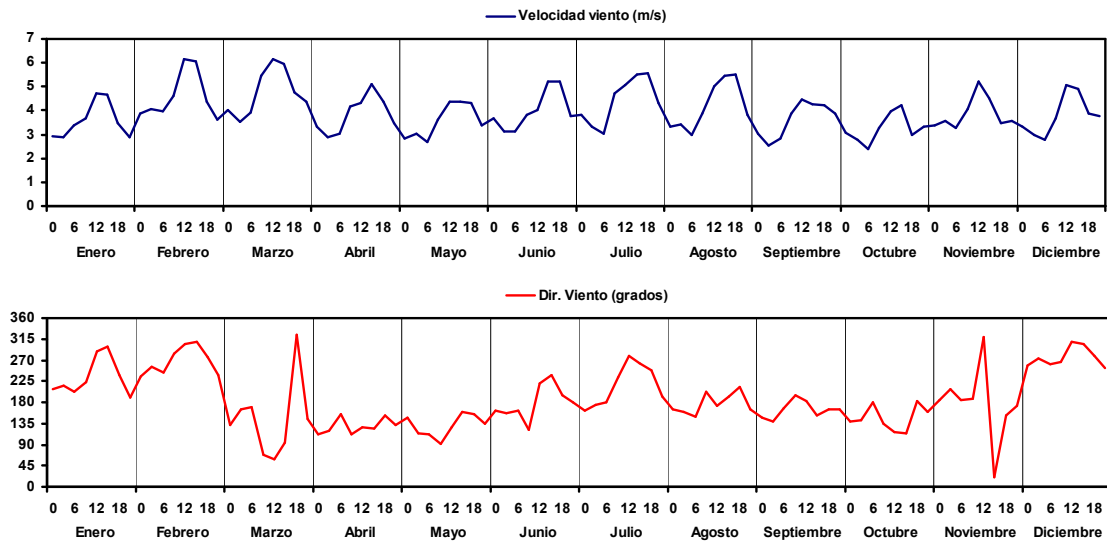


Figura 2.1.5. Evolución anual de los valores horarios (hora local) de dirección y velocidad del viento en la torre meteorológica de la estación de Albacete.

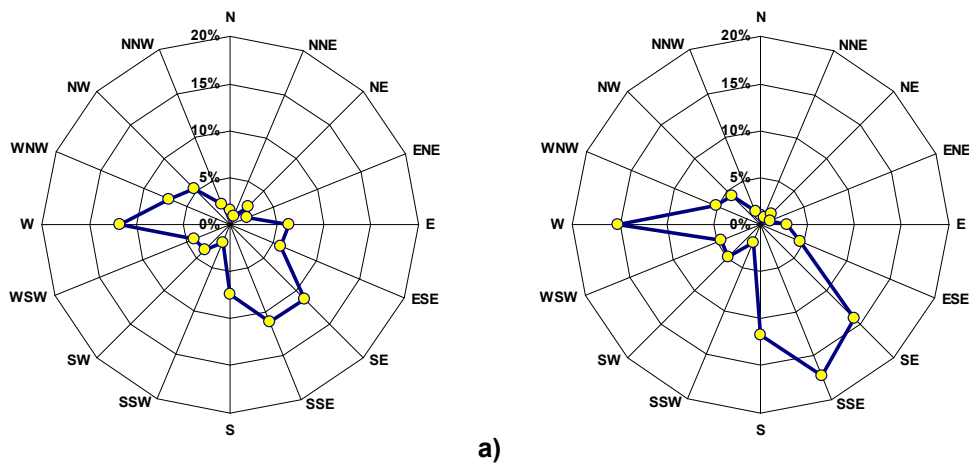


Figura 2.1.6. Rosa de vientos obtenida a partir de los valores horarios (hora local) de dirección y velocidad del viento en la torre meteorológica de la estación de Albacete para el año 2011 (a) y para los meses de Junio, Julio y Agosto de este mismo año (b).

2.1.4. Análisis de tendencias de los niveles de concentración de partículas y gases en el área de estudio.

Con el objetivo de caracterizar la evolución de los niveles medios de concentración de PM₁₀, PM_{2.5} y de contaminantes gaseosos en Castilla La Mancha, se han analizado los niveles medios anuales y mensuales de los mismos, desde que existen registros continuos de niveles de PM₁₀ en estaciones de medida representativas de distintos entornos característicos.

Junto a la estación de medida objeto del presente estudio, Albacete representativa de un entorno de fondo urbano, se han obtenido y analizado los datos de concentración en una estación suburbana industrial localizada en el entorno de Puertollano (Barriada 630) y en una estación de fondo regional perteneciente a la red europea EMEP (Zarra, Valencia).

En las estaciones de Albacete y Barriada 630, pertenecientes a la Red de Calidad del Aire gestionada por la Comunidad de Castilla La Mancha, existen registros en continuo de PM₁₀ desde el mes de Julio del año 1999. Por ello durante este año no se superó el 50% de datos medios diarios válidos. En cambio los niveles de PM_{2.5} comenzaron a registrarse a partir del año 2008 en Albacete, siendo ésta la única estación de la red que registra de manera simultánea valores de PM₁₀ y PM_{2.5} además de la de Toledo. Dicha estación cambió de ubicación en el año 2006 y además en ambos casos ha estado situada en un emplazamiento suburbano de fondo, por lo que no se ha seleccionado para este estudio por la semejanza de sus características con la de Albacete. La estación de Barriada 630 sí que tiene un importante registro histórico de valores de PM₁₀, aunque en la misma no se registraron datos durante algunos meses de los años 2002 y 2003. En consecuencia, durante los mismos no llegaron a registrarse más del 50% de datos medios diarios válidos. Pese a que no es la estación que ha registrado históricamente los valores más elevados de concentración de PM₁₀ en el entorno de Puertollano, se ha seleccionado para este estudio de tendencias dado que otras estaciones como Calle Ancha (urbana industrial) ya no registran concentraciones de partículas en este rango de tamaño desde el mes de Julio de 2008.

En cuanto a la estación de Zarra, existen valores diarios en continuo de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} desde el mes de Marzo de 2001. Esta estación está situada a unos 67 km al ENE de Albacete (40°56'04" N, 3°28'19"W, 995 m s.n.m.) y aunque está emplazada geográficamente en la Comunidad Valenciana es la estación de fondo regional más cercana a Albacete y con mejores registros históricos en cuanto a cobertura de datos disponibles de concentración de partículas.

En consecuencia y teniendo en cuenta la disponibilidad de datos existente de PM₁₀ y PM_{2.5} se ha seleccionado como periodo de estudio el comprendido entre los años 2000 y 2010. En la Tabla 2.1.1 se muestran los valores medios anuales disponibles de PM₁₀, PM_{2.5} y de contaminantes gaseosos (SO₂, NO, NO₂, O₃ y también CO en Albacete y Barriada 630) para el periodo 2000-2010.

Para la realización del análisis de tendencias de las series de valores medios mensuales de concentración de partículas y gases, se ha utilizado el software libre openair (Carslaw and Ropkins, 2012, Carslaw, 2012) el cual opera en lenguaje informático R. Para estimar la magnitud de la tendencia de una serie temporal de datos se han calculado valores de la pendiente de la misma, expresadas como variación por unidad de tiempo. Pendientes positivas o negativas indican un aumento o reducción, respectivamente en la evolución de los valores de concentración del contaminante estudiado. Las pendientes se han estimado a partir del método de Theil-Sen (Hirsch et al., 1982), como la mediana de todas las pendientes individuales obtenidas entre todos los valores medios mensuales. De esta manera al usar la mediana, el valor estimado de la pendiente se ve muy poco afectado por valores extremadamente altos o bajos de la serie de datos. Este método permite realizar estimaciones sobre la incertidumbre de la pendiente (intervalos de confianza) y sobre

su significación estadística y para ello el software openair utiliza técnicas de bootstrap (Efron and Tibshirani, 1993; Hopke et al., 1995; Wehrens et al., 2000).

Tabla 2.1.1. Niveles medios anuales de PM₁₀ y PM_{2,5} y de contaminantes gaseosos (en µg/m³ excepto en el caso del CO (mg/m³)) en las estaciones de Albacete (fondo urbano), Barrio 630-Puertollano (suburbana industrial) y Zarra (fondo rural) durante el periodo 2000-2010. ND: Datos no existentes. PD: porcentaje anual de datos válidos inferior al 60%.

Albacete	PM₁₀	PM_{2,5}	SO₂	CO	NO	NO₂	O₃
2000	45	ND	5	0,31	10	16	66
2001	48	ND	4	0,35	10	13	72
2002	53	ND	4	0,32	8	15	69
2003	57	ND	4	0,33	8	17	70
2004	52	ND	3	0,35	12	20	67
2005	48	ND	4	0,33	9	15	68
2006	49	ND	3	0,35	8	19	65
2007	39	ND	3	0,32	9	20	51
2008	33	ND	2	0,30	5	15	61
2009	38	15	3	0,29	5	9	63
2010	34	14	4	0,22	5	13	62

Barriada 630	PM₁₀	PM_{2,5}	SO₂	CO	NO	NO₂	O₃
2000	33	ND	18	ND	7	22	57
2001	31	ND	18	ND	5	17	73
2002	PD	ND	17	ND	4	15	66
2003	PD	ND	10	PD	5	17	70
2004	38	ND	11	0,33	7	28	60
2005	38	ND	10	0,32	9	20	60
2006	34	ND	8	0,27	7	20	65
2007	38	ND	9	0,39	6	20	53
2008	31	ND	6	0,34	8	20	55
2009	31	ND	6	0,30	5	14	55
2010	27	ND	7	0,25	4	17	59

Zarra	PM₁₀	PM_{2,5}	SO₂	NO	NO₂	O₃
2000	ND	ND	1,24	0,16	4	81
2001	16	9	1,45	0,15	3	80
2002	15	8	1,26	0,17	4	81
2003	16	8	1,43	0,15	5	83
2004	17	8	0,94	0,16	4	79
2005	15	8	0,84	0,18	4	84
2006	14	8	0,74	0,17	4	81
2007	14	9	0,78	0,18	4	76
2008	17	6	0,62	0,11	3	80
2009	14	6	0,35	0,18	3	82
2010	12	6	0,32	0,38	4	85

Esta metodología de análisis de datos permite estimar parámetros estadísticos y su grado de incertidumbre (intervalos de confianza, desviaciones estándar, tests de hipótesis,...) a partir de la creación, bajo ciertas restricciones, de múltiples muestras aleatorias a partir de los datos originales.

En la Tabla 2.1.2 se muestran los valores de las pendientes, así como su significación estadística para los distintos contaminantes analizados en los tres emplazamientos. En la mayor parte de los casos en los que se han identificado tendencias estadísticamente significativas, los niveles de confianza han sido del 99,9%.

Tabla 2.1.2. Estimadores de la pendiente de tendencia de las concentraciones de PM₁₀, PM_{2.5} y de contaminantes gaseosos expresado como (µg/m³)/año excepto en el caso del CO ((mg/m³)/año) en las estaciones de Albacete (fondo urbano), Barriada (suburbano industrial) y Zarra (fondo rural) durante el periodo 2000-2010. Se indica el nivel de confianza (NC=(1-α)*100 siendo α el nivel de significación estadística) de las pendientes. Resultados calculados con los datos originales (con variabilidad estacional) y eliminando la variabilidad estacional.

	Con variabilidad estacional					
	Zarra	NC	Albacete	NC	Barriada 630	NC
PM ₁₀	-0,31	-	-1,85	99,9	-0,41	-
PM _{2.5}	-0,32	99,9	-0,93*	95,0	SD	SD
SO ₂	-0,11	99,9	-0,11	99,9	-1,03	99,9
NO	0	-	-0,33	99,9	0,02	-
NO ₂	0	-	-0,26	-	0,06	-
O ₃	0	-	-1,24	95%	-1,27	95,0*
CO	SD	SD	-0,01	99,9	0	-
	Sin variabilidad estacional					
	Zarra	NC	Albacete	NC	Barriada 630	NC
PM ₁₀	-0,3	-	-1,87	99,9	-0,31	-
PM _{2.5}	-0,31	99,9	-0,72*	95,0	SD	SD
SO ₂	-0,11	99,9	-0,12	99,9	-1,04	99,9
NO	0	-	-0,4	99,9	0,02	-
NO ₂	0,01	-	-0,16	-	0,01	-
O ₃	0,25	-	-1,02	99,9	-1,25	99,9
CO	SD	SD	-0,01	99,9	-0,01	-

SD: Sin datos disponibles.

-: sin significación estadística

* Sólo 2 años de datos

Puede observarse que en el caso de los niveles de PM₁₀ no se han registrado tendencias estadísticamente significativas ni en la estación de fondo rural ni en la suburbana industrial. En cambio en la de Albacete (fondo urbano) la tendencia es negativa, lo que indica una reducción estadísticamente significativa en los niveles de concentración de PM₁₀ a lo largo de este periodo a razón de 1,85 (µg/m³)/año. En este emplazamiento de medida se produjo a partir del año 2006, una brusca reducción en los niveles medios anuales de PM₁₀ de más de 10 µg/m³ (Tabla 2.1.1). En el caso de los contaminantes gaseosos no se ha podido detectar el mismo patrón en la evolución de sus niveles medios anuales de concentración. Tampoco se ha detectado esa reducción en los niveles de PM₁₀ entre los años 2006 y 2007, en otras estaciones de la Red de Control y Vigilancia del Aire de Castilla-La Mancha como Guadalajara, Azuqueca o Toledo, hay que pensar que se trata de un fenómeno particular del entorno de la estación de Albacete. Los gestores de la Red confirmaron que esta estación no ha sido reubicada a lo largo de los años y tampoco se ha cambiado el método de medida en que se basan los equipos automáticos utilizados. Dicho fenómeno debería atribuirse en consecuencia a un cambio en el patrón de emisiones de fuentes locales de partículas en el rango de tamaño grueso (2.5-10 µm) que no emitan simultáneamente gases como NO_x, SO₂ o CO. Una posible explicación podría atribuirse al desarrollo urbanístico acaecido a lo largo de los últimos 10 años en el entorno de la estación de Albacete. Las nuevas construcciones se llevaron a cabo al S y al E de la estación, de manera que la misma ha quedado mucho más resguardada en relación al entorno rural de la ciudad. Por efecto del apantallamiento de los nuevos edificios, los aportes de partículas de origen mineral, con origen en dicho entorno rural,

que afectaban a los niveles de partículas registrados por la estación de medida, han podido verse reducidos.

En el caso de PM_{2.5} la tendencia en Zarra es también negativa, y muy evidente a partir del año 2008. Aunque en Albacete sólo había dos años de medidas continuadas disponibles de PM_{2.5}, también se ha detectado una tendencia negativa. Ello podría atribuirse a una reducción clara de los niveles de concentración de fondo de PM_{2.5} en el entorno de Albacete, a lo largo del periodo 2008-2010 por efecto de la reducción de emisiones causada por la crisis económica desde el año 2008.

En cuanto a los contaminantes gaseosos, únicamente el SO₂ ha experimentado una tendencia negativa en los tres emplazamientos de medida. Dicha tendencia estimada ha sido del mismo orden en Albacete y Zarra (-0,11 (µg/m³)/año) y mucho más elevada en la estación de Barriada 630 (-1,03 (µg/m³)/año).

En el entorno de Puertollano se realizan importantes actividades de naturaleza industrial asociadas a la refinería de petróleo, la producción de energía eléctrica por gasificación de carbón y por combustión de carbón pulverizado y a la producción de plásticos, fertilizantes y compuestos orgánicos (Moreno et al., 2006).

Los óxidos de nitrógeno tanto NO como NO₂ no han experimentado variaciones estadísticamente significativas ni en Zarra ni en Barriada 630. En el caso del NO₂ tampoco se han producido variaciones en Albacete, aunque los niveles de NO sí han experimentado una reducción estimada en -0,33 (µg/m³)/año. Al igual que el NO, los niveles de CO han tendido a la reducción en Albacete y han permanecido sin alteraciones significativas en Barriada 630.

Por último en el caso del O₃ sus niveles han mostrado tendencias a disminuir (para niveles de confianza del 95%) tanto en la estación de fondo urbano como en la suburbana industrial, mientras que en la de fondo rural han permanecido sin alteración.

Las Figuras 2.1.7 y 2.1.8 muestran la evolución en los niveles medios mensuales de concentración de PM₁₀ registrados en las estaciones de Zarra, Barriada 630 y Albacete y de PM_{2.5} en Zarra desde que existen valores disponibles. En estas figuras se ha representado para cada serie temporal, un ajuste suavizado no-paramétrico de la serie de valores mensuales, que da una idea de la tendencia general de su variación. La línea de tendencia junto con su intervalo de confianza del 95% se ha determinado con el software OpenAir a partir de "Generalized Additive Modelling" (Carslaw et al., 2007).

Puede observarse como la línea de ajuste suavizado no-paramétrico de la serie de valores mensuales es prácticamente una recta sin pendiente en el caso de Zarra y Barriada 630, lo que indica la ausencia de una tendencia significativa en su evolución. Por su parte en Albacete dicha línea indica un aumento en los niveles medios de PM₁₀ desde el año 2000 hasta el 2003 y a partir de entonces una disminución constante, con un brusco descenso entre los años 2006 y 2007. En lo referente al PM_{2.5}, no se pueden extraer conclusiones de la evolución de los niveles existentes en los emplazamientos urbano de fondo y suburbano, por la ausencia de series temporales

de datos que comprendan periodos de varios años de duración. Sin embargo en el caso de los niveles de PM_{2.5} en Zarra, la evolución es decreciente desde el principio hasta el final del periodo, siendo si acaso más acusada la reducción de los mismos en el periodo 2008-2010, por efecto de la crisis económica.

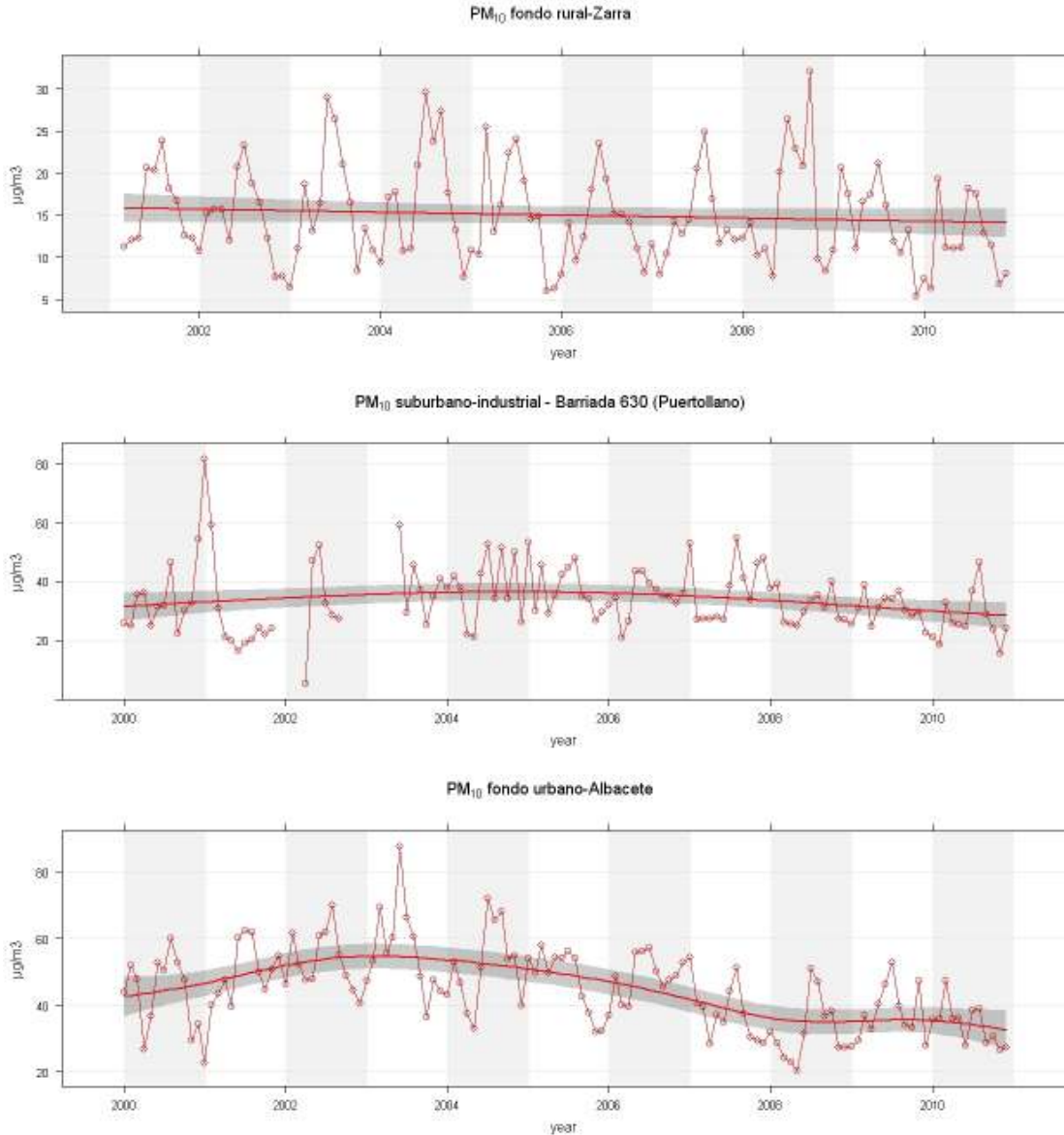


Figura 2.1.7. Series temporales de los valores medios mensuales de PM₁₀ en el periodo 2000-2010, en las estaciones de Zarra (fondo rural), Albacete (fondo urbano) y Barriada 630 (suburbano industrial). Se ha aplicado un ajuste no-paramétrico a cada serie de valores. La zona sombreada representa el intervalo de confianza del 95% del ajuste.

Puesto que los niveles de concentración de contaminantes pueden sufrir importantes variaciones estacionales, se ha intentado estimar el grado de influencia estacional sobre la tendencia general. Para ello se ha utilizado el procedimiento STL (Seasonal-Trend Decomposition) para desagregar las series de valores medios mensuales en sus componentes de tendencia, variabilidad estacionalidad y variación remanente (Cleveland et al., 1990). El método STL consiste en aplicar una secuencia de ajustes a las series de datos, basadas en "loess" (locally-weighted regresión) y está integrado en las funciones del software OpenAir. Para ello precisa de series temporales completas.

Por tal motivo interpola linealmente los valores medios mensuales no disponibles en las series de datos.

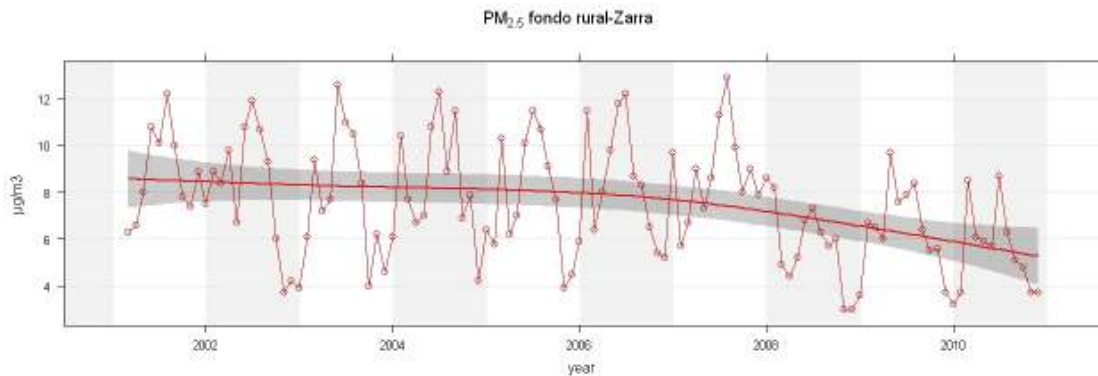


Figura 2.1.8. Serie temporal de los valores medios mensuales de PM_{2.5} en el periodo 2001-2010, en la estación de Zarra (fondo rural). Se ha aplicado un ajuste no-paramétrico a cada serie de valores. La zona sombreada representa el intervalo de confianza del 95% del ajuste.

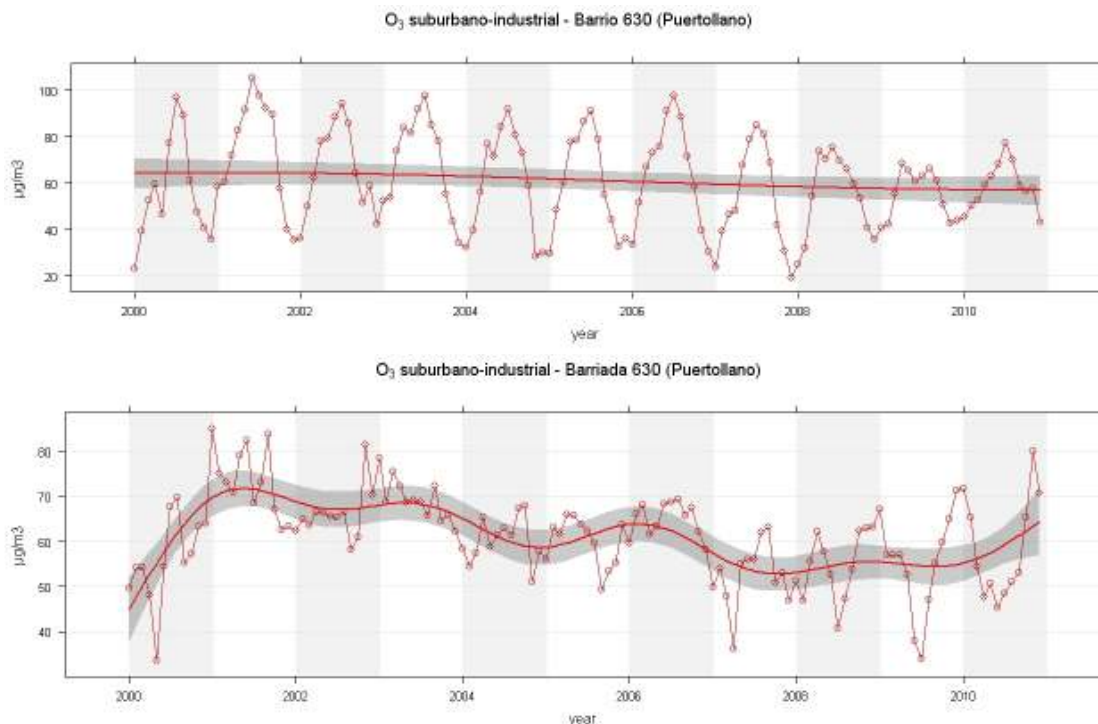


Figura 2.1.9. Series temporales de los valores medios mensuales de O₃ en el periodo 2000-2010, en la estación de Barriada 630 (suburbano industrial). Se ha aplicado un ajuste no-paramétrico a cada serie de valores y se ha eliminado la componente de variabilidad estacional en la gráfica inferior. La zona sombreada representa el intervalo de confianza del 95% del ajuste.

Al eliminar la componente de variabilidad estacional en el cálculo de los estimadores de las pendientes de las tendencias, no se han producido variaciones significativas con excepción del O₃ tanto en Albacete como en Barriada 630. Como resultado se han obtenido valores de la pendiente más reducidos (-1,02 (µg/m³)/año en Albacete y -1,25 (µg/m³)/año en Barriada 630) pero con niveles de confianza más elevados (del 99,9%). En este caso tiene sentido que la variabilidad estacional tenga bastante incidencia sobre la variabilidad total. Ello es debido a que la evolución anual de este

contaminante gaseoso está muy influenciada por los niveles de radiación solar incidente que favorecen el desarrollo de las reacciones fotoquímicas que dan lugar a su formación. Por eso presenta un patrón característico con valores máximos en los meses de verano y mínimos en los de invierno. En la Figura 2.1.9 se ha representado el ajuste suavizado no-paramétrico de la serie de valores mensuales de O₃ en Barriada 630, sin modificar y eliminando la componente de variabilidad estacional. Pueden apreciarse en este caso concreto las diferencias que se producen en la línea de ajuste no-paramétrico que representa la tendencia de los niveles de O₃.

En esencia se puede deducir que a lo largo del periodo 2000-2010 se ha producido una reducción en los niveles de PM₁₀, SO₂ y NO en emplazamientos urbanos cuyos principales focos de contaminación antropogénica serían el tráfico y las instalaciones residenciales de calefacción y agua caliente. En otro tipo de emplazamientos urbanos bajo la influencia de fuentes adicionales de contaminación de tipo industrial y en emplazamientos de fondo rural, los niveles de PM₁₀ y NO no presentan una reducción significativa siendo únicamente los niveles de SO₂ los que muestran una tendencia clara hacia su disminución. La tasa estimada de reducción de SO₂ ha sido más elevada en el emplazamiento suburbano industrial que en el de fondo urbano y en el rural.

En consecuencia parece que las medidas destinadas a reducir el uso de carbón en las instalaciones de calefacción y agua caliente de carácter residencial, han tenido una incidencia clara en la disminución de los niveles de concentración de SO₂ a lo largo de Castilla La Mancha. También en los de PM₁₀ a lo que también ha contribuido probablemente el aumento del número de vehículos diesel en las flotas de vehículos de la mayor parte de las ciudades europeas (Carshaw et al., 2011). Estos vehículos incorporan desde los últimos años, tecnologías para la reducción de las emisiones de partículas, incluyendo catalizadores que utilizan el NO oxidado a NO₂ para reducir el material particulado carbonoso retenido en los filtros. Por eso, por un lado los niveles de NO₂ han permanecido relativamente estables a lo largo de este periodo en los tres emplazamientos estudiados. Por otro los niveles de NO y CO (asociados en mayor medida a los vehículos de gasolina) se han reducido en Albacete pero no en Barriada 360, en la que presumiblemente las otras fuentes de emisión de origen industrial han contribuido a mantener estos niveles a lo largo del periodo de estudio.

2.1.5. Niveles de partículas en suspensión en 2011

Los niveles medios mensuales y anuales de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en la estación de Albacete para el periodo anual comprendido entre Enero y Diciembre de 2011 se recogen en la Tabla 2.1.3. En la misma Tabla 2.1.3a) se ha incluido el número mensual de superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ establecido por la Directiva 2008/50/CE y por el R.D. 102/2011, así como el número de superaciones producidas durante episodios de transporte de polvo desértico Norteafricano. Asimismo, en la Tabla 2.1.3b se muestran los niveles medios mensuales y anuales de las especies contaminantes gaseosas (NO, NO₂, CO, SO₂ y O₃) registradas en continuo en el emplazamiento de Albacete.

Los valores de concentración obtenidos con los equipos automáticos de atenuación de la radiación beta, están corregidos con respecto a los equipos manuales de referencia: Grav (Tabla 2.1.3):

- PM₁₀: promedio anual de 22 µg/m³ (Grav., 88/365 días), 22 µg/m³ (Beta, 359/365 días).
- PM_{2.5}: promedio anual de 14 µg/m³ (Grav., 81/365 días), 13 µg/m³ (Beta, 351/365 días).

Se observa de este modo que la corrección aplicada a las series de datos de PM₁₀ y PM_{2.5} tiene como resultado un buen ajuste entre los datos automáticos y gravimétricos. En ambos casos se considera esta corrección como aproximadamente válida, con las limitaciones respecto de los requerimientos referidos anteriormente a los parámetros R² y b, expuestos en la Guía para la medida de PM₁₀.

Teniendo en cuenta los rangos típicos de niveles medios anuales de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidos en distintos entornos y regiones de España durante el periodo 1999-2007 (Querol et al., 2012) el nivel medio de PM₁₀ durante 2011 en Albacete (22 µgPM₁₀/m³) estaría comprendido entre el rango de variación correspondiente a las estaciones de fondo rural (14-21 µgPM₁₀/m³) y de fondo suburbano (23-29 µgPM₁₀/m³). En cuanto al nivel medio de PM_{2.5} obtenido durante 2011 en Albacete correspondería a estaciones de fondo rural (14-21 µgPM₁₀/m³ y 12-17 µgPM_{2.5}/m³) según esta clasificación. Es necesario considerar que estos rangos son inferiores a los característicos de años anteriores (Querol et al., 2004a; 2008), y ello es posiblemente debido a diversos factores como mejoras ambientales, meteorología favorable, o al periodo de recesión económica actual, entre otros.

Los niveles medios anuales de los contaminantes gaseosos registrados en la estación de Albacete durante el año 2011 fueron muy reducidos, 3 µgSO₂/m³, 0,14 mgCO/m³, 6 µgNO/m³, 17 µgNO₂/m³ y 58 µgO₃/m³. Con excepción del O₃, se trata de valores algo más elevados que los registrados durante los últimos años en estaciones de fondo rural de la red EMEP, situadas relativamente cerca de Albacete. Es el caso de las estaciones de Risco Llano, Campisábalos y Zarra, las cuales entre los años 2000 y 2010 han registrado valores medios anuales inferiores a 1,5 µgSO₂/m³, 0,4 µgNO/m³ y 4.5 µgNO₂/m³. Sin embargo son en general más reducidos que los registrados en estaciones de fondo urbano de características similares a la de Albacete como puede ser Casa de Campo en Madrid o Ponferrada-2 en Ponferrada (MIMAM 2009).

En función de estos resultados y en lo que respecta a los valores límite de concentración de PM₁₀, durante el año 2011 en Albacete no se superaría el valor límite anual de 40 µgPM₁₀/m³ establecido a partir de 2005 por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011. En cuanto al valor límite diario de concentración establecido en 50 µgPM₁₀/m³, se ha superado a lo largo de este año durante únicamente 5 días, por lo que no se ha excedido el máximo permitido de 35 días al año.

Por otro lado y tal y como establece el R.D. 102/2011 en el primer apartado del Anexo V, relativo a los objetivos de calidad de los datos "Si se efectúan mediciones aleatorias para evaluar los requisitos del valor límite de las partículas PM₁₀, debería evaluarse el percentil 90,4, que deberá ser inferior o igual a 50 µg/m³, en lugar del número de superaciones, que está muy influenciado por la cobertura de los datos". Este resulta ser el caso de la serie de datos de concentración de PM₁₀ obtenida en este estudio durante 2011 con los captadores gravimétricos. En el caso de Albacete, el percentil 90.4 corresponde a 33 µg/m³, y por lo tanto se cumple la normativa en lo referente al valor límite diario.

En el caso de los niveles de concentración de PM_{2.5}, el nivel medio anual registrado en la estación de Albacete ha sido de 14 µgPM_{2.5}/m³, por lo que no se superaría ni el valor límite anual para el año 2015 de 25 µgPM_{2.5}/m³, ni el valor objetivo para 2015 de 20 µgPM_{2.5}/m³, ambos establecidos por la Directiva 2008/50/CE.

El análisis de los episodios de altos niveles de concentración de partículas ha permitido determinar que 3 de las 5 superaciones registradas del valor límite diario de PM₁₀, se produjeron durante eventos de transporte de material particulado desde el continente africano. Como a priori no se puede asegurar que estas superaciones se

hayan producido exclusivamente por el aporte de carga mineral asociada a la intrusión, se ha realizado una estimación de la carga neta de polvo mineral que se registra en el entorno de Albacete, atribuible a los episodios de intrusión de polvo africano. Para ello se ha aplicado el procedimiento desarrollada conjuntamente entre el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente de España y la Agência Portuguesa do Ambiente y que ha sido descrito detalladamente en el apartado 2.1.2 relativo a la Metodología.

Tabla 2.1.3a. Niveles medios anuales y mensuales de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en la estación de Albacete con un equipo automático basado en el método de atenuación de la radiación Beta (valores corregidos con respecto a gravimetría) y dos captadores gravimétricos (PM₁₀ y PM_{2.5}) durante el año 2011. Grav.: medidas obtenidas con los captadores gravimétricos. Aut.: medidas obtenidas con el contador óptico. n>50: número de superaciones del valor límite diario establecido desde 2005 por la directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011 (50 µgPM₁₀/m³). n>50 Afr: número de estas superaciones debidas a la incursión de masas de aire de origen africano. SD: disponibilidad de datos <60%.

	PM₁₀ Grav.	PM_{2.5} Grav.	PM₁₀ Aut.	PM_{2.5} Aut.	n>50 Aut.	n>50 Afr Aut.
Ene	24	20	23	18	0	0
Feb	21	13	28	23	4	2
Mar	24	14	18	12	0	0
Abr	28	14	24	11	1	1
May	18	12	19	11	0	0
Jun	22	13	23	10	0	0
Jul	20	14	26	14	0	0
Ago	23	12	27	11	0	0
Sep	20	10	22	10	0	0
Oct	27	14	21	10	0	0
Nov	16	11	17	10	0	0
Dic	17	13	24	16	0	0
Anual	21	14	22	13	5	3

Tabla 2.1.3b. Niveles medios anuales y mensuales de NO, NO₂, CO, SO₂, O₃, PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en la estación de Albacete con monitores automáticos (en el caso de los monitores beta de PM₁₀ y PM_{2.5} los valores están corregidos con respecto a gravimetría) durante el año 2011. SD: disponibilidad de datos <60%.

	NO	NO ₂	CO	SO ₂	O ₃	PM ₁₀ Aut.	PM _{2.5} Aut.
Ene	11	26	0,13	4	37	23	18
Feb	11	25	0,15	4	47	28	23
Mar	4	18	0,10	6	66	18	12
Abr	3	14	0,14	2	71	24	11
May	3	12	0,19	2	71	19	11
Jun	3	11	0,20	3	73	23	10
Jul	2	10	0,12	2	71	26	14
Ago	2	9	0,10	2	70	27	11
Sep	3	12	0,10	3	63	22	10
Oct	6	18	0,14	2	57	21	10
Nov	9	24	0,17	3	39	17	10
Dic	12	26	0,19	5	33	24	16
Anual	6	17	0,14	3	58	22	13

La aplicación de esta metodología a los niveles medios diarios de concentración de PM₁₀ registrados en Albacete a lo largo del año 2011, se ha llevado a cabo utilizando como estación de fondo regional de referencia la de Zarra perteneciente a la Red europea EMEP y cuyas características ya han sido descritas en el apartado 2.1.4.

Por otro lado, se ha podido estimar un aporte neto de polvo africano a la media anual de PM₁₀ de 2 µg/m³. Este valor está dentro del rango habitual de variación para la zona centro de la península (2-3 µg/m³ según Querol et al., 2009). En consecuencia se obtendría un valor medio anual de PM₁₀ de 20 µg/m³, una vez eliminados los aportes naturales atribuibles al polvo de origen desértico transportado durante los episodios de intrusión. Por otro lado se ha podido estimar que 3 de las 5 superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ producidas en este emplazamiento, se han podido atribuir a los aportes de polvo Africano. Es decir, a causas naturales. Si tales aportes no se hubieran producido, tan sólo se hubieran registrado en este emplazamiento 2 superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ por lo que no se excedería el máximo anual permitido de 35 superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³. Además se alcanzaría un percentil 90.4 de 29 µg/m³, inferior a 50 µgPM₁₀/m³, por lo que se cumpliría la normativa en lo referente al valor límite diario, también en el caso de la serie de datos de PM₁₀ obtenida con los captadores gravimétricos.

A continuación en la Figura 2.1.10 se ha representado la evolución a lo largo del año 2011 de los niveles medios mensuales de partículas (PM₁₀ y PM_{2.5}) obtenidos en Albacete, a partir de medidas gravimétricas y con los equipos automáticos. También incluye la precipitación acumulada y los valores medios de temperatura y humedad relativa mensual, registrados en la misma estación.

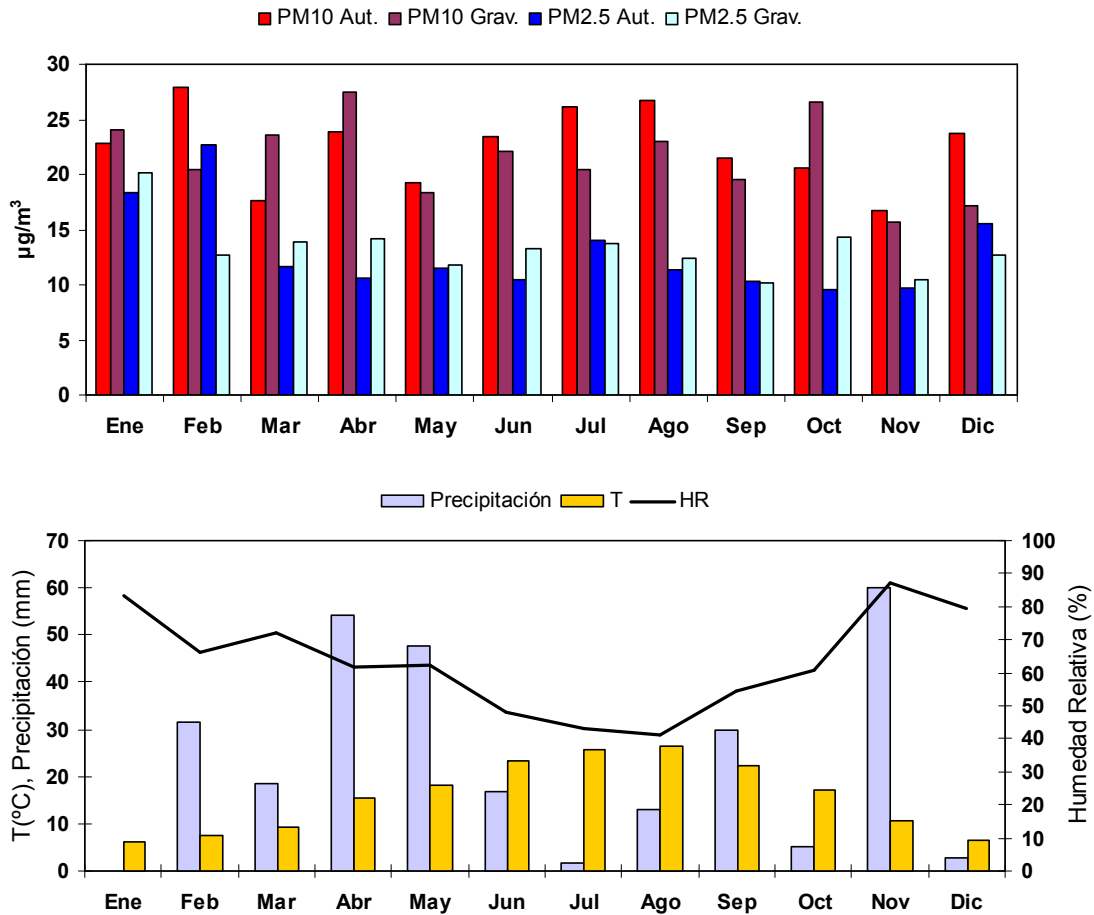


Figura 2.1.10. Superior: variación estacional de los niveles medios mensuales de partículas registrados durante el año 2011 en la estación de Albacete. Grav.: medidas gravimétricas. Aut.: medidas realizadas con un equipo automático cuyos valores han sido corregidos con respecto a los equipos gravimétricos. Inferior: temperatura, humedad relativa y precipitación acumulada mensual para el mismo periodo en la estación de Albacete.

La evolución a lo largo de los meses de los niveles medios de PM₁₀ y PM_{2.5}, atendiendo a las series de valores de concentración corregidos proporcionados por los equipos automáticos de medida, presenta sus máximos valores en distintos periodos del año.

En el caso del PM₁₀ los valores medios mensuales más altos se registraron en el mes de Febrero y en los de Julio y Agosto (26-28 µgPM₁₀/m³).

Valores medios mensuales relativamente altos aunque algo más reducidos, del orden de 23-24 µgPM₁₀/m³, de media mensual se registraron en los meses invernales de Enero y Diciembre producto de la acumulación de emisiones antropogénicas típicas de este periodo del año en entornos urbanos (tráfico, instalaciones residenciales de calefacción y agua caliente) durante periodos de alta estabilidad atmosférica. Este tipo de emisiones se caracterizan por presentar una granulometría característica en el rango de las partículas finas. Por ello los valores medios mensuales más altos de concentración de PM_{2.5} se produjeron en Albacete en Enero, Febrero y Diciembre (16-23 µgPM_{2.5}/m³).

Por el contrario, durante los meses de verano los altos niveles relativos de concentración de PM₁₀ registrados han sido producto de la incidencia de numerosos episodios de recirculación regional de masas de aire y de transporte de polvo desértico

Africano. Durante el mes de Abril se registró un valor medio mensual de 24 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ producto de intensos eventos de transporte de polvo africano (hasta 10 días episódicos en total), producidos a lo largo de los primeros 20 días del mes. Este tipo de eventos también se produjeron en el mes de Febrero aunque durante únicamente 3 días.

Durante el mes de Julio se registró un valor medio de 14 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, intermedio entre los más altos registrados en los meses de invierno y los más reducidos obtenidos en los de primavera y otoño, por efecto probablemente de la formación de compuestos inorgánicos secundarios (principalmente sulfato amónico) de tamaño típicamente submicrométrico y de aportes adicionales de polvo mineral altamente desagregado. No obstante la segunda parte de este informe, relativo a la composición química permitirá confirmar esta hipótesis.

En cuanto a la precipitación, 2011 ha resultado ser un año más seco de lo normal en el entorno de Albacete. Pese a que hasta iniciado el mes de Febrero no estuvo operativo el monitor que registraba la cantidad de precipitación, en total se obtuvo para 2011 una cantidad anual acumulada de 281 mm. Dicho valor resultó ser muy similar al obtenido en la estación meteorológica de Albacete Base Aérea-AEMET (289 mm de precipitación anual acumulada). Al compararlo con el nivel medio de precipitación anual acumulada, registrado en esta estación durante el periodo 1971 – 2000 (367 mm) resultó un valor un 22% menor.

Los meses de Junio y Julio en verano y de Octubre y Diciembre fueron especialmente secos, lo que redundó en el aumento de las concentraciones medias de partículas y gases. Los meses más lluviosos correspondieron a los de primavera (especialmente el último tercio del mes de Abril y Mayo) y a Noviembre, durante los que se igualaron o excedieron los niveles medios históricos

La evolución estacional de los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} a lo largo de 2011 en Albacete, se muestra en la Figura 2.1.11. Se pueden apreciar claramente los máximos diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados durante los primeros días del mes de Febrero y a lo largo de los de Enero y Diciembre, asociados a los episodios antropogénicos locales mencionados anteriormente. También son evidentes los significativos aumentos de PM₁₀ en relación a los de PM_{2.5} durante la mayor parte del mes de Abril y gran parte del periodo de verano, por efecto principalmente de los episodios de transporte de polvo africano. Asimismo es evidente el efecto de la precipitación en la reducción de los niveles de concentración de partículas, durante el último tercio del mes de Abril, Mayo y Noviembre.

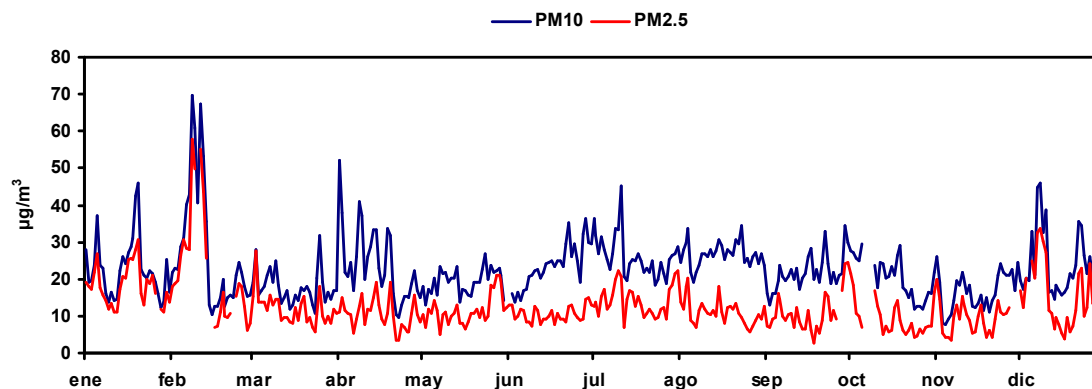


Figura 2.1.11. Variación estacional de los niveles medios diarios de partículas (equipos automáticos, valores corregidos) registradas durante el año 2011 en la estación de Albacete.

En lo que se refiere a la relación existente entre las fracciones PM_{2.5} y PM₁₀ a lo largo de 2011, se ha obtenido un valor medio del ratio PM_{2.5}/PM₁₀ de 0,57. En la Figura 2.1.12 se representa la evolución estacional del valor diario de dicho ratio a lo largo de 2011.

Este valor medio del ratio PM_{2.5}/PM₁₀ obtenido durante 2011 en Albacete, está dentro del rango normal obtenido en la mayor parte de emplazamientos del N, NW, NE y centro de la Península (0,6-0,7). Según Querol et al. (2008) los mayores valores del rango son característicos de entornos urbanos e industriales fuertemente afectados por el tráfico o las emisiones propias de los distintos procesos industriales. Sin embargo el ratio PM_{2.5}/PM₁₀ obtenido en Albacete está por encima del rango habitual de variación obtenido en estaciones urbanas y rurales del Sur de la Península Ibérica (Andalucía) y de las Islas Canarias (0,4-0,5; Querol et al., 2008).

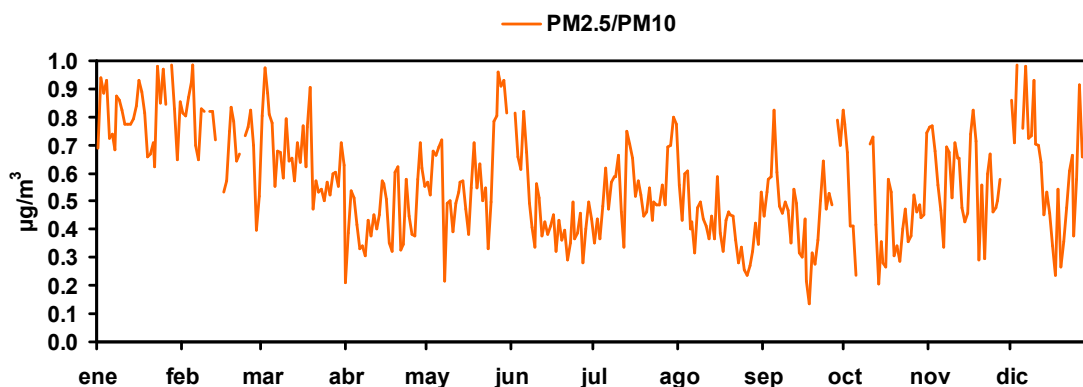


Figura 2.1.12. Evolución estacional del ratio PM_{2.5}/PM₁₀ en la estación de Albacete durante el año 2011, calculados a partir de los resultados obtenidos con los equipos automáticos, una vez aplicado el factor de corrección.

Los mayores valores del ratio (entre 0,75 y 0,81 de media mensual) se obtuvieron en los meses de Enero y Febrero. Durante los meses de invierno las emisiones antropogénicas asociadas al tráfico y a los procesos de combustión en instalaciones residenciales, típicas de entornos urbanos, son más intensas. Este tipo de emisiones de partículas presentan mayoritariamente tamaños submicrométricos.

Por el contrario, los menores valores de la relación PM_{2.5}/PM₁₀ se registraron durante el mes de Abril (0,46 de media mensual) y en el periodo Junio-Octubre (0,42-0,54 de media mensual) por efecto de los episodios de transporte de polvo africano y de los menores niveles medios de precipitación que provocaron un alto tiempo de residencia de las partículas más gruesas resuspendidas en la atmósfera.

2.1.6. Patrones diarios y estacionales

Con el objetivo de estudiar los patrones diarios de concentración de las distintas especies contaminantes en el entorno de la estación de Albacete, se han calculado los valores medios horarios para cada mes del año 2011.

La Figura 2.1.13 muestra la evolución de los niveles medios horarios de concentración de PM₁₀, PM_{2.5} y de las especies contaminantes gaseosas, registradas en esta estación a lo largo de los distintos meses del año 2011 así como los valores promedio horarios de temperatura y humedad relativa.

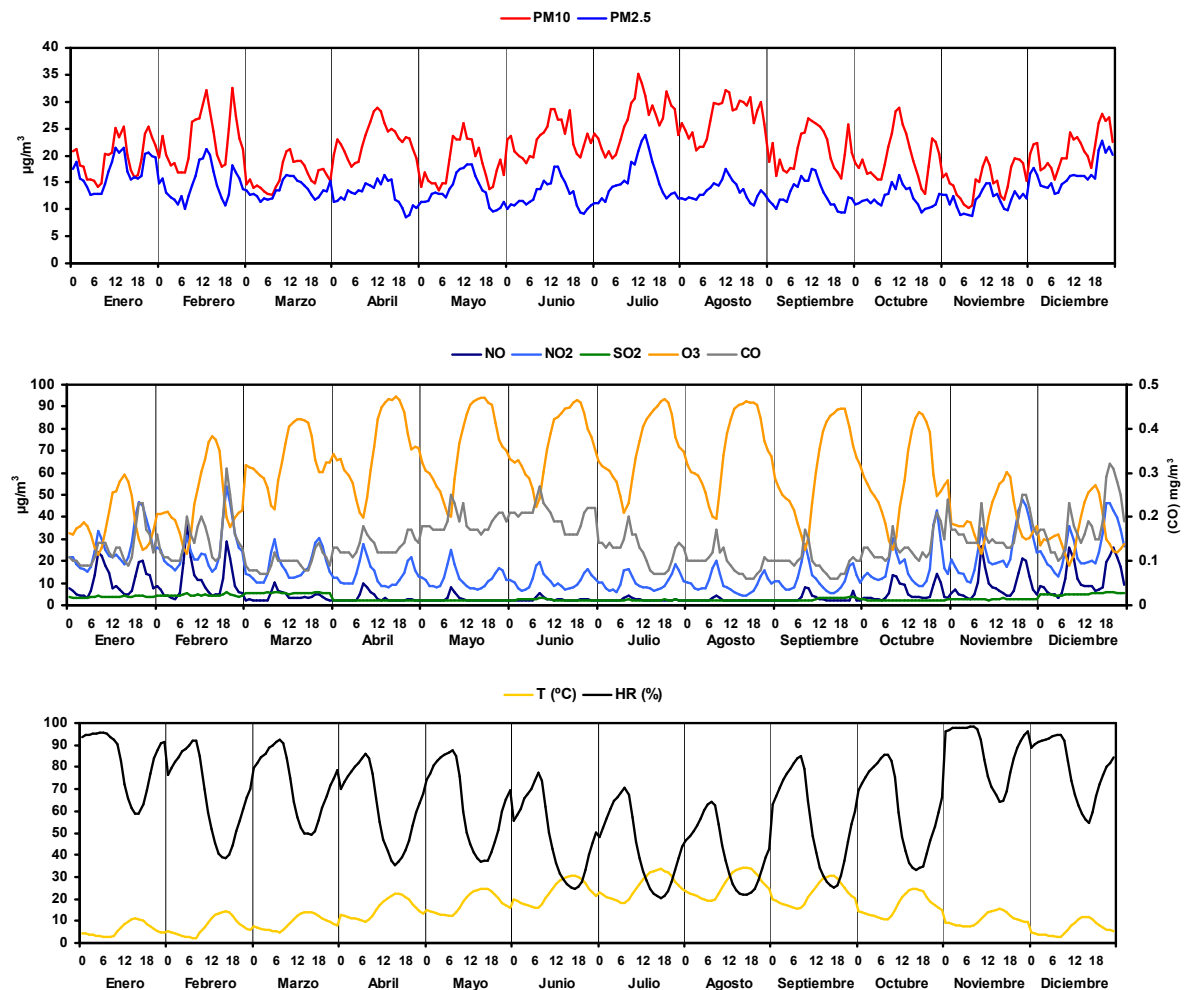


Figura 2.1.13. Evolución anual de los niveles horarios medios para cada mes de PM₁₀ y PM_{2.5} (corregidos) en la estación de Albacete durante 2011, así como de la temperatura y humedad en la misma estación.

Los niveles de óxidos de nitrógeno presentaron un comportamiento medio diario muy similar a lo largo del año. Los valores más elevados se registraron en los meses de invierno en los que es posible apreciar con mayor claridad la existencia de dos máximos relativos. El primero se produjo en torno a las 08:00-09:00 h (hora local) y el segundo en torno a las 19:00-20:00 h. Estos máximos de concentración horaria, que alcanzaron valores en el rango 40-50 $\mu\text{gNO}_2/\text{m}^3$ y 20-30 $\mu\text{gNO}/\text{m}^3$, coinciden con las horas de mayor intensidad de tráfico en entornos urbanos y con periodos en los que la capa de mezcla presenta un espesor reducido. Ello favorece el aumento de las concentraciones de los gases emitidos en su interior. En el caso del NO durante los meses de verano, los niveles se redujeron sensiblemente y apenas se aprecia la formación del máximo matutino. Este hecho ilustra la ausencia de fuentes de combustión próximas de relevancia, las cuales emiten principalmente NO que posteriormente se transforma a NO₂ por procesos de oxidación. Los valores de concentración de NO₂ también se redujeron durante el periodo de verano, en el rango 10-20 $\mu\text{gNO}_2/\text{m}^3$, pero aún se aprecian con claridad los dos máximos relativos de la mañana y la tarde. Este comportamiento es consecuencia de los menores flujos de tráfico registrados durante los meses estivales y de un mayor grado de dilución de los contaminantes en la atmósfera, por efecto de los mayores niveles de radiación solar incidente que generan un aumento acusado del espesor de la capa de mezcla.

Entre los meses de Marzo y Octubre, el O₃ presentó valores sensiblemente más elevados que durante el resto de los meses. En las primeras horas del día se registraron los menores valores horarios de concentración, entre 40 y 50 µg/m³, los cuales aumentaron según transcurría el día hasta alcanzar un acusado máximo relativo (alrededor de 90 µg/m³) entre las 14:00 y las 19:00 h (hora local). La explicación se encuentra en el ciclo diario de formación y eliminación de este compuesto gaseoso, en el que intervienen los óxidos de nitrógeno, distintos compuestos orgánicos y sobre todo la actividad fotoquímica de la atmósfera la cual es máxima en verano y durante las horas centrales del día (Seinfeld and Pandis, 1998).

El comportamiento de los niveles de CO ha sido muy similar al de los óxidos de nitrógeno durante los meses de invierno, lo que corrobora la influencia del tráfico en la formación de los máximos diarios de estas especies gaseosas. Sin embargo a diferencia de los óxidos de nitrógeno, se han detectado elevados niveles medios relativos de concentración de CO durante los meses de Mayo y Junio (0.19 y 0.20 mg/m³ respectivamente). En comparación con la evolución de los niveles del resto de las especies gaseosas y de partículas analizadas, no se ha podido establecer una relación entre las mismas para estos meses. Por ello no ha sido posible estimar a priori el origen de estos inusuales elevados niveles medios relativos de CO durante el periodo de primavera en Albacete.

Por su parte el SO₂ ha presentado valores muy reducidos, siempre por debajo de los 6 µgSO₂/m³, ligeramente más elevados en los meses de Diciembre a Marzo que en los de Abril a Noviembre (entre 2 y 3 µgSO₂/m³). La evolución diaria de este gas no ha presentado un patrón definido con máximos relativos característicos, lo que hace pensar que sus principales fuentes de emisión como son las instalaciones de calefacción y agua caliente residenciales alimentadas por carbón y las emisiones de origen industrial, apenas han tenido incidencia en los niveles registrados en la estación de Albacete.

En el caso del material particulado, los niveles tanto de PM₁₀ como de PM_{2.5} han presentado un comportamiento muy similar. En los meses de invierno se aprecian dos máximos relativos, (entre 25 y 30 µgPM₁₀/m³ y alrededor de 20 µgPM_{2.5}/m³) el primero entre las 12:00 y las 14:00 h (hora local) y el segundo en torno a las 20:00-21:00 h. Estos máximos relativos de concentración horaria están desfasados respecto de los obtenidos para NO, NO₂ y CO. El matutino en torno a 4 horas y el vespertino alrededor de 1 hora. El máximo relativo producido en las horas centrales del día no se ha podido relacionar con una dirección preferente de la dirección del viento, ya que a lo largo de los meses ha coincidido con direcciones tanto del NW, como del ENE, del E o del W, aunque sí que coincide con el periodo en el que la velocidad de viento media diaria es más elevada (Fig. 2.1.14).

Por ello se puede descartar en una primera aproximación un transporte a media o larga distancia de emisiones antropogénicas procedentes del exterior del casco urbano que hayan dado lugar a este máximo relativo de concentraciones de partículas, a diferencia por ejemplo de las estaciones de medida de Puertollano (Moreno et al., 2006). En este emplazamiento se detectó un máximo relativo de PM₁₀ en las horas centrales del día, desplazado respecto de los máximos matutinos de NO_x y CO, pero coincidente con un máximo relativo de SO₂. Las direcciones de viento preferentes en las horas en las que se registraron los máximos de PM₁₀ y SO₂ coincidían con el sector de origen de importantes actividades petroquímicas al ESE de la ciudad. Por ello se asoció dicho máximo al transporte de las emisiones con origen en dichas actividades, las cuales resultaron ser más elevadas que las de origen en el tráfico local.

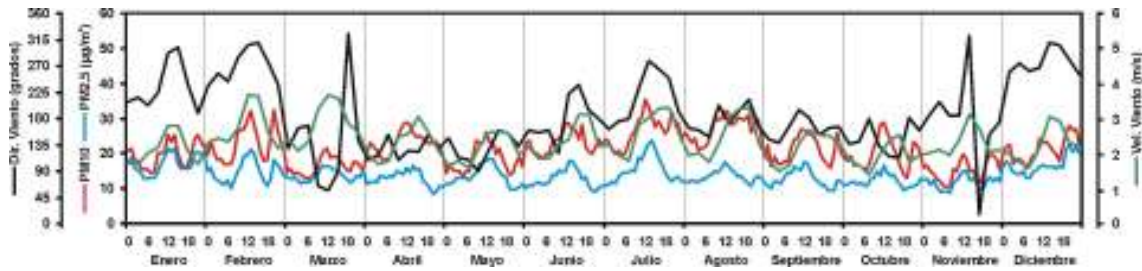


Figura 2.1.14. Evolución anual de los niveles horarios medios para cada mes de PM₁₀, PM_{2.5} y de dirección y velocidad del viento en la estación de Albacete durante 2011.

En el caso de la estación de Albacete, el hecho de tratarse de un emplazamiento suburbano y de haber registrado reducidos niveles tanto de gases como de partículas, parece indicar que efectivamente no se ve afectado de manera directa por fuentes antropogénicas de emisión y que por lo tanto es representativa de los niveles de fondo existentes en la ciudad de Albacete. En el caso de las partículas, dichos niveles de fondo alcanzan su valor máximo en torno a las 12:00 h cuando los vehículos llevan varias horas circulando por la ciudad y las instalaciones de calefacción y agua caliente residencial han entrado en funcionamiento. El hecho de que este máximo de concentración de partículas se produzca de manera casi simultánea con el momento en el que se registran los mayores valores de velocidad de viento, podría indicar que se producen aportes de partículas de origen mineral desde diferentes direcciones del entorno rural de Albacete. Dichos aportes explicarían el hecho de que el máximo de concentración de partículas esté retardado respecto del de los gases y afectaría en mayor medida a las partículas en su fracción gruesa. A partir de las 15:00 h la capa de mezcla alcanza su máximo desarrollo permitiendo la dilución de las concentraciones de gases y partículas y su consecuente reducción. A partir de las 19:00-20:00 h en los meses de invierno la capa de mezcla disminuye progresivamente y aumenta el flujo de tráfico, lo que da lugar a la formación del segundo máximo relativo de partículas y gases. En este caso el desfase entre el máximo de PM₁₀ y PM_{2.5} y el de NO, NO₂ y CO es de sólo una hora, lo que podría ser debido en parte a que los aportes de polvo mineral, producidos durante los periodos de mayor intensidad de la velocidad de viento, ya no tienen lugar en este periodo del día. En los meses de primavera y verano este segundo máximo es mucho más reducido o incluso no aparece, debido a los menores flujos de tráfico y a una capa de mezcla más desarrollada durante más tiempo.

En la Figura 2.1.15 se han representado los niveles medios horarios de partículas y gases durante los meses de Febrero y Agosto, con el objeto de realizar un análisis más detallado de su evolución diaria en diferentes épocas del año.

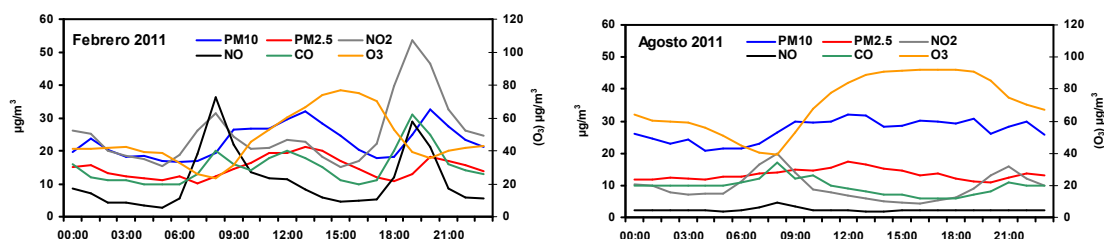


Figura 2.1.15. Evolución diaria de niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y gases durante los meses de Febrero y Agosto de 2011 en Albacete.

Así durante el mes de Febrero se aprecian claramente los máximos relativos de NO, NO₂ y CO a primera hora de la mañana y por la tarde. Los máximos de PM₁₀ y PM_{2.5} también son claros así como su retardo temporal respecto de los de los gases

asociados a las emisiones de los vehículos. Es interesante resaltar cómo la diferencia entre los niveles de fondo y los máximos relativos es mucho mayor en el caso de los gases que de las partículas. En contraste durante el mes de Agosto los niveles de NO₂ y sobre todo de NO se han reducido sensiblemente, de manera que apenas se aprecian los máximos relativos matutinos asociados al tráfico. Ello indica que los niveles de fondo con origen mayoritario en las emisiones del tráfico, son menores y que hay un mayor grado de dilución de los contaminantes en la atmósfera. Los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} presentan sus valores más elevados (alrededor de 17 y 30 µg/m³ de PM_{2.5} y PM₁₀, respectivamente) en las horas centrales del día, coincidiendo con el periodo en el que se registran los máximos valores de concentración de O₃. Esto es debido a la mayor capacidad de reacción fotoquímica de la atmósfera, por los mayores niveles de radiación solar incidente que se registran en superficie en esta estación del año. Por ello cabe pensar que una parte de las partículas que se registran durante el periodo diurno, puede tener su origen en procesos convectivos de resuspensión de polvo terrestre y otra en la formación de compuestos secundarios por reacciones fotoquímicas.

La relación entre los niveles de contaminantes particulados y gaseosos en la estación de muestreo y la dirección del viento, se muestra en la Figura 2.1.16. En ella se han representado los valores horarios de partículas y contaminantes gaseosos frente a la dirección y a la velocidad del viento durante el año 2011, a partir del software de análisis de datos **openair**. La interpretación de este tipo de representaciones gráficas permite evaluar el grado de asociación existente entre los valores de concentración de un contaminante y los correspondientes de dirección del viento a escala horaria. Esto evita tener que calcular promedios vectoriales diarios de la dirección del viento, que en ocasiones pueden no ser representativos. Además, esta correlación se presenta ponderada en función de la velocidad del viento. Los gráficos se han obtenido aplicando la función min.bin, que permite restringir el cálculo de la función, para aquellos sectores del gráfico radial en los que se ha registrado un número mínimo de datos (en este caso 5). Ello ha permitido eliminar algunas discrepancias aparecidas al usar el conjunto completo de datos. Los resultados que se muestran en la Figura 2.1.16 han resultado ser estables al aplicar la restricción min.bin para valores superiores a 5. En el caso del NO y el O₃ los resultados han sido los mismos, tanto al usar todos los datos como al imponer restricciones sobre los mismos con esta función.

Los máximos valores de PM₁₀ han aparecido asociados a velocidades bajas, lo que indica un origen en emisiones locales, pero también para velocidades más elevadas (>2 m/s) y distintas direcciones (N-NE, S-SO y O-ONO). Este hecho parece indicar que se ha producido un transporte de partículas gruesas a velocidades moderadas desde el entorno rural de Albacete. El transporte podría ser de partículas de origen mineral producido por la resuspensión de polvo por efecto del viento, el tráfico y las actividades agrícolas. En el caso del PM_{2.5}, la situación es diferente y los máximos valores aparecen asociados a velocidades muy bajas y en el entorno del origen, lo que indica que la mayor incidencia sobre sus niveles lo producen las emisiones locales. Valores relativamente elevados aparecen asociados a velocidades de viento medias y procedentes del sector N. En este sector se encuentra el núcleo urbano de Albacete, por lo que cabe pensar que las principales fuentes de emisión que contribuyeron a la generación de altos niveles de PM_{2.5} fueron el tráfico y las instalaciones de agua caliente y calefacción.

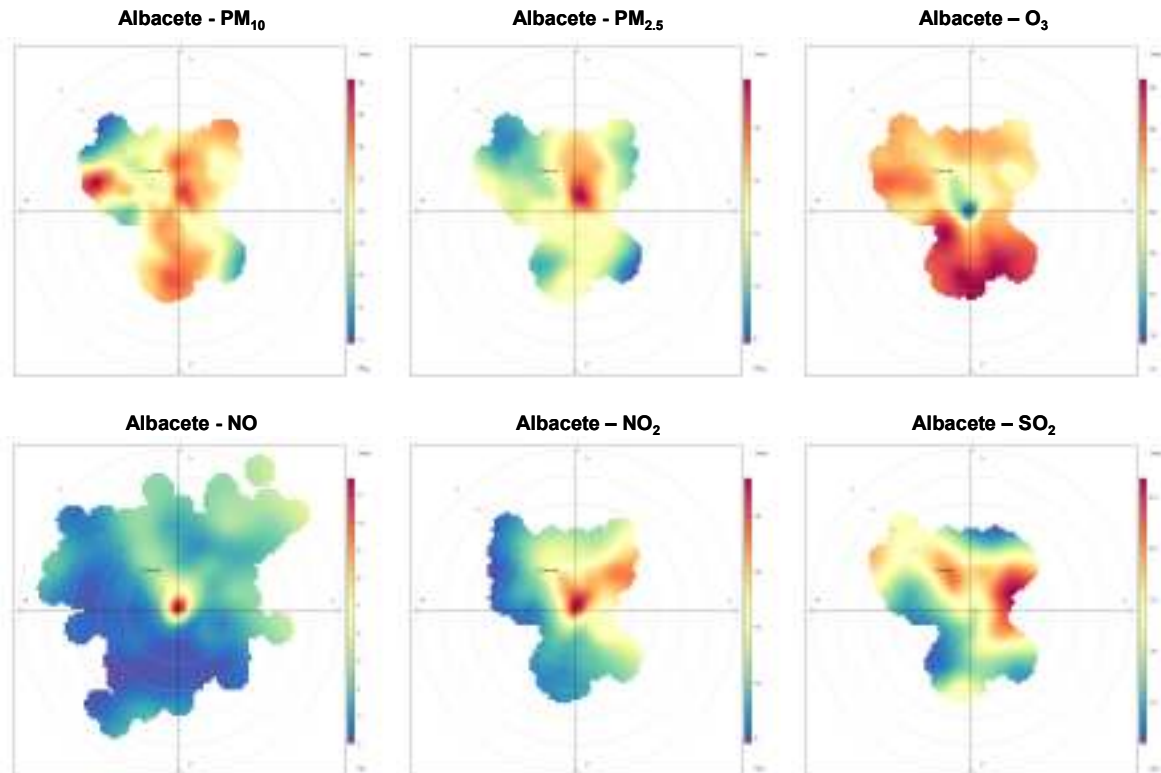


Figura 2.1.16. Correlación entre los niveles medios horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y gases en la estación de Albacete y la dirección del viento durante el año 2011.

Los niveles máximos de NO se encontraron alrededor de la estación de medida y para velocidades de viento muy bajas, lo que indica que su origen es totalmente local. El NO₂ presenta un comportamiento similar, máximos valores de origen local a bajas velocidades, aunque también se obtuvieron valores elevados a velocidades de viento moderadas procedentes del NE. Su origen podría atribuirse a las mismas fuentes antropogénicas existentes en el entorno de la estación, pero más alejadas de la estación dentro del casco urbano de Albacete y a actividades generadas en el polígono de Romica. En cualquier caso, tales actividades no parecen haber tenido influencia en los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5}, ya que no presentan valores elevados asociados a este sector de la Rosa de Vientos. Algo parecido ocurre con el SO₂, puesto que los máximos valores han estado asociados al sector NNO y al ENE-ESE para velocidades de viento moderadas. Es decir, no tienen su origen en fuentes locales. Puesto que se trata de valores de concentración muy bajos ($< 5 \mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$) podría tratarse de los niveles de fondo regional de SO₂ en esta zona, que se ven afectados por el transporte de masas de aire a esta escala. Sin embargo al igual que en el caso del NO₂ procedente del NE, no ha tenido una incidencia en los niveles de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5}.

En el caso del O₃, los máximos niveles se registraron para velocidades de viento medias-altas (entre 1 y 4 m/s) y prácticamente desde todas las direcciones posibles. Eso indica que los niveles más elevados se formaron a lo largo del día fuera del área metropolitana de Albacete y que posteriormente fueron transportados hasta ella por los flujos de viento a escala regional.

Es de esperar que los resultados de los análisis químicos aplicados a las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidas en la estación de Albacete, permitan realizar posteriores interpretaciones del origen de los altos niveles de material particulado y gases registrados en este emplazamiento.

2.1.7. Interpretación de series mensuales de PM₁₀ y PM_{2.5}

A lo largo del año 2011 se ha llevado a cabo un análisis de los niveles diarios de material particulado atmosférico, en función de su correlación con los niveles simultáneos de contaminantes gaseosos propios de fuentes antropogénicas (NO, NO₂, SO₂,...), del escenario meteorológico dominante y de la existencia de posibles aportes externos de partículas, procedentes tanto del continente africano como del europeo. Teniendo en cuenta todas estas fuentes de información analizadas, se ha interpretado mes a mes el origen antrópico o natural de los episodios con altos y bajos niveles de partículas. Los resultados de este análisis para cada mes de 2011 en Albacete, se muestran en la Figura 2.1.17. En la misma se han representado las series mensuales de valores horarios de PM₁₀ y PM_{2.5}, especificando los periodos en los que se han producido cada uno de los episodios identificados.

Las intrusiones de masas de aire con elevada carga de polvo mineral de origen desértico norteafricano, han sido con diferencia los eventos de altos niveles relativos de concentración de partículas que con más frecuencia ha tenido lugar a lo largo del año. Se han producido con mayor frecuencia en los meses de primavera (10 días durante cada mes de esta estación) y verano (16 días del mes de Agosto). Durante el resto de los meses, especialmente durante el último trimestre del año, los aportes de polvo desértico han sido mucho más reducidos.

En los meses de primavera y sobre todo en los de verano (especialmente en el mes de Julio) se han detectado además altos niveles relativos de concentración en condiciones de circulación regional de las masas de aire, estando asociados en general a altos niveles de O₃. Este tipo de episodio ha sido el que ha ocurrido con más frecuencia en Albacete, después de los episodios de transporte de polvo Africano.

Con una frecuencia muy similar a la de los episodios de recirculación regional de masas de aire, se han detectado episodios de altos niveles relativos de concentración de partículas con origen en las fuentes antropogénicas locales durante situaciones de estancamiento anticiclónico. En estos casos los aumentos en la concentración de partículas han estado asociados simultáneamente a altos niveles relativos de NO, NO₂, CO y SO₂. Estos episodios han tenido una mayor incidencia durante los meses de invierno, especialmente en los meses de Noviembre y Diciembre.

De modo muy esporádico se han detectado también algunos episodios de altos niveles relativos de concentración de partículas caracterizados por un patrón de transporte sinóptico de masas de aire del continente europeo y según las ejecuciones del modelo NAAPS, un aumento en los niveles de sulfato en PM₁₀ y PM_{2.5}. En estos periodos, producidos exclusivamente en los meses de Enero, Marzo, Septiembre y Octubre, las principales fuentes emisoras de partículas han sido de origen local. Sin embargo cabe esperar que por efecto de la advección de masas de aire procedentes del continente europeo, se haya producido un aporte de material particulado transportado desde estas regiones, que se haya solapado a los producidos por las fuentes locales de partículas.

Los periodos en los que ha predominado la advección de masas de aire de origen atlántico, con vientos intensos y precipitación asociada en muchos casos, se han caracterizado por presentar reducidos niveles de concentración de partículas, al favorecerse por este medio la depuración de la atmósfera. Estos episodios se han producido con mayor frecuencia entre los meses de Octubre y Febrero. Por el contrario prácticamente no se registro ninguno entre los meses de Mayo y Agosto.

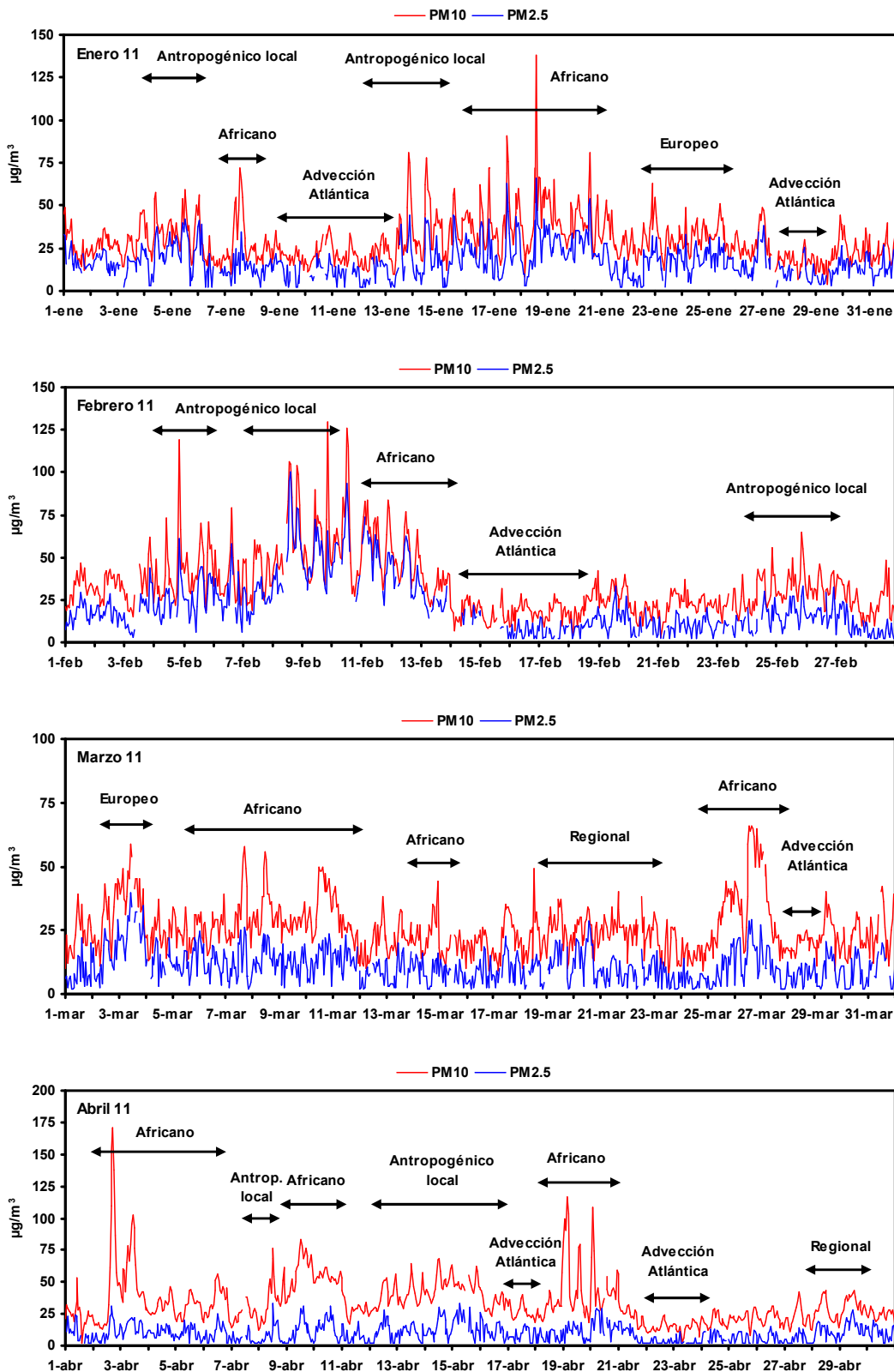


Figura 2.1.17. Series temporales de valores medios horarios de PM₁₀ y PM_{2.5} para los meses de Enero a Diciembre de 2011 en la estación de Albacete. Se indican los episodios intensos de contaminación antropogénica de origen local, recirculación regional de masas de aire, europeo, e intrusión de masas de aire desde los desiertos africanos.

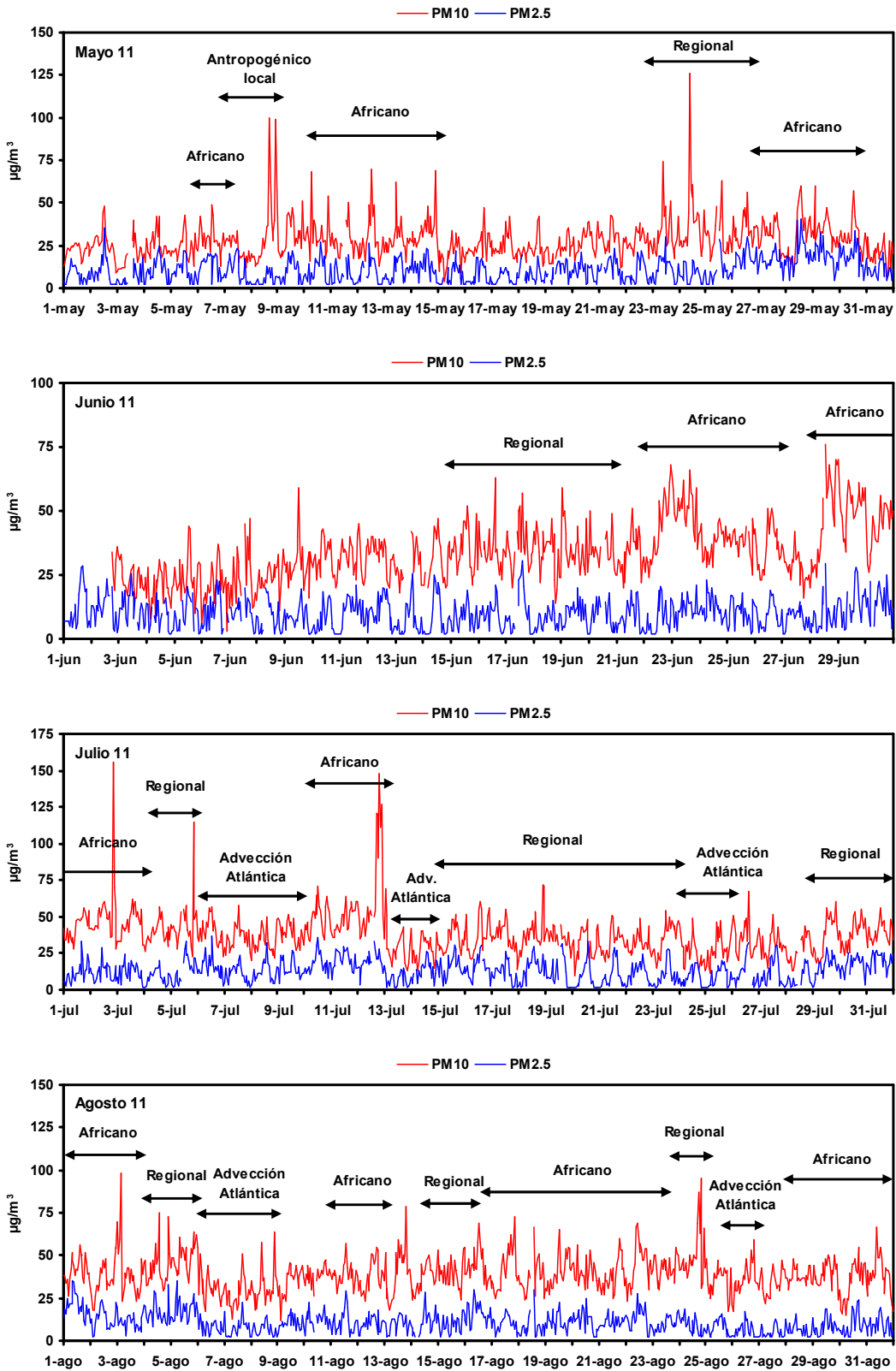


Figura 2.1.17. Continuación.

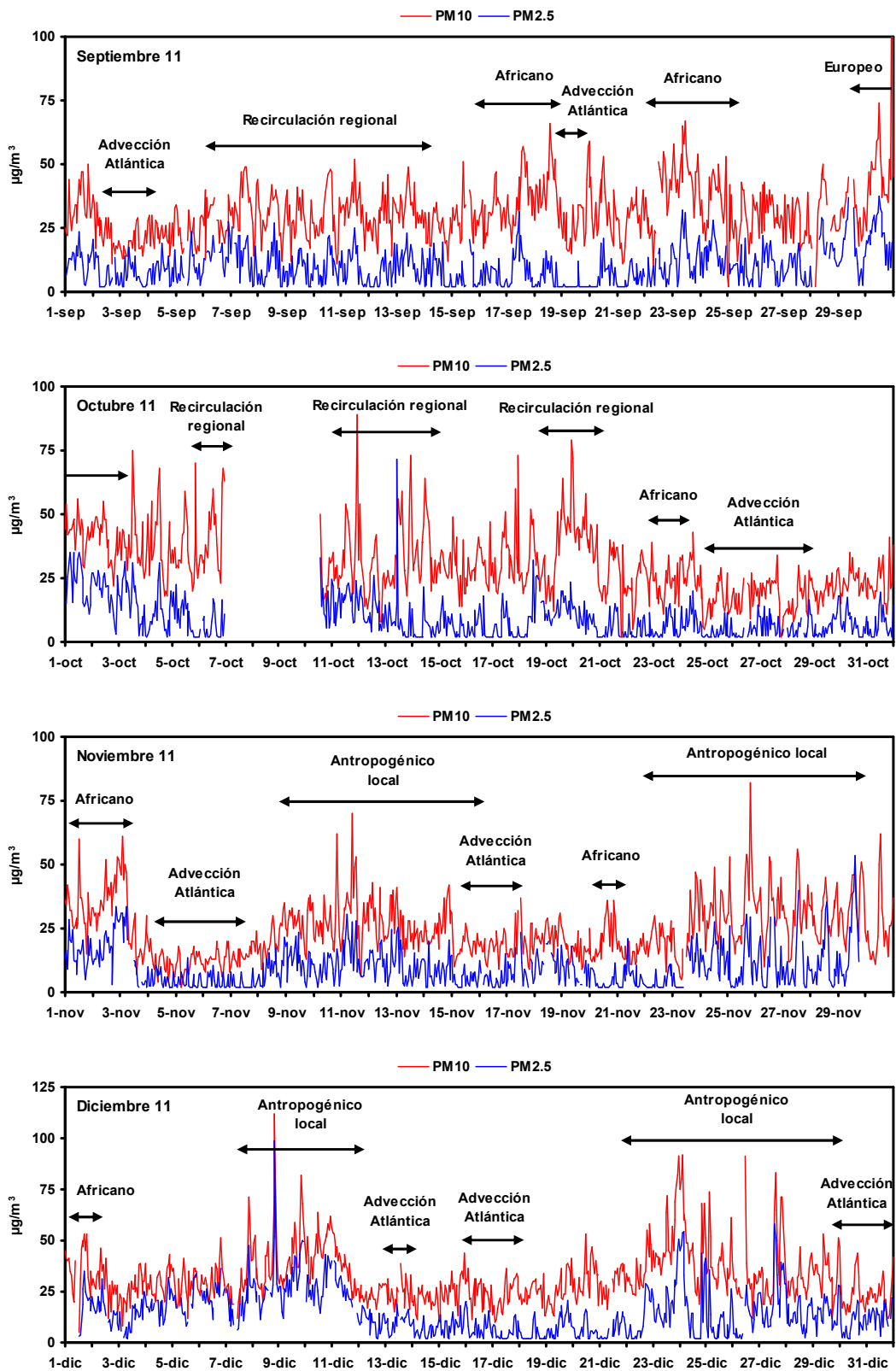


Figura 2.1.17. Continuación.

En la Figura 2.1.18 se muestra la frecuencia de procedencia de las masas de aire que a escala sinóptica han afectado a Albacete, a partir del estudio diario de las retrotrayectorias calculadas de masas de aire. Los escenarios fuente definidos han sido los siguientes: Atlántico en sus diferentes sectores: Norte (AN), Noroeste (ANW), Oeste (AW) y Suroeste (ASW); europeo (EU); mediterráneo (MED) y norteafricano (NAF).

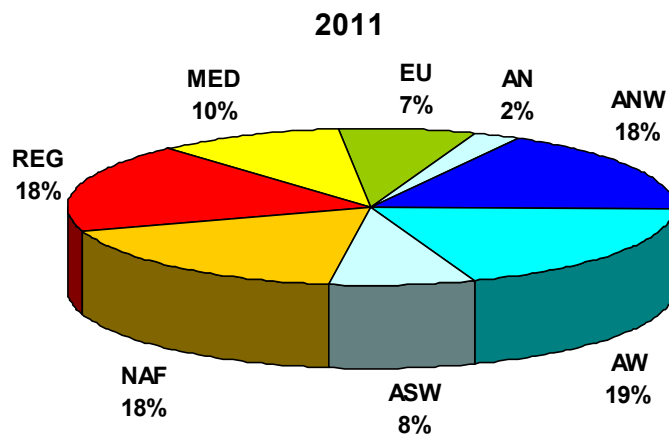


Figura 2.1.18. Frecuencia anual en 2011 de los diferentes escenarios de transporte atmosférico identificados para Albacete. AN, atlántico Norte; ANW, atlántico Noroeste; AW, atlántico Oeste; NAF, advección africana; MED, transporte desde la cuenca mediterránea; EU, transporte desde el continente europeo; REG: recirculación regional.

Las mayores frecuencias de procedencia de las masas de aire han correspondido al sector atlántico en sus componentes Noroeste y Oeste (37% del total anual de retrotrayectorias diarias en conjunto), al sector norteafricano y al regional que han representado en torno al 18% de los datos anuales cada uno de ellos. El elevado número de retrotrayectorias asociadas a circulaciones de viento a escala regional, es característico de los sectores geográficos localizados en el interior de la Península, relativamente alejados de la costa atlántica (Querol et al., 2008). Las trayectorias con origen en el sector delimitado por la cuenca mediterránea han representado el 10% del total, mientras que las procedentes del sector atlántico Suroeste y del continente europeo han constituido el 8 y el 7% del total respectivamente. El sector de procedencia menos frecuente ha correspondido al atlántico Norte, que ha representado únicamente el 2% de las retrotrayectorias diarias.

En la Tabla 2.1.4 se muestran los valores promedio de concentración de partículas para cada fracción de tamaño, en función del sector de origen de la masa de aire.

Tabla 2.1.4. Frecuencia anual y niveles medios de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados para los diferentes escenarios de transporte atmosférico distinguidos. AN, ANW, AW, ASW, advección atlántica N, NW, W y SW, respectivamente; NAF, advección africana; REG, recirculación regional; MED, transporte desde la cuenca mediterránea; EU, transporte desde Europa central.

Frecuencia anual (% días)	AN 2%	ANW 18%	AW 19%	ASW 8%	NAF 18%	REG 18%	MED 10%	EU 7%
	Albacete							
PM ₁₀ (µg/m ³)	20	19	21	25	27	25	20	20
PM _{2.5} (µg/m ³)	9	10	12	13	14	15	12	13

En el caso de la fracción PM₁₀ los mayores niveles medios de concentración de partículas han correspondido a sectores de origen asociados a episodios de intrusión de polvo sahariano, como son NAF y ASW y a escenarios de recirculación regional de las masas de aire. Los niveles medios han variado entre 25 y 27 µgPM₁₀/m³, siendo los más elevados los correspondientes al sector NAF.

Para el resto de los sectores los niveles medios han resultado ser más reducidos y bastante similares, del orden de los 19-21 µgPM₁₀/m³. Las retrotrayectorias con origen en el arco atlántico (AN-ANW-AW), suelen tener asociadas tradicionalmente concentraciones muy reducidas, ya que representan advecciones de masas de aire limpias y el paso de frentes con precipitación asociada, lo cual reduce los niveles de concentración de partículas. Estos resultados también muestran que las masas de aire procedentes de los sectores europeo y mediterráneo no tienen incidencia en los niveles de partículas en el rango grueso, registrados en Albacete.

En el caso del PM_{2.5} los máximos valores medios de concentración corresponden a días en los que se han producido flujos de aire procedentes del sector regional, 15 µgPM_{2.5}/m³. El hecho de que este sector haya presentado niveles medios de PM_{2.5} relativamente elevados, se explica porque este tipo de trayectorias pueden ir asociadas tanto a episodios de estancamiento atmosférico en invierno, como de recirculación regional en primavera-verano. Durante el primer tipo de episodio, aumentan las emisiones primarias de fuentes antropogénicas procedentes de los tubos de escape de los vehículos y de las chimeneas en procesos de combustión, lo que unido a la menor capacidad dispersiva de la atmósfera, genera aumentos en la concentración de partículas finas. En el caso de los episodios regionales suelen formarse partículas secundarias inorgánicas de tamaño inferior a 2.5 µm, a partir de procesos en la atmósfera, que involucran reacciones fotoquímicas.

A continuación los sectores norteafricano, atlántico Suroeste y europeo han registrado un valor medio de concentración muy similar de 13-14 µgPM_{2.5}/m³, mientras que para los sectores mediterráneo y atlántico Oeste se ha obtenido un valor promedio de 12 µgPM_{2.5}/m³. Los menores valores medios de concentración, 9-10 µgPM_{2.5}/m³ han correspondido a sectores del atlántico Norte y Noroeste.

El hecho de que los sectores NAF, ASW y EUR presenten niveles medios de PM_{2.5} relativamente elevados, puede explicarse por que estas trayectorias normalmente van asociadas a masas de aire con un elevado tiempo de residencia en la atmósfera. En consecuencia el depósito gravitacional de las partículas es mayor durante el proceso de transporte, por lo que las partículas de menor tamaño permanecerán en mayor cantidad en la masa de aire transportada. Por ello, en general, todos los aportes de larga distancia, tanto africanos como europeos suponen una contribución de partículas en el rango fino, ya sean de origen natural o antrópico.

2.1.8. Episodios de partículas

Como resultado del análisis de los datos de concentración de partículas, gases y de las variables meteorológicas, se han identificado una serie de eventos de varios días de duración con altos y bajos niveles de partículas producidos en la región de Albacete. Los principales episodios identificados han sido los siguientes:

- Intrusiones de masas de aire africano
- Episodios de contaminación de origen antropogénico local
- Episodios de recirculación regional de masas de aire
- Aportes de material particulado desde el continente europeo
- Advección atlántica

Se trata de periodos de duración variable, en los que los niveles de material particulado atmosférico en Albacete han sufrido aumentos relativos, con la excepción de los periodos de advección atlántica, durante los cuales dichos niveles se han reducido de modo generalizado (Figura 2.1.17). En la Tabla 2.1.5 se presentan los niveles medios, máximos y mínimos de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} así como la granulometría característica de cada tipo de evento. En la Tabla 2.1.6 y en la Figura 2.1.19 se muestra la evolución estacional a lo largo del año 2011 de los distintos episodios identificados.

Es preciso mencionar las diferencias existentes entre los episodios de partículas descritos en este apartado y los escenarios de transporte descritos en el apartado anterior. En la Tabla 2.1.4 del apartado 2.1.7 se han promediado los niveles de concentración de partículas, atendiendo exclusivamente al origen diario estimado de las masas de aire a escala sinóptica, según el modelo de trayectorias utilizado. Por el contrario el presente apartado 2.1.8 se centra en los periodos o episodios en los que los niveles de concentración de partículas han experimentado un aumento o descenso relativo respecto de sus niveles medios. Los valores que se presentan en las Tablas 2.1.5 y 2.1.6 consideran únicamente los días en los que se observa la influencia sobre los niveles de partículas en dichos episodios. Por eso pueden aparecer discrepancias entre los resultados presentados en ambas tablas.

A continuación se hace una breve descripción de cada uno de los episodios considerados.

Intrusiones de masas de aire africano

Las intrusiones de masas de aire Norteafricano son procesos de advección de masas de aire desde el continente africano hasta la Península, las cuales suelen transportar una elevada concentración de partículas de origen mineral procedentes de las regiones desérticas del Sáhara y el Sahel. Durante dicho transporte, se producen fenómenos de depósito, tanto seco como húmedo, en superficie de la materia mineral. Los mecanismos atmosféricos que dan lugar a estos procesos, su frecuencia estacional y su impacto en los niveles de partículas tanto en la Península Ibérica como en Canarias han sido descritos por diversos autores (Querol et al., 1998, 2004a, 2008; Rodríguez et al., 2002; Viana et al., 2002; Escudero et al., 2005; Salvador et al., 2012b). Cuando tienen lugar y según la zona afectada, pueden ocasionar un abrupto incremento en los niveles de concentración de partículas registrados en superficie. Moreno et al. (2005) determinaron para el periodo 2001-2003 un promedio de 37 superaciones anuales del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ registradas en Albacete durante eventos de transporte de masas de aire de origen Africano.

A lo largo de 2011 en la estación de Albacete, se han identificado aportes de polvo desértico africano durante 80 días. Estos eventos han sido los producidos con mayor frecuencia en Albacete a lo largo de 2011. Los niveles medios diarios durante este tipo de episodios han sido de 28 µgPM₁₀/m³ y de 15 µgPM_{2.5}/m³ (Tabla 2.1.5). El ratio medio PM_{2.5}/PM₁₀ ha resultado ser 0.57, mientras que el rango de variación de los mismos ha sido de 15 a 67 µgPM₁₀/m³ y de 4 a 55 µgPM_{2.5}/m³. Estacionalmente ha sido durante en los periodos de Abril-Junio y de Julio a Septiembre, cuando dichos aportes han sido más frecuentes (28 días en cada uno de ellos). Durante el resto del año tales episodios han seguido produciéndose, aunque con menor frecuencia especialmente en el periodo Octubre-Diciembre (tan sólo durante 5 días).

Episodios de recirculación regional

A lo largo del año 2011 se han contabilizado 50 días con predominio de las circulaciones de masas de aire a escala regional en la cuenca aérea de Madrid (Tabla 2.1.5 y Figura 2.1.19). Después de los episodios de transporte de polvo africano, se trata del episodio de altos niveles relativos de concentración de partículas que se ha registrado con mayor frecuencia en Albacete. Se trata de situaciones típicas de los meses de primavera y sobre todo de verano, que se caracterizan por la ausencia de advección de las masas de aire a escala sinóptica, por efecto de débiles gradientes de presión o pantanos barométricos atmosféricos según se ha descrito en Millán et al. (1996; 1997), Gangoiti et al. (2001) y Querol et al. (2004a), que dan lugar al desarrollo de flujos de viento a escala regional.

Los niveles medios de concentración de partículas registrados en la estación de Escuelas Aguirre en estos periodos han sido menos elevados que en el caso de los eventos de polvo africano, 24 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 12 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$. Los rangos de variación para los niveles medios diarios fueron de 17 a 35 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y de 5 a 22 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$. El ratio medio PM_{2.5}/PM₁₀ ha resultado ser 0,52, lo que indica un cierto equilibrio durante el desarrollo de este tipo de episodios, entre las partículas de granulometría gruesa, presumiblemente materia mineral resuspendida, frente a las de tamaño fino, principalmente compuestos inorgánicos secundarios. La formación de este tipo de compuestos a través de reacciones de índole fotoquímica, se ve favorecida durante el transcurso de estos episodios por el elevado grado medio de radiación solar incidente producido durante los mismos.

Episodios antropogénicos locales

Este tipo de episodios se ha caracterizado por presentar aumentos relativos de concentración de partículas coincidentes con altos valores relativos de contaminantes gaseosos de origen local (NO, NO₂, CO y SO₂), y que en general aumentan a lo largo de varios días por las condiciones atmosféricas que favorecen la acumulación de los mismos. Durante los fines de semana los niveles de concentración de partículas y gases tienden a descender por los menores flujos de tráfico rodado. Es un tipo de episodio muy característico de entornos urbanos y la principal diferencia obtenida al comparar con estudios realizados en este tipo de entornos, ha sido la menor frecuencia con la que han tenido lugar (46 días episódicos identificados en Albacete en 2011 frente a 111 en Santander-Torrelavega, 93 en Madrid o 65 en Melilla durante el año 2007, MAGRAMA, 2009).

Los episodios de este tipo han tenido niveles medios de concentración asociados, del mismo orden de los obtenidos durante los episodios de transporte de polvo africano en el caso de la fracción PM₁₀, 28 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y más elevados en el caso de la PM_{2.5}, 18 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ (Tabla 2.1.5). Durante estos episodios los niveles medios diarios han variado entre 13 y 70 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y entre 5 y 85 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$. En consecuencia el ratio medio PM_{2.5}/PM₁₀ ha resultado ser más elevado en este caso, 0,64, lo que indica una predominancia de las partículas de granulometría fina durante el desarrollo de este tipo de episodios.

A lo largo del año de estudio han tenido lugar con mayor frecuencia en el primer y el último trimestre del año (13 y 25 días, respectivamente). En los meses de invierno es habitual que se desarrollen durante varios días, condiciones atmosféricas de fuerte estabilidad, que inhiben la renovación de las masas de aire. Ello propicia el estancamiento de las emisiones locales de origen antrópico, como pueden ser las originadas por el tráfico o los sistemas de calefacción y agua caliente, que suelen ser algo más elevadas durante esta época del año.

Episodios de aportes de PM desde el continente europeo

Durante el año 2011 y según el análisis meteorológico realizado, basado en el análisis de retrotrayectorias y boletines meteorológicos diarios, el 7% de los días del año las masas de aire que afectaron a Madrid procedieron de los sectores central y oriental del continente europeo (Figura 2.1.18).

Estas masas de aire se caracterizan por ser frías y secas, dado su carácter continental. Normalmente en aquellos periodos de varios días en los que se produce advección de masas de aire europeas, no suele producirse precipitación y ocasionalmente si los flujos de viento no son muy intensos se dan las condiciones para que los niveles de partículas en superficie aumenten por las emisiones de fuentes locales. Sin embargo se han llegado a documentar procesos de transporte a larga distancia hasta la Península Ibérica, de partículas con origen en regiones altamente industrializadas del Centro y Este de Europa (Rúa et al., 1998; Viana et al., 2003; Salvador et al., 2007, 2008). Tales aportes están constituidos principalmente por compuestos secundarios, de granulometría preferentemente submicrométrica, por lo que su incidencia en los niveles de concentración de PM₁₀ o PM_{2.5} es muy pequeña y difícil de detectar sobre los niveles de fondo existentes en entornos urbanos de la Península.

Sin embargo el estudio simultáneo de los niveles de partículas registrados en superficie en Albacete, del análisis meteorológico y de los pronósticos realizados por el modelo NAAPS en forma de mapas de concentración de sulfatos en Europa cada seis horas (<http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/>) ha permitido detectar posibles aportes de aerosoles desde el continente europeo hasta la región de Albacete, durante 8 días del año 2011 (Tabla 2.1.5). Durante estos días se registraron en promedio concentraciones de 25 µgPM₁₀/m³ y de 22 µgPM_{2.5}/m³. Los valores medios de PM_{2.5} han sido los niveles más elevados, correspondientes a los distintos tipos de episodios de altos niveles identificados. Como consecuencia de estos aportes, el ratio PM_{2.5}/PM₁₀ promedio ha resultado ser 0,86, el más elevado de los obtenidos para las distintas situaciones episódicas. Los niveles medios diarios oscilaron entre 19 y 34 µgPM₁₀/m³ y entre 15 y 27 µgPM_{2.5}/m³.

Sin embargo es cierto que este tipo de episodios se ha detectado muy esporádicamente principalmente en el primer trimestre del año y durante un episodio de cierta intensidad que tuvo lugar entre el 30 de Septiembre y el 2 de Octubre (Figura 2.1.19). Según las ejecuciones del modelo NAAPS, en la práctica totalidad de la Península se registraron valores de sulfato en el rango 4-8 µg/m³ durante gran parte de este periodo. A lo largo del mismo, se registraron valores medios de concentración de 31 µgPM₁₀/m³ y de 23 µgPM_{2.5}/m³ en la estación de Albacete.

Episodios de advección atlántica

Se trata en este caso de situaciones asociadas a advecciones de masas de aire de origen atlántico que han inducido una reducción de los niveles de partículas del área de estudio, por efecto de precipitación y renovación de masas de aire. En Albacete se han identificado un total de 35 días a lo largo de 2011 en los que los niveles de concentración de partículas en superficie, han sido especialmente reducidos por efecto de dichos procesos (Tabla 2.1.5 y Figura 2.1.19). Este tipo de episodios ha tenido una incidencia menor en Albacete que en otras regiones de España, como la de Madrid (69 días en 2007 y 87 en 2011), Castilla y León (84 días en 2007) o Cantabria (87 días en 2007) situadas más próximas a la costa atlántica (MAGRAMA 2009).

Tabla 2.1.5. Niveles promedio, máximo y mínimo de PM₁₀ y PM_{2.5} calculados para los principales episodios de partículas identificados: intrusiones de masas de aire africano, episodios de recirculación regional de masas de aire, aportes de material particulado desde el continente europeo, episodios de contaminación de origen antropogénico local, advección atlántica. n: número de días en el año.

NIVELES DE PARTICULAS							
	PM₁₀			PM_{2.5}			n
	Promedio	Max.	Min.	Promedio	Max.	Min.	
Intrusión africana	28	67	15	15	55	4	80
Antropogénico local	28	70	13	18	58	5	46
Recirculación regional	24	35	17	12	22	5	50
Aporte PM desde EU	25	34	19	22	27	15	8
Advección atlántica	14	20	8	8	15	3	35
GRANULOMETRÍA							
	PM_{2.5}/PM₁₀						
	Promedio	Max.	Min.				
Intrusión africana	0,53	0,96	0,21				
Antropogénico local	0,64	0,99	0,21				
Recirculación regional	0,52	0,90	0,21				
Aporte PM desde EU	0,86	0,98	0,70				
Advección atlántica	0,56	0,99	0,13				

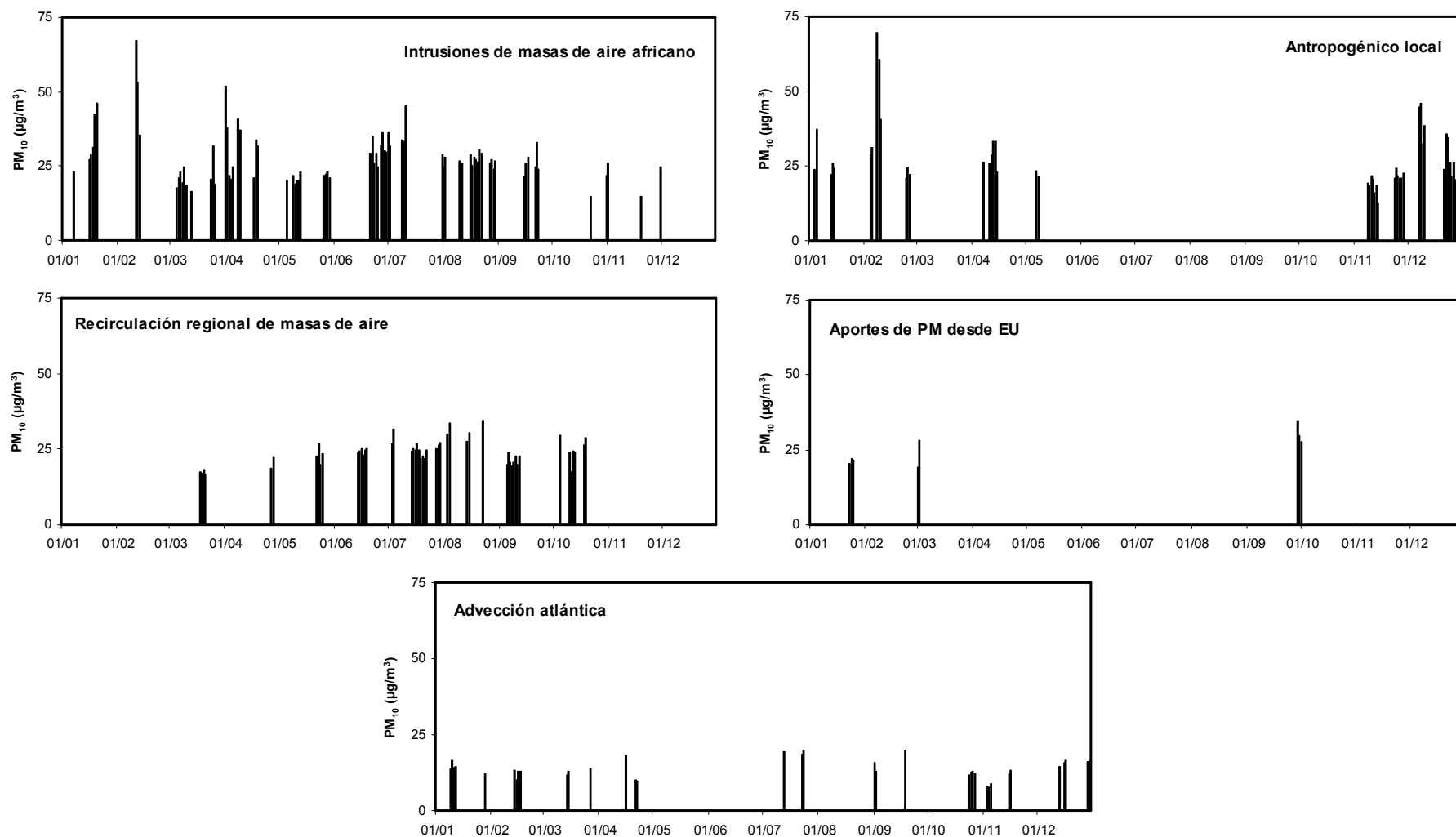


Figura 2.1.19. Evolución estacional en 2011 de los niveles medios diarios de PM₁₀ en la estación de Albacete en función de los principales tipos de episodio de partículas.

Las retrotrayectorias correspondientes a estos días, han indicado un origen mayoritario en distintos sectores del Océano Atlántico (AW-ANW-AN). Al atravesar la Península los sistemas frontales atlánticos característicos de este tipo de trayectorias, generan vientos intensos y con frecuencia precipitación, con lo que los niveles de concentración de los distintos contaminantes atmosféricos se reducen rápidamente. En consecuencia los niveles medios diarios de partículas obtenidos durante estos días han sido los más reducidos de todos los tipos de episodios analizados, 14 µgPM₁₀/m³ y 8 µgPM_{2.5}/m³.

Tal y como se refleja en la Figura 2.1.19 y en la Tabla 2.1.6, las advecciones de masas de aire de origen atlántico se produjeron con mayor frecuencia entre los meses de Octubre y Febrero del año 2011 (a lo largo de 26 días), mientras que en los periodos de primavera y verano apenas tuvieron lugar (9 días).

Tabla 2.1.6. Estacionalidad de los principales episodios de partículas identificados.

	Episodios de partículas (2011)			
	Ene-Mar (n días)	Abr-Jun (n días)	Jul-Sep (n días)	Oct-Dic (n días)
Intrusión africana	19	28	28	5
Antropogénico local	13	8	0	25
Recirculación regional	4	12	27	7
Aporte PM desde EU	5	0	1	2
Advección atlántica	12	3	6	14

2.1.9. Resumen y Conclusiones

En este informe se han presentado los primeros resultados obtenidos en un estudio llevado a cabo en la ciudad de Albacete, entre los meses de Enero de 2011 y Enero de 2012. Los principales objetivos del mismo han sido la determinación de niveles de concentración de partículas en distintos rangos de tamaño, así como de su composición química y el estudio de su variabilidad y de los principales procesos y fuentes involucrados. Este informe recoge los resultados relativos al primero de ellos sobre niveles de concentración de partículas y contaminantes gaseosos y sus variaciones, mientras que en un informe posterior se analizarán los resultados obtenidos a partir de la composición química del material particulado muestreado.

Se han recogido y estudiado los datos de concentración de partículas (PM₁₀ y PM_{2.5}) y gases (NO, NO₂, SO₂, CO y O₃) registrados en una estación de la red de medida de la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de Castilla-La Mancha. Esta estación, Albacete, está situada en el extremo SE de la ciudad en un entorno suburbano-residencial. Esta estación está catalogada como de fondo urbano bajo la influencia del tráfico rodado local y de las instalaciones de combustión de los sectores residencial y comercial. A lo largo del año 2011 se han registrado en continuo los niveles horarios de PM₁₀ y PM_{2.5} con sendos equipos basados en el método de atenuación de la radiación beta. En paralelo se han obtenido semanalmente dos muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} con captadores de alto volumen.

Los niveles medios de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en Albacete durante 2011, han sido de 22 µgPM₁₀/m³ y de 13 µgPM_{2.5}/m³. Hay que decir que ambas series han sido corregidas a partir de factores obtenidos como resultado de un estudio de correlación entre los datos obtenidos con el método gravimétrico y los equipos automáticos. Las especies contaminantes gaseosas han presentado valores reducidos de SO₂, CO, NO₂ y NO (3 µgSO₂/m³, 0,14 mgCO/m³, 17 µgNO₂/m³ y 6 µgNO/m³) y moderados de O₃ (58 µgO₃/m³). Estos niveles medios de PM₁₀ y PM_{2.5} estarían comprendidos en el rango de variación correspondiente a las estaciones de fondo rural (14-21 µgPM₁₀/m³ y 12-17 µgPM_{2.5}/m³) según la clasificación previa realizada por Querol et al. (2012) aunque en el caso del PM₁₀ se exceda ligeramente del límite superior del rango.

Se ha llevado a cabo un análisis de la evolución de los niveles de partículas y gases registrados en Albacete y en dos estaciones representativas de entornos suburbano-industrial y de fondo regional, a lo largo del periodo 2000-2010. Como resultado del mismo se ha podido estimar la existencia de una tendencia decreciente, estadísticamente significativa, en los niveles de SO₂ en todos los emplazamientos estudiados, de O₃ en los 2 emplazamientos suburbanos y de PM₁₀, NO y CO exclusivamente en Albacete. Esta disminución generalizada en los niveles de SO₂ y de partículas y ciertos gases en un emplazamiento suburbano de tráfico, se ha asociado en parte a la disminución del uso de carbón en instalaciones de combustión (desde centrales térmicas hasta instalaciones residenciales) y en parte al aumento del número de vehículos diesel en detrimento de los de gasolina. Estos vehículos incorporan desde los últimos años, tecnologías para la reducción de las emisiones de partículas, incluyendo los catalizadores que utilizan el NO oxidado a NO₂ para reducir el material particulado carbonoso retenido en los filtros. Por eso, los niveles de partículas asociadas al tráfico, especialmente las de tamaño más pequeño y los niveles de CO y NO se han reducido, aunque los de NO₂ han permanecido en niveles relativamente constantes. Sin embargo en el caso de los niveles de PM₁₀ registrados en el emplazamiento suburbano de tráfico, se ha detectado una disminución brusca durante el periodo 2006-2007 de hasta 10 µg/m³ en su media anual. Aunque no se ha podido determinar una causa clara que explique este comportamiento anómalo, podría estar

relacionado con el desarrollo urbanístico producido en el entorno de la estación de medida durante estos años. En consecuencia la estación podría haber quedado resguardada o apantallada, frente a las emisiones de polvo mineral procedentes de las zonas rurales localizadas al Sur y Este de la misma.

En el entorno suburbano-industrial en el que han intervenido otro tipo de fuentes aparte del tráfico, los niveles de PM₁₀, CO, NO y NO₂ no han mostrado tendencias a la reducción. En el caso del PM_{2.5} y debido a la falta de series de datos disponibles, sólo se ha podido determinar la evolución de sus niveles en el emplazamiento de fondo rural. La tendencia ha resultado ser claramente negativa entre los años 2001 y 2010, apreciándose claramente la disminución en los niveles de concentración de fondo de PM_{2.5}, asociados a la influencia de la crisis económica en la reducción de emisiones a partir del año 2008.

A lo largo de 2011 el valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³, se superó en este emplazamiento durante únicamente 5 días. Según el estudio de identificación de situaciones episódicas de altos niveles de concentración de partículas, 3 de estas superaciones se produjeron durante episodios de intrusión de polvo desértico Africano. En consecuencia al considerar los valores límite de concentración de partículas establecidos por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011 (valor límite anual de 40 µgPM₁₀/m³ y un máximo de 35 superaciones al año del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³) no se incumpliría ni el requerimiento correspondiente al número máximo de superaciones del valor límite diario, ni el relativo al valor límite anual. En cuanto a los niveles de concentración de PM_{2.5}, el nivel medio anual registrado en la estación de Escuelas Aguirre durante 2011, no llegaría a superar el valor límite anual para el año 2015 de 25 µgPM_{2.5}/m³, ni el valor objetivo para 2015 de 20 µgPM_{2.5}/m³, ambos establecidos por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011.

En lo que respecta a los episodios de intrusión de polvo africano, se ha realizado también una estimación de la carga neta de polvo mineral que se registra en superficie en la zona de Albacete, atribuible a dichos episodios a lo largo del año 2011. Se ha aplicado la metodología desarrollada a tal efecto, conjuntamente entre el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente de España y la Agência Portuguesa do Ambiente. De esta manera se ha calculado un aporte neto de polvo de origen desértico a la media anual de PM₁₀ de 2 µgPM₁₀/m³ y que 3 de las 5 superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ registradas, se han podido atribuir específicamente a los aportes de polvo Africano.

La evolución a lo largo de los meses de los niveles medios PM₁₀ presentó sus máximos valores durante los meses Febrero (28 µgPM₁₀/m³) y en los de Julio y Agosto (26-27 µgPM₁₀/m³). Por otro lado los máximos valores medios mensuales de concentración de PM_{2.5} se produjeron en Enero, Febrero y Diciembre (16-23 µgPM_{2.5}/m³).

Los altos niveles relativos de concentración de PM₁₀ registrados durante los meses de verano han sido producto de la incidencia de numerosos episodios de recirculación regional de masas de aire y de transporte de polvo desértico Africano. Los eventos de polvo Africano también han tenido un efecto apreciable en los meses de Febrero (3 días episódicos con niveles medios diarios asociados del orden de 36-67 µgPM₁₀/m³) y Abril (10 días episódicos con niveles medios diarios asociados del orden de 21-52 µgPM₁₀/m³).

Los elevados niveles relativos de concentración de PM_{2.5} obtenidos en los meses de invierno (incluidos los de PM₁₀ especialmente en Febrero) han resultado ser el producto de la acumulación de emisiones antropogénicas típicas de este periodo del

año en entornos urbanos (tráfico, instalaciones residenciales de calefacción y agua caliente) durante periodos de alta estabilidad atmosférica. Este tipo de emisiones se caracterizan por presentar una granulometría característica en el rango de las partículas finas.

El valor medio a lo largo del año de la relación PM_{2.5}/PM₁₀, ha sido de 0,57. Los mayores valores del ratio medio mensual (entre 0,63 y 0,81) se obtuvieron en los meses de invierno (Enero, Febrero y Diciembre) y se asociaron a las altas emisiones de partículas submicrométricas asociadas al tráfico y a los procesos de combustión en instalaciones residenciales. Por el contrario los menores valores de la relación PM_{2.5}/PM₁₀ se registraron durante los meses de Junio y Agosto (0,42-0,46), por efecto de los episodios de transporte de polvo africano y de los menores niveles medios de precipitación que provocan un alto tiempo de residencia de las partículas más gruesas resuspendidas en la atmósfera.

A lo largo del año 2011 se ha llevado a cabo un análisis de los niveles diarios de material particulado atmosférico, en función de su correlación con los niveles simultáneos de contaminantes gaseosos propios de fuentes antropogénicas y del escenario meteorológico dominante, lo que ha permitido interpretar mes a mes el origen antrópico o natural de los episodios con altos y bajos niveles de partículas.

Las intrusiones de masas de aire con elevada carga de polvo mineral de origen desértico norteafricano han sido los episodios detectados con mayor frecuencia (80 días episódicos durante 2011) y principalmente entre los meses de Abril y Septiembre (niveles medios de 28 µgPM₁₀/m³ y 15 µgPM_{2.5}/m³). En los meses de primavera y sobre todo en el periodo comprendido entre Julio y Septiembre (50 días episódicos en total) se han detectado además altos niveles relativos de concentración en condiciones de circulación regional de las masas de aire, (niveles medios de 24 µgPM₁₀/m³ y 12 µgPM_{2.5}/m³) estando asociados en general a altos niveles de O₃. Durante los meses de invierno han destacado los episodios de altos niveles de concentración de partículas asociados a las emisiones procedentes de fuentes antropogénicas locales en situaciones de estancamiento anticiclónico (niveles medios de 28 µgPM₁₀/m³ y 17 µgPM_{2.5}/m³). En estos casos los aumentos en la concentración de partículas han estado asociados a altos niveles producidos casi simultáneamente de NO, CO, SO₂ y NO₂. Se han identificado en total 46 días episódicos a lo largo de 2011 y hay que destacar que no se ha apreciado la influencia de las actividades desarrolladas en los polígonos industriales localizados en el entorno de Albacete, ni tampoco del aeropuerto.

De modo esporádico se han detectado también algunos episodios de altos niveles relativos de concentración de partículas caracterizados por un patrón de transporte sinóptico de masas de aire del continente europeo (niveles medios de 25 µgPM₁₀/m³ y 22 µgPM_{2.5}/m³) y según las ejecuciones del modelo NAAPS, un aumento en los niveles de sulfato particulado (8 días episódicos). En estos periodos las principales fuentes emisoras de partículas han sido de origen local. Sin embargo cabe esperar que por efecto de la advección de masas de aire procedentes del continente europeo, se haya producido un aporte de material particulado transportado desde estas regiones, que se haya solapado a los producidos por las fuentes locales de partículas.

2. RESULTADOS: NIVELES DE PM₁₀ Y PM_{2.5}

2.2. Avilés

2.2.1. Zona de estudio

La Red Automática de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire del Principado de Asturias cuenta en la actualidad con 19 estaciones fijas en las que se determinan en tiempo real, mediante analizadores automáticos, los siguientes contaminantes: partículas en suspensión de tamaño inferior a 10 micras (PM₁₀), dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, ozono, benceno, tolueno y m-xileno. Estas estaciones están distribuidas en ocho localidades del Principado:

- i) cuatro estaciones en Avilés (Matadero, Llaranes, Llano Ponte y Plaza de la Guitarra),
- ii) cuatro en Gijón (Av. Constitución, Av. de Argentina, Av. Hermanos Felgueroso y Av. Castilla),
- iii) cuatro en Oviedo (Palacio de Deportes, Plaza de Toros, parque Purificación Tomás, y Trubia),
- iv) tres en Langreo (Meriñán, Sama y La Felguera),
- v) y una en Siero (Lugones), Mieres (Mieres), Cangas del Narcea (Cangas del Narcea) y San Martín del Rey Aurelio (Sotrondio).

De estas diecinueve se ha elegido para el presente estudio la estación de PLAZA DE LA GUITARRA. Esta estación se considera de fondo urbano en zona industrial, y ha sido seleccionada por su representatividad como indicativa de calidad del aire en el municipio de Avilés.

La villa de Avilés está situada en la costa norte de España y cuenta con una población de 83.617 habitantes (INE, 2011) en una superficie de casi 27 km², lo que supone una densidad de población de 3.119 hab/km². Geográficamente la ciudad se encuentra emplazada a 8 m de altitud sobre terreno llano al oeste del cabo Peñas y en la margen izquierda de la Ría de Avilés, de dirección N-S, que marca la morfología del entorno (Figura 2.2.1). El clima de Avilés es de tipo oceánico, húmedo y templado, con abundantes lluvias a causa de la proximidad al Océano. La oscilación térmica varía entre mínimas que no suelen bajar de los 0°C y máximas no superiores a 30°, con medias invernales de 10°C y estivales de 18°C. Las lluvias son más abundantes en invierno, con una pluviosidad entre los 1.000 y 1.100 mm.

La economía de Avilés ha estado fuertemente ligada al sector industrial desde el s. XIX, localizándose las principales industrias en los márgenes de la Ría (Figura 2.2.1). De acuerdo al Anuario de Estadística de Asturias (2009) el sector de la industria es responsable del 20% de los empleos en la zona, segunda actividad en importancia después del sector servicios (67%). Si bien el puerto es uno de los más importantes en actividad de la zona se trata de un puerto marcadamente industrial ya que solo el 1.4% de los empleos de la zona está relacionado con actividades de agricultura y pesca.

Las industrias presentes en la zona están relacionadas con la producción y procesamiento de metales, tratamiento de residuos y producción de vidrio. Las emisiones a la atmósfera de los principales contaminantes de estas industrias en el año 2009 aparecen en el inventario EPER europeo (<http://prtr.ec.europa.eu>) y quedan resumidas en la Tabla 2.2.1.

Tabla 2.2.1: Principales industrias y sus emisiones a la atmósfera en la zona de Avilés (datos de EPER 2009 en su página web).

Nombre	Actividad	Contaminante	Cantidad (t/año)
Arcelor	Producción de acero	CO ₂	5.640.000
		CO	96.800
		NO _x	7.140
		SO _x	6.300
		Zn	1,12
		Cu	0,603
		Cd	0,128
		Ni	0,231
		As	0,066
		Cr	0,222
		Hg	0,150
		Pb	2,07
		PM ₁₀	860
		CH ₄	896
Benceno	28,2		
Cristalería Española	Fabricación de vidrio (incluido fibra de vidrio)	HCl	23,9
		CO ₂	135.000
		Ni	0,110
		NO _x	693
		PM ₁₀	111
		SO _x	540
Planta regeneradora de HCl	Producción de HCl	HCl	126
		PM ₁₀	142
Sidergas	Central térmica	CO ₂	271.000
		NO _x	388
Alcoa Inespal	Metalurgia	CO ₂	148.000
		HF	57,7
		PFCs	205
		PM ₁₀	105
		PAHs	2,25
		SO _x	672
Asturiana de Zn	Metalurgia	SO _x	1740
		Zn	14
Chemastur	Fertilizantes	sin datos	
Aleastur	Metalurgia	Sin datos	
Edar de Maqua	Depuradora de aguas residuales	Sin datos	

Al igual que en otras zonas urbanas el tráfico es otra de las fuentes de emisiones de contaminantes atmosféricos en Avilés. El parque de vehículos en el año 2010 indicaba un total de 49.652 vehículos (Instituto Nacional de Estadística, Dirección General de Tráfico), de los cuales cerca del 80% eran turismos, una cifra superior a la mostrada a nivel nacional (72%). Además de estas actividades otras posibles fuentes de contaminación atmosférica son las actividades del puerto (industrial y pesquero) y el aeropuerto (situado a 15 km al oeste de la ciudad).



Figura 2.2.1. Mapa de situación de Avilés (superior izquierda), de su casco urbano y de la estación de muestreo de Plaza de Guitarra (superior derecha), así como la ubicación de algunos de los principales focos puntuales de emisión de contaminantes atmosféricos (inferior).

En conclusión las mayores emisiones de contaminantes a la atmósfera en el entorno de la estación de muestreo de Plaza de la Guitarra pueden resumirse como:

- Actividades industriales: CO₂, SO₂, NO_x, material particulado, benceno y componentes metálicos asociados.
- Tráfico: NO_x, CO, material particulado y componentes asociados.

y en menor proporción:

- Actividades portuarias: CO₂, SO₂, NO_x, material particulado y componentes asociados.
- Actividades domésticas (sistemas de calefacción): material particulado y componentes asociados, NO_x, SO₂, CO₂.
- Aeropuerto: material particulado, NO_x, SO₂, CO₂

Al margen de los focos de contaminación de origen antropogénico, debido a su localización en la costa cantábrica destaca la elevada influencia de aportes de tipo natural como son el aerosol marino y en menor medida del polvo mineral procedente de los desiertos norteafricanos. Mientras que la influencia del aerosol marino es relativamente constante a lo largo del año, los episodios de intrusión de polvo africano



Figura 2.2.2. Vista panorámica y diferentes imágenes de la estación de muestreo de Plaza de la Guitarra en Avilés.

se producen de forma puntual aunque con una determinada tendencia estacional, como se discutirá a lo largo de este estudio.

La estación de medida “Plaza de la Guitarra”, elegida para este estudio, se encuentra en la Plaza de Avilés del mismo nombre, con coordenadas 43°33'36"N - 5°55'34"O (Figuras 2.2.1 y 2.2.2), a una altitud de 14 m sobre el nivel del mar, y forma parte de la red ambiental de medición del Principado de Asturias. La estación aunque de fondo urbano está influenciada no solo por el tráfico local pero también por diversas actividades industriales localizadas en los alrededores, y que incluyen entre otras empresas como Cristalería Española, Asturiana de Zn, Aleastur, Alcoa, Arcelor y Fertiberia (Figura 2.2.3). La estación cuenta con equipos automáticos para el muestreo de gases (SO₂, NO₂, NO, CO y O₃) y partículas (PM₁₀), además de benceno, tolueno y M-xileno. En esta estación se instalaron además 2 Captadores MCV con cabezales PM₁₀ y PM_{2.5} para el muestreo gravimétrico de material particulado.



Figura 2.2.3. Localización de las principales industrias cercanas a las zonas de estudio de acuerdo al informe europeo EPER (<http://prtr.ec.europa.eu/>).

2.2.2. Metodología

El principal objetivo del presente estudio es llevar a cabo la interpretación de la variabilidad de los niveles (y composición en el caso de PM) de contaminantes atmosféricos representativos en el núcleo urbano de Avilés. Con este fin se eligió la estación de Plaza de la Guitarra, considerada de fondo urbano pero con probable influencia tanto de tráfico como industrial, para llevar a cabo un registro de dichos contaminantes a lo largo del periodo comprendido entre 04/01/2011-31/01/2012. Durante dicho periodo se realizó en la estación un muestreo semanal con equipos manuales de los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5}, y de forma paralela se registraron en continuo con equipos automáticos los niveles de PM₁₀ y de contaminantes gaseosos a lo largo de todo el muestreo (NO₂, NO, SO₂, CO, O₃, y a partir del 02/03/2011 de benceno, tolueno y M-xileno).

El muestreo de PM₁₀ y PM_{2.5} se llevó a cabo de forma móvil dos días por semana con equipos PM1025 MCV (caudal 30 m³/h), utilizando filtros de fibra de cuarzo Pallflex. Así se tomaron semanalmente dos muestras de PM₁₀ y dos de PM_{2.5}, lo que al final del periodo de estudio resultó en un total de 80 (87%) y 77 (84%) muestras válidas para el PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente durante el año 2011 (no se contabilizan aquí las muestras recogidas durante Enero del 2012).

La instrumentación automática utilizada para la medida en tiempo real de los niveles de PM₁₀ fue un equipo basado en la medida del coeficiente de absorción de radiación Beta en un filtro de fibra de vidrio antes y después de la toma de muestra. Además del material particulado en la estación de muestreo se llevaron a cabo determinaciones horarias de los niveles de los siguientes contaminantes: dióxido de azufre (mediante fluorescencia ultravioleta), óxidos de nitrógeno (mediante quimioluminiscencia), ozono (absorción UV) y monóxido de carbono (absorción infrarroja). Además a partir del mes de Marzo se midieron también benceno, tolueno y m-xileno. Los parámetros meteorológicos (velocidad y dirección de viento, precipitación, humedad relativa del aire y temperatura ambiental) se obtuvieron en las torres meteorológicas de las estaciones de Matadero, Alcoa Campo de Tiro y Arcelor Centro de Desarrollo. La cobertura de datos horarios fue del 100% para el PM₁₀, 99% para SO₂, NO₂, NO, CO y el ozono, y 82% para benceno, tolueno y m-xileno.

La Directiva 2008/50/CE y Real Decreto R.D.102/2011 establecen que la determinación de los niveles de partículas se realizará bien, utilizando instrumentación de referencia (equipo manual de alto volumen), o bien utilizando equipos que puedan demostrar su equivalencia a un instrumento de referencia. Es por ello que en el presente estudio se llevó a cabo la intercomparación entre equipos de medida de PM₁₀ gravimétricos y el equipo automático Beta, con objeto de corregir los datos de este último. Dicha intercomparación se realizó de acuerdo a las pautas establecidas por el Grupo Trabajo sobre Material Particulado en el documento *Guidance to Member States on PM₁₀ monitoring and Intercomparisons with the reference method* (<http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/finalwgreporten.pdf>).

Los resultados de los ejercicios de intercomparación se muestran en la Figura 2.2.4, donde se observa una buena correlación entre los valores del método gravimétrico, con una baja dispersión ($R^2 = 0.93$). Los resultados de este ejercicio permitieron obtener los coeficientes utilizados para corregir los datos automáticos con respecto a los datos gravimétricos (de referencia), y así obtener la serie completa de niveles de PM₁₀ a escala horaria para el periodo de muestreo. Es necesario destacar que el equipo automático cumple los requisitos de la citada Guía para la medida de PM₁₀, ya que ésta exige valores de $R^2 > 0.8$ y que el corte con el eje de ordenadas sea menor de 5.

Para la interpretación de la variabilidad diaria de los niveles de partículas y el posterior análisis de resultados se considera necesario un análisis detallado de las diferentes situaciones meteorológicas. En el caso de la Península Ibérica es de especial relevancia la llegada frecuente de masas de aire del continente africano cargadas con altas concentraciones de materia mineral. Con el fin de llevar a cabo este análisis se han utilizado diversas herramientas y mapas meteorológicos, mapas de aerosoles e imágenes de satélite. Las herramientas utilizadas, todas disponibles libremente en internet son las siguientes:

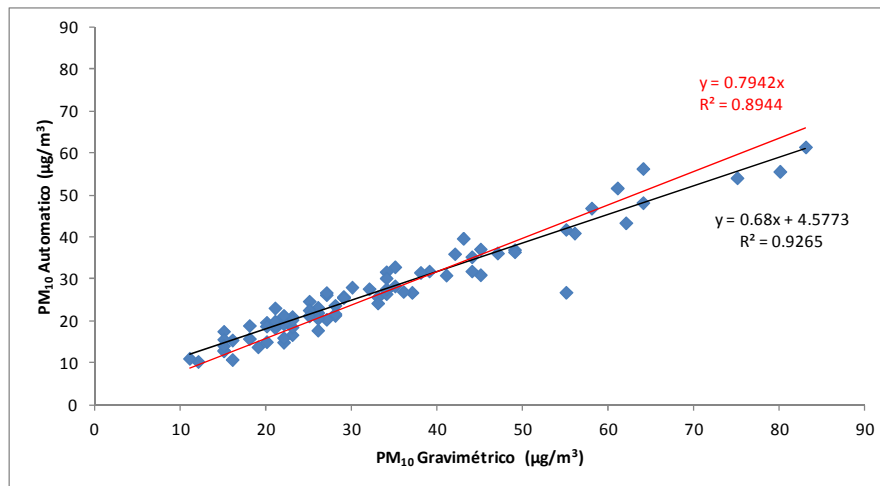


Figura 2.2.4. Intercomparación entre las medidas gravimétricas y automáticas realizadas para la fracción de PM₁₀ en Avilés durante el año 2011.

- Cálculo de retrotrayectorias de masas de aire: para cada día del periodo de estudio (04/01/2011-31/01/2012) se han calculado retrotrayectorias de masas de aire con el modelo HYSPLIT4 de la NOAA (Draxler & Rolph, 2003). A partir de estas retrotrayectorias es posible establecer de forma aproximada el origen de las masas de aire que alcanzaron la zona de estudio. Se han diferenciado para la estación de muestreo los siguientes orígenes: Atlántico Norte (AN), Atlántico Noroeste (ANW), Atlántico Oeste (AW), Atlántico Suroeste (ASW), Norte de Africa (NAF), Mediterráneo (MED), Centro-Europa (EU) y regional (REG).
- Mapas de concentración de aerosoles:
 - Los mapas NAAPS (<http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol.html>) de la Marine Meteorology Division, Naval Research Laboratory (NRL) proporcionan información sobre la concentración a nivel de superficie de partículas de sulfato, polvo mineral de origen desértico y aerosoles carbonosos derivados de la combustión de partículas.
 - Los mapas SKIRON (Kallos et al., 1997) de la Universidad de Atenas (<http://forecast.uoa.gr.html>) ofrecen información sobre la carga total de polvo en todo el espesor de la atmósfera, así como la deposición seca y húmeda a nivel de superficie.
 - Mapas BSC/DREAM (Nickovic et al., 2001), facilitan la predicción a 72 horas, con un mapa cada seis horas que muestra las isobaras a nivel de superficie y la concentración de aerosoles, mostrando las áreas afectadas por las masas de aire cargadas en polvo mineral de origen desértico (<http://www.bsc.es/projects/earthscience/DREAM.html>).
- Las imágenes de satélite SeaWiFS de la NASA ayudan a la detección del desplazamiento de las masas de aire cargadas en polvo mineral sobre el mar, aunque no es posible identificar la altura a la que viaja la masa de aire de origen desértico (<http://seawifs.gsfc.nasa.gov.html>).

Además con el fin de identificar las superaciones del valor límite diario de PM₁₀ causadas por episodios naturales, se ha aplicado el procedimiento diseñado por la Comisión Europea (*Commission Staff Working Paper: establishing guidelines for demonstration and subtraction of exceedances attributable to natural sources under the Directive 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe*). http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/Directrices_Comisi%C3%B3n-SEC_208_final-en_tcm7-152574.pdf.

2.2.3. Dinámica atmosférica

A la hora de estudiar la variación estacional del área de estudio han de tenerse en cuenta las características orográficas que condicionan los movimientos de masas de aire en la región. La dinámica atmosférica en la zona de Avilés está condicionada por su situación en la cornisa cantábrica, con un clima oceánico debido a la influencia de los flujos atlánticos, y con unas condiciones caracterizadas por pequeñas amplitudes térmicas, elevada humedad ambiental, abundante nubosidad, precipitaciones importantes y vientos frecuentes. A escala sinóptica, la meteorología y el transporte de las masas de aire hacia la zona de estudio vienen influenciadas también en menor medida por las situaciones anticiclónicas ocasionadas bien por el anticiclón europeo (frío y seco, más frecuente en invierno) o por el anticiclón de las Azores (más intenso en verano, que origina vientos del NE y permite el descenso de borrascas desde latitudes medias y su circulación por el Golfo de Vizcaya y la Península Ibérica). Son también frecuentes los anticiclones polares atlánticos a lo largo de todo el año, que aportan masas de aire frías y húmedas provocando precipitaciones al alcanzar el sistema montañoso. La importancia de las precipitaciones y la presencia o no de inversiones térmicas están condicionadas al relieve de la Cordillera Cantábrica al sur de Avilés, que acentúa la intensidad de las precipitaciones y propicia estas inversiones especialmente en invierno al estancarse el aire frío que baja de la montaña en los valles y las cuencas prelitorales. Otro factor que claramente influye en la dinámica atmosférica en Avilés es su localización en el litoral, al impedir por un lado diferencias bruscas de temperatura, e influir el régimen de brisas en los vientos de la zona.

Los vientos registrados durante el año completo del 2011 tuvieron direcciones muy variables (Figura 2.2.5a), aunque es posible apreciar un comportamiento a nivel diario si se estudian los valores medios de todo el año (Figura 2.2.5b). En este caso se observa como durante la noche los vientos son muy constantes de dirección sur y velocidades suaves (0.6 m/s media) y a partir de las 8:00h el régimen de brisas cambia y los vientos rolan a dirección NE coincidiendo con un aumento claro en su velocidad (con una racha máxima de brisa alrededor de las 13-15:00h). Esta dirección se mantiene hasta las 19:00h cuando de nuevo rige la brisa de tierra con vientos suaves del sur.

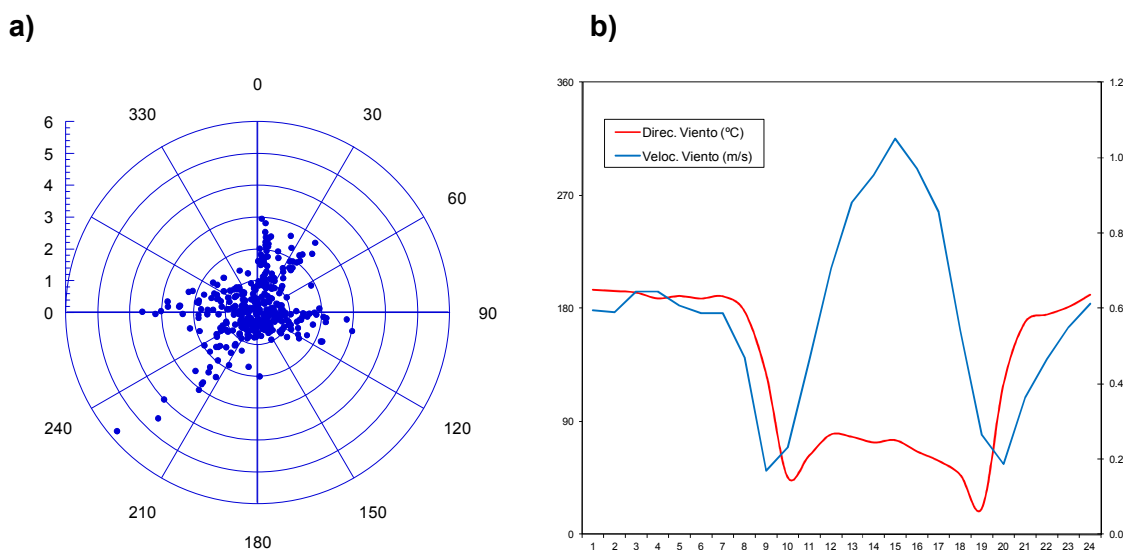


Figura 2.2.5. Régimen de vientos diarios en Avilés durante el año 2011 (a) y distribución media durante todo el año a nivel horario de la dirección (eje izquierdo) y la velocidad (eje derecho) del viento (b). Datos correspondientes a la estación meteorológica de Centro de Desarrollo (Arcelor) suministrados por la Red Ambiental de Asturias.

La velocidad media diaria del viento en Avilés fue siempre muy baja, inferior a 2.5 m/s (Figura 2.2.6 superior), presentándose los valores relativamente más elevados durante los meses de Marzo a Junio y en Diciembre. Dentro de estas bajas velocidades se puede observar sin embargo un máximo en el horario comprendido entre las 12:00 y 17:00h en todos los meses. Si bien este comportamiento es menos marcado durante Febrero y Noviembre, es claro especialmente en los meses de primavera y verano. En cualquier caso los momentos de velocidades de viento máximo durante el día coincidieron con los cambios en la dirección del viento descritos en el párrafo anterior y relacionados con el régimen de brisas claramente focalizado por la presencia de la Ría de Avilés de dirección N-S. Por su parte la dirección predominante del viento a nivel diario fue muy variable (Figura 2.2.6 inferior), un comportamiento lógico teniendo en cuenta las variaciones del régimen de vientos a nivel diario y la orografía de la zona. Se puede observar que los vientos de dirección norte fueron más frecuentes durante los meses de verano, y los del sur durante los meses de invierno, teniendo en primavera una componente más occidental.

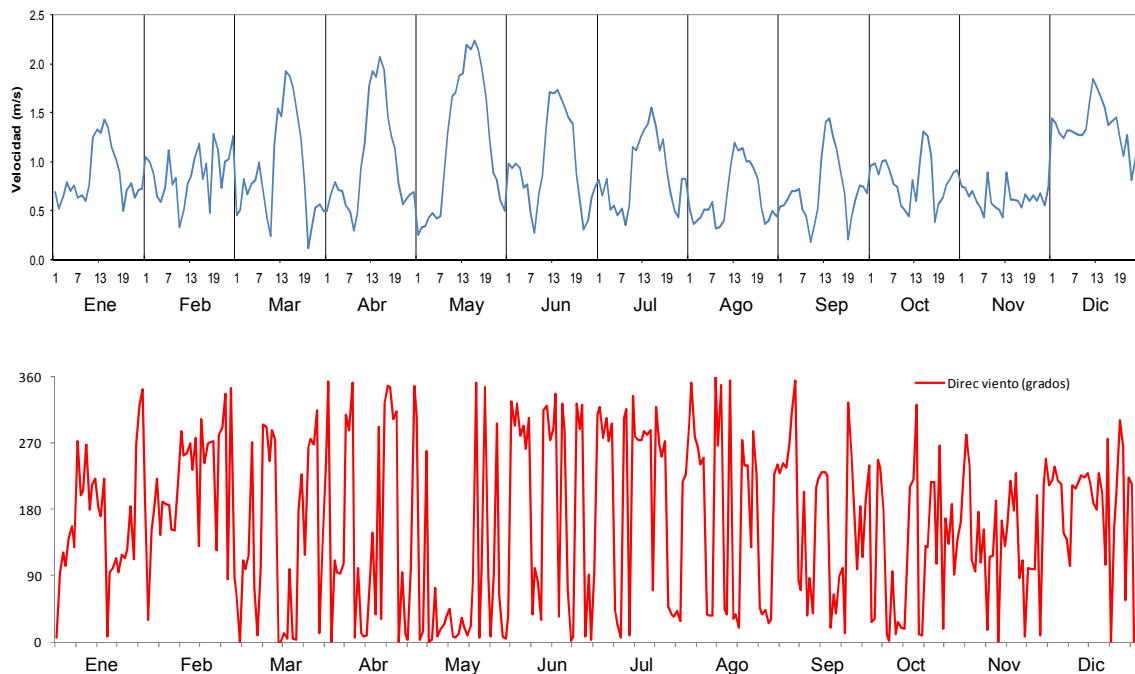


Figura 2.2.6. Evolución anual de los valores de velocidad (horaria, hora local) y dirección (diaria) del viento en la estación meteorológica de Centro de Desarrollo (Arcelor) suministrados por la Red Ambiental de Asturias.

2.2.4. Análisis de tendencias de los niveles de concentración de partículas y gases en el área de estudio.

Con el objetivo de caracterizar la evolución de los niveles medios de PM₁₀ en el área de estudio se han analizado los niveles medios anuales y mensuales de los mismos durante los diez últimos años (2000-2010). Junto a la estación de medida objeto del presente estudio, Plaza de la Guitarra representativa de un entorno urbano, se han obtenido y analizado los datos de concentración en estaciones representativas de fondo urbano de tráfico (Llano Ponte en Avilés) y de fondo rural (Cangas de Narcea, Asturias). Las tres estaciones están gestionadas por la Red Ambiental del Principado de Asturias.

En la Tabla 2.2.2 se muestran los valores medios anuales disponibles de PM₁₀ y de contaminantes gaseosos (SO₂, NO, NO₂, O₃ y CO) en las tres estaciones para el periodo 2000-2010. Se ha calculado la variación porcentual en la concentración de estos contaminantes entre el primer y el último año de este periodo.

En la misma tabla se incluyen los valores del estimador de la pendiente estacional de Kendall (seasonal Kendall slope estimator-SKSE, Hirsch et al., 1982) calculado a partir de las series de valores medios mensuales de concentración. Este parámetro representa una estimación de la magnitud de la tendencia de la serie temporal de datos y se expresa como una pendiente (variación por unidad de tiempo). Pendientes positivas o negativas indican un aumento o reducción, respectivamente en la evolución de los valores de concentración del contaminante estudiado. Se calcula como la mediana de todas las pendientes individuales obtenidas entre los valores medios mensuales. De esta manera al usar la mediana, el valor estimado de la pendiente se ve muy poco afectado por valores extremadamente altos o bajos de la serie de datos.

La Figura 2.2.7 muestra la evolución en los niveles medios mensuales de concentración de PM₁₀ registrados en las estaciones de Plaza de la Guitarra, Llano Ponte y Cangas de Narcea desde el año 2000. En la misma figura se ha representado para cada serie temporal la media móvil de 12 meses, que da una idea de la tendencia general de la variación de los valores de concentración, suavizando las frecuencias más extremas de la serie.

Puede apreciarse que en las tres estaciones las concentraciones registradas durante los años 2000-2001 fueron comparativamente más elevadas. Se observa una tendencia decreciente en los niveles de PM₁₀ en las estaciones de fondo rural y más claramente en la estación de fondo urbano a partir del año 2002 y más claramente del 2007, mientras que la estación urbana de tráfico presenta una tendencia constante durante el periodo 2003-2008, con ascenso de los niveles en el año 2009 y un posterior descenso durante el 2010.

En los entornos urbanos el descenso en los niveles de SO₂ es muy claro (39-68%, Tabla 2.2.2) mientras que en el fondo rural solo se observa durante los últimos 6 años. Los valores de concentración de NO descendieron de manera continuada pero lentamente durante todo el periodo en la estación de tráfico (46%), pero tanto en Plaza de la Guitarra como en la estación rural fueron ascendentes durante el periodo 2000-2003 y descendientes desde el 2008 en el ambiente urbano y 2006 en el rural. El NO₂ mostró tendencias variables dependiendo de la estación, manteniéndose más o menos constante desde el 2004 en el fondo urbano, o hasta el 2007 en la estación de tráfico, mientras que en la estación rural fue descendiente, con la excepción del periodo 2006-2007. Un dato fuera de este comportamiento es la media anual del año 2010 en la estación de tráfico cuando el NO₂ sufrió un ascenso muy brusco con respecto al año anterior (de 14 a 39 µg/m³). El ozono siguió un comportamiento opuesto al NO aunque sus concentraciones se movieron en un rango de valores muy corto. Por último las concentraciones de CO fueron muy irregulares en el entorno rural, mientras que fueron claramente descendentes en el fondo urbano (73% desde el 2001 al 2010) y con dos valores medios diferentes entre los años 2002-2005 (0.8 mg/m³ de media) y 2006-2010 (0.4 mg/m³ de media) en la estación de tráfico de Llano Ponte.

Tabla 2.2.2. Niveles medios anuales de PM₁₀ y de contaminantes gaseosos (en µg/m³ excepto en el caso del CO en mg/m³) en las estaciones de Plaza de la Guitarra (fondo urbano), Llano Ponte (fondo urbano de tráfico) y Cangas de Narcea (fondo rural) durante el periodo 2000-2010. %Var: variación en la concentración entre el primer y último año del periodo. Parámetro SKSE expresado como porcentaje/año.

Plaza Guitarra	PM ₁₀	SO ₂	NO	NO ₂	O ₃	CO
2000	65	13	27	33	45	0.79
2001	72	11	41	42	38	0.89
2002	59	11	40	40	35	0.87
2003	50	13	44	50	40	0.73
2004	54	13	33	33	43	0.64
2005	51	12	33	28	41	0.53
2006	49	10	37	34	39	0.46
2007	49	9	37	30	44	0.47
2008	42	8	30	34	44	0.41
2009	39	8	22	31	51	0.27
2010	32	8	24	29	46	0.23
% Var.	- 50%	-39%	-11%	-13%	+3%	-70%
SKSE	-6%	-5%	-4%	-4%	2%	-12%

Llano Ponte	PM ₁₀	SO ₂	NO	NO ₂	O ₃	CO
2000	--	--	--	--	--	--
2001	--	15	57	49	33	--
2002	58	10	50	51	29	0.86
2003	41	13	48	50	35	0.67
2004	42	13	54	49	35	0.80
2005	42	12	48	42	27	0.74
2006	41	9	49	43	30	--
2007	39	11	46	47	27	0.37
2008	43	12	43	37	30	0.43
2009	57	9	46	14	34	0.36
2010	40	8	34	39	32	0.37
% Var.	-30%	-68%	-46%	-20%	-3%	-57%
SKSE	-9%	-16%	-5%	-3%	2%	-3%

Cangas Narcea	PM ₁₀	SO ₂	NO	NO ₂	O ₃	CO
2000	--	--	--	--	--	--
2001	55	16	9	20	35	--
2002	30	18	12	18	50	--
2003	36	22	12	19	47	--
2004	31	22	19	18	36	0.43
2005	30	21	15	14	30	0.29
2006	29	15	16	22	42	0.47
2007	27	10	11	23	46	0.40
2008	24	7	10	18	44	0.46
2009	20	7	9	13	44	0.30
2010	20	5	6	10	46	0.35
% Var.	-63%	-72%	-32%	-52%	+33%	-20%
SKSE	-3%	-7%	-4%	-6%	-1.3%	-12%

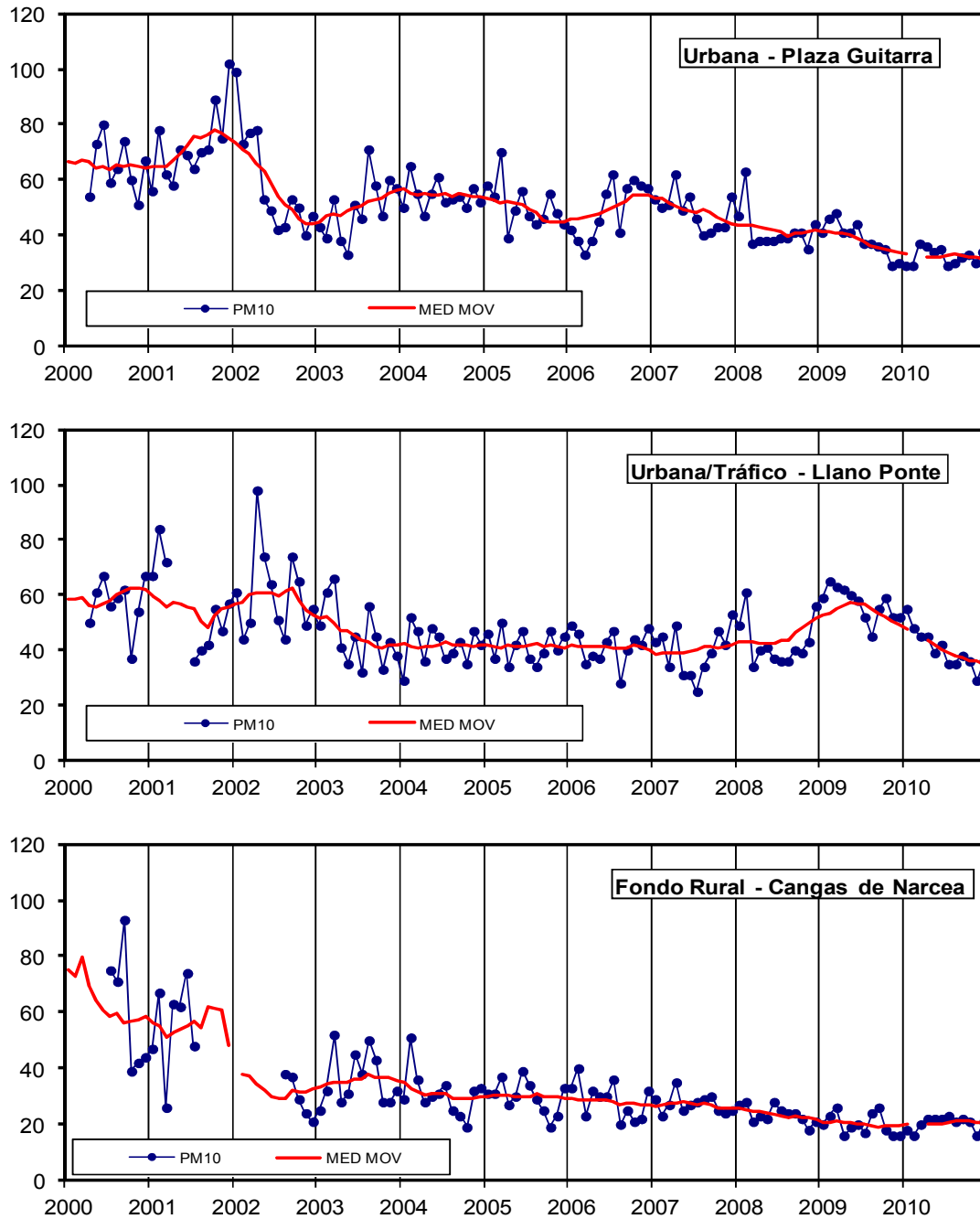


Figura 2.2.7. Series temporales de los valores medios mensuales de PM₁₀ entre el periodo 2000-2010 y media móvil de la misma, en las estaciones de Plaza de Guitarra (fondo urbano), Llano Ponte (urbana-tráfico) ambas en Avilés, y Cangas de Narcea (fondo rural).

La variación estacional a nivel diario de los niveles de material particulado PM₁₀ a lo largo del año 2011 se muestra en la Figura 2.2.8 (superior). Aquí se observa un comportamiento que aunque variable a nivel anual, con tendencias a máximos y mínimos más claros en los meses de invierno, presenta niveles más bajos durante los meses de verano (Junio a Septiembre) y en menor medida invierno (Enero, Noviembre-Diciembre), de manera que los niveles más elevados se registraron durante Febrero-Abril y Octubre. Las concentraciones gravimétricas de PM₁₀ y PM_{2.5}

(Figura 2.2.8. inferior) muestran aun más claramente este comportamiento, siendo aún más obvio el marcado descenso de ambas fracciones de PM en los meses estivales.

Las diferencias granulométricas solo se pudieron estimar a partir de las mediciones gravimétricas de PM₁₀ y PM_{2.5} realizadas en la estación de Avilés. Para este caso, y tal como se muestra en la Figura 2.2.9, a lo largo de 2011 se observan variaciones muy marcadas dentro del rango 0.4-0.8 y sin una tendencia estacional clara con un valor puntual mínimo el 8 de Agosto de 0.12 y máximo el 24 de Julio (0.83). En promedio, el 58% de la fracción PM₁₀ está constituido por PM_{2.5}, por lo que se trata de una granulometría muy heterogénea. Estos valores se encuentran dentro del rango obtenido por Querol et al. (2008) para estaciones urbanas de fondo, y en el rango de otras estaciones del norte peninsular (PM_{2.5}/PM₁₀= 0.5-0.7), aunque son muy inferiores a los resultados obtenidos habitualmente en regiones del centro y norte de Europa (80-90%, Putaud et al., 2004).

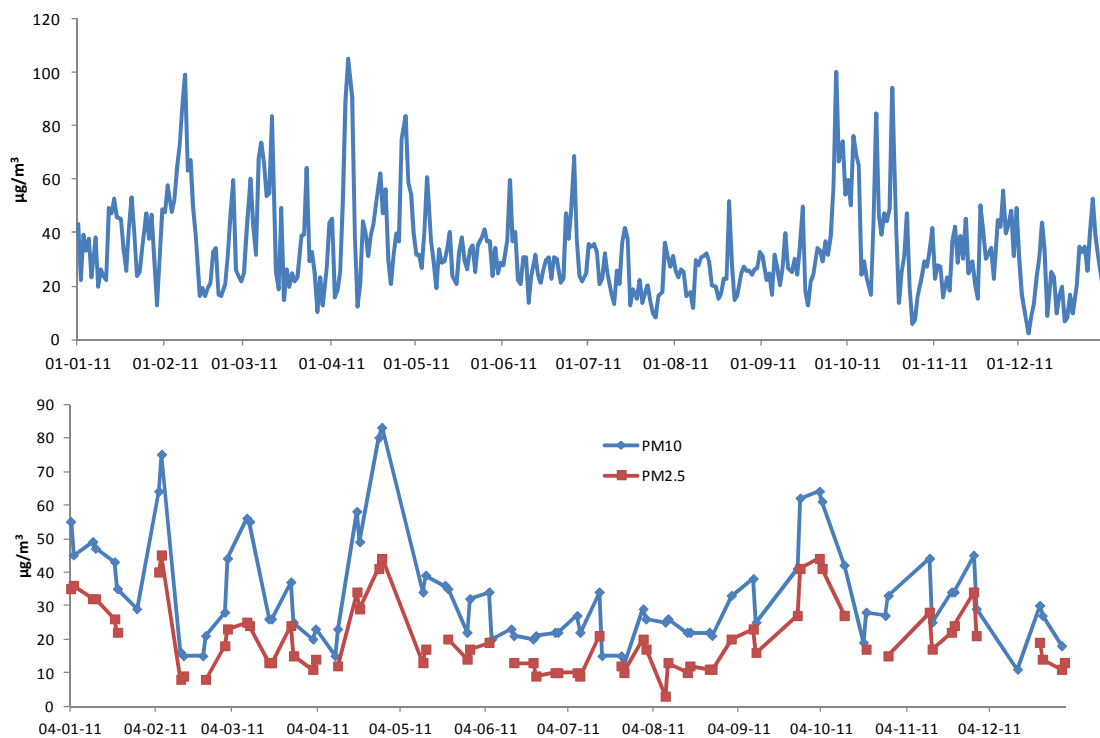


Figura 2.2.8. Variación estacional de: superior - los niveles medios diarios de PM₁₀ (equipo automático, valores corregidos) e inferior – concentraciones de PM₁₀ y PM_{2.5} en los filtros recogidos durante el año 2011, en la estación de Plaza de la Guitarra.

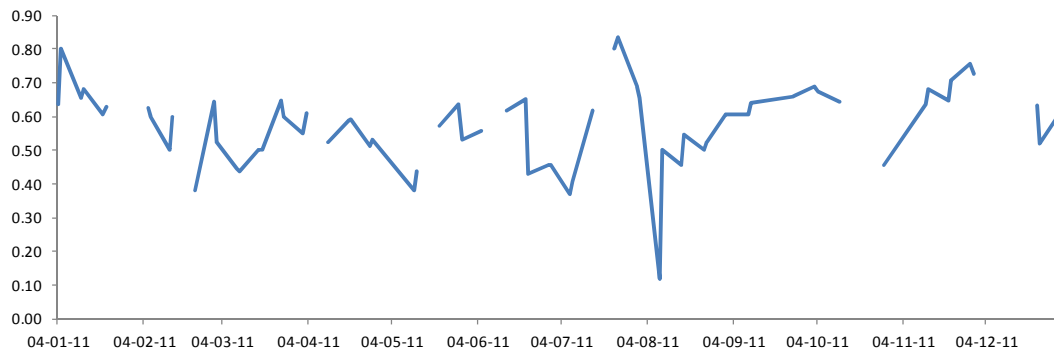


Figura 2.2.9. Evolución estacional del ratios PM_{2.5}/PM₁₀ para la estación de Plaza de la Guitarra durante el año 2011, calculados a partir de las muestras gravimétricas recogidas.

De forma complementaria a la interpretación de las variaciones de los niveles de PM₁₀ se ha llevado a cabo el mismo análisis para los niveles de contaminantes gaseosos, con objeto de evaluar el grado de correlación entre ambos parámetros. La Figura 2.2.10 muestra los resultados de este análisis, en el que se observa la evolución estacional de los niveles de NO, NO₂, SO₂, O₃, CO, benceno, tolueno y xileno. En dicha figura se aprecia, aunque con niveles irregulares, un ascenso en los valores de ozono durante los meses de Abril a Agosto, aunque se observan también picos durante los meses de Noviembre y Diciembre. Los valores de NO y NO₂ siguen pautas similares entre sí, y si bien los niveles son muy variables a nivel puntual (especialmente en el caso del NO₂), se observa una tendencia al aumento durante los meses de invierno (Enero-Febrero, y Octubre-Diciembre), especialmente clara en el caso del NO, y que es una tendencia como cabía esperar opuesta a la progresión mostrada por el ozono. Por otro lado los niveles medios diarios de SO₂ son muy variables a lo largo del año, mostrando valores más elevados durante Marzo-Abril. Igualmente irregular fue el CO, con concentraciones más elevadas durante Enero-Febrero, Octubre y Noviembre. Por último el xileno fue especialmente elevado en episodios registrados durante el mes de Octubre, mientras que ambos benceno y tolueno tuvieron concentraciones más elevadas de Octubre a Diciembre.

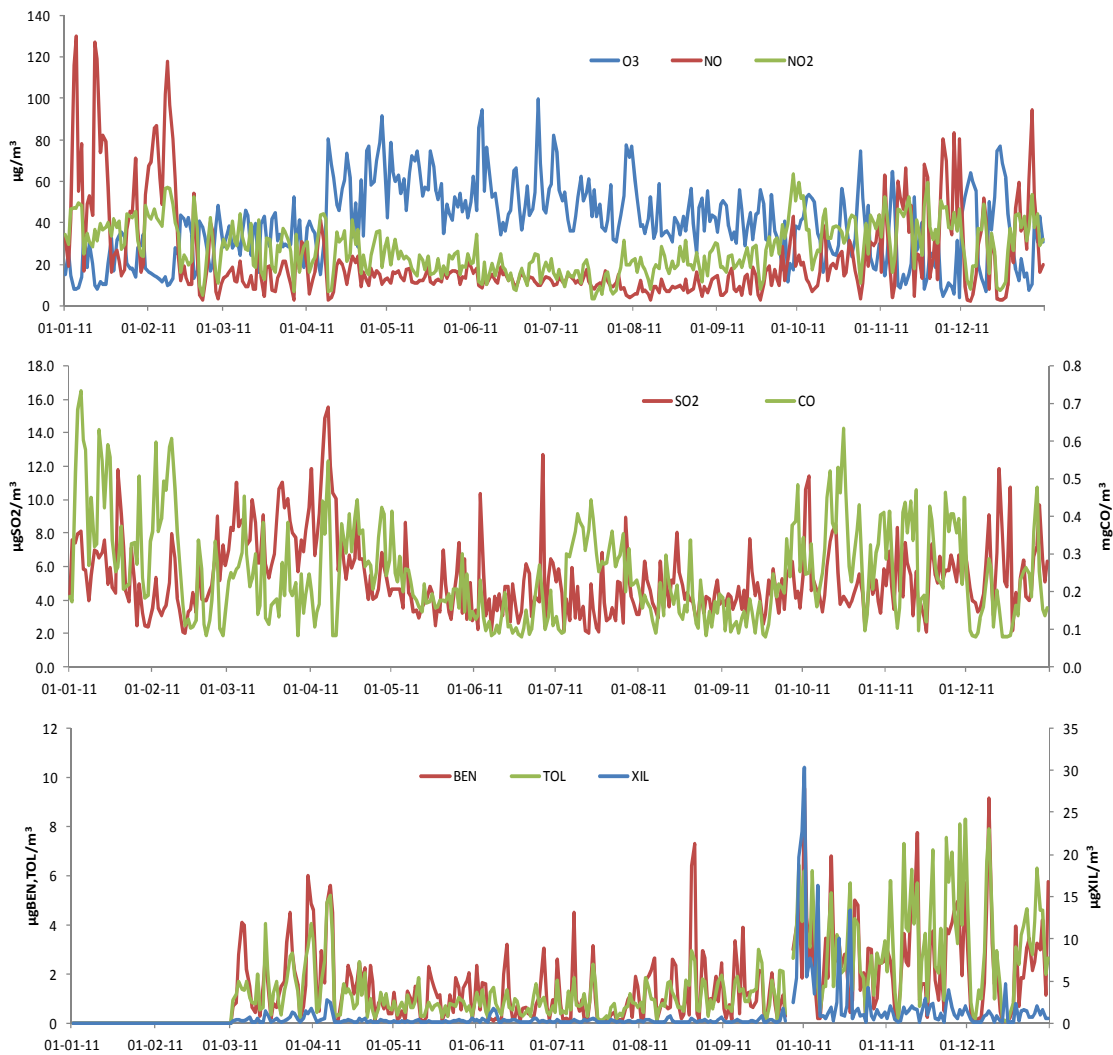


Figura 2.2.10. Variación estacional de contaminantes gaseosos diarios (equipos automáticos) registrados durante el año 2011 en la estación de Plaza de la Guitarra. No se cuentan con valores de benceno, tolueno y xileno para los meses de Enero y Febrero.

2.2.5. Niveles de partículas en suspensión en 2011

Los niveles medios mensuales de PM₁₀ obtenidos con equipos automáticos de medidas en tiempo real fueron corregidos con respecto al equipo manual de referencia en la estación de medida. Los niveles para el año 2011 se recogen en la Tabla 2.2.3, mostrando los siguientes resultados:

- **PM₁₀**: el valor medio del registro automático (100% de los datos) corregido para el año 2011 fue de 34 µgPM₁₀/m³ en Avilés. En el caso de los valores gravimétricos, de acuerdo a los 80 filtros obtenidos para PM₁₀, los valores medios anuales fueron de 33 µg/m³, muy ligeramente inferior a los valores automáticos corregidos. El valor medio presentado se encuentra dentro del rango registrado en otras ciudades españolas, considerándose típico de estaciones de fondo urbano (29-34 µgPM₁₀/m³, Querol et al., 2012) y por debajo del valor límite anual de 40 µg/m³ de acuerdo a la Directiva 2008/50/CE.
- **PM_{2.5}**: considerando que únicamente se disponen de datos gravimétricos de PM_{2.5}, los 77 filtros obtenidos durante el año 2011 muestran un valor medio de 20 µg/m³. La Unión Europea establece en la Directiva 2008/50/CE un valor

objetivo anual de PM_{2.5} de 25 µg/m³ y un valor objetivo para la media en estaciones de fondo urbano de 18 µg/m³ (2020). El valor medio presentado por la estación de Avilés se encuentra en el rango de valores registrados en otras estaciones de fondo urbano a nivel nacional (media anual de 18-23 µgPM_{2.5}/m³), posiblemente indicativo de una menor influencia de tráfico y/o industria (Querol et al., 2012), siempre teniendo en cuenta que se trata de una media de valores gravimétricos.

Tabla 2.2.3. Niveles medios anuales y mensuales de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en la estación de Plaza de la Guitarra con un equipo Beta (valores de todo el muestreo corregidos con respecto a gravimetría) y dos captadores gravimétricos (PM₁₀ y PM_{2.5}) durante el año 2011. Grav.: medidas obtenidas con los captadores gravimétricos. Aut.: medidas obtenidas con el equipo Beta. n>50: número de superaciones del valor límite diario establecido desde 2005 por la directiva 2008/50/CE y el RD 102/2011 (50 µgPM₁₀/m³). n>50 Afr: número de estas superaciones debidas a la incursión de masas de aire de origen africano.

	PM ₁₀ Grav.	PM _{2.5} Grav.	PM ₁₀ Aut.	n>50 Aut.	n>50 Afr Aut.
Ene	43	31	36	2	0
Feb	34	22	42	9	0
Mar	37	19	38	8	4
Abr	44	26	47	11	1
May	33	16	32	1	0
Jun	23	13	32	2	0
Jul	22	14	24	0	0
Ago	23	11	25	1	1
Sep	40	25	36	5	0
Oct	39	29	40	7	0
Nov	35	24	34	2	0
Dic	22	14	23	1	0
Anual	33	20	34	49	6

- **SO₂**: En Avilés el valor medio anual de 5.3 µg/m³ (Tabla 2.2.4, 99% datos válidos) sigue la tendencia de descenso observada en los últimos años en esta estación, aunque es especialmente inferior al registrado en esta estación en el año anterior (8 µg/m³, datos de la Red Ambiental del Principado de Asturias).
- **NO₂ y NO**: los valores medios para el año 2011 alcanzaron niveles medios de 28 µgNO₂/m³ y 23 µgNO/m³ (Tabla 2.2.4, 99% datos válidos), indicando valores muy similares a los registrados durante el año 2010 (29 y 24 µg/m³; datos de la Red Ambiental del Principado de Asturias). El valor límite anual que fija la Directiva 2008/50/CE y R.D. 102/2011 para el NO es de 40 µg/m³, con lo cual la estación está muy por debajo de dicho valor.
- **CO y O₃**: Las medias anuales de 0.2 mgCO/m³ y 39 µgO₃/m³ (Tabla 2.2.4, 99% datos válidos), indican respecto al año anterior concentraciones similares de CO e inferiores de ozono..
- **Benceno, tolueno y xileno**: Las medias anuales de estos compuestos fueron de 1.4, 1.5 y 0.9 µg/m³ respectivamente (Tabla 2.2.4, 82% datos válidos). En el caso del benceno se trata de un valor alejado de los 5 µg/m³ establecidos como valor límite para protección de la salud (Directiva 2008/50/CE y R.D. 102/2011, de 28 de Enero, relativo a la mejora de la calidad del aire).

Tabla 2.2.4. Niveles medios anuales y mensuales de SO₂, NO, NO₂, CO, O₃, benceno, tolueno y xileno registrados en las estaciones de Plaza de la Guitarra en Avilés durante el año 2011. Todos los valores en µg/m³, excepto el CO que se expresa en mg/m³.

AVILES								
	SO ₂	NO	NO ₂	CO	O ₃	BEN	TOL	XIL
Ene	5.7	52.3	37.5	0.4	20.6	--	--	--
Feb	4.6	42.2	33.3	0.3	25.5	--	--	--
Mar	8.1	15.7	28.0	0.2	33.5	1.9	1.6	0.6
Abr	7.6	16.8	27.5	0.3	53.1	1.7	1.4	0.5
May	4.3	14.3	21.4	0.2	56.6	0.9	0.7	0.2
Jun	4.6	13.3	17.3	0.1	55.7	0.9	0.8	0.4
Jul	3.9	11.1	14.4	0.3	51.8	0.8	0.8	0.3
Ago	4.4	8.7	20.6	0.2	41.9	1.6	1.2	0.3
Sep	4.5	14.2	27.6	0.2	37.5	1.5	1.7	2.1
Oct	5.3	20.8	36.1	0.3	37.0	2.7	2.9	3.9
Nov	5.4	41.0	39.8	0.3	22.2	2.9	4.1	1.4
Dic	5.7	28.3	29.6	0.2	37.4	2.1	2.8	0.9
Anual	5.3	23.2	27.8	0.2	39.4	1.4	1.5	0.9

En resumen, comparando estos valores con los datos registrados en estas mismas estaciones en el año anterior, y con los recogidos en otras estaciones a nivel nacional (Querol et al., 2012), se puede deducir que el nivel medio de PM₁₀ es ligeramente superior al registrado en el año 2010 (un incremento de 2 µg/m³) siendo similar a otras estaciones de fondo urbano como Badajoz (32 µg/m³), o de fondo urbano con influencia industrial como L'Alcora, Villareal, Huelva o Llodio (32-37 µg/m³). En lo que respecta a los niveles de PM_{2.5}, si bien sólo se cuenta con valores gravimétricos, éstos son similares a los niveles medios anuales en estas mismas ciudades (19 µg/m³ en Badajoz y Huelva, ó 20 µg/m³ en la estación suburbana industrial de Onda (Castellón). De acuerdo a los niveles de contaminantes gaseosos la estación de Avilés presentó niveles similares a los registrados en el 2010 en el caso de NO, NO₂ y CO, y fue marcadamente inferior en el caso del ozono y especialmente el SO₂.

En función de estos resultados la estación de Plaza de la Guitarra de Avilés presentó durante el año 2011 niveles de PM₁₀ que no excedieron el valor límite anual de 40 µgPM₁₀/m³ establecido por la directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011, de 28 de Enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Las mismas Normas establecen asimismo un máximo de 35 superaciones anuales de un valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³, el cual no se cumplió superándose en 49 ocasiones. En los casos en que la disponibilidad de datos diaria es reducida, se establece el percentil 90.4 como valor límite diario, que debe ser inferior a 50 µg/m³. En el caso de Avilés, el percentil 90.4 corresponde a 56 µg/m³, y por lo tanto no se cumple la normativa en lo referente al valor límite diario. Esta misma Norma considera la exclusión del total de superaciones anuales de aquellas registradas simultáneamente con episodios de aporte de material particulado desde el continente africano. Por esta razón en lo que respecta a los episodios de intrusión de polvo africano, se ha realizado una estimación de la carga neta de polvo mineral que se registra en superficie en la zona centro peninsular, atribuible a dichos episodios. Para ello se ha aplicado el procedimiento desarrollado por Escudero et al. (2007), el cual tiene en cuenta por un lado la identificación a través de distintas herramientas de índole meteorológica, de los episodios de intrusión de polvo desértico Africano que afectan a regiones concretas de la Península Ibérica y por otro los niveles de concentración de partículas que se registran en diversas estaciones de medida de fondo rural situadas en las distintas regiones. Así mismo se ha seguido la metodología aprobada por la Comisión Europea

(http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/Directrices_Comisi%C3%B3n-SEC_208_final-en_tcm7-152574.pdf) para cuantificar la cantidad neta de polvo sahariano en cada episodio. La aplicación de esta metodología a los niveles medios diarios de concentración de PM₁₀ registrados en Avilés a lo largo del año 2011, ha permitido estimar un aporte neto de polvo africano a la media diaria de PM₁₀ de 11.5 µgPM₁₀/m³ los días en que se produjo intrusión de masas de aire saharianas estimándose que únicamente 6 de las superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ producidas en Avilés son atribuibles a dichos aportes de polvo africano. Es decir, a causas naturales. Si tales aportes no se hubieran producido, los niveles medios diarios de concentración de PM₁₀ registrados durante esos días en ambos emplazamientos y que tienen su origen en las emisiones de distintas fuentes antropogénicas y naturales, no hubieran rebasado el valor límite de 50 µgPM₁₀/m³. La aplicación de esta metodología a los niveles medios diarios de concentración de PM₁₀ registrados en Avilés a lo largo del año 2011, ha permitido también estimar un aporte neto de polvo africano a la media anual de PM₁₀ de 1 µgPM₁₀/m³. En consecuencia se obtendría un valor medio anual de 32 µgPM₁₀/m³ una vez eliminados los aportes naturales atribuibles al polvo de origen desértico transportado durante los episodios de intrusión. Es importante considerar que aún restando los casos de superaciones producidas por causas naturales se habrían computado un total de 43 superaciones del valor límite diario durante al año 2011, número superior a las 35 permitidas por la legislación.

En cuanto a los niveles de contaminantes gaseosos, ni NO₂ (28 µg/m³ frente al valor límite anual de 40 µg/m³), ni SO₂ (5 µg/m³ frente al valor del nivel crítico de 20 µg/m³), ni benceno (1.4 µg/m³ frente al valor límite de 5 µg/m³), ni CO (valores límite de 10 mg/m³ en tramos de 8 horas), excederían los valores permitidos por la legislación para el 2011. En el caso del ozono sí se superaron 8 veces el valor octohorario de 120 µg/m³ (datos de la Red Ambiental del Principado de Asturias).

La evolución estacional de los niveles medios mensuales de PM₁₀ a lo largo del año 2011 en la estación de muestreo se presenta en la Figura 2.2.11, junto con los datos de temperatura, humedad relativa y precipitación mensual acumulada. Se observa que en general la distribución de los niveles medios de material particulado a lo largo del periodo de muestreo fue bastante variable, en un rango de 22-44 µgPM₁₀/m³ y 11-31 µgPM_{2.5}/m³, siendo más elevadas durante los meses de otoño e invierno (Septiembre- Noviembre y Enero-Abril), aunque los valores descendieron en Diciembre. En estas medidas, coincidentes durante el muestreo, se observa como los equipos gravimétricos midieron siempre concentraciones superiores al equipo automático corregido. El comportamiento que se observa en la distribución a nivel anual del material particulado puede estar relacionado con diversos factores:

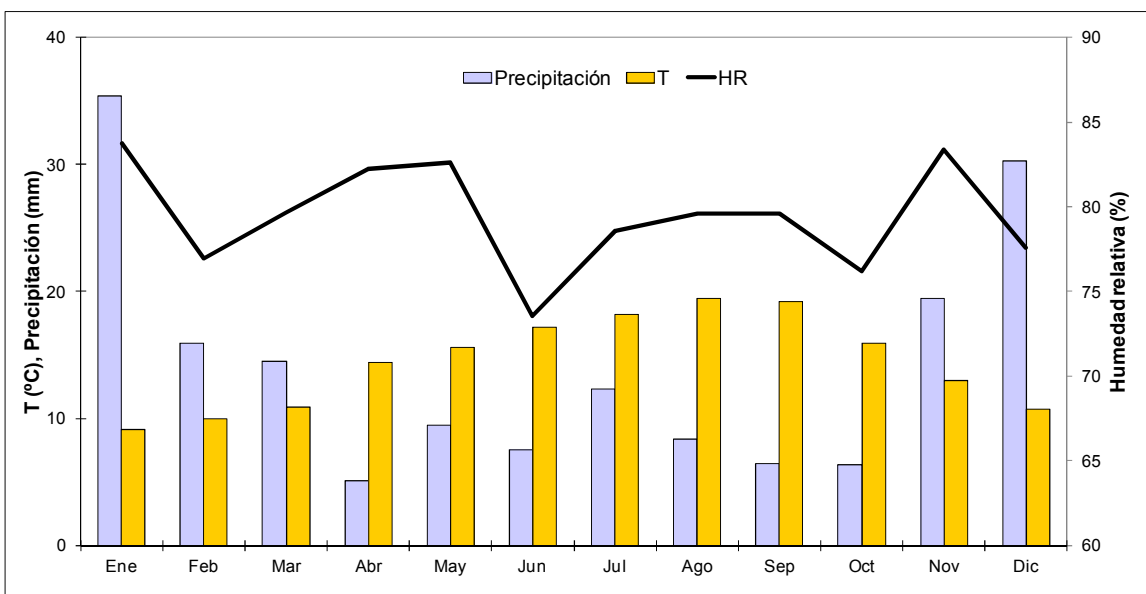
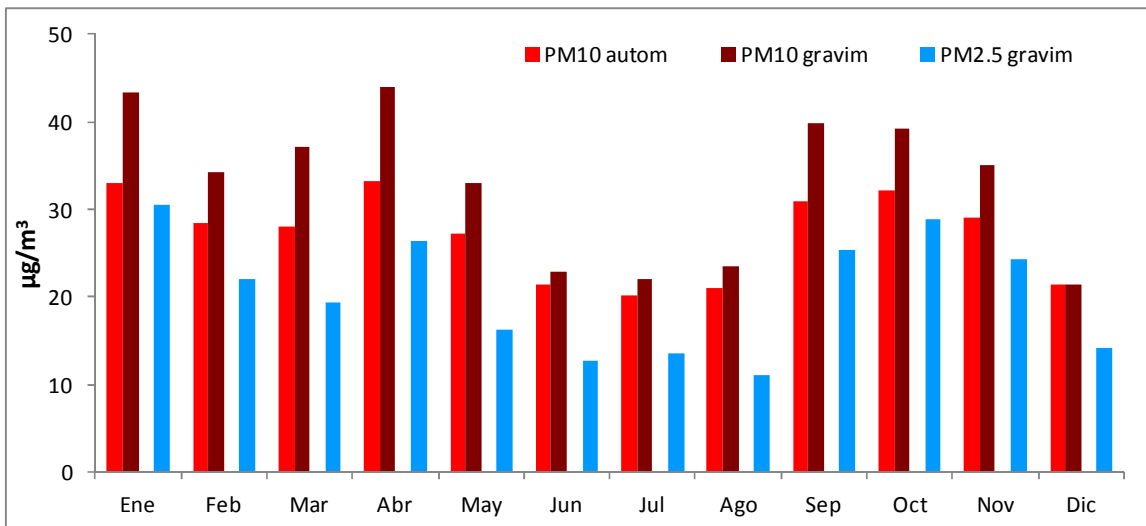


Figura 2.2.11. Superior: variación estacional de los niveles medios mensuales de partículas registrados durante el año 2011 en la estación de Plaza de la Guitarra. Grav.: medidas gravimétricas. Aut.: medidas realizadas con un equipo automático cuyos valores han sido corregidos con respecto a los equipos gravimétricos considerando los mismos días de muestreo. Inferior: temperatura, humedad relativa y precipitación acumulada mensual para el mismo periodo en la estación meteorológica de Centro de Desarrollo (Arcelor).

1. Los niveles de precipitación a lo largo del año en la zona Cantábrica. Estos niveles fueron más elevados durante el mes de Enero y Diciembre (> 30 l/m²) y mínimos en primavera y otoño, teniendo una incidencia en los niveles de contaminantes atmosféricos en la zona. El caso del mes de Enero sin embargo no muestra un descenso en los niveles de material particulado debido a que la lluvia se concentró en muy pocos días (18, 28 a 30).
2. Episodios de contaminación local y regional de masas de aire: se trata de episodios con altos niveles de material particulado, sobre todo de origen secundario (regionales), en el caso de los episodios de contaminación locales están relacionados con focos de emisión próximos al punto de muestreo y condiciones de estancamiento atmosférico. En los episodios regionales, en

verano el anticiclón de las Azores alcanza su estado de máxima intensidad y posición latitudinal, extendiéndose desde el Atlántico Norte hacia Europa Occidental y afectando también al tercio Norte de la Península Ibérica. Además, sobre la Meseta peninsular se puede desarrollar una baja térmica debida al intenso calentamiento del terreno. Durante estas situaciones la dispersión es pobre y se puede producir un aumento en los niveles de PM₁₀ debido a la situación de estancamiento atmosférico que se produce, caracterizada por la escasa renovación de masas de aire contaminado por las emisiones de entornos urbanos e industriales. De este modo, el envejecimiento de dichas masas de aire causado por ciclos diarios de flujos atmosféricos regidos por la formación de la baja térmica Ibérica, y la elevada tasa de insolación incrementan la actividad fotoquímica y resultan en la formación de aerosoles secundarios, así como la resuspensión de material particulado.

3. Intrusiones de masas de aire africano: algunos de los elevados niveles estivales de PM₁₀ en la zona de estudio se encuentran también relacionados con los aportes de material particulado recibidos desde el continente africano. Estos episodios presentan una marcada estacionalidad dependiente de los escenarios meteorológicos dominantes a escala sinóptica y, aunque se producen a lo largo del año, su mayor frecuencia en la zona norte peninsular durante el año 2011 se registró en los meses de Marzo-Mayo y Agosto. Durante los episodios registrados en verano el transporte de polvo africano se produce mayoritariamente desde las regiones más septentrionales del continente, afectando principalmente a la cuenca mediterránea (Querol et al., 1998; Rodríguez et al., 2001; Querol et al., 2004a; Escudero et al., 2005). En el caso de los episodios durante la primavera el transporte se suele producir mayoritariamente sobre el océano Atlántico frente a la costa de Portugal, y suelen caracterizarse por una mayor intensidad en origen estando de acuerdo con el mayor impacto en los niveles de partículas en Avilés durante esos meses.
4. Por último en el periodo estival se observan en Avilés valores mínimos que es posible estén relacionados con una menor intensidad del tráfico.

2.2.6. Patrones diarios y estacionales

Las variaciones a escala diaria de los niveles de material particulado (PM₁₀) y contaminantes gaseosos (NO, NO₂, O₃, CO, SO₂, benceno, tolueno, xileno) a lo largo del año 2011 se muestran en la Figura 2.2.12. En ella se observa como en la estación de Avilés los niveles máximos diarios de PM₁₀ se alcanzaron coincidiendo con la hora punta del tráfico por la mañana y al final de la jornada laboral (08-09:00h y 19-20:00h) durante los meses de invierno. Estos dos máximos no se observaron tan claramente durante los meses de Marzo a Septiembre en los cuales aunque se aprecia el mismo máximo a primera hora de la mañana el segundo no es tan obvio. También se observa en estos meses un tercer máximo al mediodía (12-14:00h) más o menos claro, que en este caso no estaría relacionado con emisiones del tráfico. El hecho de que los niveles sean mucho menores durante los meses de verano está relacionado en parte con el mayor espesor de la capa de mezcla de aire durante esos meses que produce un descenso en los niveles de fondo de tanto el material particulado como de los contaminantes gaseosos.

Esta distribución de dos máximos coincidentes con horas de tráfico intenso (08-09:00h y 19-20:00h) es aún más claro en el caso del NO y del NO₂, sobre todo en los meses no estivales Enero-Abril y Septiembre-Diciembre (Figura 2.2.12). Existe una diferencia

relativa a la intensidad de los dos máximos, de manera que el NO presenta el máximo de la mañana siempre de mayor intensidad que el de la noche, mientras que el NO₂ es más variable y durante los meses de Septiembre-Febrero es el máximo de la noche el que tiene una mayor intensidad. Este hecho no parece estar tan estrechamente relacionado con la actividad del tráfico, sino con el mayor tiempo de reacción que el NO₂ ha tenido para producirse a lo largo del día en los meses de menor radiación solar. En los meses de invierno los niveles de NO fueron superiores a los de NO₂ especialmente en la franja horaria de 08:00-09:00h, este incremento de NO es más acentuado en este horario ya que refleja las emisiones más recientes industriales y del tráfico, mientras que los niveles de NO₂ son inferiores debido al necesario tiempo de reacción para su formación en la atmósfera. Los niveles de ozono siguieron un comportamiento diario relativamente estable durante la noche, alcanzando niveles máximos al mediodía como resultado de la oxidación de NO, así los máximos valores de ozono se correspondieron siempre con valores mínimos de NO. A nivel mensual los valores más elevados de ozono se registraron durante los meses de Abril a Octubre, cuando la radiación solar es más elevada, siendo máximos en el mes de Abril del 2011.

Los valores medios a nivel horario de SO₂ muestran un valor máximo que se alcanza generalmente alrededor de las 11:00-12:00h durante todos los meses (Figura 2.2.12), aunque de manera mucho más marcada durante los meses no estivales. No se trata de un máximo obvio sino que cada mes muestra o bien máximos puntuales a lo largo del día (por ejemplo Enero, Abril), o un máximo que perdura varias horas (por ejemplo Marzo, Noviembre). En el mes de Octubre los niveles de SO₂ en Avilés alcanzaron los niveles más elevados de todo el muestreo el día 3, con un valor horario de 64 µg/m³ a las 12:00h con vientos predominantes del noroeste.

Las concentraciones diarias de CO mostraron dos comportamientos diferentes a lo largo del año, con dos máximos muy claros (coincidentes de nuevo con hora punta de tráfico) durante los meses de Enero-Febrero y Septiembre-Diciembre, mientras que el resto de meses del año el máximo de la tarde fue muy débil y únicamente se observa un máximo a las 7:00-8:00h. En conjunto es interesante resaltar el acoplamiento de los niveles de material particulado y los de tanto NO, NO₂ como CO la mayoría de los meses del año, poniendo de manifiesto la importancia de tanto las emisiones del tráfico como las industriales en esta zona de estudio.

Tanto el benceno, tolueno como xileno mostraron un comportamiento muy similar aunque con algunas diferencias, así si bien todos presentaron un máximo a las 9:00-10:00h, el tolueno y el xileno mostraron además un segundo máximo a las 21:00h. Además las concentraciones de xileno fueron mucho más elevadas en ocasiones puntuales durante los meses de Septiembre y Octubre, con un máximo de 157 µg/m³ a las 11:00 el día 14 de Octubre coincidiendo con vientos de dirección noreste.

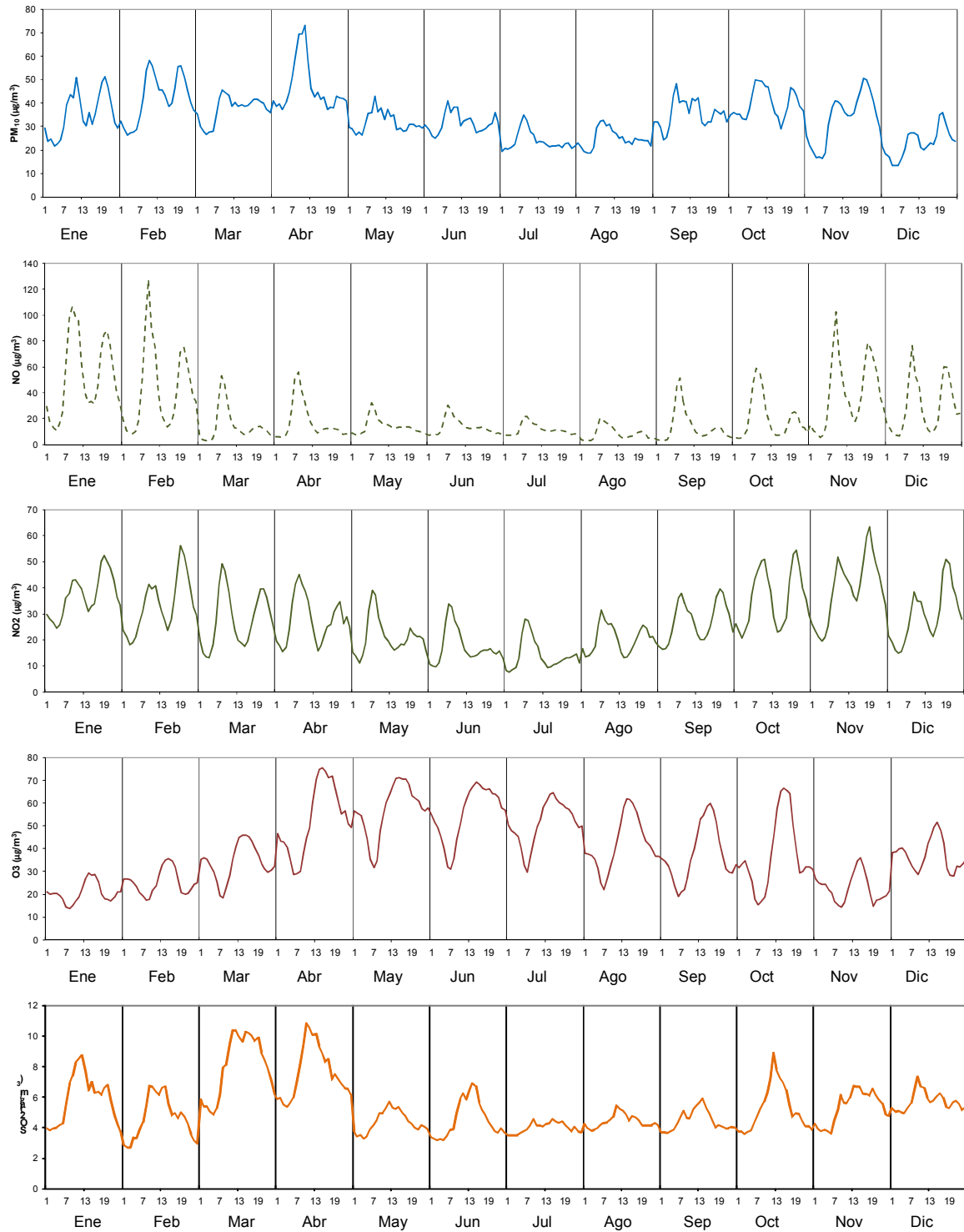


Figura 2.2.12. Evolución anual de los niveles horarios medios para cada mes de PM₁₀, NO₂, O₃, SO₂, CO, benceno, tolueno y xileno en la estación de Plaza de la Guitarra durante 2011, así como de la temperatura, humedad relativa y dirección del viento en Avilés.

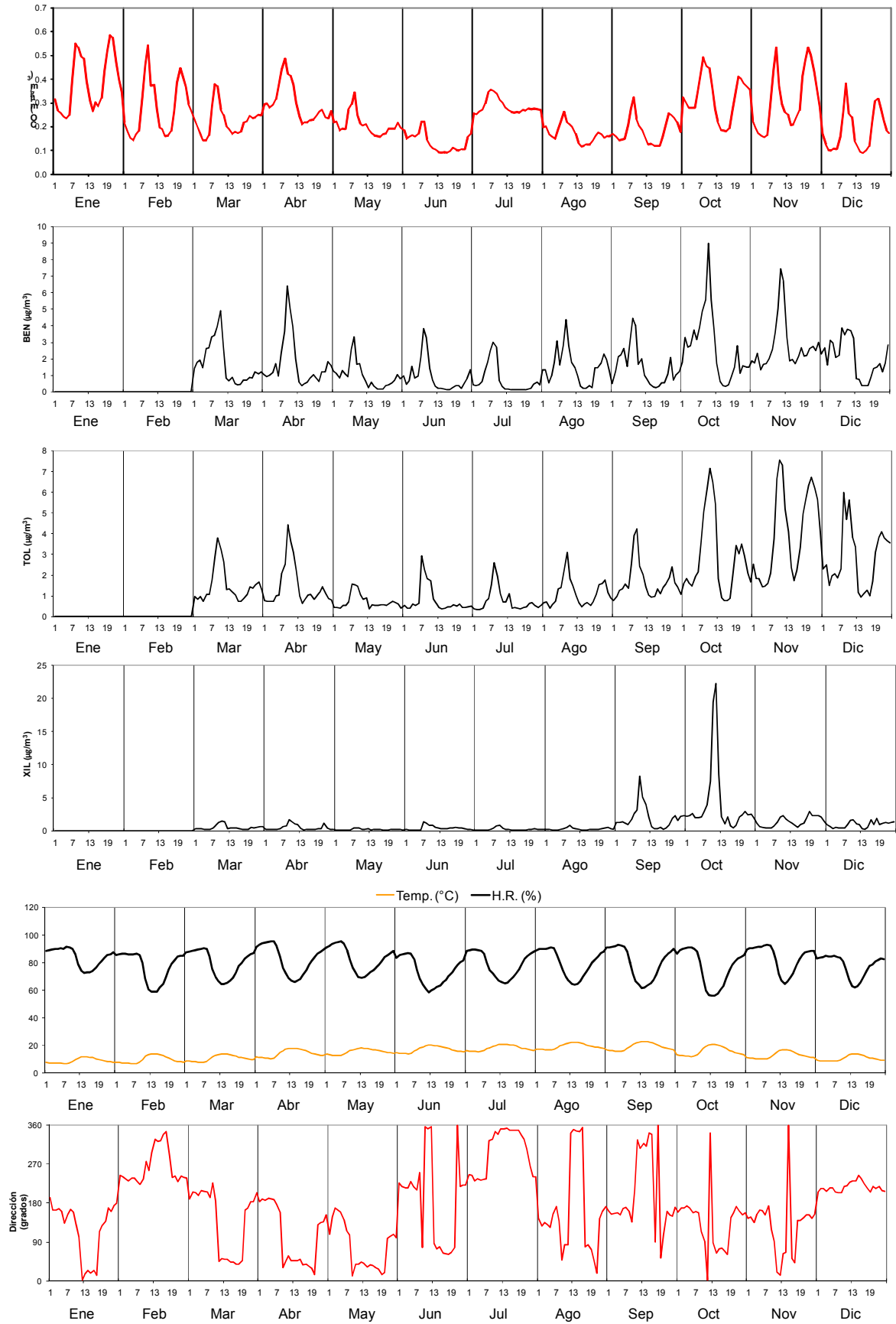


Figura 2.2.12. Continuación.

Finalmente en relación con los parámetros meteorológicos la temperatura estuvo en un rango entre 7-23°C, siendo máxima durante las horas del mediodía al contrario de la humedad relativa del aire. En ambos casos se observa muy poca variabilidad mensual. En relación a la distribución del régimen de vientos (Figura 2.2.12), si bien la dirección del viento es variable, se observa la clara influencia del régimen de brisas especialmente en el caso de los meses de Enero, Marzo-Junio, Octubre y Noviembre. Un comportamiento contrario mostraron los meses de Agosto-Septiembre cuando aunque los vientos nocturnos fueron de dirección sur los vientos durante el día lo fueron de dirección norte. Por último durante el mes de Febrero los vientos fueron predominantemente de dirección O-NO (siendo de componente más norte durante el día), mientras que el mes de Diciembre fue el más homogéneo del año con vientos del SO todo el día.

En la figura 2.2.13 se muestran los valores medios a nivel horario de material particulado y contaminantes gaseosos a nivel semanal, diario, mensual y semanal. El comportamiento de **PM₁₀** es similar al descrito anteriormente durante los días laborales (dos máximos coincidentes con horas de tráfico punta) pero los niveles descienden claramente los fines de semana, especialmente en lo referente al máximo matinal del domingo que prácticamente desaparece. A nivel mensual las concentraciones más elevadas se registraron en primavera y otoño, y semanalmente los viernes (con niveles en progresivo ascenso desde los martes). Los **NO_x** siguieron también este comportamiento, siendo el NO superior al NO₂ en el máximo matinal mientras que el NO₂ fue progresivamente superando las concentraciones de NO en los máximos de la tarde y especialmente los fines de semana cuando la actividad el tráfico es menor. Las concentraciones de ambos fueron claramente inferiores durante los meses de Marzo a Octubre (coincidiendo con una mayor radiación solar y un mayor espesor de la capa de mezcla de aire), mientras que a nivel semanal los niveles medios fueron más elevados de miércoles a viernes. El **CO** fue muy similar a los NO_x, ambos con concentraciones más elevadas los viernes por la mañana, aunque a nivel mensual el CO mostro una mayor variación. El comportamiento del **ozono** fue muy similar durante los días de la semana con un ascenso paulatino desde al miércoles hasta las máximas concentraciones los sábados y domingos, en relación con el comportamiento inverso mostrado por los NO_x. Finalmente las concentraciones de **SO₂** fueron ligeramente más elevadas durante los días laborales, con un descenso marcado de concentraciones medias diarias desde el miércoles al domingo, y con niveles más bajos los meses estivales, a excepción de incrementos puntuales (anteriormente descritos) durante Febrero y Marzo que distorsionan el valor de la media mensual.

Con objeto de realizar un estudio más detallado de la evolución diaria de los niveles de contaminantes atmosféricos se han seleccionado los meses de Agosto y Diciembre de 2011 en la estación de Avilés (Figura 2.2.14). Se trata de dos meses de épocas del año diferentes que pueden mostrar máximas diferencias en el comportamiento relativo de los contaminantes de acuerdo a los cambios en actividades de tráfico, radiación solar y espesor de la capa de mezcla de aire. Agosto, como mes representativo de verano, muestra niveles de PM₁₀ bastante constantes a lo largo del día (19-33 µg/m³), si bien se aprecian ligeros máximos a primeras horas de la mañana de 7:00-09:00h, mientras que en el mes de Diciembre el PM₁₀ tiene un rango de variación más amplio y se muestran los dos máximos típicos coincidentes con las horas de mayor tráfico.

La comparación entre estos dos meses de invierno y verano sirve también para observar diferencias en las concentraciones de contaminantes gaseosos (Figura 2.2.14), así claramente el ozono muestra niveles más elevados en el mes de Agosto (aunque la diferencia entre invierno/verano es menos marcada que en otros lugares peninsulares con mayor insolación), además como cabía esperar en ambos meses se puede apreciar como los mínimos registros de ozono corresponden a los niveles

máximos registrados de NO. Los niveles de NO en ambos casos mostraron dos máximos, aunque en Agosto fueron muy inferiores a los de Diciembre. El NO₂ siguió un comportamiento similar, de nuevo con dos máximos coincidentes con las horas punta del tráfico por la mañana y por la tarde, con la diferencia que en Agosto fueron superiores durante todo el día a las concentraciones de NO y en Diciembre solo durante las horas con menos tráfico, siendo además el máximo de la tarde de mayor intensidad que el de la mañana. Los niveles de SO₂ tienen una tendencia similar tanto en verano como en invierno (aunque fueron ligeramente superiores durante el invierno), mientras que los de CO sí que muestran diferencias con un máximo muy claro durante Agosto y un segundo máximo a las 19:00-21:00h en Diciembre, coincidiendo con los máximos de NO y NO₂, y por lo tanto pudiendo estar relacionados con una mayor concentración de contaminantes ligados al tráfico y la industria en la atmósfera debido al menor espesor de la capa de mezcla. Por último el benceno fue similar en ambos meses, mientras que ambos tolueno y xileno fueron comparativamente más elevadas en Diciembre.

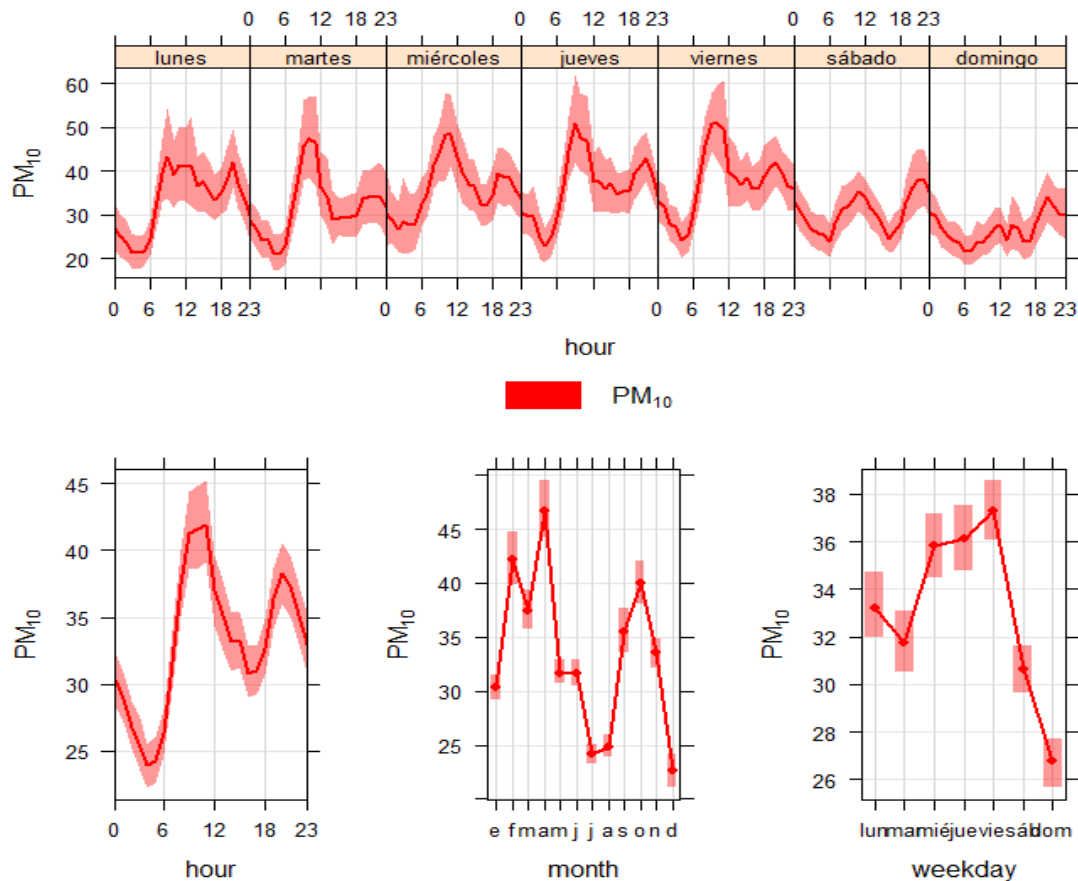


Figura 2.2.13. Evolución de los niveles horarios medios de PM₁₀, NO, NO₂, O₃, SO₂ y CO en la estación de Plaza de la Guitarra durante 2011.

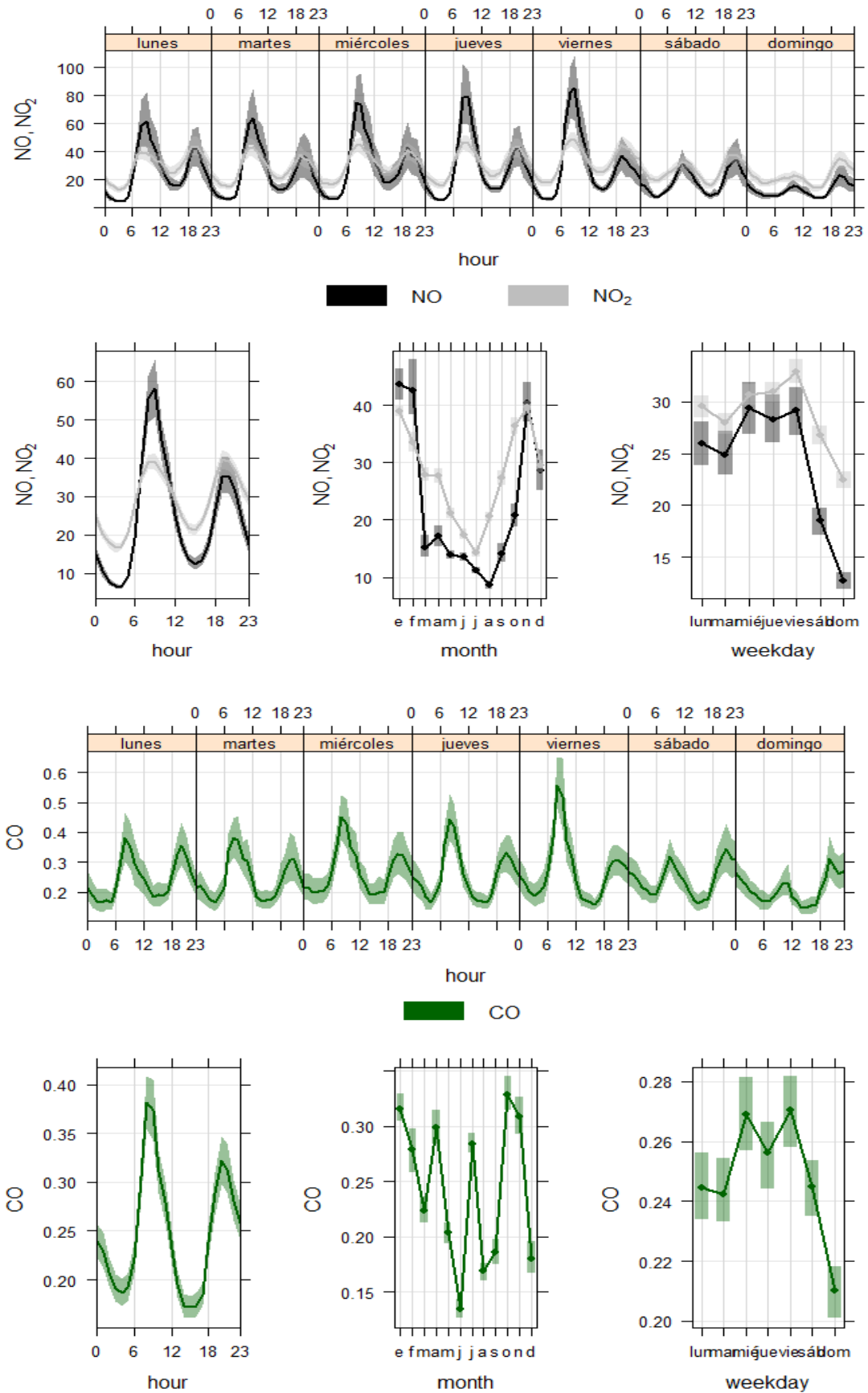


Figura 2.2.13. Continuación.

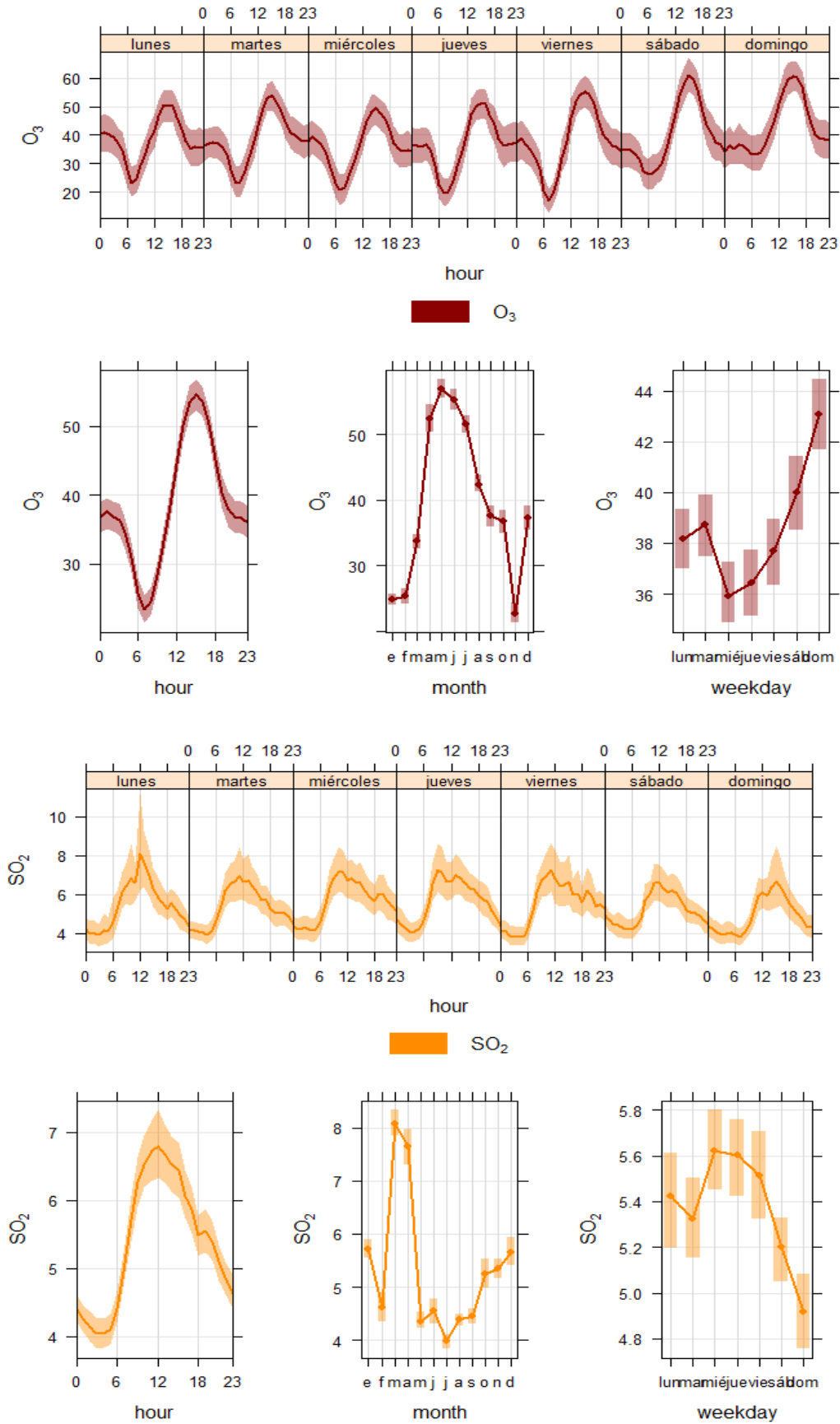


Figura 2.2.13. Continuación.

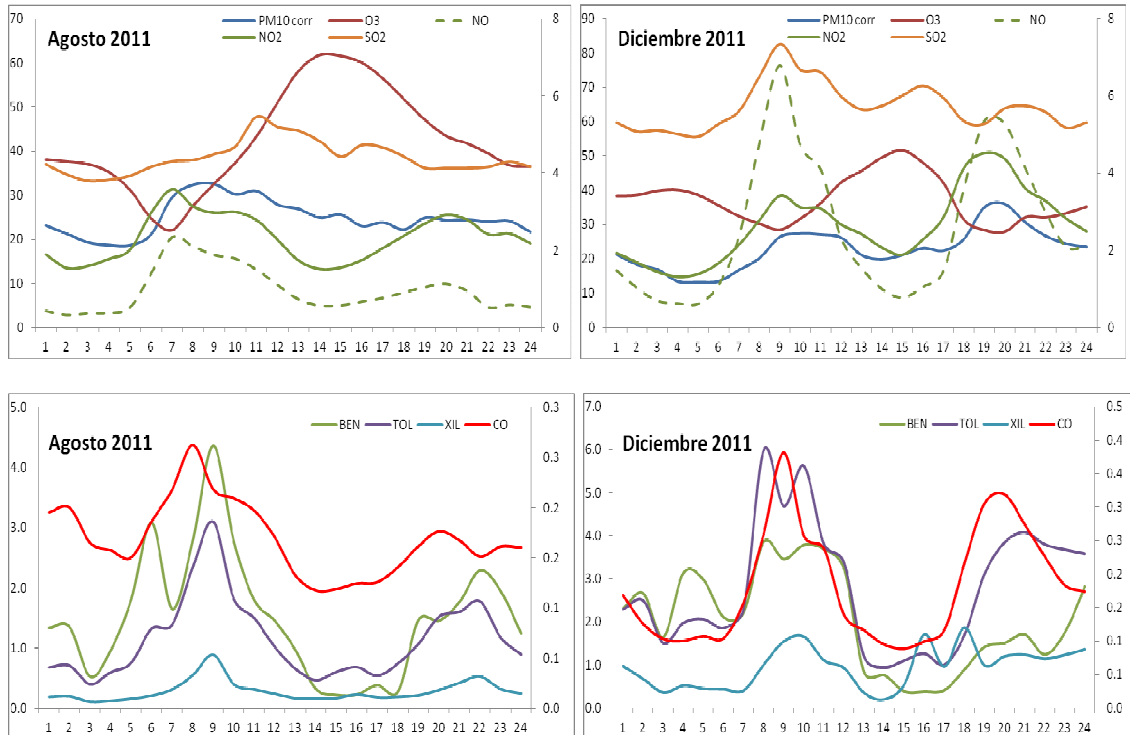


Figura 2.2.14. Evolución diaria de niveles de contaminantes medidos automáticamente durante los meses de Agosto y Diciembre de 2011 en la estación Plaza de la Guitarra de Avilés. Todas las unidades en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ menos el CO en mg/m^3 . Ejes verticales derechos para el SO_2 (gráfico superior) y CO (gráfico inferior).

La relación entre los niveles de contaminantes particulados y gaseosos en la estación de muestreo con la dirección del viento se puede observar en la Figura 2.2.15 donde se muestran los diferentes grados de correlación entre los valores medios horarios de PM₁₀, SO₂, NO, NO₂ y CO con la dirección del viento a lo largo de meses específicos del 2011.

En Avilés los vientos registrados durante el año completo del 2011 tuvieron direcciones muy variables (Figura 2.2.5), aunque es posible apreciar una ligera tendencia a vientos de mayor velocidad si son de dirección NE y más claramente del SO, y una ausencia de vientos de direcciones 120-200° (SE, S). De esta manera es difícil encontrar grandes diferencias en el comportamiento de los contaminantes en diferentes épocas del año de acuerdo a la dirección predominante del viento. Teniendo ésto en cuenta se puede apreciar en la Figura 2.2.15 que para el año 2011 los niveles de PM₁₀ fueron comparativamente más elevados con vientos del cuadrante noreste (coincidente con la ubicación de la ría, el puerto y las industrias más cercanas a la costa), seguidos por vientos del sureste (núcleo urbano).

En el caso de los contaminantes gaseosos, los vientos de componente sureste son los que muestran niveles más elevados de NO₂ y CO (coincidente con la localización del núcleo urbano y las vías de tráfico más importantes). Tanto el NO como el tolueno y xileno no muestran una distribución clara con la dirección del viento. En el caso del benceno parece observarse una tendencia a concentraciones más elevadas con vientos del SE. Por último las concentraciones de SO₂ fueron más elevadas con vientos del norte y del este, en correlación con la localización de las industrias de la zona (Fig. 2.2.15).

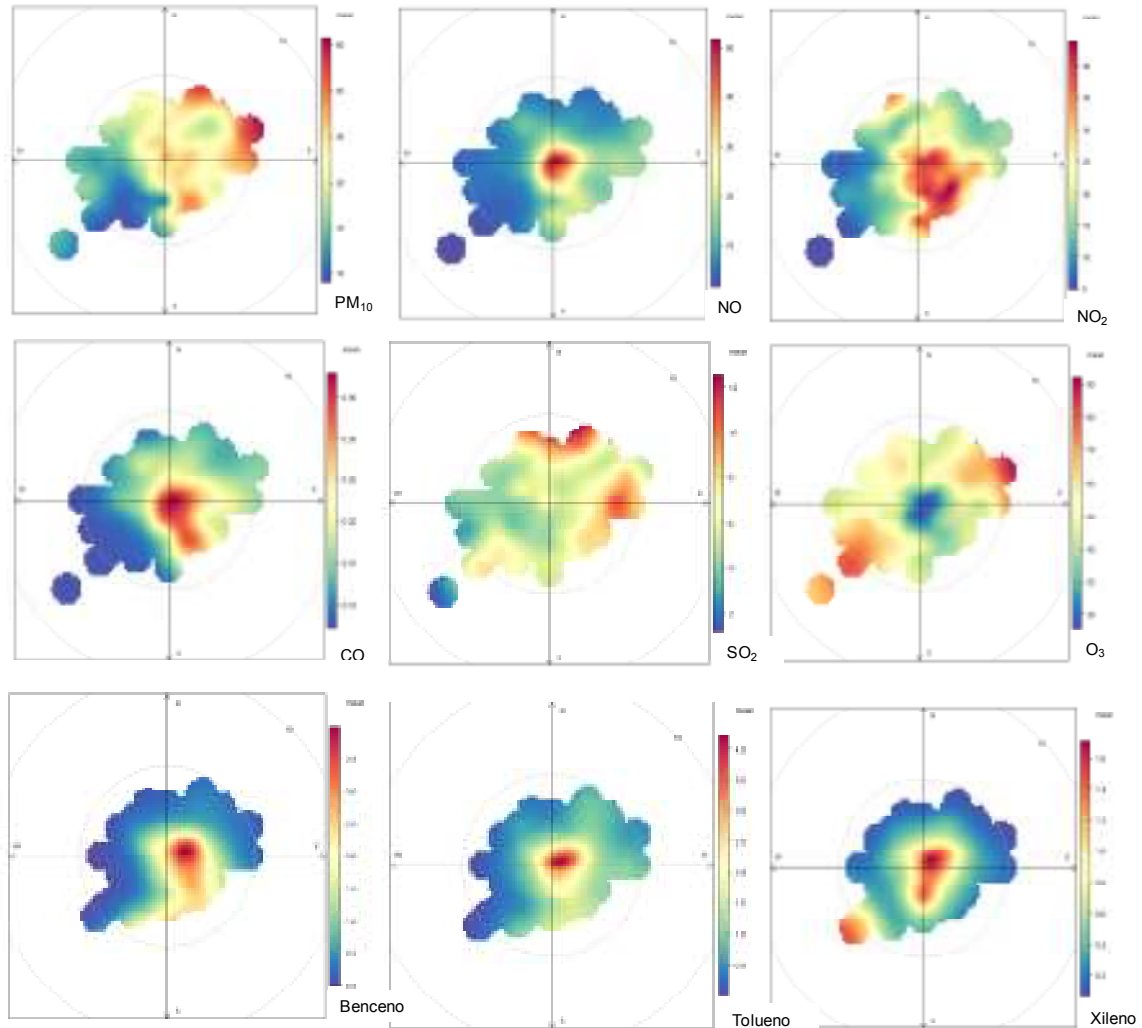


Figura 2.2.15. Correlación entre los niveles medios diarios de PM₁₀ y contaminantes gaseosos en la estación de Plaza de la Guitarra en Avilés y la dirección del viento para el año 2011 (concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ menos CO en mg/m^3).

2.2.7. Interpretación de series mensuales de PM₁₀

A lo largo de 2011 se llevó a cabo el análisis a escala horaria y diaria de los niveles de material particulado y contaminantes gaseosos en la estación de Avilés en función del escenario meteorológico dominante, y tomando en consideración la existencia de posibles aportes externos de partículas tales como materia mineral procedente del continente africano y/o contaminantes procedentes de Europa. Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 2.2.16. Para ello se realizó a escala diaria la interpretación de mapas meteorológicos, el cálculo de retrotrayectorias Hysplit y la evaluación de mapas de aerosoles SKIRON, BSC-DREAM, NAAPs y de imágenes satélite SeaWIFS (para la detección de episodios africanos). De este modo se ha interpretado día a día para cada mes el origen antropogénico o natural, y local o externo, de los episodios con altos y bajos niveles de partículas.

Los resultados ponen de manifiesto la mayor incidencia de llegadas de masas de aire del continente africano en los meses de Marzo a Mayo y Octubre a Noviembre, siendo los primeros de mayor intensidad alcanzándose niveles de partículas más elevados. Los episodios de tipo local antropogénico se detectaron con claridad coincidiendo en

general con niveles elevados de contaminantes gaseosos, se trata de episodios que se producen bajo la llegada de masas de aire limpias provenientes del Atlántico (AN y ANW) y que por tanto están ligados a emisiones de origen local. Estos episodios son muy frecuentes y están presentes a lo largo de todo el año, si bien son más intensos en los meses de invierno. Los episodios producidos bajo condiciones de recirculación de masas de aire de tipo regional también mostraron altos niveles de gases, básicamente de origen local, en este caso estando relacionados con el estancamiento atmosférico que ayuda a incrementar los valores de contaminación. En la zona de estudio estos episodios son generalmente amplios en extensión y complejos al mostrar en ocasiones diferencias en altura. Los episodios regionales son menos frecuentes, y ocurren en épocas diferentes aunque fueron más numerosos durante Octubre a Diciembre. Los episodios producidos por la llegada de masas de aire del interior del continente europeo se registraron a lo largo de todo el año pero fueron más frecuentes al comienzo, de Enero a Abril, mientras que los relacionados con masas de aire del mediterráneo fueron escasos y más comunes en Octubre–Diciembre. Las condiciones de advección atlántica, generalmente en la cornisa cantábrica acompañadas de precipitaciones, se produjeron a lo largo de todo el año, siendo especialmente frecuentes los meses de Julio a Septiembre mostrando bajos niveles de contaminantes.

La frecuencia anual de los diferentes escenarios de transporte definidos para la zona de Avilés se muestra en la Figura 2.2.17, incluyendo escenarios de tipo atlántico (AN y AW), norteafricano (NAF), regional (REG), mediterráneo (MED) y europeo (EU). En esta figura se observa el predominio en transporte desde ambos sectores del océano Atlántico (Norte y Oeste), registrando un total del 66% de los días. El 34% restante de los días se divide entre los patrones de transporte regional (14%), europeo (10%), africano (8%) y mediterráneo (2%). Al no existir estudios anteriores en la zona, no es posible efectuar una comparación de los resultados del año 2011 con el fin de evaluar su representatividad en cuanto a los escenarios meteorológicos dominantes. Sin embargo es posible efectuar dicha comparación con otras zonas de estudio en la Península Ibérica. De este modo se observa que en el caso de Avilés las retrotrayectorias con influencia atlántica fueron durante el 2011 más frecuentes que las identificadas anteriormente en otras zonas del norte peninsular como Cantabria (en 2007), esta diferencia se observa principalmente debido a la menor frecuencia de escenarios de transporte africano durante el año 2011 (8% frente al 17% de Cantabria) que fue más similar a la frecuencia observada en Llodio y Bemantes durante el 2001 (8 y 5% respectivamente; Querol et al., 2008) y especialmente europeo (10% frente al 23% de Cantabria en 2007, pero similar de nuevo a las otras localidades reseñadas). Así mismo el porcentaje de retrotrayectorias de tipo regional fue mucho mayor este año en Avilés (14%) que en el 2007 en Cantabria (4%).

Hay que tener en cuenta que en el caso de los escenarios de transporte europeo definidos para este estudio, las retrotrayectorias pueden incluir amplias zonas del océano atlántico (Golfo de Vizcaya) también, por lo que en algunos casos la procedencia de las masas de aire en esta categoría puede ser heterogénea. También hay que considerar la frecuente localización de anticiclones sobre el Atlántico que causan transporte europeo en altura (indicando una retrotrayectoria europea en origen), pero que en superficie producen situaciones de tipo regional o local.

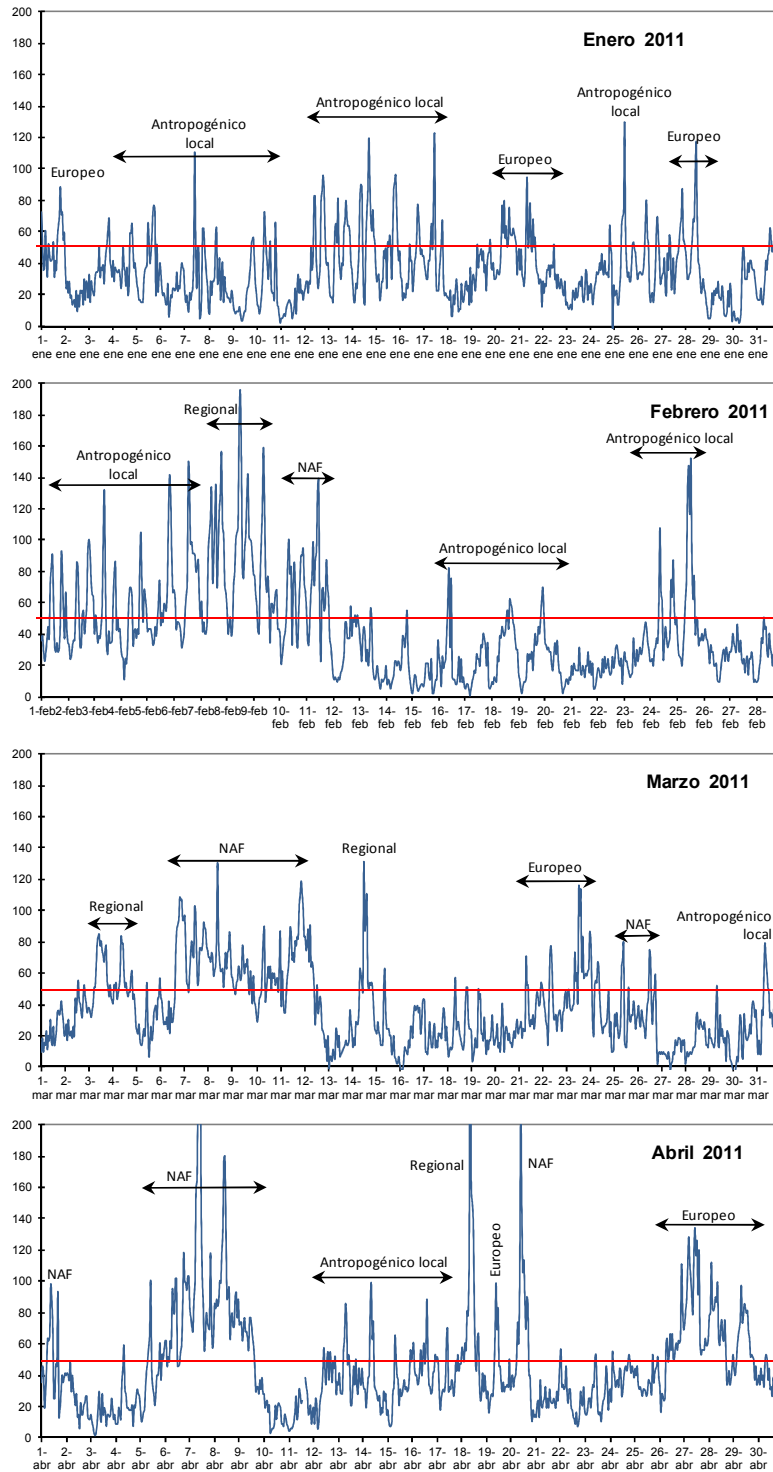


Figura 2.2.16. Series temporales de valores medios horarios de PM₁₀ para los meses de Enero a Diciembre de 2011 en la estación de Plaza de la Guitarra. Se indican los episodios intensos de contaminación antropogénica de origen local, recirculación regional de masas de aire, europeo, e intrusión de masas de aire desde los desiertos africanos (NAF). Escala vertical en µg/m³.

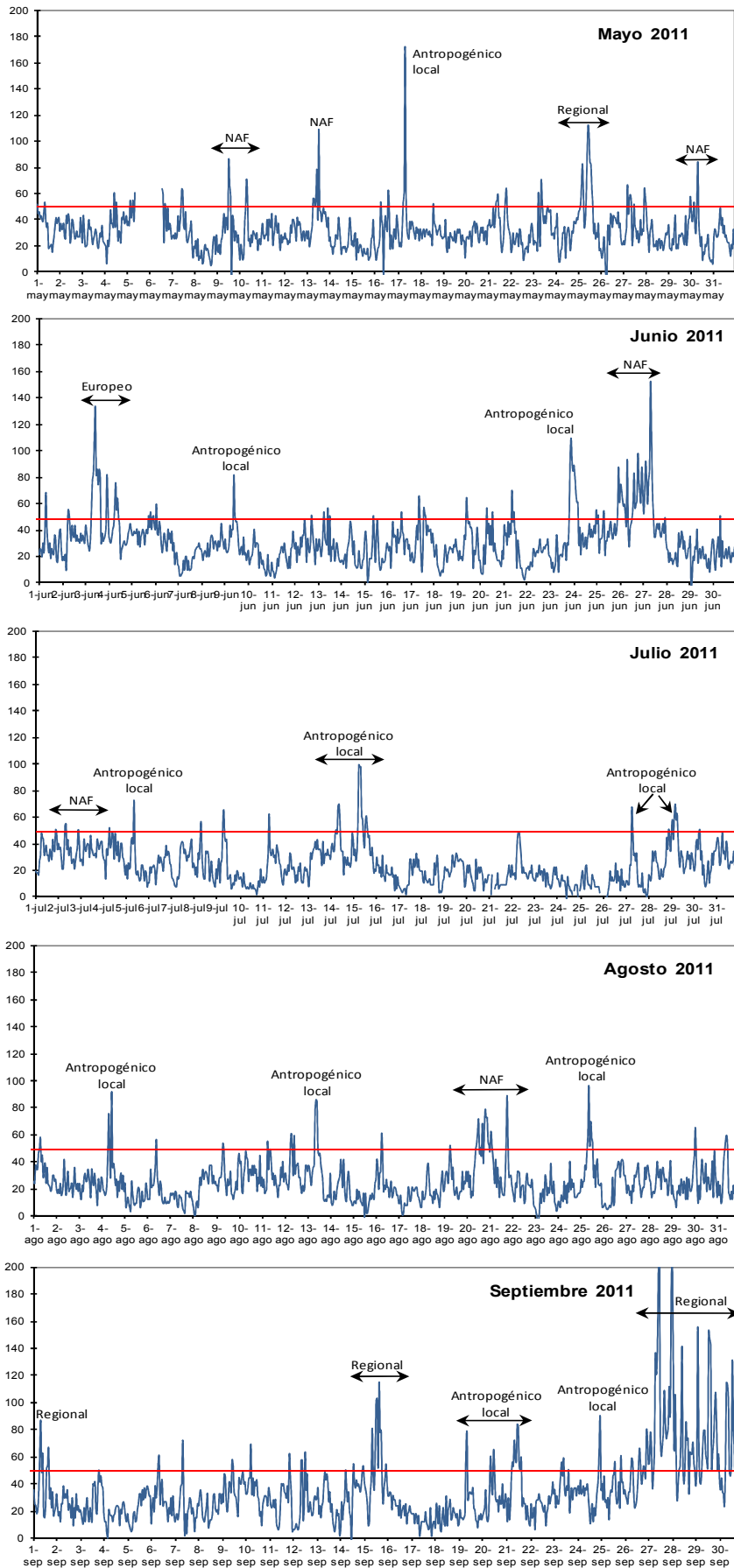


Figura 2.2.16. Continuación.

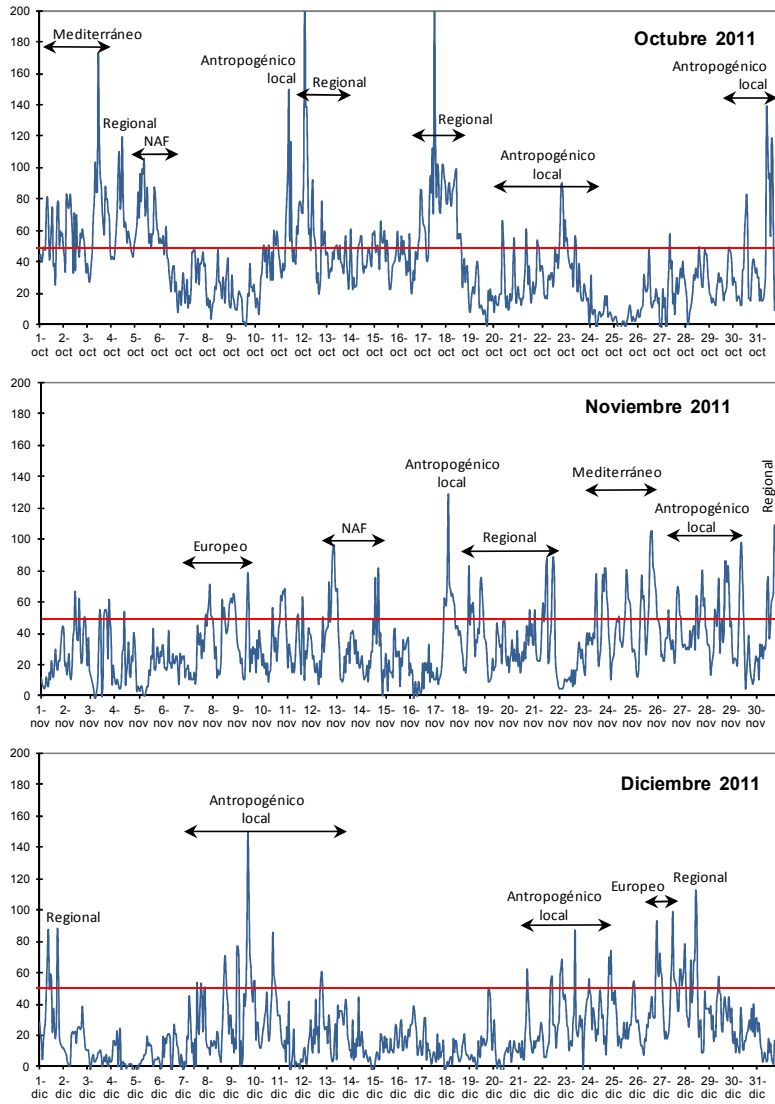


Figura 2.2.16. Continuación.

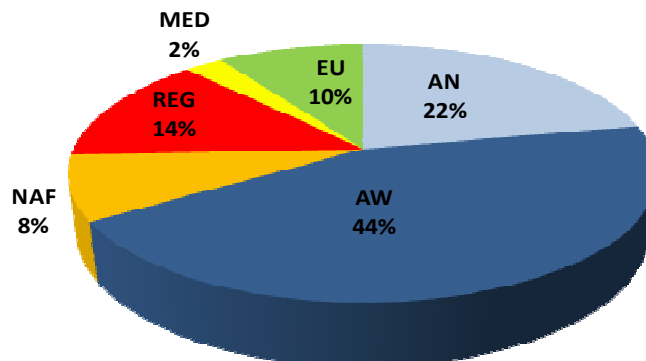


Figura 2.2.17. Frecuencia anual en 2011 de los diferentes escenarios de transporte atmosférico identificados para Avilés. AN, atlántico Norte; AW, atlántico Oeste; NAF, advección africana; MED, transporte desde la cuenca mediterránea; EU, transporte desde el continente europeo; REG: recirculación regional.

Respecto a la concentración media de partículas asociada a cada uno de los escenarios de transporte descritos, las concentraciones máximas de PM₁₀ se registraron bajo escenarios mediterráneos y de tipo regional (Tabla 2.2.5), alcanzando medias de 46-47 µgPM₁₀/m³, mientras que las concentraciones mínimas se produjeron bajo escenarios de transporte de masas del Atlántico con medias de 28-29 µgPM₁₀/m³. Los patrones de transporte atlántico se caracterizan por presentar las menores concentraciones de material particulado, que resultan de realizar el promedio entre niveles elevados de partículas bajo situaciones meteorológicas anticiclónicas (propicias para el desarrollo de episodios de contaminación antropogénica), y niveles bajos durante procesos de lavado atmosférico causados por el paso de frentes y borrascas. Finalmente las masas de aire provenientes de Europa o del continente Africano mostraron niveles medios de PM₁₀ intermedios, entre 44 y 40 µgPM₁₀/m³ respectivamente (considerando que las masas de aire del continente europeo en altura pueden sufrir mezclas de masas de aire regional o local en superficie dependiendo de la localización de anticiclones sobre el Atlántico).

Tabla 2.2.5. Frecuencia anual y niveles medios de PM₁₀ registrados para los diferentes escenarios de transporte atmosférico distinguidos. AN, AW, advección atlántica N y W respectivamente; NAF, advección africana; REG, recirculación regional; MED, transporte desde la cuenca mediterránea; EU, transporte desde Europa central.

Frecuencia anual (% días)	AN 22%	AW 44%	NAF 8%	REG 14%	MED 2%	EU 10%
Avilés						
PM ₁₀ (µg/m ³)	28	29	40	46	47	44

2.2.8. Episodios de partículas

Al término del estudio de niveles de material particulado atmosférico en el área de Avilés en el año 2011, se evidencia la existencia de una serie de episodios con altos y bajos niveles de partículas que se producen de forma reiterada y característica. Los tipos de episodio más frecuentes con impacto en la calidad ambiental identificados son:

- Episodios de contaminación antropogénica local.
- Episodios de recirculación regional de masas de aire.
- Episodios de aporte de material particulado desde el continente europeo.
- Episodios de masas de aire africano.
- Episodios de advección de masas de aire de origen atlántico.

Se trata de episodios con impacto en los niveles de material particulado atmosférico, y todos ellos se caracterizan por generar incrementos en los niveles de partículas con la excepción de los periodos de advección atlántica, que inducen una reducción de los niveles de material particulado y contaminantes gaseosos.

Es necesario destacar las diferencias existentes entre los episodios de partículas descritos en este apartado y los escenarios de transporte descritos en el apartado anterior. El presente apartado se centra en los episodios con impacto en los niveles de partículas, y por tanto los valores que se presentan en las Tablas 2.2.6 y 2.2.7 consideran únicamente los días en los que se observa la influencia sobre los niveles de partículas. A modo de ejemplo, en el caso de las advecciones de masas de aire de origen africano el análisis de los mapas de concentración de aerosoles en superficie y en altura y de las imágenes de satélite permite identificar situaciones en las que se

produce advección desde el continente africano sin que exista transporte de polvo asociado. De este modo, estas situaciones se consideran para el cómputo de días con advección africana (apartado anterior) pero no así para el total de episodios de intrusión de masas de aire africano.

De los episodios de contaminación mencionados, aquellos definidos como de origen antropogénico local reflejan el impacto sobre los niveles de partículas de las emisiones locales en Avilés, tanto las ligadas al tráfico rodado y marítimo, como las de origen industrial (importantes en esta zona). Dicho impacto es especialmente apreciable bajo situaciones de estancamiento atmosférico en las que se favorece la acumulación de contaminantes a escala local. Es necesario destacar que las emisiones de origen antropogénico local ejercen influencia sobre los niveles de partículas en el entorno urbano de forma casi permanente, debido a la proximidad de los focos emisores a las estaciones de medida. Por ello, para la clasificación llevada a cabo en este apartado se han considerado únicamente los episodios más evidentes de impacto de emisiones antropogénicas locales, identificados a partir de la evaluación de series temporales (a nivel horario) de PM₁₀, así como de mapas meteorológicos.

Finalmente, los episodios de aporte de contaminantes particulados desde el continente europeo se identifican por medio del cálculo de retrotrayectorias y de los mapas de sulfatos en superficie proporcionados por NRL/Monterey Aerosol Page (<http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/>). Como se ha comentado anteriormente, en el caso de los episodios europeos hay que considerar la frecuente localización de anticiclones sobre el Atlántico que causan transporte europeo en altura (indicando una retrotrayectoria europea en origen), pero que en superficie producen situaciones de tipo regional o local.

A continuación se describen en detalle cada uno de estos tipos de episodios en la zona de estudio.

Episodios de contaminación de origen antropogénico local

Las actividades de origen antropogénico, como la industria o el tráfico, pueden originar episodios de contaminación con elevados niveles de material particulado atmosférico local con baja interferencia de aportes externos (como africanos o europeos) o regionales. Este tipo de episodio se desarrolla debido por un lado a emisiones puntuales a escala local (tráfico intenso, actividades industriales en el entorno de la estación de medida) y por otro a la acumulación de contaminantes como consecuencia de la presencia de escenarios atmosféricos de estabilidad anticiclónica en invierno, caracterizados por un débil gradiente barométrico en superficie o bajo impactos directos de emisiones antropogénicas en escenarios de advección de masas de aire atlántico (masas de aire con una baja carga de material particulado). Bajo este contexto la dispersión de contaminantes se ve limitada por las altas presiones, de modo que se favorece la acumulación y concentración de los contaminantes en torno a los focos de emisión. A diferencia de los episodios de recirculación regional de masas de aire, en estos casos el escaso desarrollo de la capa de mezcla no favorece la dilución ni dispersión de contaminantes. Por otra parte, en los episodios de contaminación de origen industrial los incrementos de los niveles de partículas son generalmente más pronunciados y puntuales en el tiempo, y suelen presentar un elevado grado de correlación con los niveles de SO₂ y NO_x.

A lo largo del 2011 se registraron varios episodios de estas características en Avilés (Figura 2.2.18). El comportamiento del material particulado (y en general los contaminantes gaseosos también), durante este tipo de episodios muestra valores

nocturnos bajos, sin incidencia, que van incrementándose desde las 5:00h hasta alcanzar un máximo alrededor de las 9-11:00h. A partir de este momento los valores comienzan a descender para alcanzar un segundo máximo a las 19-20:00h. Este comportamiento se observa claramente durante los meses de invierno, con la presencia en algunos meses de un tercer máximo de menor intensidad en las horas del mediodía. Durante estos meses también se observa que el máximo del final del día es de mayor intensidad que el de la mañana.

A lo largo de 2011 los episodios antropogénicos locales alcanzaron en promedio niveles medios diarios en Avilés de 39 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, con un rango de 21-88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ como media diaria de PM₁₀ (para un total de 94 días, siendo los episodios más frecuentes, Tabla 2.2.6). La frecuencia de este tipo de episodios fue muy similar a lo largo del año, siendo ligeramente superior en los meses de Abril a Septiembre (Tabla 2.2.7).

Episodios de contaminación por recirculación regional de masas de aire

Los episodios de recirculación regional de masas de aire son menos frecuentes en el norte que en otras zonas peninsulares. Estos episodios se producen de forma característica en el Levante y Centro peninsular debido a sus singularidades geográficas y climáticas, sin embargo el clima de Asturias tiene un marcado carácter oceánico, con precipitaciones medias anuales elevadas e intensos vientos que hacen más difícil el estancamiento de las masas de aire y su envejecimiento. Los mecanismos atmosféricos que dan lugar al desarrollo de este tipo de episodio así como su influencia sobre los niveles de partículas han sido descritos por Millán et al. (1997), Gangoiti et al. (2001), Rodríguez et al. (2002) y Querol et al. (2004a).

Para el caso específico de Avilés, los episodios que se han definido como regionales son ligeramente diferentes a los descritos en otras zonas de la Península ya que en ninguno de los días del 2011 se obtuvo un estudio de retrotrayectorias en el que éstas se situaran en un entorno muy próximo a la zona de estudio. Por esta razón se han catalogado como episodios regionales en Avilés aquellos en los que las masas de aire se situaban siempre dentro de la Península, sin influencia de masas de aire de origen atlántico, europeo, mediterráneo o africano (al igual que se mostró en el estudio previo en Cantabria). Así durante el año 2011 se registraron episodios de este tipo que incrementaron los niveles de PM₁₀ en 33 ocasiones, más frecuentemente durante los meses de Octubre-Diciembre, meses en los que se registraron durante 13 días (Tabla 2.2.7).

A lo largo de 2011 los episodios de recirculación regional alcanzaron en promedio niveles medios diarios en Avilés de 53 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, con un rango de 30-105 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ como media diaria de PM₁₀ (Tabla 2.2.6).

Aporte de material particulado desde Europa

Este tipo de episodio se produce debido a procesos de advección de masas de aire procedentes del continente europeo a través de los cuales llegan aportes de material particulado de origen antropogénico a la Península Ibérica. Los aportes de material particulado europeo se producen de forma característica bajo dos tipos de escenario meteorológico: aquellos determinados por la presencia de centros de altas presiones sobre el Noroeste europeo (Reino Unido, Dinamarca, Polonia) o, de forma menos frecuente, por centros de bajas presiones ubicados sobre el Sudeste europeo (Italia, Grecia, Turquía). Los episodios europeos que alcanzan niveles de partículas más elevados suelen producirse bajo el primero de estos escenarios meteorológicos.

Debido a la localización geográfica del principado de Asturias, en la costa norte de la Península Ibérica, el estudio de retrotrayectorias indica que las masas de aire que alcanzan Avilés provenientes del continente europeo atraviesan con frecuencia el Golfo de Vizcaya, de manera que aunque estos episodios puedan tener influencia en parte atlántica se consideran para este informe de origen europeo.

A lo largo del periodo de estudio se identificó la influencia de este tipo de episodio en la concentración de material particulado en un total de 24 días (Figura 2.2.18 y Tabla 2.2.6), excediéndose el valor límite diario de PM₁₀ en varias. Este tipo de episodios fue más frecuente durante la primera mitad del año, produciendo una distribución a nivel diario de PM₁₀ con un máximo al mediodía (11-12:00h), descendiendo hasta las 17:00 y luego ascendiendo de nuevo ligeramente el resto del día.

Durante este tipo de situaciones los niveles de material particulado suelen permanecer ligeramente elevados durante toda la noche/madrugada, alcanzándose una media diaria de 52 µgPM₁₀/m³ en Avilés, con un rango de valores fue de 37-94 µgPM₁₀/m³.

Intrusiones de masas de aire africanas

Este tipo de episodios se produce como consecuencia de procesos de advección de masas de aire de origen africano con elevada carga particulada que resultan en el incremento de los niveles de partículas en la zona de estudio. Los mecanismos atmosféricos que dan lugar a estos procesos, su frecuencia estacional y su impacto en los niveles de partículas tanto en la Península Ibérica como en Canarias han sido descritos por diversos autores (Querol et al., 1998; Rodríguez et al., 2001; Querol et al., 2001 y 2004a; Viana et al., 2002; Escudero et al., 2005). Según estos estudios, estos episodios se producen como consecuencia de escenarios meteorológicos concretos, y por lo tanto presentan una cierta estacionalidad, y son inducidos esencialmente por dos tipos de situaciones meteorológicas: borrascas situadas al Oeste o Sudoeste de Portugal (principalmente en primavera), o por efecto del anticiclón norteafricano, especialmente en su ubicación sobre Argelia (con mayor frecuencia en Febrero-Marzo y en verano). Finalmente se puede producir la simultaneidad de ambos patrones meteorológicos (Escudero et al., 2005).

Este tipo de episodio influyó en los niveles de PM₁₀ de Avilés en un total de 17 días (Figura 2.2.18 y Tabla 2.2.6). La presencia de masas de aire del continente africano cargadas de polvo mineral incrementa los valores de fondo del material particulado y producen niveles elevados en la mayoría de las horas del día, pero especialmente durante las horas de la mañana entre 8-9:00h, cuando el efecto NAF se añade a las emisiones del tráfico local. La perseverancia de valores >40 µg/m³ durante las horas nocturnas es una característica de los niveles de material particulado registrados durante este tipo de episodios incluso en el norte peninsular.

A lo largo de 2011 los episodios de intrusión de masas de aire africano alcanzaron en promedio niveles medios diarios en Avilés de 53 µgPM₁₀/m³, con un rango de 29-89 µg/m³ como media diaria de PM₁₀ (para un total de 17 días, Tabla 2.2.6). La estacionalidad de este tipo de episodios fue más elevada durante los meses de Abril a Junio, meses en los que alcanzaron 7 días, mientras que solo se identificó 1 día durante el último trimestre del año (Tabla 2.2.7).

Episodios con bajos niveles de partículas por advección atlántica

Los episodios de advección atlántica son también determinantes para los niveles de material particulado en la zona de estudio, aunque en sentido opuesto a los episodios descritos hasta ahora. Los procesos de advección de masas de aire atlántico presentan como característica principal la renovación de las masas de aire contaminado de la zona de estudio por otras con reducida carga particulada, y son dominantes en esta zona. Al margen de la renovación de masas de aire, en los casos en que estos procesos llevan precipitación asociada también producen el lavado atmosférico de las partículas en suspensión, con lo que se reducen drásticamente los niveles de PM₁₀. Finalmente, la precipitación contribuye también al lavado del material depositado sobre las vías de tránsito, evitando de esta forma su resuspensión por medio del tráfico rodado. Los procesos de advección de masas de aire de origen atlántico al centro peninsular se producen generalmente por la influencia de centros de bajas presiones ubicados al Noroeste de la Península Ibérica. Estos episodios pueden ir asociados con el paso de frentes y en ocasiones precipitaciones por la Península Ibérica de Oeste a Este, con lo que la reducción de los niveles de contaminantes atmosféricos puede producirse por vía seca (renovación de masas de aire) o húmeda (lavado). Dada la orografía de la Península, en frecuentes ocasiones los frentes que llevan lluvias asociadas descargan en la Cordillera Cantábrica, por lo que la reducción de niveles de partículas en el Principado de Asturias suele ser debida más a la renovación de masas de aire que al lavado atmosférico.

Las condiciones de advección atlántica fueron muy frecuentes en número de días (91, Tabla 2.2.6), y durante ellas los niveles medios de PM₁₀ descendieron hasta 18 µg/m³, con rangos de valores que variaron entre 2-34 µg/m³. Con una proporción tan elevada de días, este tipo de “episodios” se produjeron a lo largo de todo el año, aunque fueron más frecuentes durante la segunda mitad del año (Tabla 2.2.7 y Figura 2.2.18).

Tabla 2.2.6. Niveles promedio, máximo y mínimo de PM₁₀ calculados para los principales episodios de partículas identificados. n: número de días en el año. Los cálculos de granulometría están realizados a partir de las concentraciones de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidas en muestras gravimétricas.

NIVELES DE PARTÍCULAS				
PM₁₀				
	Promedio	Max.	Min.	n
Local	39	88	21	94
Regional	53	105	30	33
Europeo	52	94	37	24
NAF	53	89	29	17
Mediterráneo	55	76	32	7
Adv. Atlántica	18	34	2	91
GRANULOMETRÍA				
PM_{2.5}/PM₁₀				
	Promedio	Max.	Min.	n
Local	0.67	0.80	0.60	9
Regional	0.65	0.72	0.57	7
Europeo	0.57	0.64	0.51	8
NAF	0.54	0.68	0.44	9
Mediterráneo	0.67	0.69	0.65	2
Adv. Atlántica	0.54	0.83	0.12	33

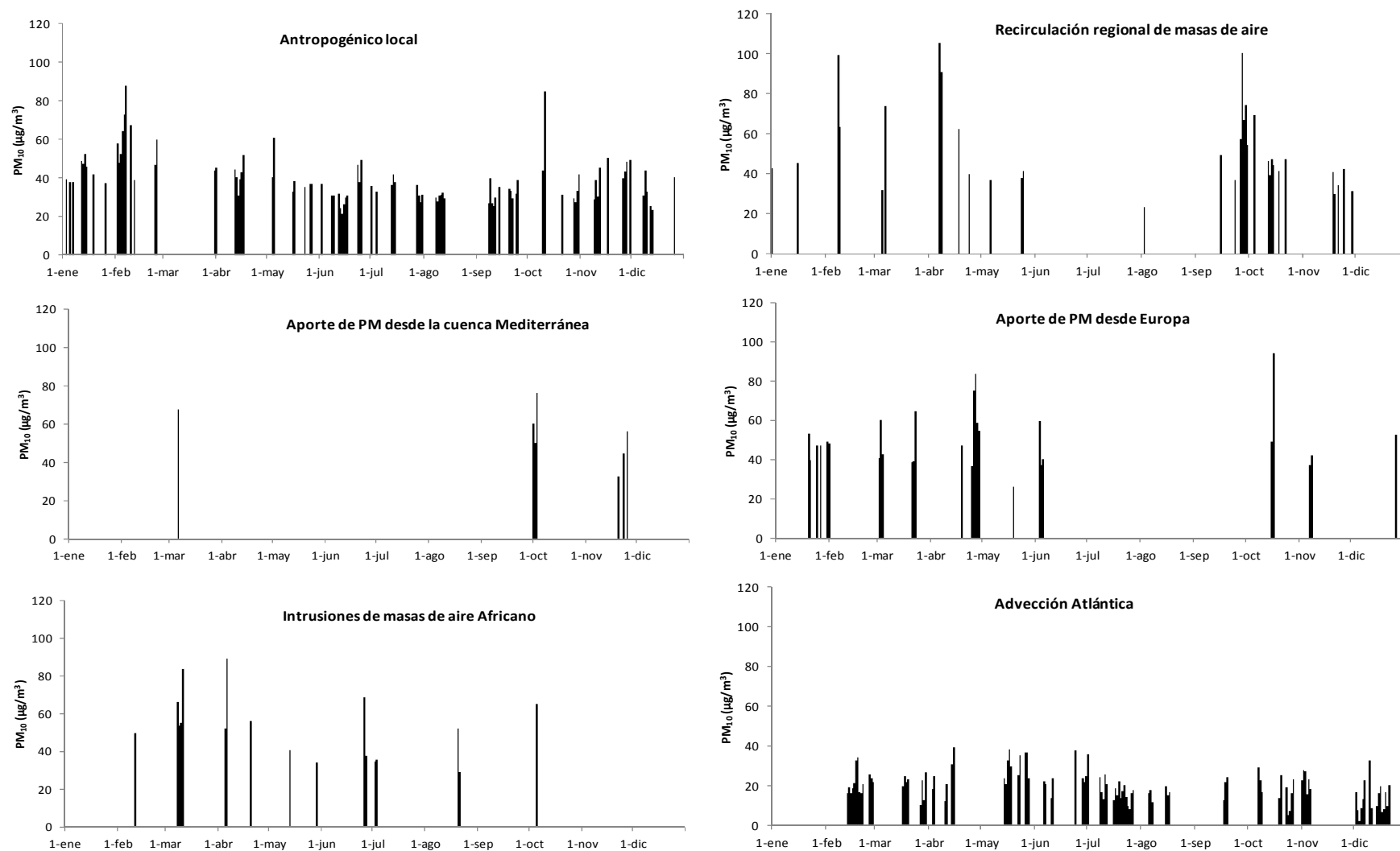


Figura 2.2.18. Evolución estacional en 2011 de los niveles medios diarios de PM₁₀ en Avilés en función de los principales tipos de episodio de partículas.

Tabla 2.2.7. Estacionalidad de los principales episodios de partículas identificados.

Episodios de partículas (2011)				
	Ene-Mar	Abr-Jun	Jul-Sep	Oct-Dic
	(n días)	(n días)	(n días)	(n días)
Antropogénico local	20	26	26	22
Recirculación regional	6	7	7	13
Intrusión africana	5	7	4	1
Aporte PM desde EU	10	9	-	5
Aporte PM desde el MED	1	-	-	6
Advección atlántica	21	13	26	31

2.2.9. Resumen y Conclusiones

El estudio realizado en la localidad de Avilés, sobre los niveles y variación diaria y estacional del material particulado atmosférico, durante el año 2011 en la estación de fondo urbano de Plaza de la Guitarra indica que el valor medio anual de PM₁₀ para ese año se sitúa en el rango de estaciones de fondo urbano (28-42 µg/m³), con 34 µg/m³. En el caso de los valores gravimétricos, el valor medio anual fue de 33 µgPM₁₀/m³ (80 filtros muestreados), y 20 µgPM_{2.5}/m³ (77 filtros). Los niveles medios anuales de contaminantes gaseosos alcanzaron los 5 µgSO₂/m³, 28 µgNO₂/m³, 23 µgNO/m³, 0.2 mgCO/m³ y 39 µgO₃/m³.

En función de estos resultados la estación de Avilés-Plaza de la Guitarra no excedió el valor límite anual de 40 µgPM₁₀/m³ establecido por la directiva 2008/50/CE y R.D. 102/2011. El valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ se superó en un total de 49 ocasiones, número que se reduce a 43 si se excluyen aquellas registradas simultáneamente con episodios de aporte de PM desde el continente africano. Aún así durante el año 2011 se sobrepasaron las 35 superaciones anuales permitidas por la legislación vigente. En cuanto a los niveles de contaminantes gaseosos, únicamente el ozono superó 8 veces el valor octohorario de 120 µg/m³ permitido por la legislación durante el año 2011.

La distribución de los niveles medios de PM a lo largo del año 2011 muestra los niveles mensuales más elevados durante otoño e invierno (Septiembre-Noviembre y Enero-Abril, 34-44 µgPM₁₀/m³, 19-31 µgPM_{2.5}/m³), siendo el resto del año bastante constante (22-33 µgPM₁₀/m³, 11-16 µgPM_{2.5}/m³). Respecto a los contaminantes gaseosos se observa un ascenso en los niveles de ozono durante los meses de Abril a Agosto. Los valores de NO y NO₂ siguen una tendencia al aumento durante los meses de invierno (Enero-Febrero, Octubre-Diciembre), opuesta como cabía esperar a la mostrada por el ozono. Por otro lado los niveles medios diarios de SO₂ son muy variables a lo largo del año, mostrando valores máximos puntuales en Marzo y Abril.

La evolución de los niveles medios de PM₁₀ durante los diez últimos años (2000-2010) tanto en el entorno urbano como en estaciones de tráfico y de fondo rural del Principado de Asturias, muestra concentraciones comparativamente más elevadas durante los años 2000-2001. Se observa una tendencia decreciente en los niveles de PM₁₀ en las estaciones de fondo rural (66%) y más claramente en la estación de fondo urbano a partir del año 2007 (35%), mientras que la estación urbana de tráfico presenta una tendencia constante durante el periodo 2003-2008, con ascenso de los niveles en el año 2009 y un posterior descenso durante el 2010. En los entornos urbanos el descenso en los niveles de SO₂ es muy claro (39%), mientras que en el fondo rural solo se observa durante los últimos 6 años. Los valores de concentración de NO descendieron paulatinamente en la estación de tráfico (46%), pero tanto en Plaza de la Guitarra como en la estación rural ascendieron durante 2000-2003 y descendieron desde el 2008 en el ambiente urbano y 2006 en el rural. El NO₂ fue constante desde el 2004 en el fondo urbano, y hasta el 2007 en la estación de tráfico, mientras que en la estación rural fue en general descendiente. El ozono siguió un comportamiento opuesto al NO aunque sus concentraciones se movieron en un rango de valores muy corto. Las concentraciones de CO fueron muy irregulares en el entorno rural pero claramente descendentes en el fondo urbano (73% desde el 2001 al 2010).

A escala diaria los contaminantes atmosféricos muestran en la mayoría de los meses niveles máximos por la mañana y al final de la jornada laboral, coincidiendo con las horas punta del tráfico. Durante los meses de Marzo a Septiembre el segundo máximo fue menos importante y se aprecia un tercer máximo, de menor intensidad, al

mediodía no relacionado con la actividad del tráfico. A nivel estacional los niveles diarios de PM₁₀ fueron claramente inferiores en los meses estivales. Los valores de NO presentan una tendencia mensual marcada por la presencia de uno o dos máximos. En el primer caso, registrado de Marzo a Septiembre, se observó un claro nivel máximo alrededor de las 07-09:00h coincidiendo con la mayor intensidad de tráfico. Durante el resto de meses (invierno: Octubre a Febrero) se observó además un segundo máximo, de 19-21:00h en la mayoría de los casos, relacionado posiblemente con el menor espesor de la capa de mezcla de aire en estos meses del año, que favorece una concentración más elevada de contaminantes. Los niveles de NO₂ siguieron el mismo comportamiento que el NO, con la diferencia de que el máximo a última hora de la tarde ocurre en la mayoría de los meses y no solo en los meses de invierno. Este segundo incremento parece ser el resultado del mayor tiempo de reacción que el NO₂ ha tenido para producirse a lo largo del día. En los meses de Septiembre a Febrero la intensidad del incremento de NO₂ a últimas horas del día fue incluso superior al de la mañana, indicando la posible adición de varias fuentes de aporte de dicho gas además del tráfico. Los valores medios horarios de SO₂ muestran un valor máximo puntual de corta duración en las horas del mediodía, alrededor de las 11-12:00h, durante todos los meses aunque de manera mucho más marcada durante los meses no estivales. Por último los niveles de ozono siguieron un comportamiento diario mínimo durante la noche, alcanzando niveles máximos al mediodía al no consumirse éste con la reacción de oxidación del NO.

La relación entre los niveles de contaminantes y la dirección del viento indica que al ser el régimen de viento muy variable es difícil encontrar grandes diferencias, aún así los niveles de PM₁₀ fueron comparativamente más elevados con vientos del cuadrante NE (coincidente con la ubicación de la ría, el puerto y las industrias más cercanas a la costa), seguidos por vientos del SE (núcleo urbano y vías de tráfico más importantes). En el caso de los contaminantes gaseosos, los vientos de componente SE son los que muestran niveles más elevados de NO₂ y CO. Tanto NO, tolueno y xileno no muestran una distribución clara con la dirección del viento. En el caso del benceno parece observarse una tendencia a concentraciones más elevadas con vientos del SE. Por último las concentraciones de SO₂ fueron más elevadas con vientos del N y E, en correlación con la localización de las industrias de la zona.

La interpretación de los escenarios meteorológicos en la zona de Avilés pone de manifiesto el predominio en transporte desde los diversos sectores del océano Atlántico (Norte y Oeste), registrando el 66% de los días. El 34% restante se divide entre los patrones de transporte regional (14%), europeo (10%), africano (8%) y mediterráneo (2%). Las concentraciones medias de PM₁₀ registradas bajo cada escenario fueron muy similares, en el rango entre 47 µg/m³ bajo transporte de masas de aire originadas en el mediterráneo, hasta 40 µg/m³ si viene del continente africano, mientras que las concentraciones mínimas se produjeron bajo escenarios de transporte de masas del Atlántico (28-29 µg/m³).

Se evidencia además la existencia de una serie de episodios con altos y bajos niveles de PM que se producen de forma reiterada y característica, incluyendo por orden de frecuencia en número de días: i) Episodios de contaminación antropogénica local a lo largo de todo el año (39 µgPM₁₀/m³ media); ii) Condiciones de advección de masas de aire de origen atlántico, que al contrario del resto de episodios producen un descenso en los niveles de contaminantes, ocurriendo a lo largo del año pero más frecuentes en Abril-Septiembre (18 µgPM₁₀/m³); iii) Episodios de recirculación regional de masas de aire (53 µgPM₁₀/m³), más frecuentes en el último trimestre del año; iv) Episodios de aporte de PM desde el continente europeo, más frecuentes durante la primera mitad del 2011 (52 µgPM₁₀/m³); v) Episodios de masas de aire africano, más comunes

durante Abril-Junio ($53 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$); vi) Episodios de aporte de PM desde la cuenca mediterránea ($55 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) y más frecuentes en Octubre-Diciembre.

2. RESULTADOS: NIVELES DE PM₁₀ Y PM_{2.5}

2.3. Madrid

2.3.1. Zona de estudio

La ciudad de Madrid (40°25'08"N, 3°41'31"W, 655 m s.n.m.) se encuentra situada en el centro de la Península Ibérica, en la submeseta meridional, al Sur del sistema montañoso Central. Es la capital del país y de la provincia del mismo nombre. La cuenca aérea en la que tienen lugar los procesos de dinámica atmosférica que a escala regional afectan a la provincia, limita geográficamente al N-NO con la Sierra de Guadarrama y al S con los Montes de Toledo situados a una distancia aproximada de 100 km de la capital. En la zona NE - E la cuenca se extiende hasta la Sierra Ministra en los límites con las provincias de Guadalajara y Soria (130 km de Madrid capital), y hacia el E hasta las estribaciones de la Serranía de Cuenca (150 km de Madrid capital).

Su clima es frío en invierno y caluroso en verano, caracterizado además por una primavera y un otoño con temperaturas suaves en general. La temperatura media anual según los datos obtenidos en el observatorio del parque del Retiro de la red de AEMET durante el periodo 1971-2000, rondó los 14,6 °C. Los meses de Julio y Agosto fueron los más calurosos, superando en promedio los 24°C y los de Diciembre y Enero los más fríos, en los que no se superaron los 7°C de media diaria. En cuanto a la precipitación se registró un valor medio anual de 436 mm durante dicho periodo. Los meses más lluviosos fueron Noviembre y Diciembre con 56 mm de precipitación media recogida, mientras que el más seco en promedio fue Agosto, con 10 mm.

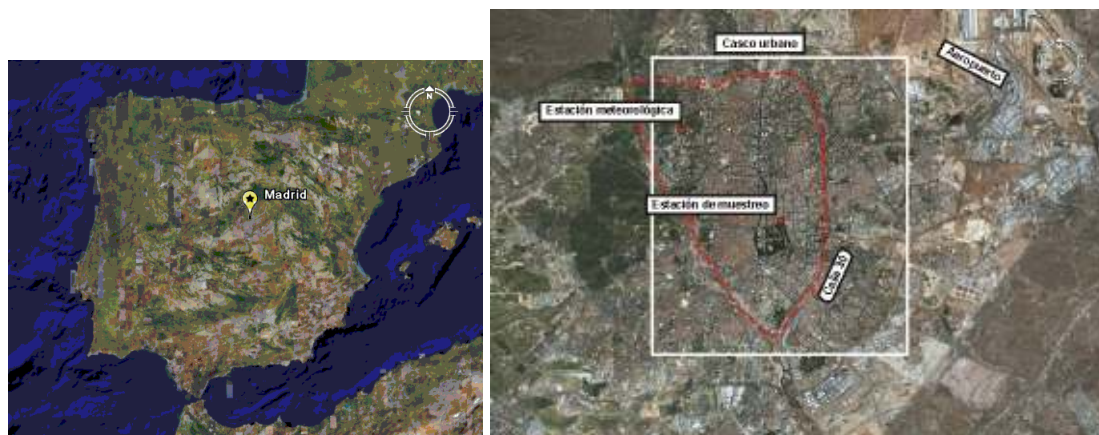


Figura 2.3.1. Mapa de situación de Madrid (izquierda) y de su casco urbano (derecha) en el que se señala la ubicación de la estación de muestreo de Escuelas Aguirre, de la estación meteorológica de CIEMAT y de algunos de los principales focos puntuales de emisión de material particulado atmosférico.



Figura 2.3.2. Vistas panorámicas desde la estación de muestreo de Escuelas Aguirre.

La población total empadronada en la Comunidad de Madrid a día 1 de Enero de 2012, ascendió a 6.489.768 habitantes, según los datos oficiales del Padrón Municipal de Habitantes del Instituto Nacional de Estadística (<http://www.madrid.org/iestadis/index.html>). De todos ellos, algo más del 50% correspondió a los habitantes empadronados en el Municipio de Madrid (3.265.038 en 2011). Con respecto al tráfico y teniendo en cuenta los datos oficiales de la DGT correspondientes al año 2010, el parque móvil de la provincia de Madrid supera los 4.300.000 vehículos matriculados. Esta cifra supone el mayor número de vehículos matriculados del país por provincia, representando el 13,9% del total. En cuanto a su composición por tipo de vehículos, el 76,5% son turismos, el 14,6% son camiones o furgonetas, el 6,5% son motocicletas, el 0,7% son remolques y semirremolques, el 0,4% tractores industriales y el 0,3% son autobuses.

En total, un 43% de todos los vehículos consume gasolina y un 57% gas-oil. El 100% de las motocicletas, el 45% de los turismos y el 10% de los camiones y furgonetas utilizan como combustible la gasolina, mientras que el 96% de los autobuses, el 99% de los tractores industriales, el 90% de los camiones y furgonetas y el 55% de los turismos usan gas-oil.

La estación de medida seleccionada para el presente estudio ha sido la de Escuelas Aguirre, perteneciente a la red gestionada por el Ayuntamiento de Madrid. Sus coordenadas geográficas son 40°25'32"N, 03°40'52"W, con una altitud de 672 m s.n.m.. Se encuentra situada en un entorno comercial-residencial urbano, en la confluencia de dos importantes vías de tráfico del centro de Madrid.

Las principales actividades contaminantes que se producen habitualmente en el entorno de la estación corresponden al tráfico rodado y a los procesos de combustión asociados a las instalaciones de calefacción y agua caliente de las áreas residenciales y comerciales próximas alimentadas por gas natural, gasoil, carbón y en menor medida propano y butano.

Consecuentemente, las emisiones más características en el entorno de la estación de muestreo pueden resumirse como:

Tráfico: NO_x, CO, material particulado

Sistemas de calefacción: material particulado, NO_x, SO₂, CO₂

Construcción/demolición: material particulado

2.3.2. Metodología

El objetivo del presente estudio ha sido la determinación en la ciudad de Madrid de los niveles de concentración del material particulado atmosférico y de su composición química. Para ello se ha llevado a cabo un muestreo periódico de PM₁₀ y PM_{2.5} con equipos manuales en un emplazamiento urbano de tráfico (estación de Escuelas Aguirre).

La medida por el método gravimétrico de los niveles de PM₁₀ y de PM_{2.5} en esta estación, ha consistido en un muestreo móvil realizado dos días por semana para ambas fracciones de tamaño con captadores de alto volumen. Para PM₁₀ se ha utilizado un captador MCZ-16 a 68 m³/h. El cabezal es el de referencia para la medida de PM₁₀ según la norma UNE-EN 12341:1999. Para PM_{2.5} se ha usado un captador DIGITEL DHA-80 a 30 m³/h, equipado con un cabezal específico para PM_{2.5} también DIGITEL. Este captador cumple los requisitos de la Norma UNE-EN 14907, aunque hay que apuntar que el captador es secuencial mientras que la Norma está referida a

muestrados individuales. En estos muestrados se han utilizado filtros de fibra de cuarzo de 150 mm de diámetro de la marca PALL modelo QAO-UP2500.

El muestreo comenzó en la segunda semana del mes de Enero de 2011 y finalizó en la última del de Enero de 2012. Durante este periodo de medida se obtuvo un total de 83 y 74 muestras válidas, sobre el total de las 98 previstas en cada fracción de tamaño. Ello ha representado el 85% y el 76% de las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} planeadas. De esta manera se ha podido obtener un número altamente representativo de muestras para la determinación de los niveles de ambos parámetros por gravimetría, las cuales posteriormente van a permitir determinar la caracterización química del material particulado recogido en las mismas.

Simultáneamente al muestreo, se registraron en continuo durante el periodo de medida los niveles de concentración de PM₁₀, PM_{2.5} y de contaminantes gaseosos (NO₂, NO, SO₂, CO y O₃) con una serie de equipos automáticos instalados en la estación. En concreto, para la medida en continuo de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} la estación de Escuelas Aguirre cuenta con equipos automáticos TEOM, basados en el método de microbalanza oscilante. Con respecto a todos estos parámetros contaminantes, comentar que el porcentaje de datos horarios válidos disponibles desde Enero hasta Diciembre del año 2011, superó el 95% en todos los casos.

La Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011 establecen que la determinación de los niveles de partículas se ha de realizar o bien utilizando instrumentación de referencia (equipo manual de alto volumen), o bien utilizando equipos que puedan demostrar su equivalencia con un instrumento de referencia. Por ello en el presente estudio se ha llevado a cabo la intercomparación entre los equipos de medida de PM₁₀ y PM_{2.5} manuales y los automáticos basados en el método de microbalanza oscilante. De esta manera se han podido corregir los datos de los equipos automáticos, los cuales han cubierto todo el periodo de estudio y con una mayor resolución temporal que los manuales. Dicha intercomparación se ha realizado de acuerdo con las pautas establecidas por el Grupo de Trabajo sobre Material Particulado en el documento *Guidance to Member States on PM₁₀ monitoring and Intercomparisons with the reference method* (<http://europa.eu.int/comm/environment/air/pdf/finalwgreporten.pdf>).

La Figura 2.3.3 muestra la intercomparación entre los valores de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidos con el método gravimétrico y los niveles medios calculados a partir de los datos horarios registrados con los equipos automáticos en Escuelas Aguirre, durante los periodos correspondientes de medida simultánea.

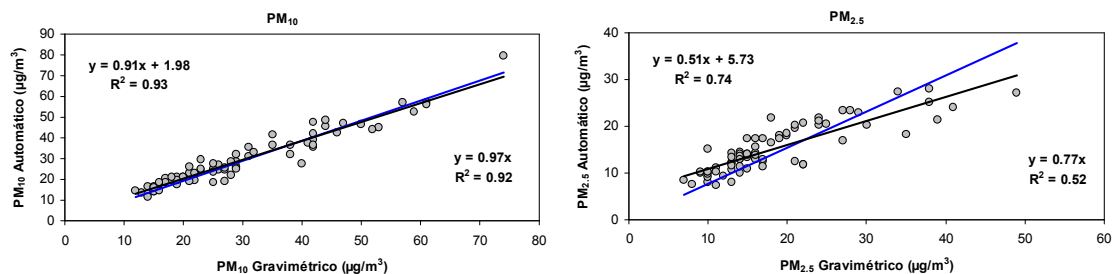


Figura 2.3.3. Intercomparación entre las medidas gravimétricas y automáticas (TEOM) realizada para las fracciones PM₁₀ (izquierda) y PM_{2.5} (derecha).

Como puede verse existe una buena correlación lineal, entre los valores de concentración obtenidos con el método gravimétrico y con el de microbalanza oscilante, aunque es cierto que la dispersión de los puntos en el caso de la fracción de

tamaño más pequeña ha sido más elevada. Los resultados de este ejercicio han permitido obtener los factores utilizados para corregir los datos horarios registrados con los equipos automáticos para todo el periodo de muestreo (1,02 y 1,21 respectivamente para PM₁₀ y PM_{2.5}). Es necesario destacar que el equipo automático cumple los requisitos de la citada Guía para la medida de PM₁₀. En concreto ésta exige valores del coeficiente de correlación superiores a 0,8 y que además la ordenada en el origen (b) de la fórmula de regresión lineal ($Y = aX + b$) sea inferior a 5.

Aunque la citada Guía se refería a la corrección de valores de PM₁₀ realizados con equipos distintos del de referencia, en el caso de la serie de valores de PM_{2.5} obtenida en Escuelas Aguirre se han obtenidos valores del coeficiente de correlación lineal y de la ordenada en el origen (0,74 y 5,73, respectivamente) muy próximos a los requeridos en la misma.

Puesto que la estación de Escuelas Aguirre no está equipada con sensores meteorológicos, para la interpretación de la dinámica atmosférica que ha tenido lugar en la cuenca aérea de Madrid a lo largo del año 2011, se han analizado los datos registrados en la torre meteorológica del CIEMAT. Este centro de investigaciones está situado en la Ciudad Universitaria de Madrid (40°25'05"N, 03°42'19"W, 680 m s.n.m.), a unos 5,4 km de la estación de Escuelas Aguirre (Figura 2.3.1). Dispone de sensores de temperatura, y humedad relativa a nivel de superficie (4 m s.n.s.), de precipitación a 35 m s.n.s. y de dirección y velocidad de viento a una altura de 52 m s.n.s. Por ello es posible considerar que esta información es representativa de los flujos de viento que se producen a escala regional en Madrid, si bien la estación puede estar expuesta a determinados efectos locales, que no quedarían reflejados en la estación de CIEMAT. Los datos se han registrado por los distintos sensores cada 10 minutos. La cobertura de datos válidos ha sido muy alta, superior al 99% durante el año de estudio.

A partir del análisis de todos estos datos junto al de los boletines meteorológicos diarios que proporciona AEMET, se han podido estimar los distintos escenarios meteorológicos dominantes a lo largo del periodo de muestreo y su influencia en los niveles de concentración de partículas en la zona de estudio. En este sentido se le ha prestado una especial atención a la existencia de posibles aportes externos de partículas, procedentes tanto del continente africano como del europeo. Para ello se han calculado diariamente retro trayectorias de masas de aire con el modelo HYSPLIT y también se han recopilado y estudiado las ejecuciones diarias de los modelos SKIRON, BSC-DREAM y NAAPs.

A efectos de cuantificar los aportes de polvo africano a los niveles diarios de PM₁₀ durante los episodios africanos identificados de esta manera, se ha aplicado la metodología desarrollada conjuntamente entre el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente de España y la Agência Portuguesa do Ambiente: PROCEDIMIENTO PARA LA IDENTIFICACIÓN DE EPISODIOS NATURALES DE PM₁₀ Y PM_{2.5}, Y LA DEMOSTRACIÓN DE CAUSA EN LO REFERENTE A LAS SUPERACIONES DEL VALOR LÍMITE DIARIO DE PM₁₀. Dicho procedimiento puede consultarse en <http://www.marm.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/gestion/Naturales.aspx> y en las Directrices de la Comisión Europea para la demostración y el descuento de superaciones atribuibles a fuentes naturales: http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/sec_2011_0208.pdf.

Esta metodología se basa en la identificación de los días en los que se produce transporte de polvo Africano hasta regiones concretas de la Península Ibérica, a través de las herramientas de índole meteorológica mencionadas en el párrafo anterior y en un análisis estadístico. Dicho análisis se basa en el cálculo del percentil 40 de los

valores de concentración diarios de PM₁₀ registrados en series móviles de 30 días, en diversas estaciones de medida de fondo rural situadas en las distintas regiones. El valor diario obtenido de este percentil es un indicador del valor de fondo regional sin contenido de polvo Africano, existente en las distintas estaciones de fondo regional (Escudero et al., 2007; MAGRAMA, 2009). Dicho valor se puede sustraer de los valores diarios de PM₁₀ registrados en dichas estaciones durante los días de transporte de polvo Africano, lo que permite obtener una estimación de los valores de carga neta de polvo transportado hasta cada región.

Por tanto en aquellos días en que se produzca una superación del valor límite diario de PM₁₀ durante un episodio de intrusión de polvo Africano en una estación de medida, es posible atribuir el origen de la superación o no al polvo Africano, sustrayendo la carga neta estimada de polvo Africano obtenida en la estación de fondo rural más cercana. Si el resultado de la sustracción es inferior a 50 µgPM₁₀/m³, la superación registrada en esta estación es atribuible a la contribución de polvo Africano. Con esta metodología es posible también obtener una estimación de la contribución del polvo Africano a la concentración media anual de PM₁₀ registrada en una estación de medida, a partir del cálculo de la diferencia entre la concentración media anual calculada a partir de la serie temporal de datos diarios de concentración de PM₁₀ obtenida en esa estación y de la serie temporal de datos diarios de PM₁₀ obtenida después de restar la carga neta de polvo Africano estimada para cada día en que se produjo un episodio de intrusión de polvo Africano (Escudero et al., 2007).

Es necesario señalar que esta metodología ha sido desde el año 2004 el procedimiento de referencia Español y Portugués para la identificación y cuantificación de las contribuciones de polvo Africano a los niveles de PM₁₀. Su uso en estaciones de medida de PM₁₀ existentes a lo largo de la cuenca mediterránea ha sido probado (Querol et al., 2009) y en comparación con otras metodologías propuestas ha demostrado una mejor aplicabilidad (Viana et al., 2010). Recientemente ha sido incluida en la “EC Guidance for Member States” en la sección relativa a los eventos naturales, que está siendo preparada de acuerdo con la directiva 2008/CE/50.

2.3.3. Dinámica atmosférica

La Figura 2.3.4 muestra la rosa de vientos para los datos de dirección y velocidad de viento registrados en la torre meteorológica del CIEMAT correspondientes al año 2011. Se han excluido los datos correspondientes a periodos de calma (<0.5 m/s). Tales periodos han representado únicamente el 2% de los datos diez-minutales. Como puede apreciarse existen dos direcciones de viento dominantes, a lo largo del eje NE-SW. Esto es consecuencia de los rasgos geográficos particulares que presenta la cuenca aérea de Madrid y que provocan la formación de ciclos diarios de viento a lo largo de la misma, en ausencia de flujos de viento predominantes a escala sinóptica, como pueden ser los producidos durante el paso de sistemas frontales asociados a frentes de origen atlántico. Esta rosa de vientos representa los ciclos de viento típicos observados habitualmente en la cuenca aérea de Madrid, durante otros periodos de tiempo y a partir de datos obtenidos en observatorios meteorológicos de la red de AEMET (MIMAM, 2005). Este hecho confirma la representatividad durante el año 2011 de los datos registrados en la estación meteorológica del CIEMAT.

En la Figura 2.3.5 se puede apreciar claramente cómo entre los meses de Junio y Septiembre es posible apreciar el desarrollo de un ciclo de viento diario, de tal modo que se produce un giro gradual en la dirección del viento desde el sector NE-E dominante en las primeras horas del día, producido por un efecto de canalización a lo largo de la cuenca del Henares cambiando gradualmente a SE, S, SW hasta el sector W-NW a últimas horas de la noche. Este cambio en la dirección del viento está

condicionado por la radiación solar incidente que, desde el amanecer y siguiendo el movimiento del sol desde el E, incide en las laderas de la Sierra de Guadarrama. A lo largo del día aumenta en intensidad, lo que provoca un aumento en la velocidad del viento, de tal modo que aproximadamente a partir del mediodía, la dirección permanece fija durante varias horas a lo largo del eje SW-NW en paralelo con la cadena montañosa que forma dicha sierra.

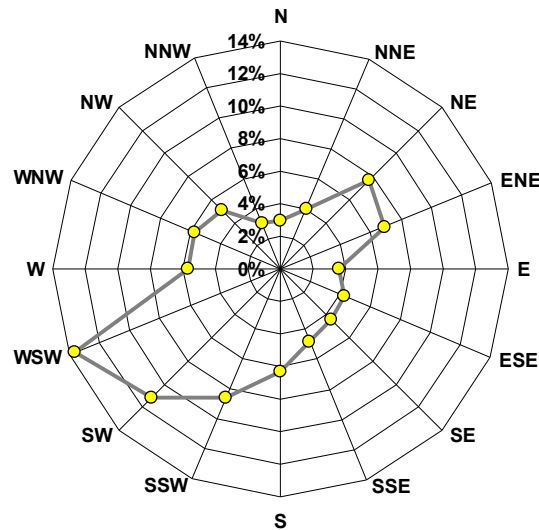


Figura 2.3.4. Rosa de vientos para el nivel de 52 m de la estación meteorológica del CIEMAT durante al año 2011.

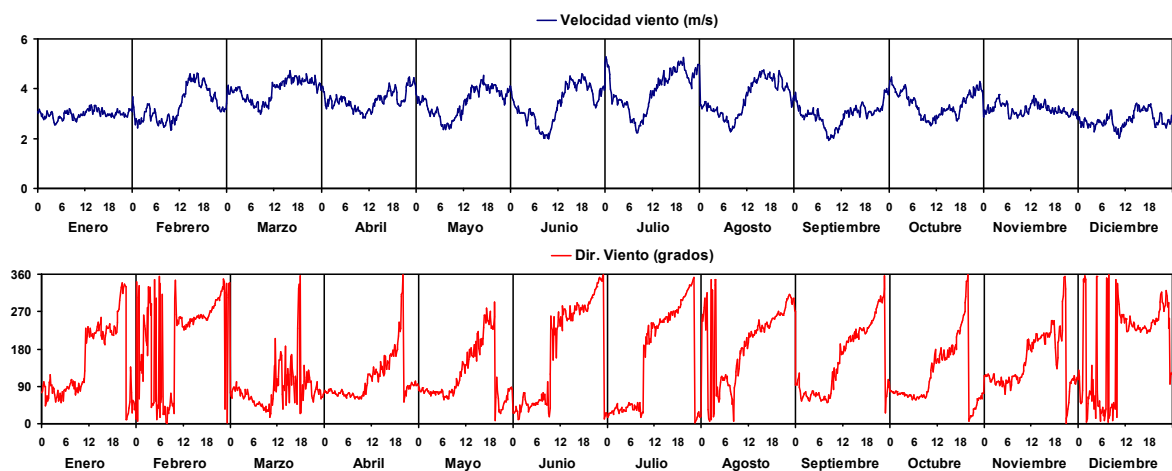


Figura 2.3.5. Evolución anual de los valores diez-minutales de velocidad y dirección del viento (hora UTC) en la estación meteorológica del CIEMAT durante al año 2011.

En los meses de invierno y primavera los ciclos de viento a escala regional se producen con menor frecuencia, sobre todo en situaciones de estabilidad atmosférica, pero pierden relevancia en relación con la aparición de frentes de masas de aire de origen atlántico. Este fenómeno es claramente apreciable en los meses de Marzo y Abril en los que la dirección horaria promedio sufrió muy pocas variaciones.

2.3.4. Análisis de tendencias de los niveles de concentración de partículas y gases en el área de estudio.

Con el objetivo de caracterizar la evolución de los niveles medios de PM₁₀ y PM_{2.5} en el área de estudio, se han analizado los niveles medios anuales y mensuales de los mismos, desde el año en el que comenzaron a registrarse en las estaciones de medida de las redes de calidad del aire consultadas.

Junto a la estación de medida objeto del presente estudio, Escuelas Aguirre representativa de un entorno urbano de tráfico, se han obtenido y analizado los datos de concentración obtenidos en estaciones representativas de fondo urbano y de fondo rural. En concreto los registrados en las estaciones de Casa de Campo (fondo urbano) la cual pertenece a la Red gestionada por el Ayuntamiento de Madrid y de Campisábalos (fondo rural) perteneciente a la Red europea EMEP, para el control de la contaminación transfronteriza.

En las estaciones de Escuelas Aguirre y Casa de Campo, existen registros en continuo de PM₁₀ desde el año 1999. En cambio los niveles de PM_{2.5} comenzaron a registrarse a partir del año 2004 en Casa de Campo y del 2009 en Escuelas Aguirre. En esta última estación no se registraron datos de ningún tipo entre el mes de Agosto de 2001 y el de Octubre de 2002, por la realización de obras de mantenimiento en su entorno. En cuanto a la estación de Campisábalos, existen valores diarios en continuo de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} desde el mes de Marzo de 2001, aunque entre los años 2007 y 2008 hay numerosos meses sin datos, por problemas con los equipos de medida. En concreto, se trata de los periodos comprendidos entre Abril y Diciembre del año 2007 y Marzo y Junio del 2008.

En la Tabla 2.3.1 se muestran los valores medios anuales disponibles de PM₁₀, PM_{2.5} y de contaminantes gaseosos (SO₂, NO_x, NO₂, O₃ y también CO en Escuelas Aguirre y Casa de Campo) para el periodo 1999-2010.

A partir de estos datos se ha realizado un análisis de tendencias de los valores y de concentración de partículas y gases, utilizando el software libre openair (Carslaw and Ropkins, 2012; Carslaw, 2012) que opera en lenguaje R. Para estimar la magnitud de la tendencia de una serie temporal de datos se han calculado valores de la pendiente de la misma, expresadas como variación por unidad de tiempo. Pendientes positivas o negativas indican un aumento o reducción, respectivamente en la evolución de los valores de concentración del contaminante estudiado. Las pendientes se han estimado a partir del método de Theil-Sen (Hirsch et al., 1982), como la mediana de todas las pendientes individuales obtenidas entre todos los valores medios mensuales. De esta manera al usar la mediana, el valor estimado de la pendiente se ve muy poco afectado por valores extremadamente altos o bajos de la serie de datos. Este método permite realizar estimaciones sobre la incertidumbre de la pendiente (intervalos de confianza) y sobre su significación estadística y para ello el software openair utiliza técnicas de bootstrap (Efron and Tibshirani, 1993; Hopke et al., 1995; Wehrens et al., 2000). Esta metodología de análisis de datos permite estimar parámetros estadísticos y su grado de incertidumbre (intervalos de confianza, desviaciones estándar, tests de hipótesis,...) a partir de la creación, bajo ciertas restricciones, de múltiples muestras aleatorias a partir de los datos originales.

En la Tabla 2.3.2 se muestran los valores de las pendientes, así como su significación estadística para los distintos contaminantes analizados en los tres emplazamientos. Puede observarse que en la mayor parte de los casos, se han identificado tendencias estadísticamente significativas para niveles de confianza superiores al 95%. Con excepción del O₃ que presenta tendencias positivas en la evolución de sus niveles de concentración, el resto de los gases y partículas o bien muestran tendencias hacia la reducción de los mismos o no presentan tendencias. Sería el caso de los niveles de PM₁₀ y O₃ en el emplazamiento de fondo rural y de los de SO₂ en el de fondo urbano.

Tabla 2.3.1. Niveles medios anuales de PM₁₀ y PM_{2,5} y de contaminantes gaseosos (en µg/m³ excepto en el caso del CO (mg/m³)) en las estaciones de Escuela Aguirre (urbana-tráfico), Casa de Campo (fondo urbano) y Campisábalos (fondo rural) durante el periodo 1999-2010.

Escuelas Aguirre	PM₁₀	PM_{2,5}	SO₂	NO_x	NO₂	O₃	CO
1999	40	-	25	189	86	28	1,30
2000	41	-	20	163	69	27	1,20
2001	41	-	14	159	76	28	1,00
2002	36	-	18	197	75	13	1,10
2003	33	-	16	147	75	30	0,80
2004	33	-	14	150	77	29	0,73
2005	33	-	13	141	77	29	0,62
2006	41	-	12	131	72	30	0,54
2007	35	-	13	125	68	29	0,53
2008	27	-	13	105	63	32	0,46
2009	28	-	12	94	54	40	0,42
2010	27	13	10	90	54	39	0,41

Casa de Campo	PM₁₀	PM_{2,5}	SO₂	NO_x	NO₂	O₃	CO
1999	27		9	69	42	50	0,60
2000	29		13	66	40	40	0,70
2001	29		11	58	36	41	0,70
2002	28		4	55	38	43	0,60
2003	28		7	57	36	50	0,50
2004	31	15	7	56	36	48	0,40
2005	32	14	8	51	34	50	0,47
2006	27	13	9	42	29	55	0,44
2007	25	13	7	50	35	45	0,32
2008	22	10	9	39	28	54	0,30
2009	21	10	8	45	33	58	0,40
2010	17	9	9	39	30	56	0,23

Campisábalos	PM₁₀	PM_{2,5}	SO₂	NO_x	NO	NO₂	O₃
2000	-	-	1,1	3,2	0,15	2,9	75
2001	14	9	1,0	3,2	0,18	3,0	85
2002	11	7	0,8	3,3	0,17	3,0	74
2003	12	7	0,6	3,2	0,15	2,9	77
2004	13	8	0,8	3,4	0,25	3,1	73
2005	12	8	0,8	3,6	0,22	3,3	80
2006	12	8	0,9	3,8	0,18	3,5	75
2007	8	7	0,8	3,6	0,20	3,2	70
2008	8	6	0,5	1,8	0,09	1,7	78
2009	11	6	0,4	1,6	0,13	1,4	77
2010	11	6	0,3	1,6	0,07	1,5	75

En esencia se revela una reducción generalizada en los niveles de partículas y gases en el área de estudio, mayor en los emplazamientos urbanos y de fondo urbano, respecto del de fondo rural. La reducción de los niveles de NO_x (-8,0 (µg/m³)/año en Escuelas Aguirre frente a -0,14 (µg/m³)/año en Campisábalos) es más acusada que las de los de NO₂ (-2,28 (µg/m³)/año en Escuelas Aguirre frente a -0,13 (µg/m³)/año en Campisábalos), lo que indica que la mayor parte de la reducción en el entorno urbano es debida al contenido de NO.

Tabla 2.3.2. Estimadores de la pendiente de tendencia de las concentraciones de PM₁₀, PM_{2.5} y de contaminantes gaseosos expresado como (µg/m³)/año excepto en el caso del CO ((mg/m³)/año) en las estaciones de Escuela Aguirre (urbana-tráfico), Casa de Campo (fondo urbano) y Campisábalos (fondo rural) durante el periodo 1999-2010. Se indica el nivel de confianza (NC=(1-α)*100 siendo α el nivel de significación estadística) de las pendientes. Resultados calculados con los datos originales (con variabilidad estacional) y eliminando la variabilidad estacional.

	Con variabilidad estacional					
	Campisábalos	NC	Casa de Campo	NC	E. Aguirre	NC
PM₁₀	-0,21	-	-0,86	99,9	-1,19	99,9
PM_{2.5}	-0,22	99,0	-0,88	99,9	SD	SD
SO₂	-0,06	99,9	0	-	-0,6	99,9
NO_x	-0,14	99,9	-1,85	99,9	-8,0	99,9
NO	-0,01	99,9	SD	SD	SD	SD
NO₂	-0,13	99,9	-0,96	99,9	-2,28	99,9
O₃	-0,29	-	1,11	95,0*	0,91	99,0
CO	SD	SD	-0,04	99,9	-0,07	99,9
	Sin variabilidad estacional					
	Campisábalos	NC	Casa de Campo	NC	E. Aguirre	NC
PM₁₀	-0,25	95,0	-0,88	99,9	-1,43	99,9
PM_{2.5}	-0,25	99,0	-0,91	99,9	SD	SD
SO₂	-0,06	99,9	-0,02	-	-0,58	99,9
NO_x	-0,14	99,9	-2	99,9	-8,39	99,9
NO	-0,01	99,9	SD	SD	SD	SD
NO₂	-0,13	99,9	-1	99,9	-2,8	99,9
O₃	-0,19	-	1,23	99,9	0,88	99,9
CO	SD	SD	-0,04	99,9	-0,07	99,9

SD: Sin datos disponibles.

∴ sin significación estadística

La Figura 2.3.6 muestra la evolución en los niveles medios mensuales de concentración de PM₁₀ registrados en las estaciones de Escuelas Aguirre, Casa de Campo y Campisábalos desde que existen valores disponibles. En la misma figura se ha representado para cada serie temporal, un ajuste suavizado no-paramétrico de la serie de valores mensuales, que da una idea de la tendencia general de su variación. La línea de tendencia junto con su intervalo de confianza del 95% se ha determinado con el software OpenAir a partir de "Generalized Additive Modelling" (Carslaw et al., 2007).

Puesto que los niveles de concentración de contaminantes pueden sufrir importantes variaciones estacionales, se ha intentado estimar el grado de influencia estacional sobre la tendencia general. Para ello se ha utilizado el procedimiento STL (Seasonal-Trend Decomposition) para desagregar las series de valores medios mensuales en sus componentes de tendencia, variabilidad estacionalidad y variación remanente

(Cleveland et al., 1990). El método STL consiste en aplicar una secuencia de ajustes a las series de datos, basadas en loess (locally-weighted regresión) y está integrado en las funciones del software OpenAir. Para ello precisa de series temporales completas. Por ello interpola linealmente los valores medios mensuales no disponibles en las series de datos.

Puede apreciarse la existencia de una clara tendencia decreciente en los niveles de PM₁₀ en las estaciones urbana y de fondo urbano a partir de los años 2006 y 2005, respectivamente. En la estación de fondo rural esta tendencia no es tan evidente, presentando un valor no significativo de la pendiente de la tendencia. Sin embargo al eliminar la componente de variabilidad estacional, sí que se obtiene una pendiente negativa ($-0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{año}$) estadísticamente significativa para un nivel de confianza del 95% (Tabla 2.3.2). En el caso del PM_{2.5}, no se pueden extraer conclusiones de los niveles existentes en el emplazamiento urbano de tráfico por la ausencia de una serie temporal de datos. Sin embargo en los emplazamientos de fondo urbano y rural, los valores disponibles evidencian una clara reducción en los mismos (Figura 2.3.7) más acentuada en el entorno de fondo urbano ($-0,88 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{año}$ en Casa de Campo frente a $-0,22 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{año}$ en Campisábalos).

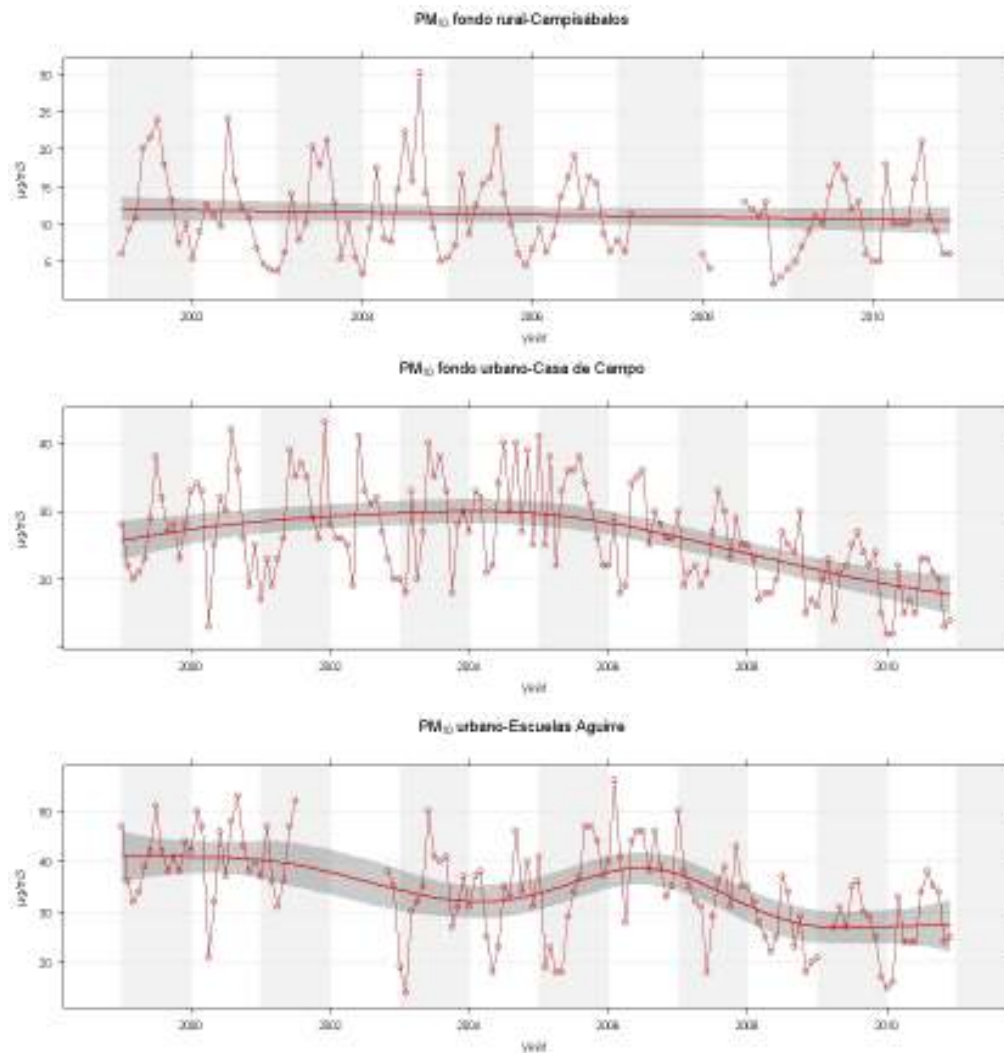


Figura 2.3.6. Series temporales de los valores medios mensuales de PM₁₀ en el periodo 1999-2010, en las estaciones de Campisábalos (fondo rural), Casa de Campo (fondo urbano) y Escuela Aguirre (urbana-tráfico). Se ha aplicado un ajuste no-paramétrico a cada serie de valores. La zona sombreada representa el intervalo de confianza del 95% del ajuste.

La Figura 2.3.8 muestra la evolución en los niveles medios mensuales de concentración de PM₁₀ registrados en las estaciones de Escuelas Aguirre, Casa de Campo y Campisábalos y la línea de tendencia suavizada, una vez eliminada la componente de variabilidad estacional.

Puede apreciarse como la línea de evolución de los niveles de PM₁₀ resultante en los tres emplazamientos estudiados (Figura 2.3.8), es muy similar a la obtenida en la Figura 2.3.6, excepto en el caso de Campisábalos. Esto se interpreta como que la variabilidad estacional en la concentración de los datos de PM₁₀ en la estación urbana y de fondo urbano, no afectó a la tendencia general de la evolución de los mismos en el periodo estudiado.

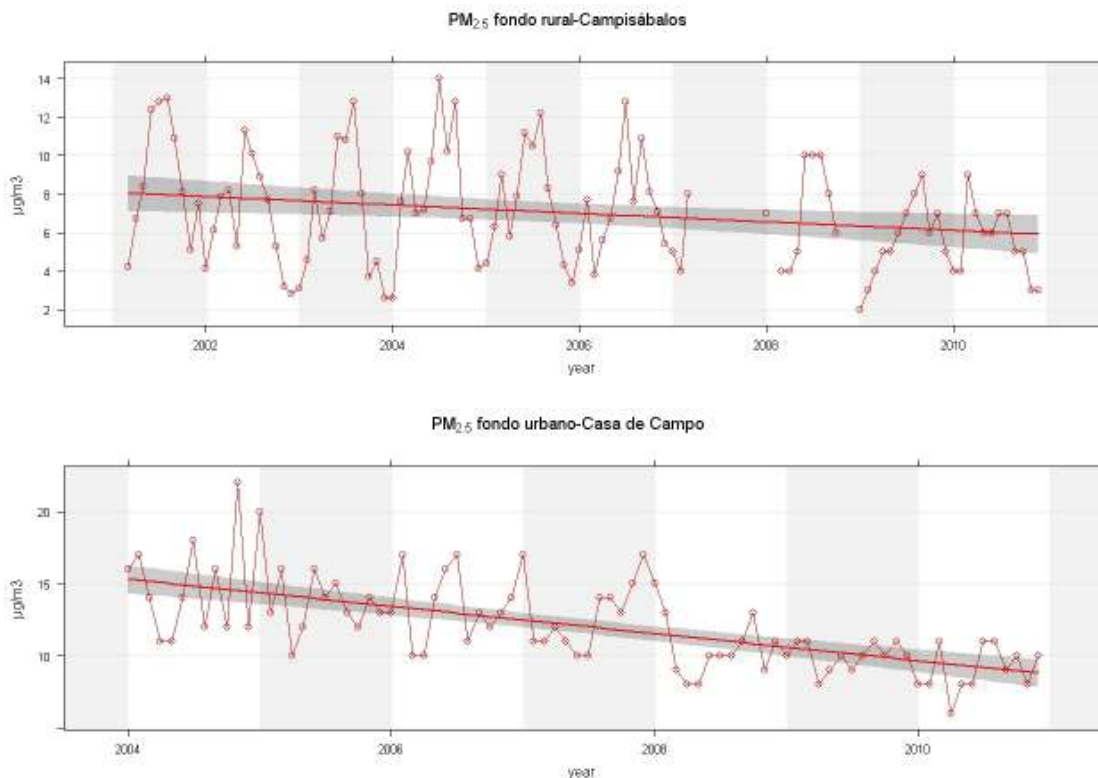


Figura 2.3.7. Series temporales de los valores medios mensuales de PM_{2.5}, en las estaciones de Campisábalos (fondo rural) y Casa de Campo (fondo urbano) en los periodos 2001-2010 y 2004-2010, respectivamente. Se ha aplicado un ajuste no-paramétrico a cada serie de valores. La zona sombreada representa el intervalo de confianza del 95% del ajuste.

En los entornos urbanos el descenso en los niveles de SO₂, NO_x y CO es muy claro desde el año 1999, excepto la evolución de los niveles de SO₂ en el entorno de fondo urbano, que no muestra variación a lo largo de los años. Los valores de concentración de NO₂ también han disminuido aunque en menor medida, mientras que los de O₃ han aumentado como consecuencia de la reducción de los niveles de NO. En este estudio en la estación de fondo urbano al eliminar la componente de variabilidad estacional en el caso del O₃, aumentó el nivel de confianza al 99,9% obteniéndose un valor de la pendiente de 1,23 (µg/m³)/año.

Este incremento de la proporción de NO₂ en las emisiones de NO_x en entornos urbanos, se asocia al aumento del número de vehículos diesel en las flotas de vehículos de la mayor parte de las ciudades europeas (Carslaw et al., 2011). Estos vehículos incorporan desde los últimos años, tecnologías para la reducción de las

emisiones de partículas, como pueden ser los catalizadores que utilizan el NO oxidado a NO₂ para reducir el material particulado carbonoso retenido en los filtros. Por eso, junto a otro tipo de medidas destinadas a reducir la contaminación asociada al tráfico y las instalaciones de combustión de tipo residencial, los niveles de partículas, SO₂, CO y NO_x se han reducido, aunque los de NO₂ lo han hecho en menor medida. Prueba de ello es la tendencia claramente descendente en los niveles de NO_x obtenida en estos emplazamientos (Figura 2.3.9).

Sin embargo la evolución de la tendencia de los niveles de NO₂ en el emplazamiento urbano muestra un descenso inicial en el año 1999, después un periodo de estabilidad entre los años 2000 y 2007, seguido de un nuevo descenso entre 2008 y 2009 con un repunte final en 2010.

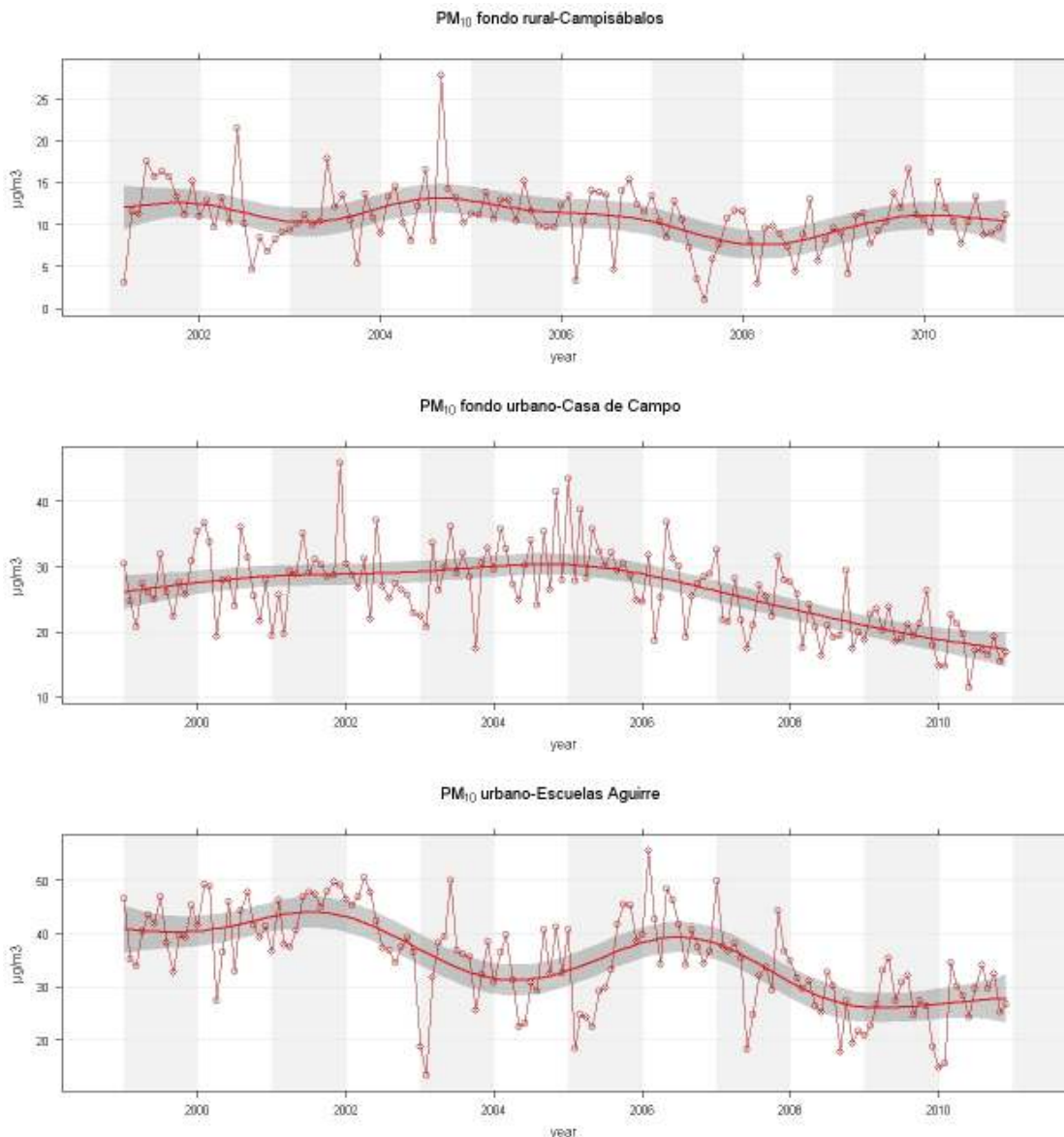


Figura 2.3.8. Series temporales de los valores medios mensuales de PM₁₀ en el periodo 1999-2010, en las estaciones de Campisábalos (fondo rural), Casa de Campo (fondo urbano) y Escuela Aguirre (urbana-tráfico). Se ha aplicado un ajuste no-paramétrico a cada serie de valores eliminando la componente de variabilidad estacional. La zona sombreada representa el intervalo de confianza del 95% del ajuste.

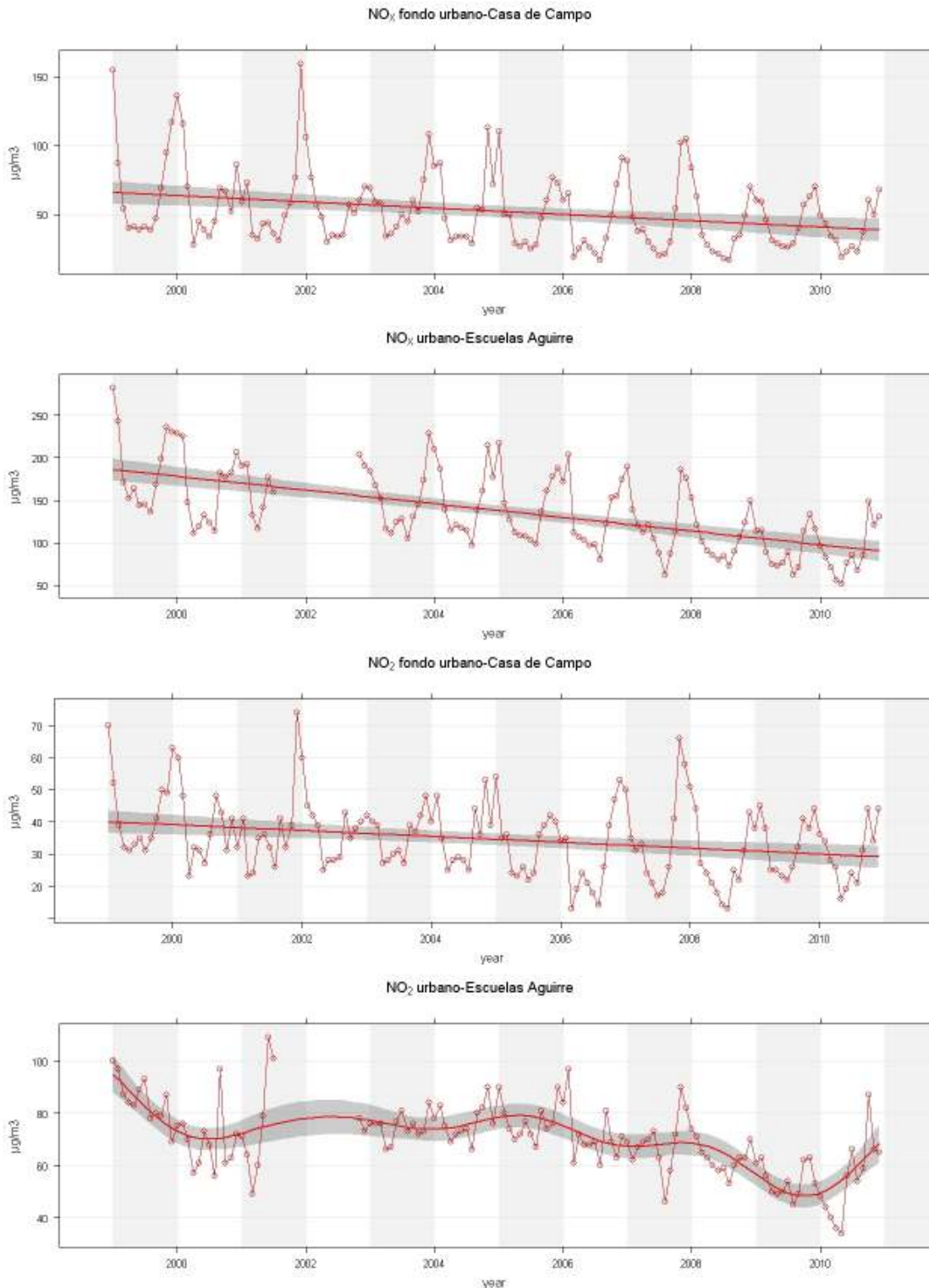


Figura 2.3.9. Series temporales de los valores medios mensuales de NO_x y NO₂ en el periodo 1999-2010, en las estaciones de Casa de Campo (fondo urbano) y Escuela Aguirre (urbana-tráfico). Se ha aplicado un ajuste no-paramétrico a cada serie de valores. La zona sombreada representa el intervalo de confianza del 95% del ajuste.

Puesto que los niveles de PM₁₀ han permanecido relativamente estables hasta el año 2006 en el emplazamiento urbano, hay que inferir que existen otras fuentes de emisión de partículas en el rango 2.5-10, aparte de las asociadas al tráfico y las instalaciones de combustión de tipo residencial, que afectan a los niveles registrados en Madrid.

Fundamentalmente puede tratarse de aportes de partículas minerales asociadas al transporte de polvo mineral africano, a procesos de resuspensión por efecto del tráfico rodado o del viento o bien a actividades en el entorno urbano de construcción o demolición (Amato et al., 2009; Salvador et al., 2012a).

En el emplazamiento rural la evolución de los niveles de SO₂, muestra una clara tendencia a la baja desde el año 2000, al igual que los de NO_x y NO₂ desde el año 2007. La reducción de los NO_x ha sido entre 2007 y 2008 del 50%, lo que se atribuye sobre todo a la disminución de los niveles de NO₂, que muestran una evolución interanual muy similar a la de los NO_x, a diferencia de la de los de NO (Tabla 2.3.1).

2.3.5. Niveles de partículas en suspensión en 2011

Los niveles medios mensuales y anuales de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en la estación de Escuelas Aguirre para el periodo anual comprendido entre Enero y Diciembre de 2011 se recogen en la Tabla 2.3.3. En la misma Tabla 2.3.3a) se ha incluido el número mensual de superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ establecido por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011, así como el número de superaciones producidas durante episodios de transporte de polvo desértico Norteafricano. Asimismo, en la Tabla 2.3.3b se muestran los niveles medios mensuales y anuales de las especies contaminantes gaseosas (NO, NO₂, CO, SO₂ y O₃) registradas en continuo en el emplazamiento de Escuelas Aguirre.

Los valores de concentración obtenidos con los equipos automáticos de microbalanza oscilante TEOM, están corregidos con respecto a los equipos manuales de referencia (Grav., Tabla 2.3.3):

- PM₁₀: promedio anual de 31 µg/m³ (Grav., 78/365 días), 31 µg/m³ (TEOM, 361/365 días).
- PM_{2.5}: promedio anual de 18 µg/m³ (Grav., 73/365 días), 18 µg/m³ (TEOM, 349/365 días).

Se observa de este modo que la corrección aplicada a las series de datos de PM₁₀ y PM_{2.5} tiene como resultado un buen ajuste entre los datos automáticos y gravimétricos. En ambos casos se considera esta corrección como aproximadamente válida, con las limitaciones respecto de los requerimientos referidos anteriormente a los parámetros R² y b, expuestos en la Guía para la medida de PM₁₀.

Teniendo en cuenta los rangos de variación de concentración de partículas en distintos entornos y regiones de España presentados en Querol et al. (2012) estos niveles medios de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidos en el entorno de Escuelas Aguirre en Madrid, corresponderían a estaciones de fondo urbano (28-42 µgPM₁₀/m³ y 18-28 µgPM_{2.5}/m³). Es necesario considerar que estos rangos son inferiores a los característicos de años anteriores (Querol et al., 2004a; 2008), y ello es posiblemente debido a diversos factores como mejoras ambientales, meteorología favorable, o al periodo de recesión económica actual, entre otros.

También conviene señalar que el valor medio de PM_{2.5} obtenido en este emplazamiento para 2011 ha sido bastante más elevado que el obtenido en el año 2010 (13 µgPM_{2.5}/m³). Sin embargo hay que tener en cuenta que el valor medio de 2011 se ha obtenido a partir de datos del equipo automático corregidos con respecto a gravimetría. Si no se hubiera aplicado esta corrección, el valor medio obtenido para el

año 2011 hubiera sido de 15 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, que aún siendo superior resulta muy similar al obtenido en el mismo emplazamiento para 2010.

En este mismo emplazamiento se han realizado con anterioridad estudios de caracterización de niveles y composición química de material particulado. El primero se realizó durante el periodo comprendido entre Junio de 1999 y Julio de 2000 y posteriormente se llevo a cabo otro estudio entre el mes de Enero de 2007 y el de Febrero de 2008.

Los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados durante el primer estudio (1999-2000) con captadores de alto volumen fueron de 46 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y de 35 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ a partir de un total de 105 y 99 muestras válidas obtenidas respectivamente. El equipo automático de microbalanza oscilante de la estación registró un valor medio de 41 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ obtenido a partir de todos los valores medios diarios en el periodo comprendido entre el primer y el último día de muestreo. Es necesario hacer esta puntualización porque los muestreos con los equipos manuales nunca se realizaron en fines de semana, cuando los flujos de tráfico son más reducidos. Durante el año 2007 se obtuvieron unos valores medios de concentración diarios de 42 y 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM₁₀ y PM_{2.5} a partir de los valores diarios obtenidos con los equipos de microbalanza oscilante y corregidos con respecto a los obtenidos con los equipos manuales de referencia. En relación con estos estudios previos, se ha producido en 2011 una reducción en los niveles medios anuales de PM₁₀ registrados en Escuelas Aguirre del 33% y el 26% respecto de los obtenidos en los periodos 1999-2000 y 2007. En el caso del PM_{2.5} la reducción ha sido del 49% y 10% para los mismos periodos.

Tabla 2.3.3a. Niveles medios anuales y mensuales de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en la estación de Escuelas Aguirre con equipos automáticos de microbalanza oscilante (valores corregidos con respecto a gravimetría) y dos captadores gravimétricos (PM₁₀ y PM_{2.5}) durante el año 2011. Grav.: medidas obtenidas con los captadores gravimétricos. Aut.: medidas obtenidas con el equipo automático. n>50: número de superaciones del valor límite diario establecido desde 2005 por la directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011 (50 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$). n>50 Afr: número de estas superaciones debidas a la incursión de masas de aire de origen africano. SD: disponibilidad de datos <60%.

	PM ₁₀ Grav.	PM _{2.5} Grav.	PM ₁₀ Aut.	PM _{2.5} Aut.	n>50 Aut.	n>50 Afr Aut.
Ene	22*	24*	25	18	2	1
Feb	35	20	32	18	4	1
Mar	24	15	25	16	1	1
Abr	37	16	34	19	5	5
May	23	14	25	16	0	0
Jun	26	15	30	17	3	3
Jul	29	13	26	15	0	0
Ago	33	13	34	18	3	3
Sep	39	21	42	20	8	3
Oct	37	20	41	20	13	1
Nov	25	18	25	18	1	0
Dic	33	28	30	20	3	0
Anual	31	18	31	18	43	18

* El valor medio de PM₁₀ es inferior al de PM_{2.5}, porque no se obtuvo el mismo número de muestras en cada caso (6 de PM₁₀, 7 de PM_{2.5} y de ellas 5 simultáneas).

Tabla 2.3.3b. Niveles medios anuales y mensuales de NO, NO₂, CO, SO₂, O₃, PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en la estación de Escuelas Aguirre con monitores automáticos (en el caso de los monitores TEOM de PM₁₀ y PM_{2.5} los valores están corregidos con respecto a gravimetría) durante el año 2011. SD: disponibilidad de datos <60%.

	NO	NO ₂	CO	SO ₂	O ₃	PM ₁₀ Aut.	PM _{2.5} Aut.
Ene	56	63	0,46	14	21	25	18
Feb	66	71	0,50	13	25	32	18
Mar	23	65	0,30	7	46	25	16
Abr	17	60	0,25	3	32	34	19
May	15	56	0,21	3	42	25	16
Jun	18	58	0,23	4	51	30	17
Jul	13	51	0,18	3	57	26	15
Ago	13	46	0,16	4	54	34	18
Sep	32	64	0,29	5	41	42	20
Oct	46	66	0,36	6	29	41	20
Nov	46	61	0,37	9	17	25	18
Dic	81	64	0,48	13	13	30	20
Anual	36	60	0,31	7	36	31	18

Los niveles medios diarios de los contaminantes gaseosos registrados en la estación de Escuelas Aguirre durante el periodo 1999-2000 fueron 20 µgSO₂/m³, 1,3 mgCO/m³, 28 µgO₃/m³ y 173 µgNO_x/m³.

En comparación, a lo largo del año 2007 se registraron en el mismo emplazamiento 13 µgSO₂/m³, 0,53 mgCO/m³, 29 µgO₃/m³, 125 µgNO_x/m³ y 68,3 µgNO₂/m³, como valores medios diario.

Durante el año 2011 los correspondientes valores medios diarios de estos contaminantes gaseosos han sido del orden de 7,0 µgSO₂/m³, 0,31 mgCO/m³, 35,6 µgO₃/m³, 96 µgNO_x/m³ y 60,2 µgNO₂/m³.

En consecuencia se deduce que entre 1999-2000 y 2007 se produjo una significativa reducción de los niveles de PM_{2.5} en este emplazamiento de medida, mientras que los de PM₁₀ se mantuvieron prácticamente constantes (Salvador et al., 2012a). Sin embargo entre 2007 y 2011 los niveles de la fracción gruesa se redujeron sensiblemente, mientras que los de PM_{2.5} apenas sufrieron variación.

En función de estos resultados y en lo que respecta a los valores límite de concentración de PM₁₀, en Escuelas Aguirre durante el año 2011, no se superaría el valor límite anual (VLA) de 40 µgPM₁₀/m³ establecido a partir de 2005 por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011. En cuanto al valor límite diario de concentración (VLD) establecido en 50 µgPM₁₀/m³, se ha superado a lo largo de este año durante 43 días, excediendo el máximo permitido de 35 días al año.

Por otro lado y tal y como establece el R.D. 102/2011 en el primer apartado del Anexo V, relativo a los objetivos de calidad de los datos "Si se efectúan mediciones aleatorias para evaluar los requisitos del valor límite de las partículas PM₁₀, debería evaluarse el percentil 90,4, que deberá ser inferior o igual a 50 µg/m³, en lugar del número de superaciones, que está muy influenciado por la cobertura de los datos". Este resulta ser el caso de la serie de datos de concentración de PM₁₀ obtenida en este estudio durante 2011 con los captadores gravimétricos. En el caso de Escuelas Aguirre, el percentil 90.4 corresponde a 53 µg/m³, y por lo tanto se incumple la normativa en lo referente al valor límite diario.

En el caso de los niveles de concentración de PM_{2.5}, el nivel medio anual registrado en la estación de Escuelas Aguirre ha sido de 18 µgPM_{2.5}/m³, por lo que no se superarían ni el valor límite anual para el año 2015 de 25 µgPM_{2.5}/m³, ni el valor objetivo para 2015 de 20 µgPM_{2.5}/m³, ambos establecidos por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011.

El análisis de los episodios de altos niveles de concentración de partículas ha permitido determinar que un total de 18 de las 43 superaciones del valor límite diario, se produjeron durante situaciones de aporte de material particulado desde el continente africano. Aunque a priori no se puede asegurar que en estos días las superaciones fueran producto exclusivamente del aporte de carga mineral asociada a la intrusión, si se descartasen las 18 superaciones producidas durante episodios de transporte de polvo Africano, ya no se rebasaría el máximo anual de 35 superaciones permitidas.

Para aclarar esta situación se ha realizado una estimación de la carga neta de polvo mineral que se registra en superficie en la zona centro peninsular, atribuible a los episodios de intrusión de polvo africano. Para ello se ha aplicado el procedimiento desarrollada conjuntamente entre el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente de España y la Agência Portuguesa do Ambiente y que ha sido descrito detalladamente en el apartado 2.3.2 relativo a la Metodología.

La aplicación de esta metodología a los niveles medios diarios de concentración de PM₁₀ registrados en Escuelas Aguirre a lo largo del año 2011, se ha llevado a cabo utilizando como estación de fondo regional de referencia la de "El Atazar" (40°56'04" N, 3°28'19"W, 995 m s.n.m.), perteneciente a la Red de estaciones de medida de Calidad del Aire gestionada por la Comunidad de Madrid y situada a unos 65 km al NE de Madrid, en el límite geográfico de la Comunidad.

Se ha podido estimar un aporte neto de polvo africano a la media anual de PM₁₀ de 3 µgPM₁₀/m³. Este valor está dentro del rango habitual de variación para la zona centro de la península (2-3 µg/m³ según Querol et al., 2009). En consecuencia se obtendría un valor medio anual de PM₁₀ de 28 µgPM₁₀/m³, una vez eliminados los aportes naturales atribuibles al polvo de origen desértico transportado durante los episodios de intrusión. Por otro lado se ha podido estimar que 16 de las superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ producidas en este emplazamiento, pueden ser atribuidas exclusivamente a los aportes de polvo Africano. Es decir, a causas naturales. Si tales aportes no se hubieran producido, los niveles medios diarios de concentración de PM₁₀ registrados durante esos días en este emplazamiento y que tienen su origen en las emisiones de distintas fuentes antropogénicas y naturales, no habrían rebasado el valor límite de 50 µgPM₁₀/m³.

En consecuencia si dichas superaciones no son tenidas en cuenta en el cómputo anual de las registradas en Escuelas Aguirre durante 2011, resulta un total de 27 superaciones del valor límite diario de PM₁₀, por lo que no se excedería el máximo anual permitido de 35 superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³. Además se alcanzaría un percentil 90.4 de 48 µg/m³, inferior a 50 µgPM₁₀/m³, por lo que se cumpliría la normativa en lo referente al valor límite diario, también en el caso de la serie de datos de PM₁₀ obtenida con los captadores gravimétricos.

A continuación en la Figura 2.3.10 se ha representado la evolución a lo largo del año 2011 de los niveles medios mensuales de partículas (PM₁₀ y PM_{2.5}) obtenidos en el entorno de Escuelas Aguirre, a partir de medidas gravimétricas y con los equipos automáticos. También incluye la precipitación acumulada y los valores medios de

temperatura y humedad relativa mensual, registrados en la torre meteorológica del CIEMAT.

La evolución a lo largo de los meses de los niveles medios de PM₁₀ y PM_{2.5}, presenta sus máximos valores en distintos periodos del año. En el caso del PM₁₀ durante los meses de Septiembre y Octubre se registraron valores medios mensuales superiores a 40 µgPM₁₀/m³. A continuación en los meses de Abril y Agosto se obtuvieron valores medios mensuales del orden de 34 µgPM₁₀/m³.

Por su parte el valor medio mensual de PM_{2.5} ha registrado un grado de variabilidad intermensual muy bajo, entre 15 y 20 µgPM_{2.5}/m³. El valor medio mensual máximo resultó ser de 20 µgPM_{2.5}/m³, el cual se obtuvo en los meses de Septiembre, Octubre y Diciembre, seguido del mes de Abril en el que se registró un valor medio mensual de 19 µgPM_{2.5}/m³.

El hecho de que en los meses de Septiembre y Octubre se registraran los máximos valores de PM₁₀ y PM_{2.5} es inusual, y se achaca al hecho de que entre la segunda quincena del mes de Junio y los últimos días del mes de Octubre, apenas se registró precipitación en la ciudad de Madrid (en torno a 11 mm de precipitación acumulada). Ello propició la acumulación de las emisiones de partículas de orígenes distintos y el consecuente aumento de sus concentraciones a lo largo de estos meses. Durante el periodo estival es normal que en el interior de la Península se produzcan los denominados episodios regionales, caracterizados por la ausencia de advección de masas de aire a escala sinóptica, el predominio de las circulaciones de viento a escala regional, el intenso calentamiento de la superficie terrestre y la elevada actividad fotoquímica de la atmósfera. Dan lugar a mayores aportes de partículas de origen en la superficie terrestre de granulometría mayoritariamente gruesa, resuspendidas por efecto del viento y de procesos de naturaleza convectiva y a la formación de compuestos secundarios, orgánicos e inorgánicos. Además en ese periodo se produjeron episodios de transporte de polvo africano durante 29 días, lo que supone prácticamente que durante 1 de cada 4 días, hubo aportes externos de polvo mineral africano. Ello propició que la media mensual del mes de Agosto fuera relativamente elevada, respecto de las del resto de los meses.

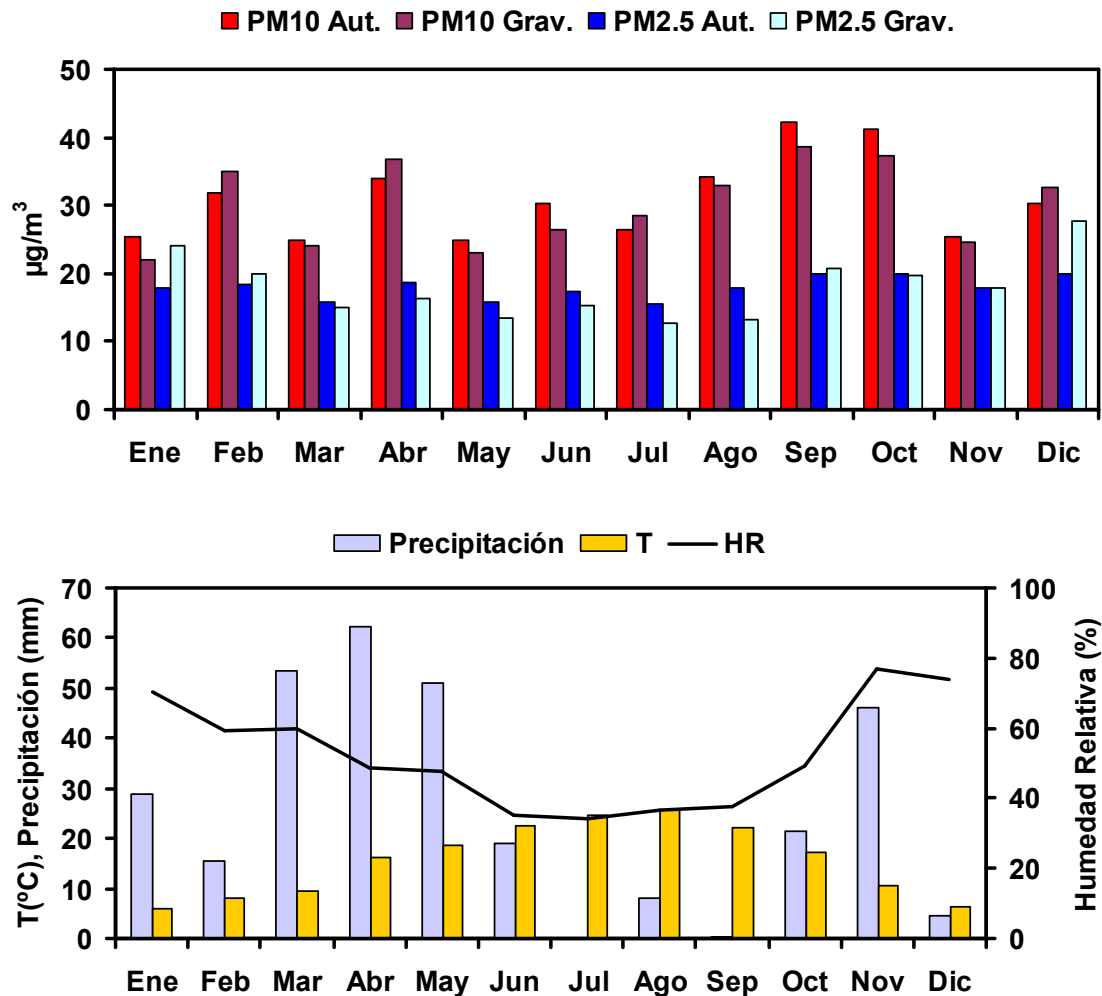


Figura 2.3.10. Superior: variación estacional de los niveles medios mensuales de partículas registrados durante el año 2011 en la estación de Escuelas Aguirre. Grav.: medidas gravimétricas. Aut.: medidas realizadas con un equipo automático de microbalanza oscilante cuyos valores han sido corregidos con respecto a los equipos gravimétricos. Inferior: temperatura, humedad relativa y precipitación acumulada mensual obtenida para el mismo periodo en la estación meteorológica del CIEMAT.

Durante el mes de Abril, se produjeron dos intensísimos episodios de intrusión de polvo africano, a lo largo de los diez primeros días del mes. Los niveles medios diarios llegaron a superar los $80 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y los $30 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, durante algunos días de estos episodios. Aunque posteriormente a lo largo de este mes, dichos niveles medios diarios se redujeron sensiblemente por efecto de la precipitación y la renovación de las masas de aire de la cuenca, las medias mensuales resultantes de PM₁₀ y PM_{2.5} terminaron siendo bastante elevadas.

En el caso del PM_{2.5} se han registrado máximos secundarios en meses de invierno (Enero, Febrero y Diciembre), superando los $40 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ de media diaria en días concretos durante episodios antropogénicos locales. Normalmente durante este periodo, en entornos urbanos y en particular en la ciudad de Madrid (Artiñano et al., 2003) se registran altos valores medios de concentración de partículas de origen antrópico en situaciones de alta estabilidad atmosférica, por efecto de la acumulación de las mismas. Como consecuencia durante estos periodos se han obtenido históricamente los máximos valores de carbono elemental particulado (EC), el cual es

un producto típico de las emisiones asociadas a procesos de combustión (Plaza et al., 2011).

En cuanto a la precipitación, 2011 ha resultado ser un año particularmente seco en la Comunidad de Madrid, especialmente durante periodos de larga duración. Además a lo largo del año en la mayor parte de los casos, los mayores niveles de precipitación se han registrado en pocos días en los que se recogieron niveles muy elevados, pero no a lo largo de varios días. Al compararlo con los niveles medios registrados durante el periodo 1971 – 2000, se ha registrado un total acumulado anual, inferior a la media en un 29%. Con excepción de los meses de Marzo, Abril y Mayo, en los que se registró más de la mitad de la precipitación total anual, el resto de los meses han presentado valores de precipitación inferiores a los del periodo de referencia. Noviembre fue un mes especialmente lluvioso, pero aún así también registró valores por debajo de la media histórica. En particular, durante los meses de Julio, Septiembre y Diciembre los registros de precipitación acumulada no superaron los 5 mm, llegando a ser nulos en el caso del mes de Julio. En consecuencia y en relación con los procesos de lavado atmosférico asociados a la precipitación, los meses en los que se han registrado los menores niveles tanto de PM₁₀ como de PM_{2.5} han sido Marzo, Mayo y Noviembre. Hay que destacar el hecho de que durante el mes de Julio, en el que no se registró depósito húmedo en la estación meteorológica consultada, los niveles medios de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} han sido bastante reducidos, 26 µgPM₁₀/m³ y los 15 µgPM_{2.5}/m³ respectivamente. Ello ha sido consecuencia de que durante este mes se produjeran varios periodos caracterizados por el dominio de advecciones de masas de aire de origen atlántico. Estos fenómenos no son característicos de los meses de verano y pese a que estas masas de aire no tuvieron asociada precipitación, sí que renovaron las existentes en la cuenca aérea de Madrid y produjeron un descenso en los niveles de concentración de partículas y gases.

La evolución estacional de los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} a lo largo de 2011, se muestra en la Figura 2.3.11. Se pueden apreciar claramente los máximos diarios anuales de PM₁₀ durante los primeros días del mes de Abril producidos por los episodios de transporte de polvo africano; los máximos simultáneos de PM₁₀ y PM_{2.5} durante los meses de invierno asociados a los episodios antropogénicos locales y el aumento paulatino de los niveles de PM₁₀ por acumulación, entre los meses de Agosto y Octubre (indicado con una flecha).

En lo que se refiere a la relación existente entre las fracciones PM_{2.5} y PM₁₀ a lo largo de 2011, se ha obtenido un valor medio del ratio PM_{2.5}/PM₁₀ de 0,61. En la Figura 2.3.12 se representa la evolución estacional del valor diario de dicho ratio a lo largo de 2011.

Durante el periodo correspondiente al anterior estudio llevado a cabo entre 1999 y 2000, esta relación fue mucho más elevada, alcanzando 0,79 a partir de los datos registrados con los captadores de alto volumen, ya que no existía equipo automático de PM_{2.5}, en el emplazamiento de medida. En dicho estudio y como ya se ha comentado, los valores registrados de concentración de PM_{2.5} fueron mucho más elevados. Sin embargo el valor medio del ratio PM_{2.5}/PM₁₀ obtenido durante 2007 en Escuelas Aguirre, fue de 0,51 inferior al obtenido en este estudio.

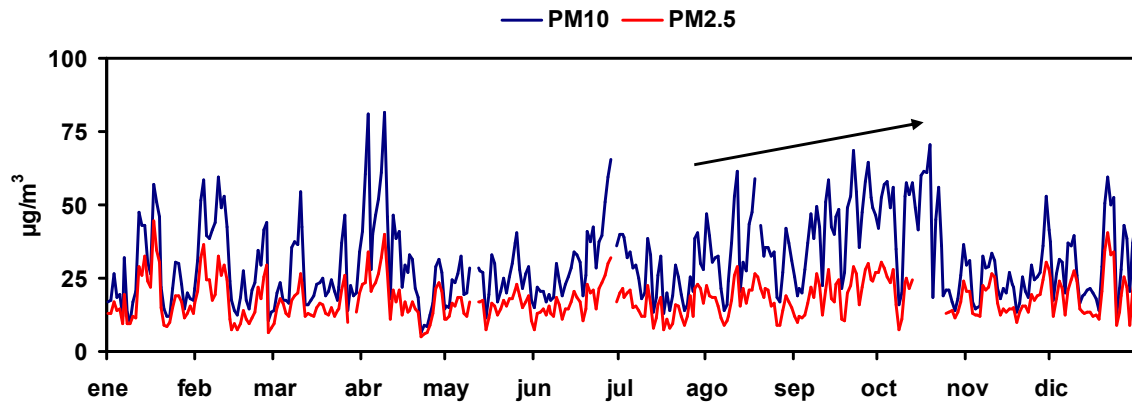


Figura 2.3.11. Variación estacional de los niveles medios diarios de partículas, registrados durante el año 2011 en la estación de Escuelas Aguirre con los equipos automáticos de microbalanza oscilante, una vez aplicado el factor de corrección. La flecha muestra un periodo de larga duración entre los meses de Agosto y Octubre en el cual los niveles aumentaron progresivamente.

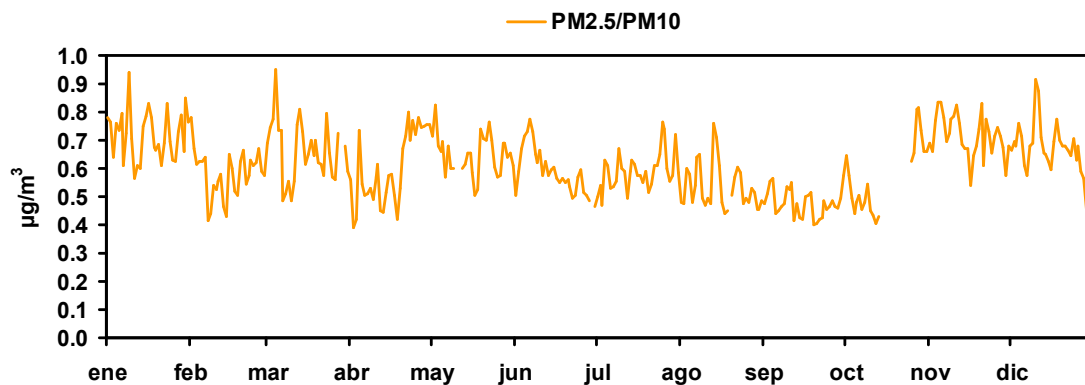


Figura 2.3.12. Evolución estacional del ratio PM_{2.5}/PM₁₀ para la estación de Escuelas Aguirre durante el año 2011, calculados a partir de los resultados obtenidos con los equipos automáticos de microbalanza oscilante una vez aplicado el factor de corrección.

Este valor medio del ratio PM_{2.5}/PM₁₀ obtenido durante 2011 en Escuelas Aguirre, está dentro del rango normal obtenido en la mayor parte de emplazamientos del N, NW, NE y centro de la Península (0,6-0,7). Según Querol et al. (2008) los mayores valores del rango se obtuvieron en entornos urbanos e industriales fuertemente afectados por el tráfico o las emisiones propias de los distintos procesos industriales. Sin embargo el ratio PM_{2.5}/PM₁₀ obtenido en Escuelas Aguirre está por encima del rango habitual de variación obtenido en estaciones urbanas y rurales del Sur de la Península Ibérica (Andalucía) y de las Islas Canarias (0,4-0,5; Querol et al., 2008).

Los mayores valores del ratio (0,67-0,72) se obtuvieron en los meses de invierno (Enero, Noviembre y Diciembre), cuando las emisiones antropogénicas típicas de entornos urbanos son más intensas. Este tipo de emisiones asociadas al tráfico y a los procesos de combustión en instalaciones residenciales, presentan principalmente tamaños submicrométricos. Por el contrario, los menores valores de la relación PM_{2.5}/PM₁₀ se registraron entre Agosto y Octubre (0,48-0,56), durante un periodo caracterizado por la ausencia de precipitación y la elevada frecuencia con que se desarrollaron tanto episodios de recirculación regional como de intrusión de polvo africano. En estos casos los aportes de materia mineral de granulometría gruesa, resuspendida de la superficie de la cuenca aérea de Madrid por procesos convectivos y transportada a escala local y regional por flujos de viento regionales son muy

característicos. Ello unido a los aportes puntuales de polvo mineral africano y a unos menores niveles medios de precipitación que provocan un alto tiempo de residencia de las partículas más gruesas resuspendidas en la atmósfera, genera en consecuencia un menor valor del ratio PM_{2.5}/PM₁₀. En resumen y tal y como apunta Putaud et al. (2010) en un estudio que abarca más de 60 emplazamientos de medida a lo largo de toda Europa, los niveles de PM_{2.5} y de PM_{2.5-10} se ven afectados por diferentes fuentes y procesos y por lo tanto presentan diferentes comportamientos a lo largo del año.

2.3.6. Patrones diarios y estacionales

Con el objetivo de identificar patrones diarios de concentración de las distintas especies contaminantes en el entorno de Escuelas Aguirre, se han calculado los valores medios diarios para cada hora en cada mes del año 2011.

La Figura 2.3.13 muestra la evolución de los niveles medios horarios de concentración de PM₁₀, PM_{2.5} y de las especies contaminantes gaseosas, registradas en esta estación a lo largo de los distintos meses del año 2011, así como los valores promedio horarios de temperatura y humedad relativa. Con objeto de realizar un estudio más detallado de la evolución diaria de los niveles de contaminantes atmosféricos en diferentes periodos del año, se ha representado en la Figura 2.3.14 la evolución media de las concentraciones de partículas y gases, durante distintos meses representativos.

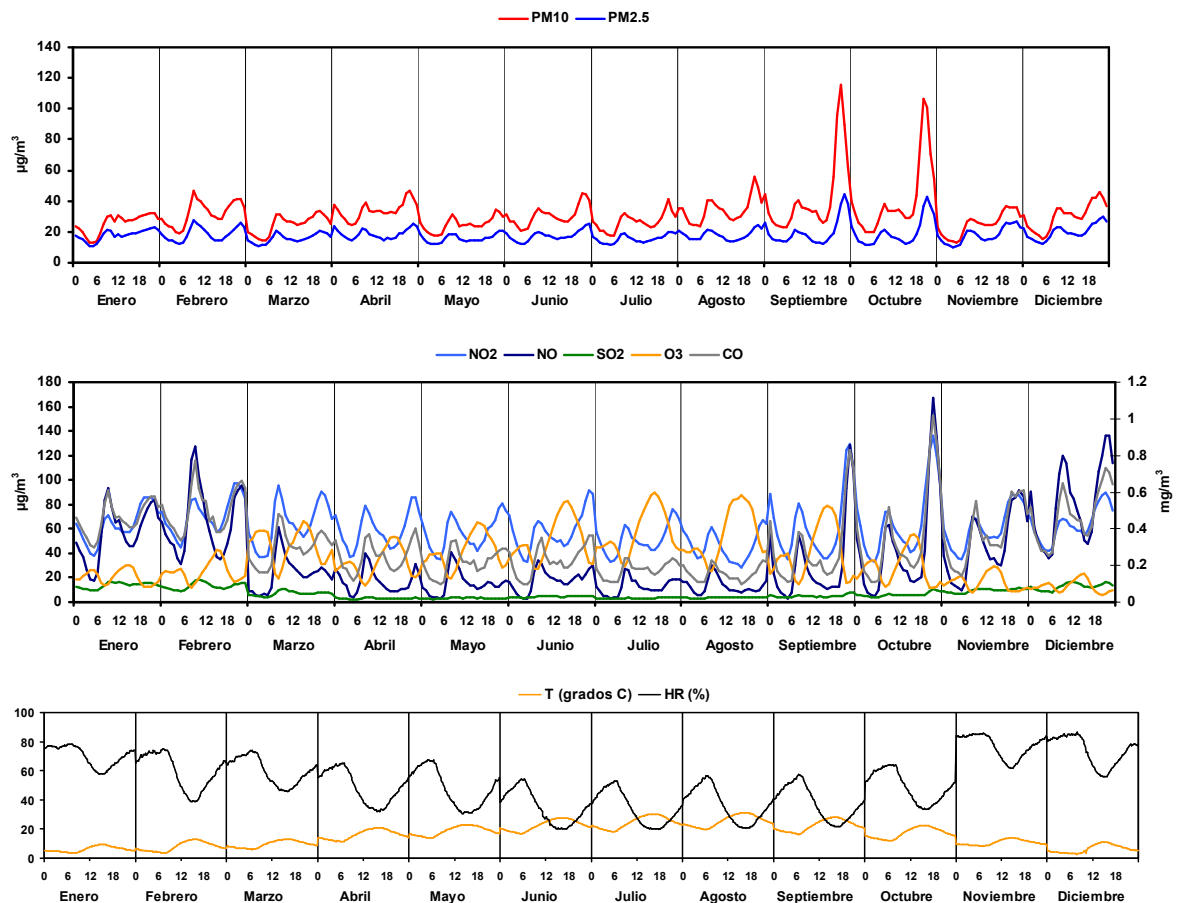


Figura 2.3.13. Evolución anual de los niveles horarios medios para cada mes de PM₁₀, PM_{2.5} y de contaminantes gaseosos en la estación de Escuelas Aguirre durante 2011, así como de la temperatura y humedad en la estación meteorológica del CIEMAT.

Gases como el NO y el CO presentaron la típica variación estacional de las emisiones procedentes del tráfico en ambientes urbanos, con valores máximos en los meses de otoño - invierno y una marcada disminución durante los de primavera y verano.

En cuanto al NO₂, también se registraron valores elevados en invierno asociados en parte a la emisión directa de los tubos de escape de los vehículos. Pero también en los meses de verano, por efecto del mayor grado de oxidación fotoquímica del NO a NO₂. De hecho entre los meses de Marzo y Septiembre, los niveles medios de NO₂ superaron a los de NO en el entorno de Escuelas Aguirre. Ello fue debido a la mayor concentración de especies oxidantes en la atmósfera en esta época del año, fundamentalmente O₃. Por su parte, el SO₂ presenta una evolución estacional muy similar a la del NO, aunque con valores mucho más reducidos. Merece la pena destacar los bajos niveles de SO₂, registrados entre los meses de Abril y Octubre que comprende el periodo oficial de apagado de las instalaciones comunitarias de calefacción.

Los bajos niveles de SO₂ registrados durante 2011 en la ciudad de Madrid, con respecto a años anteriores son una consecuencia directa de las medidas dirigidas a fomentar el cambio de combustible en calderas de calefacción que utilizan carbón por parte del Ayuntamiento en Madrid. Sin embargo todavía no se ha eliminado por completo el uso de este combustible fósil, que se compagina principalmente con el de Gas natural, gasoleo y en menor medida de butano y propano (Ayuntamiento de Madrid, 2010) para este uso. De hecho en el año 2008 aún había contabilizadas en el Municipio de Madrid en torno a 1021 calderas de carbón en funcionamiento, con un consumo estimado de más de 40.000 toneladas de este combustible fósil. En concreto en el Distrito de Salamanca en el que se encuentra emplazada la estación de Escuelas Aguirre, se contabilizó en 2008 un consumo de casi 6500 toneladas de carbón asociado a las 159 instalaciones existentes (Ayuntamiento de Madrid, 2010). En menor medida tanto el transporte rodado, como los procesos de combustión no industrial también contribuyen a las emisiones de SO₂ en la ciudad de Madrid.

En consecuencia por efecto de las emisiones asociadas al tráfico y a las instalaciones de combustión residencial se han detectado dos máximos diarios de concentración de los principales gases trazadores de este tipo de actividades (NO, NO₂, SO₂ y CO). El primero durante las horas de mayor flujo de tráfico, entre las 07:00 y las 10:00 h de la mañana. Posteriormente se produce un descenso en la concentración de los contaminantes, debido a la ruptura de la inversión térmica nocturna y al consiguiente aumento en el espesor de la capa de mezcla, por efecto de los mayores niveles de radiación solar incidente en las horas centrales del día. A partir de las 19:00 h (UTC) se produce la formación de un segundo máximo relativo de las mismas características que el primero, por efecto del aumento del flujo de tráfico y de la inhibición del desarrollo de la capa de mezcla. Esta evolución diaria ha sido seguida también por los valores medios horarios de PM₁₀ y PM_{2.5}, lo cual indica la fuerte asociación entre los niveles de concentración de partículas y las emisiones procedentes del tráfico.

Los dos máximos diarios identificados con el tráfico se han observado durante todos los meses del año, pero alcanzando mayores niveles en los meses de invierno (Figura 2.3.14) en comparación con los de verano y en particular en los meses de Septiembre y Octubre.

En estos meses apenas se produjo precipitación (Figura 2.3.10) y además se generaron numerosas situaciones de estabilidad atmosférica, en ausencia de flujos significativos de masas de aire de origen atlántico. En este tipo de situaciones se favorece la acumulación de las emisiones de origen antrópico local, pero durante este periodo intervinieron otro tipo de fuentes de partículas y de procesos atmosféricos

característicos, como la resuspensión de polvo terrestre, y los aportes de partículas de origen africano. Puede apreciarse en la Figura 2.3.14 como el máximo vespertino de PM₁₀ durante el mes de Septiembre se produjo con una hora de antelación sobre el de PM_{2.5} y el de NO que coincidieron en el tiempo. A lo largo de la tarde y según se reduce el desarrollo de la capa de mezcla, aumentó la concentración de PM₁₀, procedente del tráfico pero también de procesos de resuspensión de polvo mineral por efecto del viento o de los fenómenos convectivos turbulentos, así como de los procesos de formación de partículas secundarias. Prueba de la intensa actividad fotoquímica de la atmósfera existente en la cuenca aérea de Madrid entre los meses de Mayo y Septiembre-Octubre, son los elevados niveles medios de O₃ registrados durante los mismos y fundamentalmente entre las 14:00 y las 18:00 h (UTC).

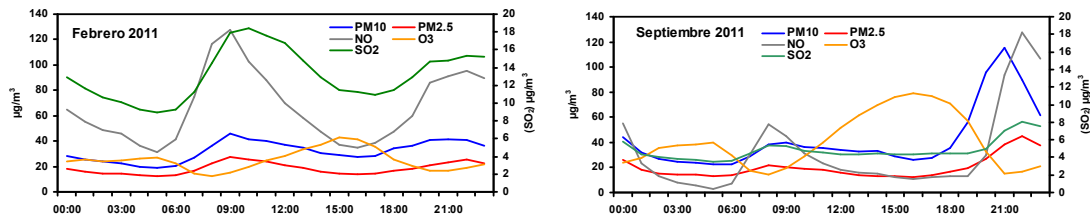


Figura 2.3.14. Evolución diaria de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y de distintos gases durante los meses de Febrero y Septiembre de 2011 en Escuelas Aguirre.

Con la intención de encontrar algún tipo de relación entre los niveles de concentración de las especies contaminantes y la dinámica atmosférica que se produce a escala regional en Madrid, se han representado los valores horarios de partículas y contaminantes gaseosos frente a la dirección y a la velocidad del viento, durante los distintos meses del año. La interpretación de este tipo de representación gráfica obtenida a partir del software de análisis de datos **openair**, puede llegar a ser muy útil ya que permite evaluar el grado de asociación existente entre los valores de concentración de un contaminante y los correspondientes de dirección del viento a escala horaria. Esto evita tener que calcular promedios vectoriales diarios de la dirección del viento, que en ocasiones pueden no ser representativos. Además, esta correlación se presenta ponderada en función de la velocidad del viento.

Así se ha podido determinar como en los meses de Septiembre y Octubre, en los que se registraron los valores medios mensuales más elevados de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5}, a lo largo de 2011, los flujos de viento asociados a las máximas concentraciones tenían asociadas direcciones comprendidas en el sector NNO-NNE y para velocidades moderadas (entre 2 y 4 m/s) (Figura 2.3.15). Dada la situación geográfica de la estación de Escuelas Aguirre, con el Parque del Retiro situado al Sur de la misma, los focos de emisión de partículas y gases más cercanos, como son las vías de tráfico del Paseo de la Castellana, la Calle Príncipe de Vergara o la Calle de Alcalá, las cuales se encuentran situadas en este sector. Los contaminantes gaseosos NO, NO₂, SO₂ y CO han presentado resultados muy similares (Figura 2.3.15). Concentraciones de partículas y gases algo más reducidas aparecieron asociadas a vientos moderados del SE-SSE. Este hecho en particular podría estar asociado al transporte de emisiones desde las vías de tráfico de la Calle Menéndez Pelayo, situada al borde del Parque del Retiro y a una cierta distancia de la Calle Doctor Esquerdo y de la misma Calle 30, en el entorno de su paso por la Avenida del Mediterráneo y la carretera A-3. Esta zona en particular comprende intensos flujos de tráfico. Por el contrario el comportamiento del O₃ difiere del resto de gases, presentado los valores de concentración más elevados asociados a direcciones de viento del tercer cuadrante. La explicación está en el hecho de que en la zona del parque es más fácil que aumenten las concentraciones de este gas, al estar más alejada de las fuentes de NO, el cual en presencia de O₃ reacciona, provocando su disociación en

NO₂ y O₂. También aparecen valores de concentración muy elevados asociados a sectores de viento del NE y NO, pero en este caso exclusivamente para velocidades elevadas (> 6 m/s). Ello es debido probablemente a procesos de formación de O₃ producidos a distancia de la estación y que son transportados por los flujos de viento a escala regional.

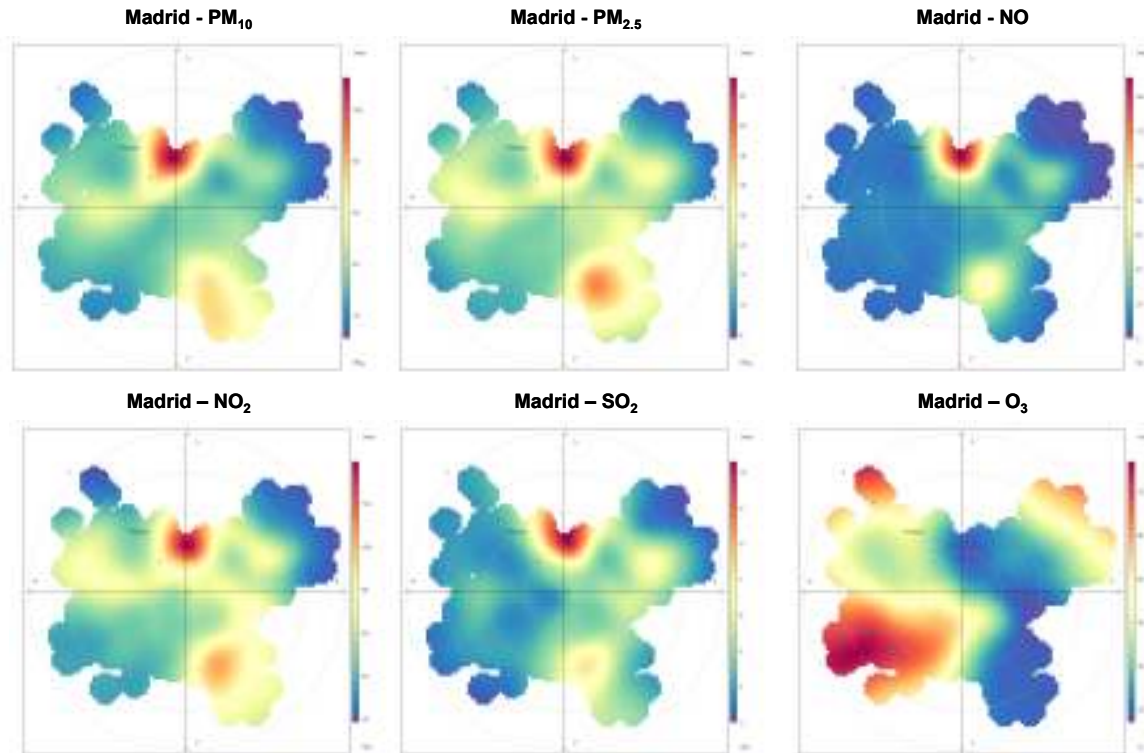


Figura 2.3.15. Correlación entre los niveles medios horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y de contaminantes gaseosos en la estación de Escuelas Aguirre y la dirección del viento durante el mes de Septiembre de 2011.

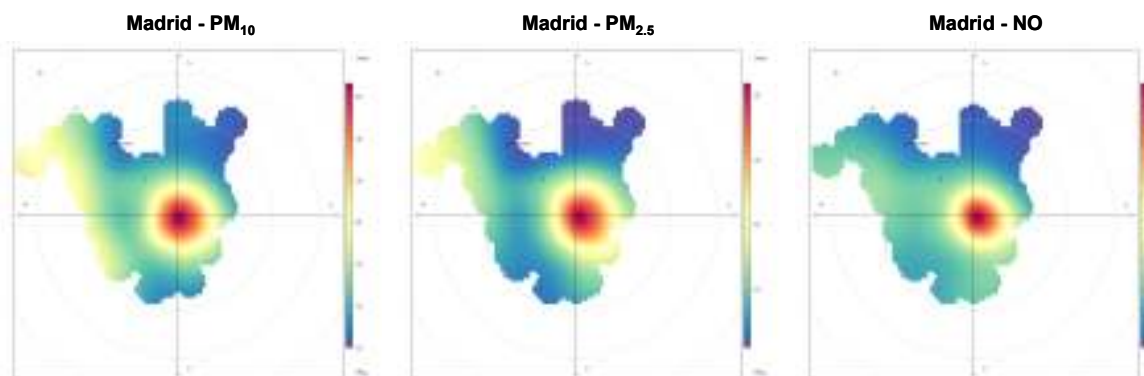


Figura 2.3.16. Correlación entre los niveles medios horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y de NO en la estación de Escuelas Aguirre y la dirección del viento durante el mes de Febrero de 2011.

En contraste, en el mes de Febrero no se aprecia la existencia de ningún tipo de relación entre los valores de concentración de partículas y gases y la dirección del viento. Como se ve en la Figura 2.3.16, los máximos valores horarios de concentración de los mismos, se agrupan de forma homogénea en torno a los distintos sectores de procedencia del viento y para velocidades de viento muy bajas. Eso es porque durante este mes en particular, se produjeron numerosas situaciones de estabilidad

atmosférica asociadas a la presencia de anticiclones de subsidencia. En este tipo de situaciones se inhiben los ciclos de viento a escala regional y sinóptica y se generan los típicos episodios de contaminación antropogénica local en entornos urbanos.

2.3.7. Interpretación de series mensuales de PM₁₀ y PM_{2.5}

A lo largo del año 2011 se ha llevado a cabo un análisis de los niveles diarios de material particulado atmosférico, en función de su correlación con los niveles simultáneos de contaminantes gaseosos propios de fuentes antropogénicas (NO, NO₂, SO₂,...), del escenario meteorológico dominante y de la existencia de posibles aportes externos de partículas, procedentes tanto del continente africano como del europeo. Teniendo en cuenta todas estas fuentes de información analizadas, se ha interpretado mes a mes el origen antrópico o natural de los episodios con altos y bajos niveles relativos de partículas. Los resultados de este análisis para cada mes de 2011 en Madrid, se muestran en la Figura 2.3.17. En la misma se han representado las series mensuales de valores horarios de PM₁₀ y PM_{2.5}, especificando los periodos en los que se han producido cada uno de los episodios identificados.

De esta manera se ha detectado una mayor incidencia durante los meses de invierno de episodios de altos niveles por fuentes antropogénicas locales en situaciones de estancamiento anticiclónico. En estos casos los aumentos en la concentración de partículas han estado asociados a altos niveles simultáneos fundamentalmente de NO, CO, SO₂ y NO₂.

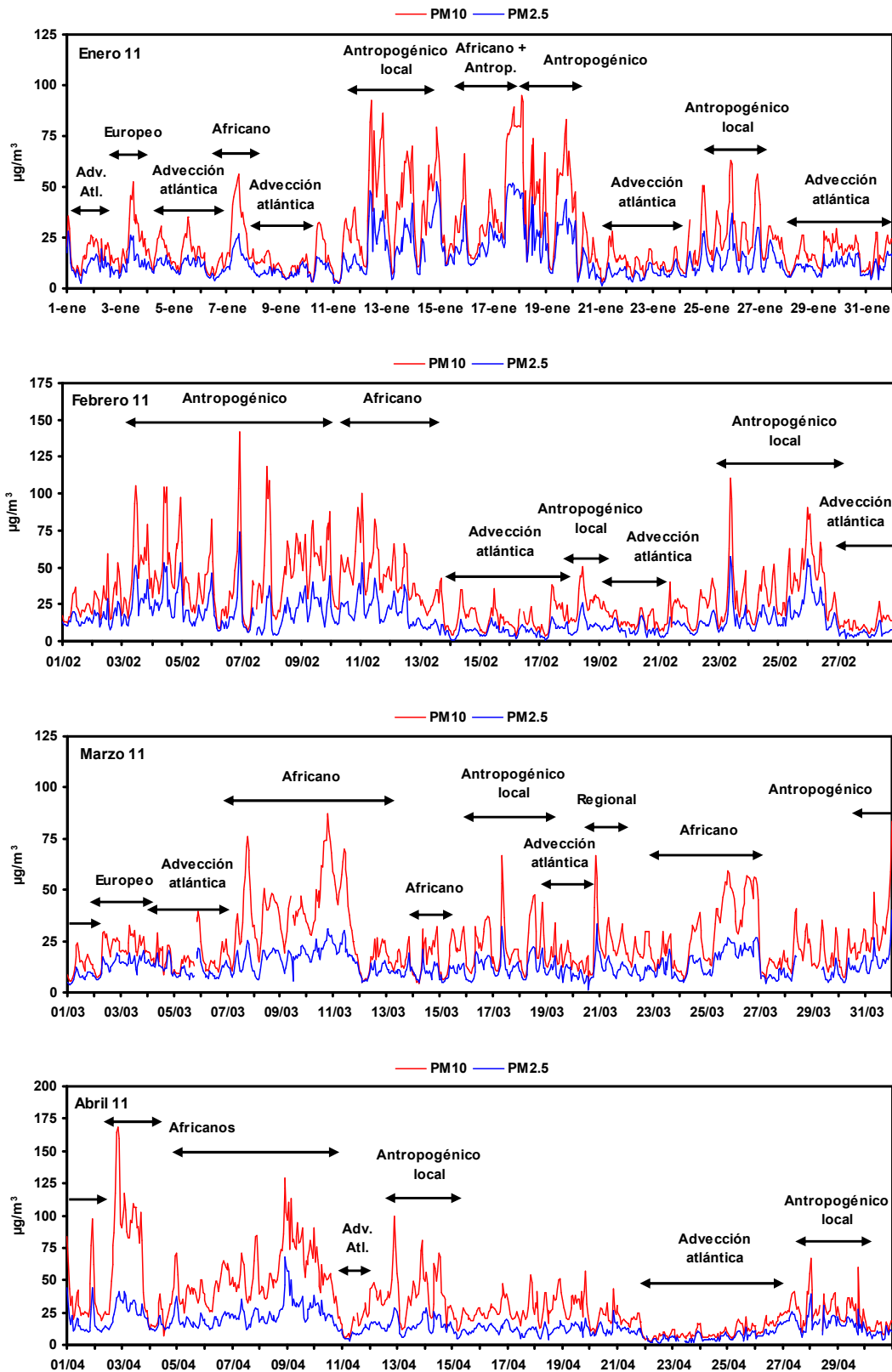


Figura 2.3.17. Series temporales de valores medios horarios de PM₁₀ y PM_{2.5} para los meses de enero a diciembre de 2011 en la estación de Escuelas Aguirre. Se indican los episodios intensos de contaminación antropogénica de origen local, recirculación regional de masas de aire, europeo, e intrusión de masas de aire desde los desiertos africanos.

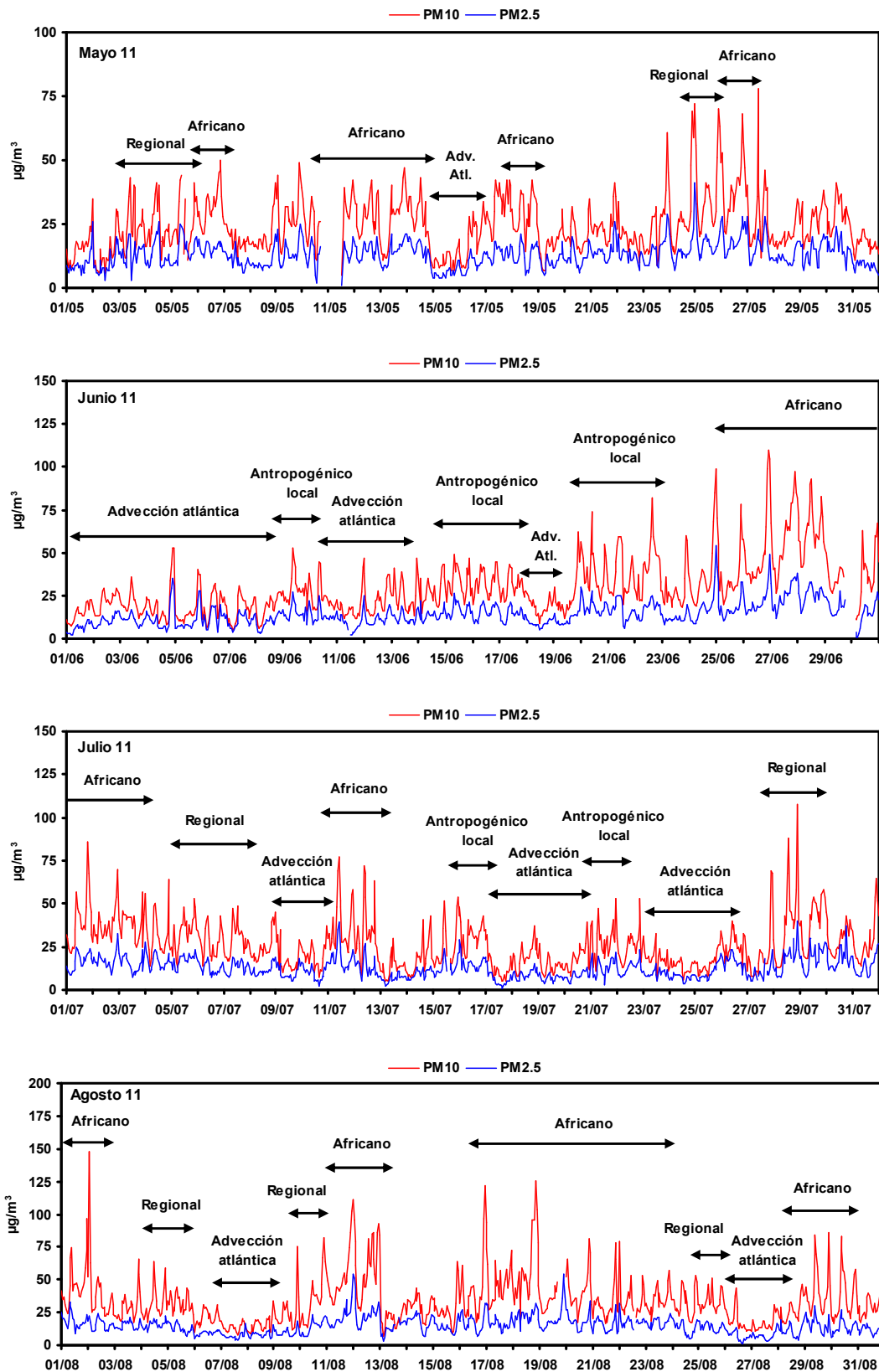


Figura 2.3.17. Continuación.

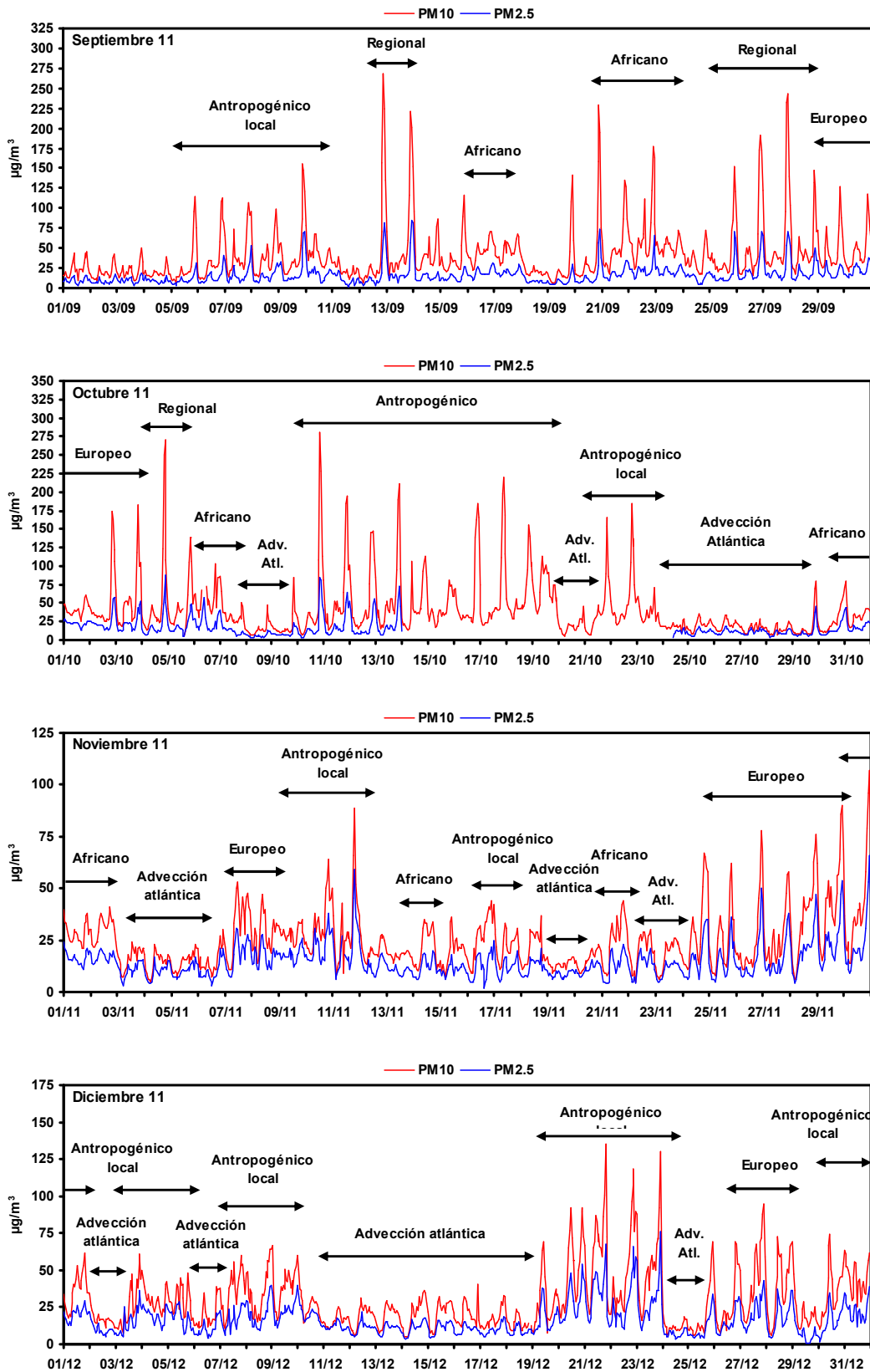


Figura 2.3.17. Continuación.

Las intrusiones de masas de aire con elevada carga de polvo mineral de origen desértico norteafricano se han detectado a lo largo de todo el año, pero con mayor

frecuencia en los meses de primavera (Marzo y Abril) y verano (Junio, Agosto y Septiembre). Durante el resto de los meses, especialmente entre Enero y Mayo, los aportes de polvo desértico normalmente se han solapado a las emisiones antropogénicas locales en periodos de baja dispersión atmosférica. En los meses de primavera y sobre todo en los de verano se han detectado además altos niveles relativos de concentración en condiciones de circulación regional de las masas de aire, estando asociados en general a altos niveles de O₃. De modo esporádico se han detectado también algunos episodios de altos niveles relativos de concentración de partículas caracterizados por un patrón de transporte sinóptico de masas de aire del continente europeo y según las ejecuciones del modelo NAAPS, un aumento en los niveles de sulfato particulado. En estos periodos las principales fuentes emisoras de partículas han sido de origen local. Sin embargo cabe esperar que por efecto de la advección de masas de aire procedentes del continente europeo, se haya producido un aporte de material particulado transportado desde estas regiones, que se haya solapado a los producidos por las fuentes locales de partículas. Como se puede apreciar en la Figura 2.3.17, la mayor parte de estos episodios se han producido en el último trimestre del año.

Los periodos en los que ha predominado la advección de masas de aire de origen atlántico, con posible precipitación asociada, se han caracterizado por presentar reducidos niveles de concentración de partículas, al favorecerse por este medio la depuración de la atmósfera. Estos episodios se han producido a lo largo de todo el año, pero con mayor frecuencia en los meses de invierno. Conviene resaltar que durante el año 2011 se han producido con más frecuencia de lo habitual durante los meses de Junio y Julio.

En la Figura 2.3.18 se muestra la frecuencia de procedencia de las masas de aire que a escala sinóptica han afectado a la cuenca aérea de Madrid, a partir del estudio diario de las retrotrayectorias calculadas de masas de aire. Los escenarios fuente definidos han sido los siguientes: Atlántico en sus diferentes sectores: Norte (AN), Noroeste (ANW), Oeste (AW) y Suroeste (ASW); europeo (EU); mediterráneo (MED) y norteafricano (NAF). Puesto que entre los años 1996 y 2000 y posteriormente en 2007 se calcularon y analizaron las retrotrayectorias diarias, se ha realizado un estudio comparativo entre los resultados obtenidos para los periodos 1996-2000, 2007 y el año de estudio 2011.

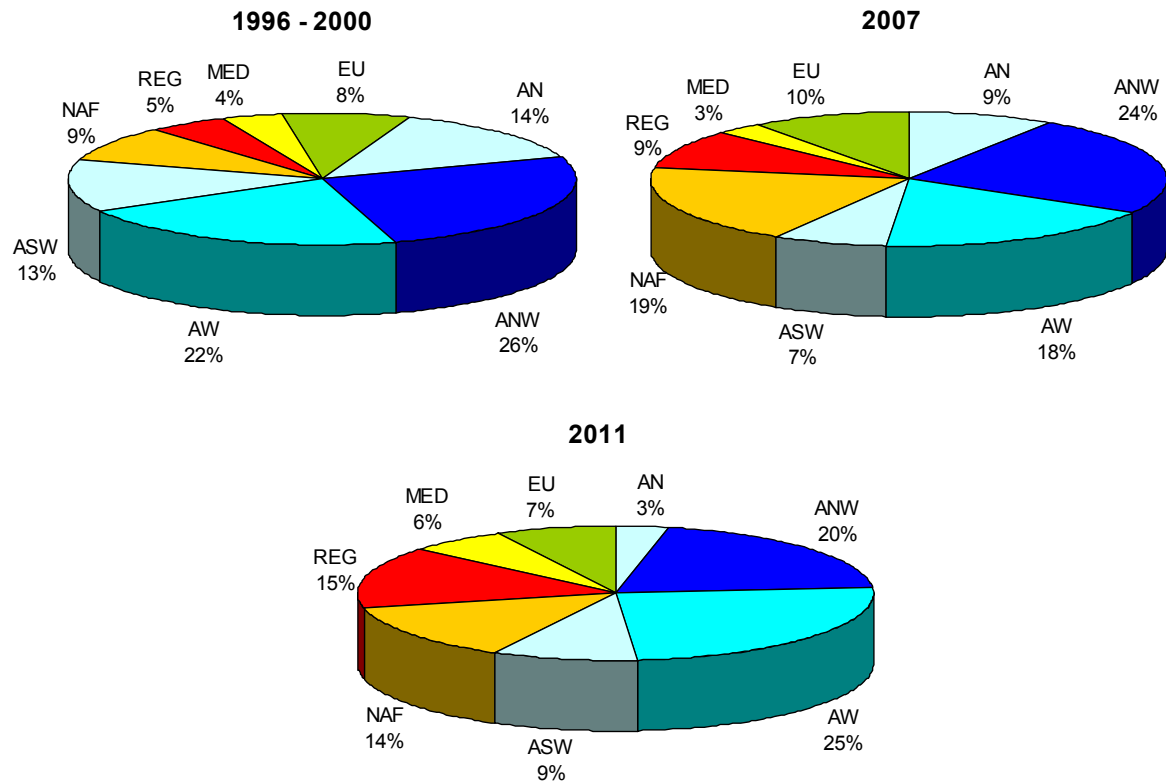


Figura 2.3.18. Frecuencia anual de los diferentes escenarios de transporte atmosférico identificados para Madrid durante el periodo 1996-2000 (superior-izquierda), el año 2007 (superior-derecha) y el año 2011 (inferior). AN, atlántico Norte; ANW, atlántico Noroeste; AW, atlántico Oeste; NAF, advección africana; MED, transporte desde la cuenca mediterránea; EU, transporte desde el continente europeo; REG: recirculación regional.

La comparativa entre el año 2007 y el de estudio 2011, muestra que las mayores frecuencias de procedencia de las masas corresponden al sector Atlántico en conjunto (Norte, Noroeste, Oeste y Suroeste) para ambos casos (58%). Sin embargo se han producido pequeñas diferencias entre los distintos sectores considerados. Así durante el año 2011 se han reducido las frecuencias de los sectores AN y ANW, aunque han aumentado las correspondientes a ASW y AW. En cualquier caso y al comparar con el periodo histórico 1996-2000, en los años 2007 y 2011 se ha producido una significativa reducción en la frecuencia de procedencia de las masas corresponden al sector Atlántico (75% frente a 58%). El mayor descenso se ha producido en los días con transporte atmosférico procedente del sector atlántico Norte (AN).

Por otra parte, el sector norteafricano se ha reducido de un 19% en 2007 a un 14% en 2011. Este dato se asemeja más al histórico obtenido para el periodo 1996-2000 de un 9%.

La frecuencia de los sectores de viento procedentes del continente europeo y la cuenca mediterránea también han variado, aunque en conjunto prácticamente han tenido lugar durante el mismo número de días en 2011 (13%) que en 1996-2000 (12%) y 2007 (13%).

Lo más reseñable durante 2011, ha sido el aumento de las circulaciones de viento producidas a escala regional. Su frecuencia anual de ocurrencia, ha aumentado del 9% en 2007 al 15% en 2011. Un aumento de las situaciones de estabilidad atmosférica asociada a la ausencia de flujos de viento a escala sinóptica entre los

meses de Agosto y Octubre, han generado probablemente el incremento de este tipo de trayectorias.

Durante el periodo 1996-2000 el número de días identificados con flujos de viento a escala regional fue mucho más bajo (de un 5%). Aparte de las variaciones interanuales que pueden tener lugar por distintas causas, hay que tener en cuenta que a partir del año 2007, las retrotrayectorias obtenidas con el modelo HYSPLIT se han calculado con ficheros de datos GDAS, que tienen mayor resolución espacial que los FNL utilizados para el periodo 1996 – 2000. Ello ha podido dar lugar a un menor número de situaciones identificadas de recirculación a escala regional antes del año 2007, ya que durante episodios de alta estabilidad atmosférica, las retrotrayectorias calculadas con datos de baja resolución no podían en muchas ocasiones representar correctamente los flujos de aire que se producían con una resolución espacial igual o inferior a la de los datos de cálculo utilizados (Stohl, 1998).

En la Tabla 2.3.4 se muestran los valores promedio de concentración de partículas para cada fracción de tamaño, en función del sector de origen de la masa de aire.

Tabla 2.3.4. Frecuencia anual y niveles medios de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados para los diferentes escenarios de transporte atmosférico distinguidos. AN, ANW, AW, ASW, advección atlántica N, NW, W y SW, respectivamente; NAF, advección africana; REG, recirculación regional; MED, transporte desde la cuenca mediterránea; EU, transporte desde Europa central.

Frecuencia anual (% días)	AN 3%	ANW 20%	AW 25%	ASW 9%	NAF 14%	REG 15%	MED 6%	EU 7%
Madrid								
PM ₁₀ (µg/m ³)	24	24	30	34	41	40	27	27
PM _{2.5} (µg/m ³)	13	15	18	19	22	22	17	18

En el caso de la fracción PM₁₀ los mayores niveles medios de concentración de partículas correspondieron a escenarios de recirculación regional de las masas de aire y a sectores de origen asociados a episodios de intrusión de polvo sahariano, como son NAF y ASW. El sector de origen con mayor nivel asociado de concentración de PM_{2.5} ha sido de nuevo el regional. Esto es debido a que tanto durante episodios de estancamiento atmosférico en invierno como de recirculación regional en verano, que suelen tener asociadas retrotrayectorias regionales, aumenta la concentración de partículas finas emitidas directamente por tubos de escape de vehículos o chimeneas en procesos de combustión, o formadas a partir de reacciones fotoquímicas que dan lugar a la formación de aerosoles secundarios en la atmósfera.

La incidencia de las masas de aire de origen africano (NAF) en los niveles de concentración de PM_{2.5} ha sido también importante, con niveles medios asociados del orden de 22 µgPM_{2.5}/m³. Esto es debido a que las trayectorias NAF normalmente van asociadas a intrusiones de polvo Norteafricano con un elevado tiempo de residencia de la masa de aire desde la región fuente de polvo mineral en el tercio Norte del continente africano, hasta el Norte de la Península. En consecuencia el depósito gravitacional de las partículas es mayor durante el proceso de transporte, por lo que las partículas de menor tamaño permanecerán en mayor cantidad en la masa de aire transportada.

Las menores concentraciones medias de PM₁₀ y PM_{2.5} (24 µgPM₁₀/m³ y 13-15 µgPM_{2.5}/m³, respectivamente) correspondieron a retrotrayectorias con origen en los sectores oceánicos (AN-ANW), por estar asociados a condiciones de advección de masas de aire limpias y al paso de frentes con precipitación asociada.

2.3.8. Episodios de partículas

Como resultado del análisis de los datos de concentración de partículas, gases y de las variables meteorológicas, realizado hasta el momento, se han identificado una serie de episodios con altos y bajos niveles de partículas, que se producen de forma reiterada y característica en la región de Madrid. Los principales episodios identificados han sido los siguientes:

- Intrusiones de masas de aire africano
- Episodios de contaminación de origen antropogénico local
- Episodios de recirculación regional de masas de aire
- Aportes de material particulado desde el continente europeo
- Advección atlántica

Se trata de periodos de duración variable, en los que los niveles de material particulado atmosférico en Madrid han sufrido aumentos relativos, con la excepción de los periodos de advección atlántica, durante los cuales dichos niveles se han reducido de modo generalizado. En la Tabla 2.3.5 se presentan los niveles medios, máximos y mínimos de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} así como la granulometría característica de cada tipo de evento. En la Tabla 2.3.6 y en la Figura 2.3.19 se muestra la evolución estacional a lo largo del año 2011 de los distintos episodios identificados.

Es preciso mencionar las diferencias existentes entre los episodios de partículas descritos en este apartado y los escenarios de transporte descritos en el apartado anterior. En la Tabla 2.3.4 del apartado 2.3.7 se han promediado los niveles de concentración de partículas, atendiendo exclusivamente al origen diario estimado de las masas de aire a escala sinóptica, según el modelo de trayectorias utilizado. Por el contrario el presente apartado 2.3.8 se centra en los periodos o episodios en los que los niveles de concentración de partículas han experimentado un aumento o descenso relativo respecto de sus niveles medios. Los valores que se presentan en las Tablas 2.3.5 y 2.3.6 consideran únicamente los días en los que se observa la influencia sobre los niveles de partículas en dichos episodios.

A continuación se hace una breve descripción de cada uno de los episodios considerados.

Intrusiones de masas de aire africano

Las intrusiones de masas de aire Norteafricano son procesos de advección de masas de aire desde el continente africano hasta la Península, las cuales suelen transportar una elevada concentración de partículas de origen mineral procedentes de las regiones desérticas del Sáhara y el Sahel. Durante dicho transporte, se producen fenómenos de depósito, tanto seco como húmedo, en superficie de la materia mineral. Los mecanismos atmosféricos que dan lugar a estos procesos, su frecuencia estacional y su impacto en los niveles de partículas tanto en la Península Ibérica como en Canarias han sido descritos por diversos autores (Querol et al., 1998, 2004a, 2008; Rodríguez et al., 2002; Viana et al., 2002; Escudero et al., 2005; Salvador et al., 2012b). Cuando tienen lugar y según la zona afectada, pueden ocasionar un abrupto incremento en los niveles de concentración de partículas registrados en superficie. Incluso hay estudios que confirman la asociación entre elevados niveles de compuestos inorgánicos secundarios, principalmente en el rango de tamaño de las partículas gruesas, y los episodios de intrusión de masas de aire africano, que al parecer favorecen su formación en determinadas condiciones (Alastuey et al., 2005).

A lo largo de 2011 en la estación de Escuelas Aguirre en Madrid, se han identificado aportes de polvo desértico africano durante 67 días. Los niveles medios diarios durante este tipo de episodios han sido de 42 µgPM₁₀/m³ y de 22 µgPM_{2.5}/m³ (Tabla 2.3.5). Mientras que el rango de variación de los mismos ha sido de 16 a 80 µgPM₁₀/m³ y de 12 a 45 µgPM_{2.5}/m³. Estacionalmente ha sido durante el periodo de Julio a Septiembre, cuando dichos aportes han sido más frecuentes (24 días) seguido del periodo Abril-Junio (21 días). Durante el resto del año tales episodios han seguido produciéndose, aunque en los periodos Enero-Marzo y Octubre-Diciembre la ocurrencia de estos episodios ha sido mucho menor. Estos han tenido lugar únicamente durante 17 y 8 días de los mismos, respectivamente.

El ratio medio PM_{2.5}/PM₁₀ ha resultado ser 0,55, lo que indica un cierto equilibrio entre las partículas de granulometrías fina y gruesa durante el desarrollo de este tipo de episodios.

Episodios antropogénicos locales

Este tipo de episodios se ha caracterizado por presentar elevados niveles de concentración de partículas coincidentes con altos valores relativos de contaminantes gaseosos de origen local (NO, CO, SO₂ y NO₂), y que en general aumentaron a lo largo de varios días por las condiciones atmosféricas que favorecen la acumulación de los mismos. Durante los fines de semana los niveles de concentración de partículas y gases tendieron a descender por los menores flujos de tráfico rodado.

Estos eventos han sido los producidos con mayor frecuencia en el área urbana de Madrid a lo largo de 2011, 75 días identificados, y han tenido niveles medios de concentración asociados, del mismo orden que los asociados a los episodios de transporte de polvo africano, 41 µgPM₁₀/m³ y 23 µgPM_{2.5}/m³ (Tabla 2.3.5). Durante estos episodios los niveles medios diarios han variado entre 23 y 70 µgPM₁₀/m³ y entre 12 y 40 µgPM_{2.5}/m³ y han tenido lugar con mayor frecuencia en el primer y el último trimestre del año (24 y 33 días, respectivamente).

En estos meses es frecuente que se desarrollen unas condiciones atmosféricas de fuerte estabilidad, desarrolladas y mantenidas durante varios días por efecto de centros de altas presiones que permanecen estacionarios sobre la Península y que inhiben la renovación de las masas de aire. Ello propicia el estancamiento de las altas emisiones locales de origen antrópico, propias de esta época del año como pueden ser las originadas por el tráfico o los sistemas de calefacción y agua caliente.

Episodios de recirculación regional

A lo largo del año 2011 se han contabilizado 23 días con predominio de las circulaciones de masas de aire a escala regional en la cuenca aérea de Madrid (Tabla 2.3.5 y Figura 2.3.19). Los mecanismos atmosféricos que dan lugar al desarrollo de este tipo de episodio así como su influencia sobre los niveles de partículas han sido descritos por Millán et al. (1996; 1997), Gangoiti et al. (2001), Querol et al. (2004a) y Salvador et al. (2008) entre otros. Son situaciones típicas de los meses de primavera y sobre todo de verano, caracterizándose por la ausencia de advección de las masas de aire a escala sinóptica, por efecto de débiles gradientes de presión o pantanos barométricos atmosféricos. Con frecuencia se genera un centro de bajas presiones de origen térmico en el interior de la Península. La formación de ésta denominada "baja térmica Ibérica" tiene un ciclo diurno producido por el intenso calentamiento de extensas áreas del interior de la Península durante el verano y generalmente conlleva asociado el desarrollo de flujos de viento a escala regional (Millán et al., 1996; 1997).

Los niveles medios de concentración de partículas registrados en la estación de Escuelas Aguirre en estos periodos han sido también muy elevados, 40 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 21 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$. Los rangos de variación para los niveles medios diarios fueron de 23 a 64 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, y de 15 y 30 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$. El ratio medio PM_{2.5}/PM₁₀ ha resultado ser 0,55, lo que indica una predominancia durante el desarrollo de este tipo de episodios, de las partículas de granulometría gruesa, presumiblemente materia mineral resuspendida, frente a las de tamaño fino, principalmente compuestos inorgánicos secundarios.

Episodios de aportes de PM desde el continente europeo

Durante el año 2011 y según el análisis meteorológico realizado, basado en el análisis de retrotrayectorias y boletines meteorológicos diarios, el 7% de los días del año las masas de aire que afectaron a Madrid procedieron de los sectores central y oriental del continente europeo (Figura 2.3.18).

Estas masas de aire se caracterizan por ser frías y secas. Normalmente en aquellos periodos de varios días en los que se produce advección de masas de aire europeas, no suele producirse precipitación y se dan las condiciones para que los niveles de partículas en superficie aumenten por las emisiones de fuentes locales. Sin embargo se han llegado a documentar procesos de transporte a larga distancia hasta la Península Ibérica, de partículas con origen en regiones altamente industrializadas del Centro y Este de Europa (Rúa et al., 1998; Viana et al., 2003; Salvador et al., 2007, 2008). Tales aportes están constituidos principalmente por compuestos secundarios, de granulometría preferentemente submicrométrica, por lo que su incidencia en los niveles de concentración de PM₁₀ o PM_{2.5} es muy pequeña y difícil de detectar. Como consecuencia de estos aportes, el ratio PM_{2.5}/PM₁₀ promedio ha resultado ser 0,67, uno de los más elevados obtenidos para las distintas situaciones episódicas.

Sin embargo el estudio simultáneo de los niveles de partículas registrados en superficie en Escuelas Aguirre, del análisis meteorológico y de los pronósticos realizados por el modelo NAAPS en forma de mapas de concentración de sulfatos en Europa cada seis horas (<http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/>) ha permitido detectar posibles aportes de aerosoles desde el continente europeo hasta la zona centro de la Península, durante 20 días del año 2011 (Tabla 2.3.5 y Figura 2.3.19). Durante estos días se registraron en promedio concentraciones de 35 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y de 22 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$. Estos valores han sido los niveles más reducidos, correspondientes a los distintos tipos de episodios de altos niveles identificados. Los niveles medios diarios oscilaron entre 6 y 24 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y entre 5 y 17 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$.

Este tipo de episodios se ha detectado en los meses de Marzo-Abril y sobre todo de Noviembre-Diciembre, aunque el episodio de transporte de sulfato de origen europeo más reseñable, fue el que tuvo lugar entre el 29 de Septiembre y el 3 de Octubre. Según las ejecuciones del modelo NAAPS, en la zona centro peninsular se registraron valores de sulfato en el rango 4-8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante gran parte de este periodo. A lo largo del mismo, se registraron valores medios de concentración de 48 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y de 23 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en la estación de Escuelas Aguirre.

Episodios de advección atlántica

Se han considerado como episodios de advección atlántica aquellas situaciones asociadas a advecciones de masas de aire de origen atlántico que han inducido una reducción de los niveles de partículas por efecto de precipitación y renovación de masas de aire.

Tabla 2.3.5. Niveles promedio, máximo y mínimo de PM₁₀ y PM_{2.5} calculados para los principales episodios de partículas identificados: intrusiones de masas de aire africano, episodios de recirculación regional de masas de aire, aportes de material particulado desde el continente europeo, episodios de contaminación de origen antropogénico local, advección atlántica. n: número de días en el año.

	NIVELES DE PARTÍCULAS						
	Promedio	PM₁₀		Min.	PM_{2.5}		n
		Max.	Max.		Promedio	Max.	
Intrusión africana	42	81	16	22	45	12	67
Antropogénico local	41	70	23	23	40	12	75
Recirculación regional	40	64	23	21	30	15	23
Aporte PM desde EU	35	57	16	22	30	13	20
Advección atlántica	17	24	6	11	17	5	87
	GRANULOMETRÍA						
	Promedio	PM_{2.5}/PM₁₀		Min.			
		Max.	Max.		Min.	Max.	
Intrusión africana	0,55	0,83	0,39				
Antropogénico local	0,60	0,83	0,40				
Recirculación regional	0,55	0,69	0,41				
Aporte PM desde EU	0,67	0,78	0,50				
Advección atlántica	0,68	0,95	0,43				

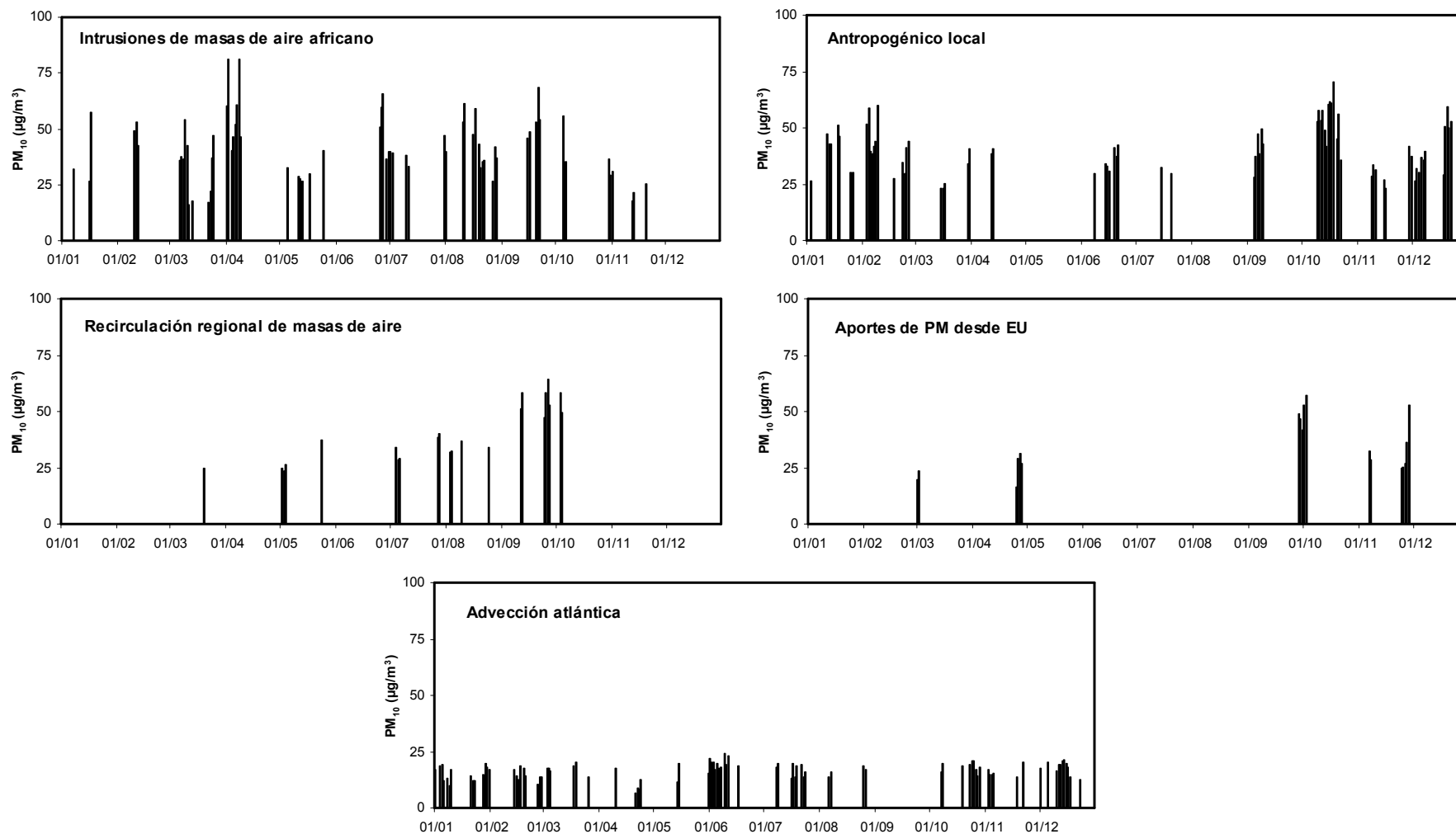


Figura 2.3.19. Evolución estacional en 2011 de los niveles medios diarios de PM₁₀ en la estación de Escuelas Aguirre en función de los principales tipos de episodio de partículas.

En la cuenca aérea de Madrid se han identificado un total de 87 días a lo largo de 2011 en los que los niveles de concentración de partículas en superficie, han sido especialmente reducidos por efecto de dichos procesos (Tabla 2.3.5 y Figura 2.3.19).

Las retrotrayectorias correspondientes a estos días, han indicado un origen mayoritario en distintos sectores del Océano Atlántico (AW-ANW-AN). Ello es debido a que centros de bajas presiones situados en altitudes cercanas al frente polar, generan sistemas frontales atlánticos que promueven el movimiento de masas de aire cargadas de humedad y sin contenido de especies contaminantes. Al atravesar la Península suelen generar vientos fuertes y/o precipitación, con lo que los niveles de concentración de los distintos contaminantes atmosféricos se reducen ostensiblemente en muy poco tiempo. En consecuencia los niveles medios diarios de partículas obtenidos durante estos días han sido los más reducidos de todos los tipos de episodios analizados, 17 µgPM₁₀/m³ y 11 µgPM_{2.5}/m³. Es importante resaltar que el ratio PM_{2.5}/PM₁₀ promedio (0,68) ha resultado ser más elevado de lo esperado (0,54 en el estudio realizado para el año 2007). Podría ser el efecto de un mayor grado de eliminación de las partículas gruesas frente a las finas, durante este tipo de episodios.

Pese a que las advecciones de masas de aire de origen atlántico se producen con mayor frecuencia entre los meses de Octubre y Febrero, hay que destacar que durante 2011 este tipo de situaciones también tuvieron lugar con frecuencia en los meses de primavera. En concreto entre el final del mes de Mayo y la primera quincena del de Junio se produjo un aumento en los niveles de precipitación (25,40 mm de precipitación acumulada registrada en la estación meteorológica del CIEMAT, entre el 27 de Mayo y el 7 de Junio) y una continua e inusual renovación de las masas de aire de la cuenca.

Tabla 2.3.6. Estacionalidad de los principales episodios de partículas identificados.

Episodios de partículas (2011)				
	Ene-Mar	Abr-Jun	Jul-Sep	Oct-Dic
	(n días)	(n días)	(n días)	(n días)
Intrusión africana	17	21	24	8
Antropogénico local	24	10	8	33
Recirculación regional	1	4	15	2
Aporte PM desde EU	2	4	2	12
Advección atlántica	29	20	13	26

2.3.9. Resumen y Conclusiones

En este informe se han presentado los primeros resultados obtenidos en un estudio llevado a cabo en la ciudad de Madrid, entre Enero de 2011 y Enero de 2012. Los principales objetivos del mismo han sido la determinación de niveles de concentración de partículas en distintos rangos de tamaño, así como de su composición química y el estudio de su variabilidad y de los principales procesos y fuentes involucrados.

Se han recogido y estudiado los datos de concentración de partículas (PM₁₀ y PM_{2.5}) y gases (NO, NO₂, SO₂, CO y O₃) registrados en una estación de la red de medida del Ayuntamiento de Madrid. Esta estación, Escuelas Aguirre, está situada en el centro de la ciudad en un entorno urbano-residencial bajo la influencia directa del tráfico rodado. A lo largo del periodo de medida se han registrado en continuo los niveles horarios de PM₁₀ y PM_{2.5} con sendos equipos basados en el método de microbalanza oscilante. En paralelo se han obtenido semanalmente dos muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} con captadores de alto volumen.

Los niveles medios de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en Escuelas Aguirre durante 2011, han sido de 31 µgPM₁₀/m³ y de 18 µgPM_{2.5}/m³. Hay que decir que ambas series de datos han sido corregidos a partir de factores obtenidos como resultado de un estudio de correlación entre los datos obtenidos con el método gravimétrico y los equipos automáticos. Estos valores medios anuales han resultado ser bastante más altos que los registrados en el mismo emplazamiento de medida durante 2010, 27 µgPM₁₀/m³ y 13 µgPM_{2.5}/m³, si bien se obtuvieron a partir de valores que no fueron corregidos respecto de gravimetría como en 2011. Las especies contaminantes gaseosas han presentado valores reducidos de SO₂, CO y NO, 7 µgSO₂/m³, 0,31 mgCO/m³ y 36 µgNO/m³ y moderados de O₃ y NO₂, 36 µgO₃/m³, y 60 µgNO₂/m³. Estos niveles medios se encuentran dentro del rango de variación de estaciones de fondo urbano en España, según la clasificación previa realizada por Querol et al. (2012). Hay que hacer notar que con respecto a estudios previos realizados en el mismo emplazamiento en los años 1999-2000 y 2007, se ha producido una disminución en los niveles medios de concentración tanto de partículas como de gases con excepción del O₃. Los resultados del análisis estadístico de tendencias llevado a cabo, han mostrado la existencia en Escuelas Aguirre de una tendencia decreciente, estadísticamente significativa, en los niveles de concentración de SO₂, CO, NO_x, NO₂, CO y PM₁₀ registrados entre los años 1999 y 2010. Los estimadores obtenidos de la pendiente de la tendencia son más elevados para SO₂, CO y NO_x que para PM₁₀ y NO₂. En el caso del PM_{2.5} no se ha podido realizar este estudio, ya que sólo se registran datos de este parámetro desde 2009 en este emplazamiento. Sin embargo los niveles medios de PM_{2.5} obtenidos con el método gravimétrico durante los distintos estudios llevados a cabo en Escuelas Aguirre, se redujeron de 35 µgPM_{2.5}/m³ en 1999-2000 a 19 µgPM_{2.5}/m³ en 2007 y 18 µgPM_{2.5}/m³ en 2011. El mismo tipo de estudio realizado en estaciones de medida de fondo urbano y de fondo rural, ha permitido obtener resultados muy similares, incluso para los niveles de PM_{2.5}, cuando han estado disponibles.

Esta disminución generalizada en los niveles de partículas y gases se ha asociado en parte al plan de sustitución de las instalaciones de combustión de tipo residencial que utilizan calderas comunitarias de carbón en la ciudad de Madrid y en parte al aumento de vehículos diesel en la flota de Madrid. Estos vehículos incorporan desde los últimos años, tecnologías para la reducción de las emisiones de partículas, como pueden ser los catalizadores que utilizan el NO oxidado a NO₂ para reducir el material particulado carbonoso retenido en los filtros. Por eso, los niveles de partículas, especialmente las de tamaño más pequeño, SO₂, CO y NO_x se han reducido, aunque los de PM₁₀ y NO₂

lo han hecho en menor medida, lo que también ha provocado un aumento en los de O₃.

A lo largo de 2011 el valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³, se superó en este emplazamiento durante 43 días. Según el estudio de identificación de situaciones episódicas de altos niveles de concentración de partículas, 18 de estas superaciones se produjeron durante episodios de intrusión de polvo desértico Africano. En consecuencia al considerar los valores límite de concentración de partículas establecidos por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011 (valor límite anual de 40 µgPM₁₀/m³ y un máximo de 35 superaciones al año del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³) se incumpliría el requerimiento correspondiente al número máximo de superaciones del valor límite diario, pero no el relativo al valor límite anual. En cuanto a los niveles de concentración de PM_{2.5}, el nivel medio anual registrado en la estación de Escuelas Aguirre durante 2011, no llegaría a superar el valor límite anual para el año 2015 de 25 µgPM_{2.5}/m³, ni el valor objetivo para 2015 de 20 µgPM_{2.5}/m³, ambos establecidos por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011. En lo que respecta a los episodios de intrusión de polvo africano, se ha realizado también una estimación de la carga neta de polvo mineral que se registra en superficie en la zona centro peninsular, atribuible a dichos episodios a lo largo del año 2011. Se ha aplicado la metodología desarrollada a tal efecto, conjuntamente entre el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente de España y la Agência Portuguesa do Ambiente. De esta manera se ha calculado un aporte neto de polvo de origen desértico a la media anual de PM₁₀ de 3 µgPM₁₀/m³ y un total de 16 superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³, atribuibles específicamente a dicho aportes de polvo Africano. En consecuencia una vez eliminados tales aportes naturales, se obtendría en Escuelas Aguirre un valor medio anual de PM₁₀ de 28 µgPM₁₀/m³ y un total de 27 superaciones del valor límite diario de concentración de PM₁₀, no atribuible en principio a causas naturales. Por lo tanto tampoco se excedería finalmente, el máximo anual permitido de 35 superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³.

La evolución a lo largo de los meses de los niveles medios de PM₁₀ presentó sus máximos valores durante los meses de Septiembre y Octubre (>40 µgPM₁₀/m³) y en los de Abril y Agosto (34 µgPM₁₀/m³). Por su parte el valor medio mensual de PM_{2.5} ha registrado un grado de variabilidad intermensual muy bajo a lo largo del año, entre 15 y 20 µgPM_{2.5}/m³. El valor medio mensual máximo fue de 20 µgPM_{2.5}/m³, el cual se obtuvo en los meses de Septiembre, Octubre y Diciembre.

El valor medio durante el año 2011 de la relación PM_{2.5}/PM₁₀, ha sido de 0,61. Los mayores valores del ratio (0,67-0,72) se obtuvieron en los meses de invierno (Enero, Noviembre y Diciembre). Por el contrario los menores valores de la relación PM_{2.5}/PM₁₀ se registraron entre Agosto y Octubre (0,48-0,56), durante un periodo caracterizado por la ausencia de precipitación y la elevada frecuencia con que se desarrollaron tanto episodios de recirculación regional como de intrusión de polvo africano.

A lo largo del año 2011 se ha llevado a cabo un análisis de los niveles diarios de material particulado atmosférico, en función de su correlación con los niveles simultáneos de contaminantes gaseosos propios de fuentes antropogénicas y del escenario meteorológico dominante, lo que ha permitido interpretar mes a mes el origen antrópico o natural de los episodios con altos y bajos niveles de partículas. De esta manera se ha detectado una mayor incidencia durante los meses de invierno de episodios de altos niveles por fuentes antropogénicas locales en situaciones de estancamiento anticiclónico (niveles medios de 41 µgPM₁₀/m³ y 23 µgPM_{2.5}/m³). En estos casos los aumentos en la concentración de partículas han estado asociados a altos niveles simultáneos fundamentalmente de NO, CO, SO₂ y NO₂. Las intrusiones

de masas de aire con elevada carga de polvo mineral de origen desértico norteafricano (niveles medios de 42 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 22 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$) se han detectado a lo largo de todo el año, pero con mayor frecuencia en los meses de primavera (Marzo y Abril) y verano (Junio, Agosto y Septiembre). Durante el resto de los meses, especialmente entre Enero y Mayo, los aportes de polvo desértico normalmente se han solapado a las emisiones antropogénicas locales en periodos de baja dispersión atmosférica.

En los meses de primavera y sobre todo en el periodo comprendido entre Agosto y Octubre, se han detectado además altos niveles relativos de concentración en condiciones de circulación regional de las masas de aire, (niveles medios de 40 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 21 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$) estando asociados en general a altos niveles de O₃. De modo esporádico se han detectado también algunos episodios de altos niveles relativos de concentración de partículas caracterizados por un patrón de transporte sinóptico de masas de aire del continente europeo (niveles medios de 35 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 22 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$) y según las ejecuciones del modelo NAAPS, un aumento en los niveles de sulfato particulado. En dichos periodos las principales fuentes emisoras de partículas han sido de origen local. Sin embargo cabe esperar que por efecto de la advección de masas de aire procedentes del continente europeo, se haya producido un aporte de material particulado transportado desde estas regiones, que se haya solapado a los producidos por las fuentes locales de partículas.

2. RESULTADOS: NIVELES DE PM₁₀ Y PM_{2.5}

2.4. Aragón: Zaragoza y Monzón

2.4.1. Zona de estudio

A lo largo del año 2011 se llevó a cabo un estudio de la contaminación atmosférica por material particulado y contaminantes gaseosos en dos ubicaciones de fondo urbano en Aragón: una estación con influencia de tráfico en Zaragoza, y otra estación con influencia industrial en Monzón (Huesca). Zaragoza es la quinta ciudad española en población con 700.765 habitantes (INE, 2011), y concentra más del 50% de la población de la Comunidad Autónoma de Aragón. El término municipal se extiende sobre un área de 975 km², a una altitud de 208 m.s.n.m. con un mínimo de 199 m.s.n.m a lo largo del cauce del río Ebro. La densidad de población en Zaragoza es de 693 habitantes/km². Monzón, por otra parte, es la segunda ciudad más poblada de la provincia de Huesca, y se halla en la zona oriental de la provincia, junto al río Cinca y al río Sosa. Con una superficie de 155 km² y una población de 17.215 habitantes (INE, 2011), su densidad de población es de 111 habitantes/km². Monzón se encuentra ubicado a una altitud media de 279 m.s.n.m.

Zaragoza y Monzón se caracterizan por tener un clima mediterráneo continental semidesértico, lo cual produce unas temperaturas extremas. Los inviernos son muy fríos, siendo normales las heladas y las nieblas que produce la inversión térmica en los meses de diciembre y enero. Los veranos son cálidos superando casi siempre los 35 °C e incluso los 40 °C muchos días. Las lluvias escasas se concentran en primavera. El promedio anual es bastante escaso en Zaragoza, de unos 315 mm, con una media de 1 día de nieve al año al encontrarse encajonada en un valle a poca altitud. Dos son los vientos más importantes de Aragón: el cierzo del norte y el bochorno de levante. El primero es un viento muy frío y seco que recorre el valle del Ebro de noroeste a sureste y que puede presentar gran fuerza y velocidad. El segundo es un viento cálido, más irregular y suave procedente del sur-este. El cierzo sopla con frecuencia durante el invierno y a comienzos de la primavera. (AEMET, 2009).

La estación de medida de la ciudad de Zaragoza se ubicó en uno de los patios exteriores del edificio de la Cámara de Comercio, en la Avenida San Juan de la Peña (Figura 2.4.1). Las coordenadas geográficas de la estación son 41°40'08"N y 0°52'18"O, a una altitud de 195 m sobre el nivel del mar. Este emplazamiento se seleccionó dado su carácter representativo del fondo urbano con influencia de tráfico. Asimismo, se encuentra bajo la influencia de las emisiones generadas en el polígono industrial de Cogullada, en el que se encuentra ubicada, entre otras, una industria papelera (Figura 2.4.1). A escasos 10m de la estación, sobre la Avenida San Juan de la Peña, se encuentra la estación de control de calidad del aire del Ayuntamiento de Zaragoza "El Picarral", que cuenta con equipos automáticos para el muestreo de gases (NO₂, CO y O₃) y partículas (PM₁₀).

La estación de Monzón, por otra parte, se ubicó en la C/ Calvario, en las inmediaciones de un parque infantil próximo a una escuela municipal (Figura 2.4.2). Sus coordenadas geográficas son 41°54'55"N y 0°11'31"O, a una altitud de 272 m sobre el nivel del mar. Este emplazamiento se seleccionó dado su carácter representativo del fondo urbano con influencia de tráfico e industrial. Al Este del término municipal de Monzón se encuentra un polígono industrial con industrias dedicadas a diversas actividades como fabricación de ferroaleaciones (ferromanganeso) y silicomanganeso, de productos químicos, orgánicos e inorgánicos, Tetradifón (4-clorofenil-2,4,5-triclorofenilsulfona) y de feromonas, cloruro férrico,

carburos de calcio, material plástico y policloruro de vinilo, así como un secadero de cereales (Figura 2.4.2).

Además de la influencia del tráfico y de las diferentes industrias, en menor medida se espera también detectar en ambas estaciones la influencia de actividades como construcción/demolición y la resuspensión del polvo mineral por el tráfico o los vientos locales. Las emisiones más características de estas actividades pueden resumirse como:

- Tráfico rodado: material particulado, NO_x, CO
- Industria: NO_x, SO₂, CO, COV
- Construcción/demolición: material particulado, NO_x, CO₂

Al margen de los aportes de contaminantes atmosféricos de origen antropogénico, es también necesario tomar en consideración los principales aportes de origen natural: polvo mineral transportado desde el continente africano, polvo mineral resuspendido en zonas áridas próximas y transportado a escala regional, y concentraciones limitadas de aerosol marino. Según Querol et al. (2009), la contribución media anual del polvo mineral africano a los niveles de PM₁₀ en el tercio Norte de la Península Ibérica oscilaría entre 1-3 µg/m³ (entre 2-3 µg/m³ en Aragón).



Figura 2.4.1. Superior: Localización de la estación de muestreo en Zaragoza y localización del polígono industrial de Cogullada y de la industria papelera. Inferior: Localización de la estación de muestreo en Monzón e identificación de las principales industrias del polígono industrial.



Figura 2.4.1. (Continuación) Superior: Localización de la estación de muestreo en Zaragoza y localización de la industria papelera. Inferior: Localización de la estación de muestreo en Monzón e identificación de las principales industrias del polígono industrial.



Figura 2.4.2. Imagen panorámica de las estaciones de muestreo: Zaragoza (superior) y Monzón (inferior).

2.4.2. Metodología

El objetivo del presente estudio es determinar e interpretar los niveles de material particulado atmosférico en emplazamientos representativos de los niveles y características del material particulado atmosférico y contaminantes gaseosos en el fondo urbano de Zaragoza (estación de la Cámara de Comercio, próxima a la estación perteneciente a la red de control de la calidad del aire del Ayuntamiento de El Picarral) y Monzón. En un informe posterior se caracterizarán también la composición química y las principales fuentes emisoras de las partículas atmosféricas.

Para alcanzar este objetivo, a lo largo del año 2011 se llevaron a cabo muestreos periódicos de PM₁₀ y PM_{2.5} en ambas estaciones, que permitieron determinar los niveles de contaminantes particulados por gravimetría, así como disponer de muestras (recogidas sobre filtros de fibra de cuarzo) para su posterior caracterización química. Además, en ambas estaciones se registraron de forma automática los niveles horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁, así como de contaminantes gaseosos (NO₂, CO y O₃ en Zaragoza, suministrados por el Ayuntamiento de Zaragoza, y NO, NO₂, NO_x y O₃ en Monzón), y datos meteorológicos indicadores de la dinámica atmosférica (velocidad y dirección del viento). En Zaragoza, los datos meteorológicos también fueron suministrados por el Ayuntamiento, procedentes de la estación meteorológica Jaime Ferrán. Todos los datos automáticos obtenidos en la estación de Monzón fueron suministrados por el Gobierno de Aragón y obtenidos a través de una de sus unidades móviles para el control de la calidad del aire. Es necesario destacar que es esperable encontrar diferencias entre los datos obtenidos por el método gravimétrico y con los equipos automáticos, debido a que las medidas gravimétricas corresponden a aproximadamente 5-6 datos/mes, mientras que con el equipo automático se obtienen datos diarios durante todo el mes.

Zaragoza

El muestreo de material particulado (PM₁₀ y PM_{2.5}) en la estación de la Cámara de Comercio se realizó entre el 19/12/2010 y el 31/01/2012, con una duración total de 13 meses y 10 días. La toma de muestras se realizó a razón de dos días por semana, con una estrategia móvil para asegurar el muestreo durante los diferentes días de la semana. Se utilizaron captadores de alto volumen, un captador PM1025 MCV a 30 m³/h con cabezal de corte para PM₁₀, y un captador secuencial Digitel con cabezal de corte para PM_{2.5}. Los filtros utilizados fueron de fibra de cuarzo Albet. Semanalmente se recogieron dos muestras de PM₁₀ y dos de PM_{2.5}, lo cual durante el periodo anual entre enero y diciembre de 2011 resultó en un total de 74 muestras válidas de PM₁₀ y 61 de PM_{2.5} (sobre 101 esperadas para cada fracción). Por tanto, el porcentaje de muestras válidas fue del 73% y 60% para PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente, lo cual es aceptable pero muy inferior a los valores obtenidos en estudios anteriores realizados en otras ciudades españolas entre 2001 y la actualidad (en torno al 90%). Este bajo porcentaje de muestras válidas fue debido a dificultades técnicas con los equipos de muestreo, especialmente con el equipo de PM_{2.5}. La medida en continuo de los niveles de partículas se llevó a cabo por medio de un contador óptico láser GRIMM 1107, con el que se obtuvieron medidas horarias de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁. La cobertura de datos durante el año 2011 fue del 85% de los días, debido a dos incidencias técnicas ocurridas en los meses de marzo y septiembre-octubre.

Monzón

El muestreo en la estación de Monzón se inició el 01/01/2011 y finalizó el 05/02/2012, con una duración total de 13 meses. La unidad móvil fue instalada en la estación de medida el 02/02/2011, por lo cual en el mes de enero se realizó únicamente el muestreo de PM₁₀ y PM_{2.5} sobre filtros de fibra de cuarzo. A lo largo de todo el año, la recogida de muestras se realizó al igual que en Zaragoza, a razón de dos días por

semana y con una estrategia móvil para asegurar el muestreo durante los diferentes días de la semana. Se utilizaron dos captadores de alto volumen PM1025 MCV a 30 m³/h con cabezales de corte para PM₁₀ y PM_{2.5}. Los filtros utilizados fueron de fibra de cuarzo Albet. Semanalmente se recogieron dos muestras de PM₁₀ y dos de PM_{2.5}, lo cual durante 2011 resultó en un total de 47 muestras válidas de PM₁₀ y 49 de PM_{2.5} (sobre 88 esperadas para cada fracción). Por tanto, el porcentaje de muestras válidas fue del 53% y 56% para PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente. Al igual que en Zaragoza, estos valores deben considerarse aceptables pero son muy inferiores a los obtenidos en estudios anteriores (en torno al 90%). Estos bajos porcentajes son debidos a dificultades técnicas durante el mes de junio y también a un elevado porcentaje de muestras no válidas o invalidadas (es decir, la muestra fue recogida pero es invalidada para su análisis gravimétrico). Estos datos contrastan con los obtenidos para las medidas en continuo de partículas atmosféricas (determinadas con un espectrómetro láser), para las que se obtuvo un 89% de cobertura de datos diarios (a falta del mes de enero, en el que aún no había sido instalada la unidad móvil en Monzón).

Las Directivas 1999/30/CE y 2008/50/CE establecen que la determinación de los niveles de partículas se realizará bien, utilizando instrumentación de referencia (equipo manual de alto volumen), o bien utilizando equipos que puedan demostrar su equivalencia a un instrumento de referencia. Es por ello que en el presente estudio se llevó a cabo la intercomparación entre equipos de medida de PM₁₀ y PM_{2.5} gravimétricos y el contador óptico, con objeto de corregir los datos de este último (Figura 2.4.2). Dicha intercomparación se realizó de acuerdo a las pautas establecidas por el Grupo Trabajo sobre Material Particulado en el documento *Guidance to Member States on PM₁₀ monitoring and Intercomparisons with the reference method* (<http://europa.eu.int/comm/environment/air/pdf/finalwgreporten.pdf>). Se aplicó la corrección obtenida para PM_{2.5} a los niveles de PM₁₀, al no disponer de medidas gravimétricas para esta fracción granulométrica.

Los resultados de los ejercicios de intercomparación se muestran en la Figura 2.4.3. Se observa una dispersión de los datos relativamente elevada en ambas estaciones, especialmente para la fracción PM_{2.5}. Esta dispersión se acentúa especialmente debido al bajo número de muestras válidas disponibles. Según los criterios de la Guía europea citada anteriormente este ejercicio de intercomparación no permitiría validar los equipos automáticos utilizados como equivalentes a los de referencia, ya que no se cumplen los requisitos que exigen valores de $R^2 > 0.8$. Por el contrario, el corte con la ordenada se encuentra dentro del rango aceptable (corte con ordenada < 5). A pesar de esta falta de equivalencia entre equipos automáticos y gravimétricos, los resultados de este ejercicio permitieron obtener los coeficientes utilizados para corregir los datos automáticos con respecto a los gravimétricos (de referencia), y así obtener la serie completa de niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ a escala horaria para el periodo de muestreo.

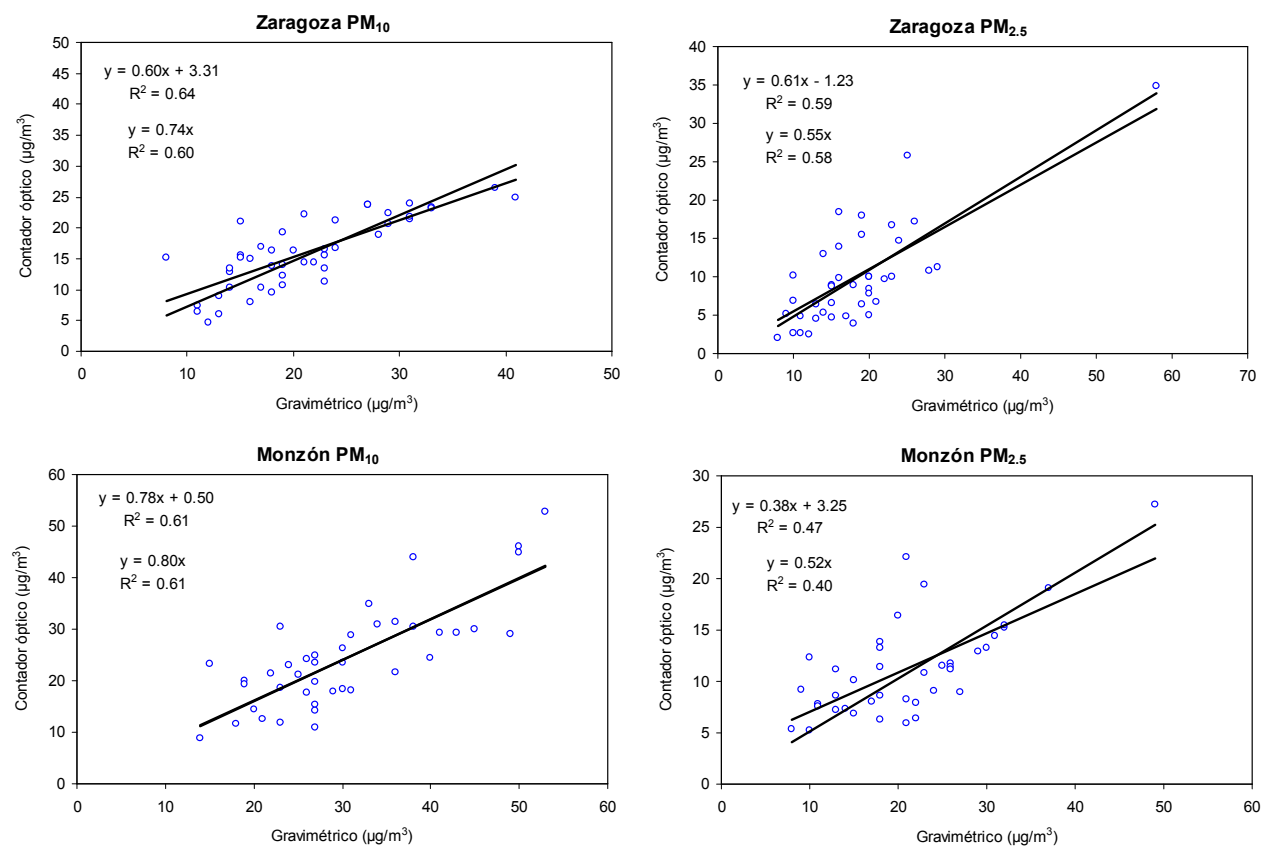


Figura 2.4.3. Intercomparación entre las medidas gravimétricas y automáticas (contador óptico GRIMM) realizada para las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de Zaragoza y Monzón.

A lo largo del año 2011 se llevó a cabo también el análisis diario de los escenarios meteorológicos dominantes con el fin de detectar posibles aportes externos de partículas, tales como materia mineral africana y/o contaminantes secundarios procedentes del continente europeo. Para ello se realizó a escala diaria la interpretación de mapas meteorológicos, el cálculo de retrotrayectorias con el modelo Hysplit v.4 y la evaluación de mapas de aerosoles SKIRON, NAAPs, BSC-DREAM, de imágenes satélite SeaWIFS (para la detección de episodios africanos) y de mapas sinópticos NOAA.

2.4.3. Dinámica atmosférica

A escala sinóptica, la meteorología y el transporte de las masas de aire hacia la zona de estudio vienen determinados por la influencia del anticiclón de las Azores, cuyo radio de acción alcanza hasta el extremo occidental de la cuenca mediterránea incluso desde sus posiciones más alejadas. Durante los meses de invierno el anticiclón presenta su mínima intensidad, ubicado al Oeste sobre el Atlántico y permitiendo el descenso de borrascas desde latitudes medias y su circulación por el tercio Norte de la Península Ibérica. Este tipo de escenario tiene como resultado la entrada de aire atlántico en la cuenca mediterránea, con máxima influencia en la mitad Norte de la Península Ibérica (Millán et al., 1997; Gangoiti et al., 2001) y provocando incrementos de la tasa de precipitación. Durante el verano, por otra parte, el anticiclón de las Azores alcanza su máxima intensidad y se extiende desde el Atlántico Norte hacia Europa Occidental afectando también a la Península Ibérica. Bajo este escenario el Mediterráneo Occidental queda sometido a condiciones de muy débil gradiente barométrico horizontal (Millán et al., 1997), con elevadas temperaturas y mínimas velocidades del viento.

En la mesoescala, la ubicación de Zaragoza y Monzón a lo largo de cauces fluviales (del río Ebro en Zaragoza, y del Cinca en Monzón) es el principal factor determinante de la dinámica atmosférica.

En Zaragoza, la velocidad del viento (Figura 2.4.4, panel superior) se caracteriza por presentar un máximo en torno al mediodía durante la mayor parte del año, que se relaciona con la activación de circulaciones convectivas como resultado de una mayor insolación. Llama la atención, sin embargo, que esta tendencia es menos evidente durante los meses de verano (de junio a septiembre). Se aprecia una dirección de viento predominante muy marcada a lo largo del año a aproximadamente 300° (Figura 2.4.4), que coincide con la dirección del río Ebro a su paso por Zaragoza. Ello indica, por tanto, que las masas de aire son canalizadas muy eficientemente a través del cauce del río a su paso por la ciudad. En noviembre y parte de agosto se detecta también el predominio de la dirección de viento a aproximadamente 100°, que también corresponde con el cauce del río aunque en dirección opuesta. Según este patrón bipolar de circulación mesoescalar, las emisiones del polígono industrial de Cogullada (donde se encuentra la planta de tratamiento de papel) no serían transportadas preferentemente hacia la estación de medida, ya que el polígono se encuentra al Este de la estación.

La situación es relativamente similar en Monzón (Figura 2.4.4, paneles inferiores) aunque se observan diferencias significativas. El incremento de la velocidad del viento al mediodía es muy marcado en Monzón, además de constante a lo largo del año. A diferencia de Zaragoza aparecen dos direcciones predominantes de viento 300° y

200°, que coinciden con la dirección predominante del río a su paso por Monzón. Esto indicaría dos canalizaciones de los vientos de componente Oeste. Por un lado, una canalización de los vientos desde el norte que bajaría a los largo del río Cinca (300°) y por otro, una canalización del viento desde el sur que subiría por el río Cinca (200°), siendo esta segunda más frecuente que la primera. En el caso de la dirección de 300°, las masas de aire atravesarían el Polígono industrial de Las Paules antes de su llegada a la estación de medida. Además, destaca la dirección 100°, a través de la cual se transportan contaminantes emitidos por el núcleo urbano hacia la estación y que se produce en la fase nocturna.

En términos generales, la influencia del valle del Ebro en Zaragoza se detecta al encontrar una circulación de vientos en Zaragoza mucho más canalizada y con intensidades claramente superiores que en Monzón.

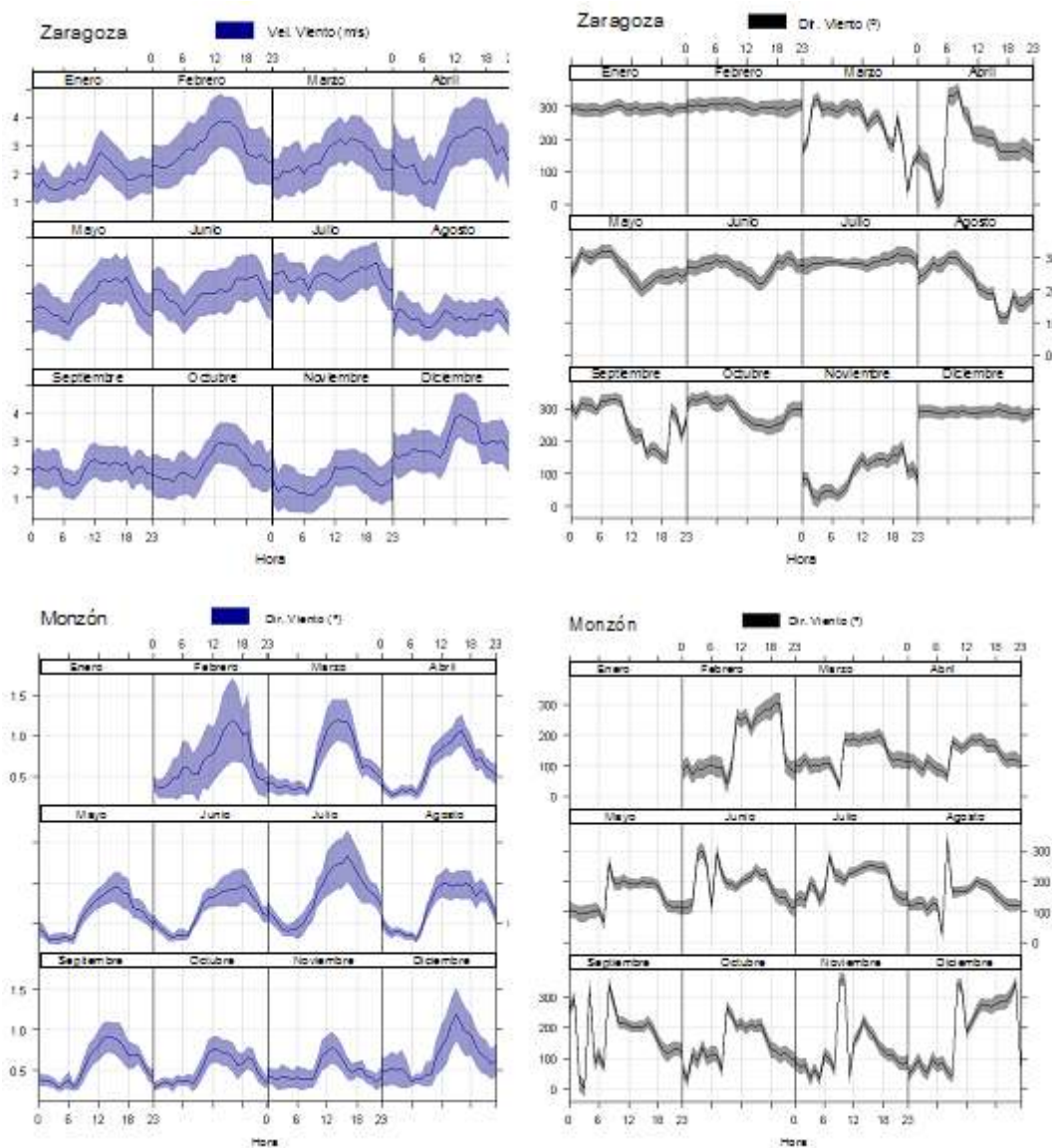


Figura 2.4.4. Evolución anual de los valores de velocidad y dirección del viento en Zaragoza (superior, estación Jaime Ferrán del Ayuntamiento de Zaragoza) y Monzón (inferior, datos de la unidad móvil del Gobierno de Aragón).

2.4.4. Análisis de tendencias de los niveles de concentración de partículas y gases en el área de estudio.

Con el objetivo de caracterizar la evolución de los niveles medios de PM₁₀, PM_{2.5} y de contaminantes gaseosos en Aragón, e identificar posibles tendencias temporales, se analizaron los niveles medios mensuales de los mismos desde el año 2000 en una estación urbana (Zaragoza – El Picarral, datos suministrados por el Ayuntamiento de Zaragoza) y otra de fondo regional perteneciente a la Red Regional de Inmisión de Contaminantes de Aragón (RRICA) (Bujaraloz, datos suministrados por el Gobierno de Aragón). Las coordenadas de esta estación regional son 41.45N, -0.14O.

El objetivo de este análisis es doble: en primer lugar, se pretende evaluar si los niveles de partículas y gases en la estación urbana (Zaragoza) presentan alguna tendencia interanual determinada, tanto de incremento o descenso progresivo. En el caso de determinar que efectivamente existe una tendencia temporal, el segundo objetivo es determinar si dicha tendencia es exclusiva del entorno urbano, y por tanto dependiente de factores antropogénicos, o si por el contrario la tendencia se detecta también en el fondo regional y es debida, en ese caso, a factores de origen natural (por ejemplo, la meteorología).

En la estación de Zaragoza – EL Picarral se cuenta con datos de NO₂, O₃ y PM₁₀ desde enero de 2000, y de CO a partir de enero de 2004. En Bujaraloz se cuenta con datos de O₃ y CO desde enero de 2000, además de con datos de NO_x desde marzo de 2002 y de PM₁₀ y PM_{2.5} desde diciembre de 2005 (aunque con ausencia de datos en 2009).

En consecuencia y teniendo en cuenta la disponibilidad de datos existente de PM₁₀ y PM_{2.5} se ha seleccionado como periodo de estudio el comprendido entre los años 2000 y 2010. Para la realización del análisis de tendencias de las series de valores medios mensuales de concentración de partículas y gases, se ha utilizado el software libre OpenAir (Carslaw and Ropkins, 2012, Carslaw, 2012) el cual opera en lenguaje informático R.

En la Tabla 2.4.1 se muestran los valores medios mensuales disponibles de PM₁₀, PM_{2.5} y de contaminantes gaseosos (NO₂, NO_x, O₃ y CO) para el periodo 2000-2010. Para estimar la magnitud de la tendencia de una serie temporal de datos se han calculado valores de la pendiente de la misma, expresadas como variación por unidad de tiempo. Pendientes positivas o negativas indican un aumento o reducción, respectivamente en la evolución de los valores de concentración del contaminante estudiado. Las pendientes se han estimado a partir del método de Theil-Sen (Hirsch et al., 1982), como la mediana de todas las pendientes individuales obtenidas entre los valores medios mensuales. De esta manera al usar la mediana, el valor estimado de la pendiente se ve muy poco afectado por valores extremadamente altos o bajos de la serie de datos. Este método permite realizar estimaciones sobre la incertidumbre de la pendiente (intervalos de confianza) y sobre su significación estadística y para ello el software OpenAir utiliza técnicas de bootstrap (Efron and Tibshirani, 1993; Hopke et al., 1995). La técnica del bootstrap permite estimar parámetros estadísticos y su grado de incertidumbre (intervalos de confianza, desviaciones estándar, tests de hipótesis,...) a partir de la creación, bajo ciertas restricciones, de múltiples muestras aleatorias a partir de los datos originales.

Tabla 2.4.1. Niveles medios mensuales de PM₁₀ y PM_{2.5} y de contaminantes gaseosos (en µg/m³ excepto en el caso del CO (mg/m³)) en las estaciones de Zaragoza-El Picarral (estación urbana) y Bujaraloz (fondo regional) durante el periodo 2000-2010. SD: Sin datos.

Zgz-Picarral	PM ₁₀	NO ₂	O ₃	CO
2000	42	45	20	SD
2001	36	47	28	SD
2002	34	24	22	SD
2003	38	36	18	SD
2004	32	45	19	0.50
2005	51	35	24	0.53
2006	61	33	22	0.39
2007	58	37	33	0.27
2008	46	30	36	0.29
2009	32	31	46	0.27
2010	26	32	41	0.23

Bujaraloz	PM ₁₀	PM _{2.5}	O ₃	NO _x	CO
2000	SD	SD	SD	20	0.23
2001	SD	SD	SD	13	0.35
2002	SD	SD	60	19	0.17
2003	SD	SD	71	18	0.40
2004	SD	SD	67	12	0.31
2005	16	13	68	14	0.22
2006	18	13	68	23	0.23
2007	23	10	62	15	0.63
2008	25	11	63	13	0.30
2009	SD	SD	66	13	0.20
2010	31	15	59	18	0.29

En la Tabla 2.4.2 se muestran los valores de las pendientes, así como su significación estadística para los distintos contaminantes analizados en las dos estaciones de medida. Según estos datos, en la estación de Zaragoza – El Picarral (urbana) no se detecta ninguna tendencia estadísticamente significativa en cuanto a los niveles de PM₁₀, que se mantienen dentro del rango de 30-40 µg/m³ al inicio y al final del periodo de estudio. Sin embargo, como se observa en la Figura 2.4.5, entre los años 2005 y 2008 se registró un incremento paulatino de los niveles medios anuales para este contaminante, seguido de un descenso también progresivo hasta alcanzar niveles de PM₁₀ ligeramente inferiores a los del inicio del periodo (pendiente = -0.13, Tabla 2.4.2). En estas figuras se ha representado para cada serie temporal, un ajuste suavizado no-paramétrico de la serie de valores mensuales, que da una idea de la tendencia general de su variación. La línea de tendencia junto con su intervalo de confianza del 95% se ha determinado con el software OpenAir a partir de “Generalized Additive Modelling” (Carslaw et al., 2007).

Por el contrario, en los niveles de contaminantes gaseosos se detectan tendencias con muy clara significación estadística (nivel de confianza >99%). Según estos resultados, las concentraciones de NO₂ y CO descendieron a lo largo del periodo 2000-2010 con una pendiente de -1.04 para NO₂ y -0.05 para CO, lo cual se interpreta como un descenso promedio de 1.04 µgNO₂/m³ por año y 0.05 mgCO/m³ por año. En la Figura 2.4.5 se observan claramente estos descensos, que aparentan ser más marcados en

el caso del CO únicamente por una cuestión de escala. Al contrario que el NO₂, los niveles de O₃ incrementaron en el entorno urbano durante este periodo a un ritmo de 2.14 µgO₃/m³ por año. Este descenso de los niveles de NO₂ ha sido también detectado en estaciones urbanas españolas, a excepción de las grandes aglomeraciones. Los descensos a escala urbana de NO₂ y CO sugieren que las causas de estas tendencias podrían ser antropogénicas como la reducción del volumen de vehículos (especialmente a partir del año 2008, como consecuencia de la crisis económica). Al mismo tiempo, al disminuir los niveles de NO se incrementaría los de ozono (O₃) dado que en entornos urbanos este último es consumido por NO para formar NO₂.

Tabla 2.4.2. Pendiente de tendencia y grado de significación estadística (nivel de confianza, NC) para las medias mensuales de PM₁₀, PM_{2.5} y de contaminantes gaseosos expresado como (µg/m³)/año excepto en el caso del CO ((mg/m³)/año), en las estaciones de Zaragoza – El Picarral (estación urbana) y Bujaraloz (fondo regional). Periodo 2000-2010. NC=(1-α)*100, siendo α el nivel de significación estadística) de las pendientes. Resultados calculados con los datos originales (con variabilidad estacional) y eliminando la variabilidad estacional.

	Zaragoza				Bujaraloz			
	Con var. estacional		Sin variabilidad estacional		Con var. estacional		Sin variabilidad estacional	
	Pendiente	NC	Pendiente	NC	Pendiente	NC	Pendiente	NC
PM₁₀	-0.13	-	-0.16	-	3.22	99.9	2.86	99.9
PM_{2.5}	SD	SD	SD	SD	0.38	-	0.91	99
NO_x	SD	SD	SD	SD	0.08	-	0.01	-
NO₂	-1.04	99	-1	99	SD	SD	SD	SD
O₃	2.14	99.9	2.31	99.9	-1.02	-	-1.08	99
CO	-0.05	99.9	-0.05	99.9	0	-	0	-

SD: Sin datos disponibles.

-: sin significación estadística

Con objeto de verificar el origen local o regional de estas tendencias se realizó el mismo análisis para la estación de fondo regional de Bujaraloz. Según los resultados, el incremento de ozono detectado en la estación urbana no parece ser debido a un aumento generalizado (en el fondo regional) de las concentraciones de este contaminante, ya que en Bujaraloz no se detectó ningún incremento significativo, e incluso se detectó un descenso con pendiente negativa de 1.02 µg/m³ por año (con significación estadística, Tabla 2.4.2). No se detectó ninguna tendencia significativa para el CO ni para el NO_x (pendiente de 0.08 µg/m³ por año para este último, aunque no significativa). Por tanto, estos datos sugieren que el incremento de ozono y los descensos de NO₂ y CO a escala urbana entre los años 2000 y 2010 (Figura 2.4.6) están relacionados con causas locales y de origen antropogénico, en lugar de con causas meteorológicas a escala regional.

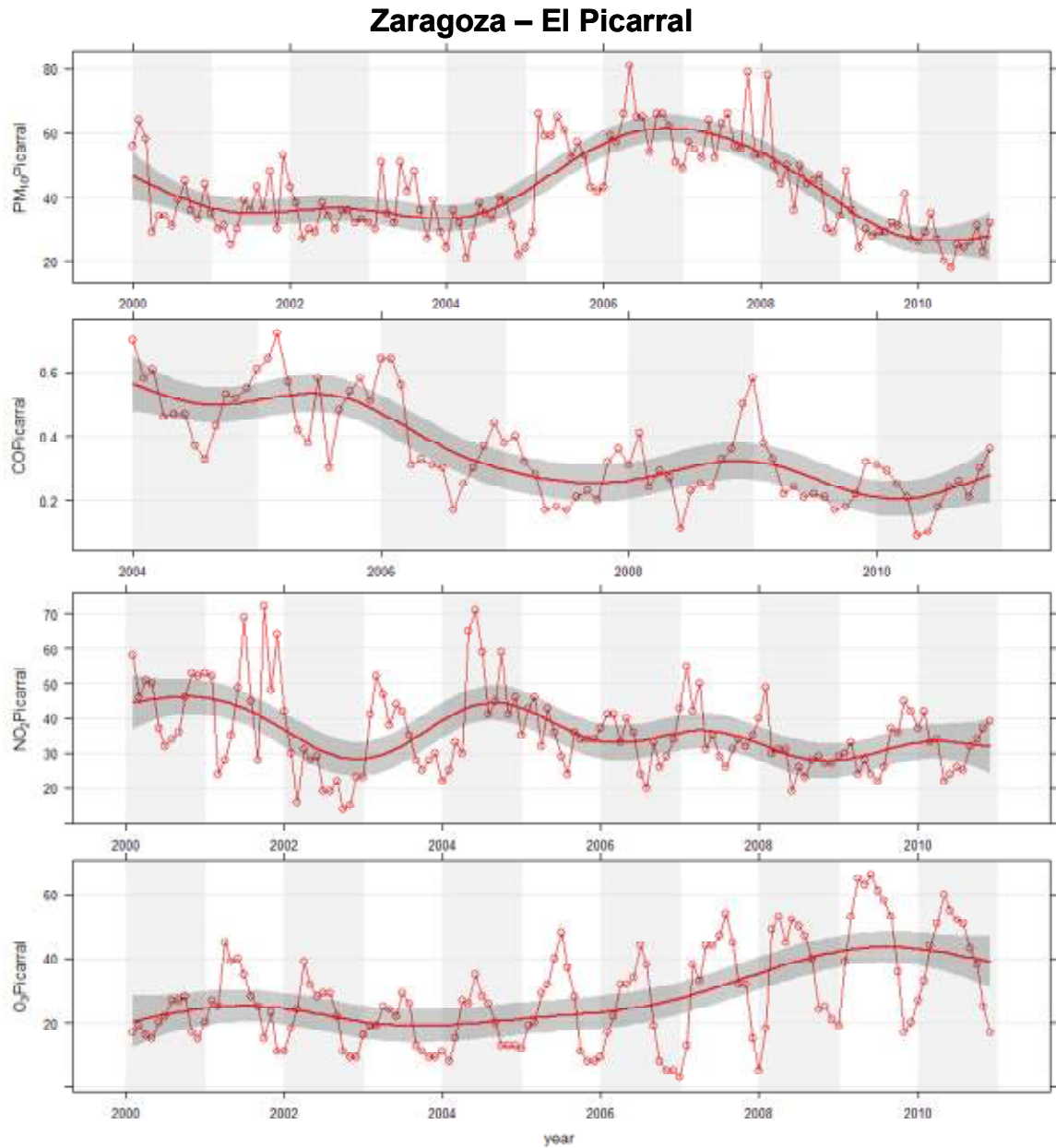


Figura 2.4.5. Series temporales de los valores medios mensuales de PM₁₀, CO, NO₂ y O₃ durante el periodo 2000-2010 en la estación de Zaragoza – El Picarral (estación urbana). Se ha aplicado un ajuste no-paramétrico a cada serie de valores. La zona sombreada representa el intervalo de confianza del 95% del ajuste.

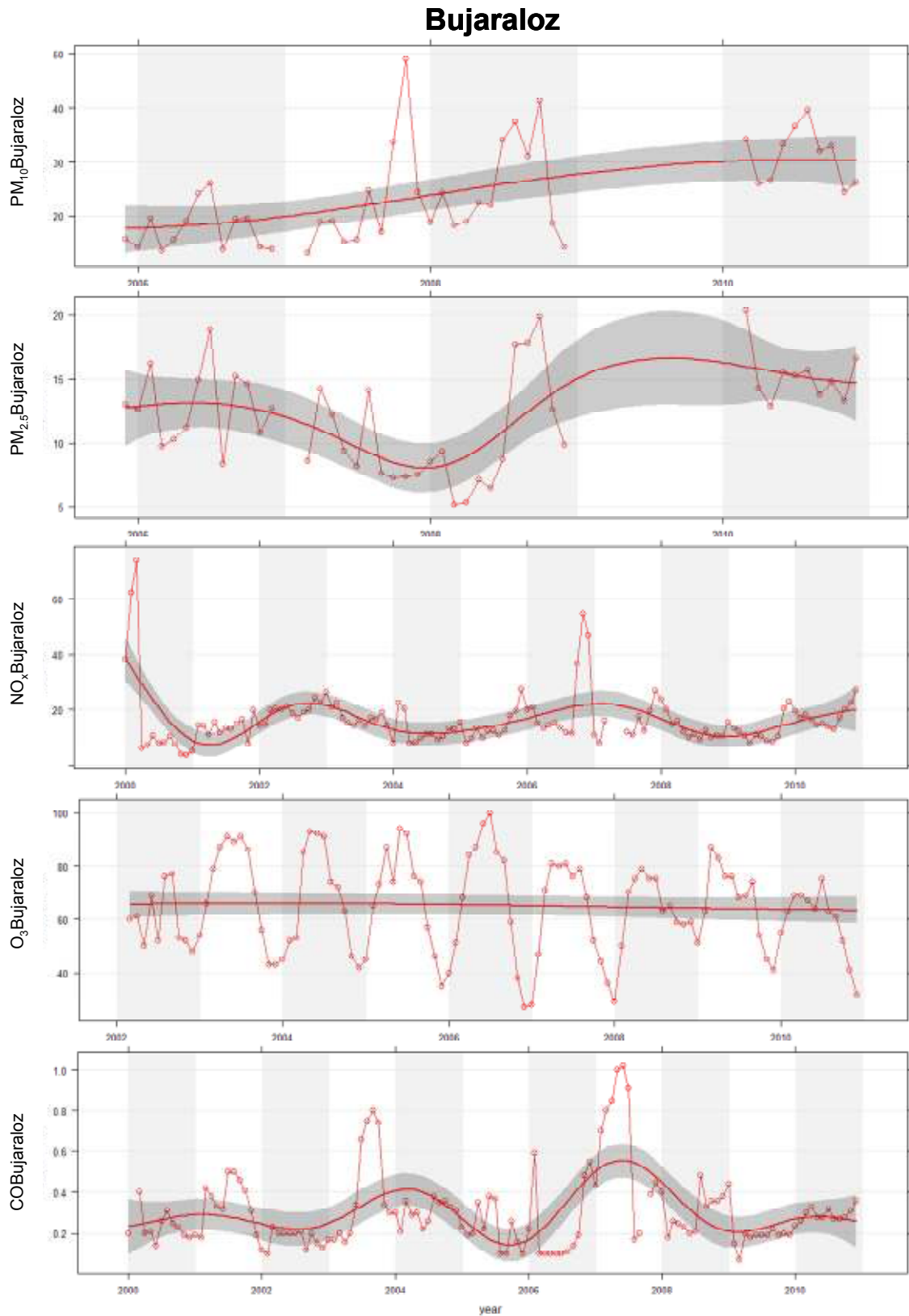


Figura 2.4.6. Series temporales de los valores medios mensuales de PM₁₀, PM_{2.5}, CO, NO_x y O₃ durante el periodo 2000-2010 en la estación de Bujaraloz (fondo regional). Se ha aplicado un ajuste no-paramétrico a cada serie de valores. La zona sombreada representa el intervalo de confianza del 95% del ajuste.

Puesto que los niveles de concentración de contaminantes pueden sufrir importantes variaciones estacionales, se ha intentado estimar el grado de influencia estacional sobre la tendencia general. Para ello se ha utilizado el procedimiento STL (Seasonal-Trend Decomposition) para desagregar las series de valores medios mensuales en sus componentes de tendencia, variabilidad estacionalidad y variación remanente (Cleveland et al., 1990). El método STL consiste en aplicar una secuencia de ajustes a las series de datos, basadas en "loess" (locally-weighted regresión) y está integrado en las funciones del software OpenAir. Para ello precisa de series temporales completas. Por tal motivo interpola linealmente los valores medios mensuales no disponibles en las series de datos.

Según los resultados de este análisis, la eliminación de la componente de variabilidad estacional en el cálculo de los estimadores de las pendientes de las tendencias no produce variaciones significativas en los casos de Zaragoza y Bujaraloz (Tabla 2.4.2). En la estación urbana se observan valores de la pendiente ligeramente diferentes (siempre <0.5 µg/m³ por año) mientras que el nivel de confianza permanece el mismo, para cada una de las variables analizadas. En la estación regional se observa lo mismo para PM₁₀, O₃ y CO, mientras que para PM_{2.5} y NO_x los valores de la pendiente son similares aunque incrementa el nivel de confianza hasta el 99%. Estos resultados indican que la variabilidad estacional no tiene especial incidencia sobre la variabilidad total para las variables estudiadas en Zaragoza y Bujaraloz.

Como resultado, es posible concluir que en la estación urbana de El Picarral en Zaragoza y durante el periodo 2000-2010 se produjo un descenso progresivo y estadísticamente significativo de los niveles de NO₂ y CO (1.04 µg/m³ por año y 0.05 mg/m³ por año, respectivamente), que fue acompañado por un incremento de los niveles de O₃ urbano (2.14 µg/m³ por año). El origen de estas tendencias parece ser local y de tipo antropogénico, ya que las mismas no se detectan en la estación de fondo regional de Bujaraloz.

2.4.5. Niveles de partículas en suspensión en 2011

Zaragoza

Los niveles medios mensuales y anuales de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en la estación de la Cámara de Comercio en 2011 se recogen en la Tabla 2.4.3. Los niveles de los equipos automáticos (contadores ópticos, Aut.) están corregidos con respecto a los equipos manuales de referencia (Grav.). Los datos del equipo Beta de la estación de El Picarral no han sido corregidos con respecto a los equipos gravimétricos, y no se incluyen en la sección anterior debido a que proceden de la estación de El Picarral, gestionada por la red de calidad del aire del Ayuntamiento de Zaragoza:

- PM₁₀: promedio anual de 25 µg/m³ (Grav., 74/365 días), 31 µg/m³ (contador óptico, 310/365 días), 26 µg/m³ (monitor Beta, 360/365 días).
- PM_{2.5}: promedio anual de 20 µg/m³ (Grav., 61/365 días), 26 µg/m³ (contador óptico, 310/365 días).
- PM₁: promedio anual de 21 µg/m³ (contador óptico, 310/365 días).

Para PM₁₀ y PM_{2.5} se considera la corrección de los equipos automáticos con respecto a los gravimétricos como válida, a pesar de las limitaciones de R² y b expuestas anteriormente. Es necesario considerar que el contador óptico cuenta con datos diarios, mientras que para los captadores gravimétricos únicamente se cuenta con datos en los días de muestreo.

A modo de referencia, es posible comparar estos resultados con los niveles registrados en diferentes ciudades españolas (Querol et al., 2012), dada la ausencia de estudios anteriores en la ciudad de Zaragoza. Considerando los valores obtenidos por gravimetría como valores de referencia, los niveles registrados en Zaragoza se encuentran el límite inferior del rango habitual para las estaciones de fondo urbano (29-34 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) en el caso de PM₁₀, y dentro o ligeramente por encima de este rango (18-23 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$) para PM_{2.5}. En general, los promedios obtenidos en Zaragoza en 2011 se pueden considerar como representativos de estaciones de fondo urbano españolas. Es necesario considerar que estos rangos son inferiores a los característicos de años anteriores (Querol et al., 2004a; 2008), y ello es posiblemente debido a diversos factores como mejoras ambientales, meteorología favorable, o el periodo de recesión económica actual, entre otros. Los niveles medios anuales de los contaminantes gaseosos en la estación de El Picarral también se consideran representativos de una estación de fondo urbano.

Tabla 2.4.3. Niveles medios anuales y mensuales de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) registrados en la estación de la Cámara de Comercio en Zaragoza con un contador óptico (valores corregidos con respecto a gravimetría) y dos captadores gravimétricos (PM₁₀ y PM_{2.5}) durante el año 2011. Se presentan también los promedios de NO₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), CO (mg/m^3) y O₃ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) registrados en la estación de El Picarral, perteneciente a la red del Ayuntamiento de Zaragoza. Grav.: medidas obtenidas con los captadores gravimétricos. Aut.: medidas obtenidas con el contador óptico. n>50: número de superaciones del valor límite diario de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ establecido por la directiva 2008/50/CE y el RD 102/2011. n>50 Afr: número de estas superaciones debidas a la incursión de masas de aire de origen africano. SD: disponibilidad de datos <60%.

Zaragoza	PM ₁₀ Grav.	PM _{2.5} Grav.	PM ₁₀ Aut.	PM _{2.5} Aut.	PM ₁ Aut.	n>50 Aut.	n>50 Afr Aut.
Ene	46	SD	40	38	33	10	1
Feb	28	SD	52	51	45	7	0
Mar	36	28	18	15	11	0	0
Abr	29	22	29	18	13	1	1
May	24	18	24	13	9	0	0
Jun	18	15	20	10	7	0	0
Jul	17	15	19	10	7	0	0
Ago	23	22	23	12	8	0	0
Sep	31	21	SD	SD	SD	0	0
Oct	27	19	36	25	16	4	0
Nov	18	SD	43	49	42	9	0
Dic	11	SD	36	42	35	4	0
Anual	25	20	31	26	21	35	2

Zaragoza	NO ₂	CO	O ₃
Ene	32	0.34	17
Feb	32	0.31	30
Mar	29	0.27	42
Abr	31	0.20	70
May	28	0.18	60
Jun	24	0.14	66
Jul	18	0.16	69
Ago	27	0.19	58
Sep	35	0.21	45
Oct	36	0.22	38
Nov	38	0.25	23
Dic	29	0.27	34
Anual	30	0.23	46

La Directiva 2008/50/CE, traspuesta a la legislación por medio del Real Decreto 102/2011) establecen un valor límite anual (VLA) de 40 µg/m³ y un valor límite diario (VLD) de 50 µg/m³ que no debe ser superado en más de 35 ocasiones en un año. Según los resultados obtenidos en el presente estudio, los niveles registrados en Zaragoza no habrían superado el valor límite anual con el equipo gravimétrico (de referencia, 25 µg/m³) ni con el automático (31 µg/m³), aunque es preciso destacar que el número de muestras recogidas para gravimetría a lo largo de 2011 (74 muestras de PM₁₀) no sería suficiente para calcular el promedio anual. En cualquier caso, los niveles medios de PM₁₀ se encuentran muy por debajo del valor límite de 40 µg/m³. Por otra parte, la directiva contempla un valor objetivo de 25 µg/m³ de PM_{2.5}, así como un índice medio de exposición (IME) inferior a 18 µg/m³ de PM_{2.5} para el año 2020. En Zaragoza, según los resultados obtenidos el promedio anual de PM_{2.5} se encontraría próximo o por debajo del valor objetivo, y sería superior en la actualidad al IME previsto para el año 2020. Finalmente, la directiva establece un máximo de 35 superaciones anuales del valor límite diario de 35 µg/m³ de PM₁₀. En los casos en que la disponibilidad de datos diaria es reducida, se establece el percentil 90.4 como valor límite diario, que debe ser inferior a 50 µg/m³. En el caso de Zaragoza, el percentil 90.4 corresponde a 40 µg/m³, y por lo tanto se cumple la normativa en lo referente al valor límite diario.

En base a la evaluación diaria de los escenarios de transporte de masas de aire y de mapas de aerosoles, se determinó que únicamente 2 de las 8 superaciones del percentil 90.4 coincidieron con episodios de transporte de polvo africano (25% de las superaciones totales). Según la Directiva 2008/50/CE y el RD 102/2011, se excluirán del cómputo total de superaciones anuales aquellas registradas simultáneamente con episodios de aporte de material particulado desde el continente africano. Consecuentemente, el total de superaciones no africanas detectado en Zaragoza en 2011, en base al equipo automático (que no es el método aceptado por la Directiva) habría sido de 32. Si se observan los datos gravimétricos, el percentil 90.4 excluyendo los episodios africanos asciende a 37 µg/m³, de modo que se cumple de nuevo el criterio referente al valor límite diario. En el año 2011, y tomando la estación de Monagrega como referencia, la contribución neta de polvo africano al promedio anual de PM₁₀ se calcula en 1.1 µg/m³, lo cual es inferior al rango habitual de 2-3 µg/m³ para esta región (Querol et al., 2009).

Monzón

Estos mismos resultados, para la estación de Monzón, se recogen en la Tabla 2.4.4. Al igual que en Zaragoza, los niveles de los equipos automáticos (contadores ópticos, Aut.) están corregidos con respecto a los equipos manuales de referencia (Grav.).

- PM₁₀: promedio anual de 31 µg/m³ (Grav., 47/365 días), 28 µg/m³ (contador óptico, 325/365 días).
- PM_{2.5}: promedio anual de 23 µg/m³ (Grav., 49/365 días), 26 µg/m³ (contador óptico, 325/365 días).
- PM₁: promedio anual de 20 µg/m³ (contador óptico, 325/365 días).

Para PM₁₀ y PM_{2.5} se considera la corrección de los equipos automáticos con respecto a los gravimétricos como válida, a pesar de las limitaciones de R² y b expuestas anteriormente. Es necesario considerar que el contador óptico cuenta con datos diarios, mientras que para los captadores gravimétricos únicamente se cuenta con datos en los días de muestreo.

En comparación con otras ciudades españolas, los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en Monzón son similares a los de estaciones urbanas en Burgos (estación suburbana) o Madrid (estación urbana en Alcobendas; Querol et al., 2008), y se encuentran dentro

del rango característico del fondo urbano para PM₁₀ (29-34 µgPM₁₀/m³) y en el límite superior de este rango para PM_{2.5} (18-23 µgPM_{2.5}/m³). Contrasta sin embargo la población de Monzón (17.215 habitantes) con la de Alcobendas (109.705 habitantes), lo cual sugiere que los niveles en Monzón son relativamente elevados para este tipo de núcleo urbano-industrial. Los niveles de NO₂, por otra parte, son reducidos si se comparan con los de Zaragoza (14 µg/m³ en Monzón frente a 30 µg/m³ en Zaragoza), con lo cual parecería que la fuente principal de emisión en Monzón no estaría relacionada con el tráfico vehicular, sino con la industria.

Tabla 2.4.4. Niveles medios anuales y mensuales de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ (µg/m³) registrados en la estación de Monzón con un contador óptico (valores corregidos con respecto a gravimetría) y dos captadores gravimétricos (PM₁₀ y PM_{2.5}) durante el año 2011. Se presentan también los promedios de NO (µg/m³), NO₂ (µg/m³), NO_x (µg/m³) y O₃ (µg/m³) registrados en la unidad móvil perteneciente al Gobierno de Aragón. Grav.: medidas obtenidas con los captadores gravimétricos. Aut.: medidas obtenidas con el contador óptico. n>50: número de superaciones del valor límite diario de 50 µg/m³ establecido por la directiva 2008/50/CE y el RD 102/2011. n>50 Afr: número de estas superaciones debidas a la incursión de masas de aire de origen africano. SD: disponibilidad de datos <60%.

Monzón	PM ₁₀ Grav.	PM _{2.5} Grav.	PM ₁₀ Aut.	PM _{2.5} Aut.	PM ₁ Aut.	n>50 Aut.	n>50 Afr Aut.
Ene	23	20	SD	SD	SD	0	0
Feb	43	SD	41	55	42	9	1
Mar	30	24	28	31	24	4	3
Abr	33	23	33	28	21	1	1
May	27	27	28	19	15	1	0
Jun	26	19	26	14	12	0	0
Jul	SD	SD	24	16	12	0	0
Ago	32	21	26	23	16	0	0
Sep	27	27	28	21	16	1	0
Oct	46	22	31	25	18	3	0
Nov	SD	SD	19	25	22	0	0
Dic	17	SD	21	28	24	1	0
Anual	31	23	28	26	20	20	5

Monzón	NO	NO ₂	NO _x	O ₃
Ene	SD	SD	SD	SD
Feb	6	24	33	36
Mar	3	17	23	52
Abr	2	12	15	62
May	2	11	15	69
Jun	2	10	14	70
Jul	2	10	13	68
Ago	2	12	15	63
Sep	3	15	20	48
Oct	4	15	21	43
Nov	5	15	24	24
Dic	8	18	29	21
Anual	4	14	20	50

El promedio anual de PM₁₀ obtenido en Monzón en 2011 no supera así el valor límite anual establecido por la Directiva 2008/50/CE y el RD 101/2011(40 µg/m³), y el promedio de PM_{2.5} se encuentra muy próximo al valor objetivo de 25 µg/m³. Se supera ligeramente en la actualidad el índice medio de exposición (IME) de 18 µg/m³ de PM_{2.5}

previsto para el año 2020. Finalmente, la directiva establece un máximo de 35 superaciones anuales del valor límite diario de 50 µg/m³ de PM₁₀. En los casos en que la disponibilidad de datos diaria es reducida, se establece el percentil 90.4 como valor límite diario, que debe ser inferior a 50 µg/m³. En el caso de Monzón, el percentil 90.4 corresponde a 47 µg/m³, y por lo tanto se cumple la normativa en lo referente al valor límite diario.

En base a los datos generados por el equipo automático (dada su mayor disponibilidad de datos) y tras el análisis de los escenarios meteorológicos predominantes, se concluye que 5 de estas superaciones coincidieron con episodios de intrusión de masas de aire de origen africano. Si se observan los datos gravimétricos, el percentil 90.4 excluyendo los episodios africanos asciende a 45.2 µg/m³, de modo que se cumple de nuevo el criterio referente al valor límite diario. La contribución neta de polvo africano al promedio anual de PM₁₀ (1.1 µg/m³) se calcula en base a los mismos datos que para Zaragoza, y por tanto es también ligeramente inferior al rango habitual de 2-3 µg/m³ para esta región (Querol et al., 2009).

La variación mensual de los niveles medios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en Zaragoza y Monzón se muestra en la Figura 2.4.7, utilizando instrumentación manual de referencia (Grav.) y automática corregida (Aut.). Como se ha descrito anteriormente, las diferencias entre los datos obtenidos por ambos métodos son esperables, debido a que las medidas gravimétricas corresponden a aproximadamente 5-6 datos/mes, mientras que con el equipo automático se obtienen datos diarios durante todo el mes. Dada la relativamente baja cobertura de datos gravimétricos, las tendencias que se describen a continuación se refieren a las medidas obtenidas con los equipos automáticos. En ambas ciudades se observa la misma tendencia para las tres fracciones granulométricas (PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁), con máximos invernales que se corresponden con periodos de estancamiento anticiclónico (con frecuentes inversiones térmicas) bajo los cuales las altas presiones favorecen la acumulación de contaminantes antropogénicos emitidos localmente y de granulometría característica fina. Destacan especialmente los meses de enero y febrero, durante los que se alcanzaron los máximos anuales de PM₁₀ y PM_{2.5} (>50 µg/m³ para ambas fracciones granulométricas, con el equipo automático) en ambas ciudades debido al citado estancamiento atmosférico y a una reducida tasa de precipitación (15-20 mm en febrero, Figura 2.4.8). Destacan los meses de noviembre y diciembre en Monzón, debido a la ausencia de un incremento en los niveles de partículas gruesas (PM₁₀) coincidiendo con el final del año. Al igual que en Zaragoza, en los niveles de partículas finas sí se aprecia un incremento progresivo de junio a diciembre. Esta ausencia de un segundo máximo invernal de PM₁₀ en Monzón podría estar relacionada con la alternancia de periodos de precipitación y de situaciones de estancamiento atmosférico. La elevada tasa de precipitación inhibe la resuspensión de materia mineral de granulometría gruesa, tanto por el lavado atmosférico como por el lavado del material particulado depositado sobre el firme de rodadura que no es por tanto resuspendido por el tráfico rodado.

A diferencia de otras regiones españolas, la influencia de los episodios de polvo africano es mínima en Aragón. Los meses con niveles más reducidos de partículas en ambas ciudades (19-24 µgPM₁₀/m³, y 10-14 µgPM_{2.5}/m³, según el método automático), exceptuando noviembre y diciembre, coincidieron en 2011 con el periodo estival caracterizado por temperaturas elevadas que favorecen la dispersión de contaminantes y su dilución en una capa de mezcla de mayor altitud.

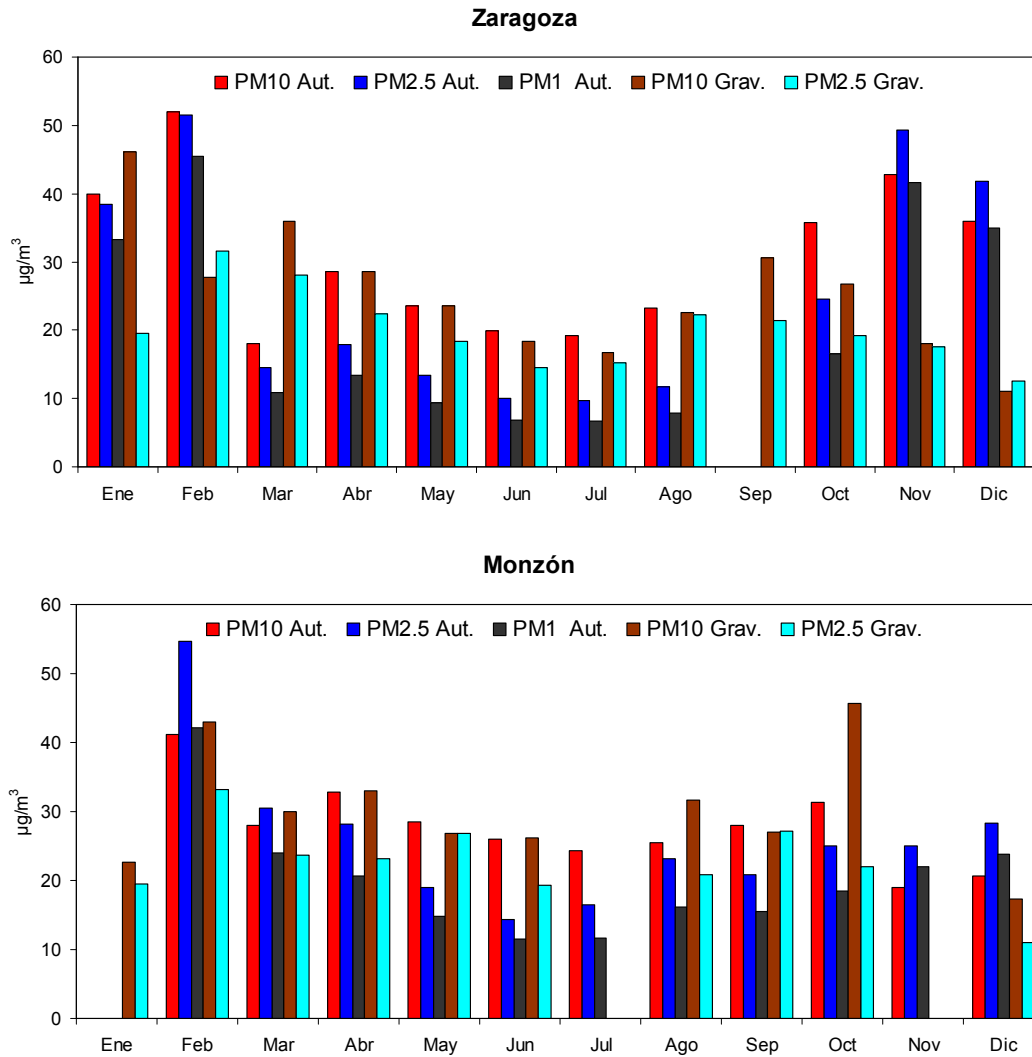


Figura 2.4.7. Variación estacional de los niveles medios mensuales de partículas registrados durante el año 2011: Zaragoza (superior) y Monzón (inferior). Grav.: medidas gravimétricas. Aut.: medidas realizadas con un equipo automático cuyos valores han sido corregidos con respecto a los equipos gravimétricos.

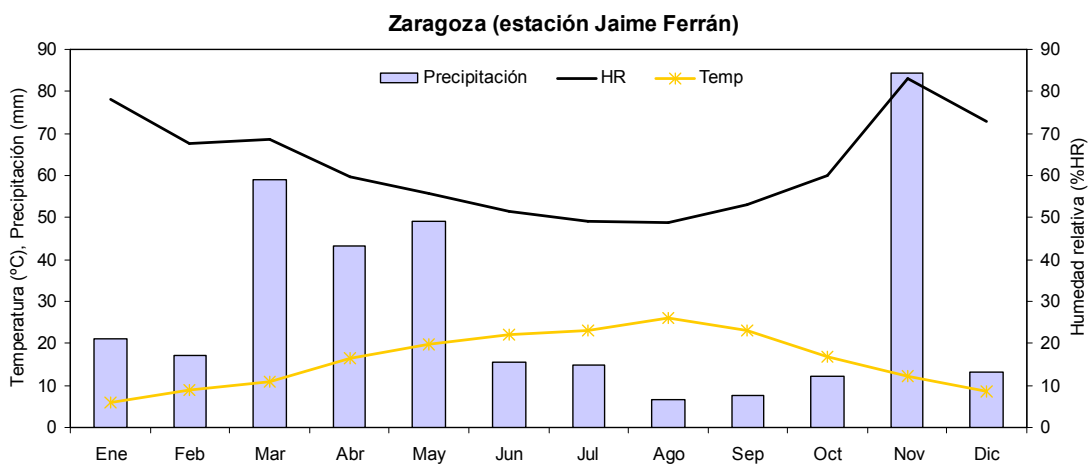


Figura 2.4.8. Temperatura, humedad y precipitación acumulada mensual para 2011 en la estación Jaime Ferrán del Ayuntamiento de Zaragoza.

La Figura 2.4.9 presenta la evolución anual de los niveles diarios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ obtenidos con el equipo automático y corregidos según la instrumentación gravimétrica. Esta representación de los datos permite evaluar la representatividad de las medias mensuales (Tablas 2.4.2 y 2.4.3). Los resultados demuestran que en ambas ciudades las medias mensuales reflejan correctamente la evolución de los niveles de partículas a lo largo del año, con niveles máximos en enero y febrero y mínimos en torno al verano como se ha descrito en párrafos anteriores. En el caso de Monzón, se aprecia una menor variabilidad diaria que en el caso de Zaragoza. Asimismo, destaca la elevada variabilidad de la granulometría de las partículas en ambas ciudades: mientras que en los meses de invierno es prácticamente imposible distinguir la fracción PM₁₀ de las fracciones finas (véase el caso de Zaragoza, Figura 2.4.9) e incluso se observa que al corregir los datos automáticos se obtienen por una aproximación inexacta niveles de PM₁₀ inferiores a los de PM_{2.5} o PM₁ (caso de febrero en Monzón), en los meses de verano se distingue claramente un incremento de la fracción gruesa (PM_{2.5-10}). Este incremento es debido principalmente a los procesos de resuspensión de material particulado a escala local (por causas antropogénicas o vientos locales) y al transporte de materia mineral a escala regional como consecuencia de una mayor dispersión. La incertidumbre de la corrección de los equipos automáticos en ambas ciudades deriva de la baja cobertura de datos gravimétricos obtenida a lo largo de 2011.

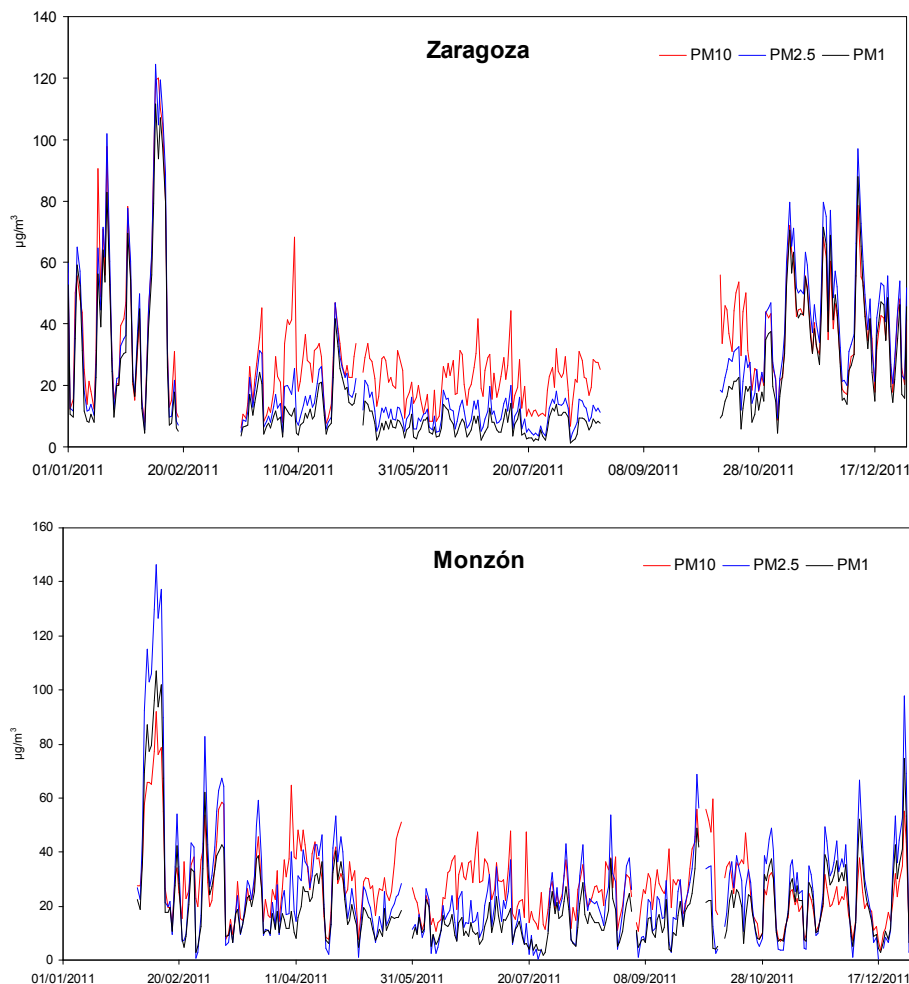


Figura 2.4.9. Variación estacional de los niveles medios diarios de partículas registrados durante el año 2011 (equipo automático, valores corregidos): Zaragoza (superior) y Monzón (inferior).

La granulometría del material particulado atmosférico en Zaragoza y Monzón (Figura 2.4.10) presenta claras variaciones a lo largo del año, como se ha discutido en párrafos anteriores. Es necesario destacar que los ratios >1 obtenidos en ambas estaciones (especialmente en Monzón) están directamente relacionados con la cobertura de datos gravimétricos. Con promedios anuales de PM_{2.5}/PM₁₀ de 0.77 y 0.90 en Zaragoza y Monzón, respectivamente, y PM₁/PM₁₀ de 0.74 y 0.82 (Zaragoza y Monzón, respectivamente), se evidencia que la granulometría del material particulado en ambas ciudades es predominantemente fino y con escasa influencia de partículas gruesas. Estos valores son similares a los obtenidos en estaciones urbanas del centro y Norte de Europa (0.8-0.9, Putaud et al., 2004), y superiores a los característicos de estaciones urbanas en Madrid o Barcelona (0.62, Querol et al., 2004a). Por otra parte, los valores diarios mínimos del ratio PM_{2.5}/PM₁₀ en Zaragoza (0.40) y Monzón (0.30), obtenidos en verano, son similares o inferiores al promedio anual registrado en estaciones urbanas del Sur de la Península Ibérica (Andalucía) y Canarias (0.53 y 0.45, respectivamente, Querol et al., 2004a). Estacionalmente, la Figura 2.4.10 muestra una clara tendencia en Zaragoza, con máximos invernales del ratio PM_{2.5}/PM₁₀ que también se observa aunque de forma menos evidente en Monzón. Estos resultados confirman de nuevo la prevalencia de las emisiones antropogénicas locales en invierno frente a la mayor presencia en verano de materia mineral gruesa procedente de procesos de resuspensión a escala regional. Por tanto, es posible concluir que las fuentes emisoras de partículas atmosféricas en Zaragoza y Monzón presentan una determinada estacionalidad y varían en función de las diferentes épocas del año.

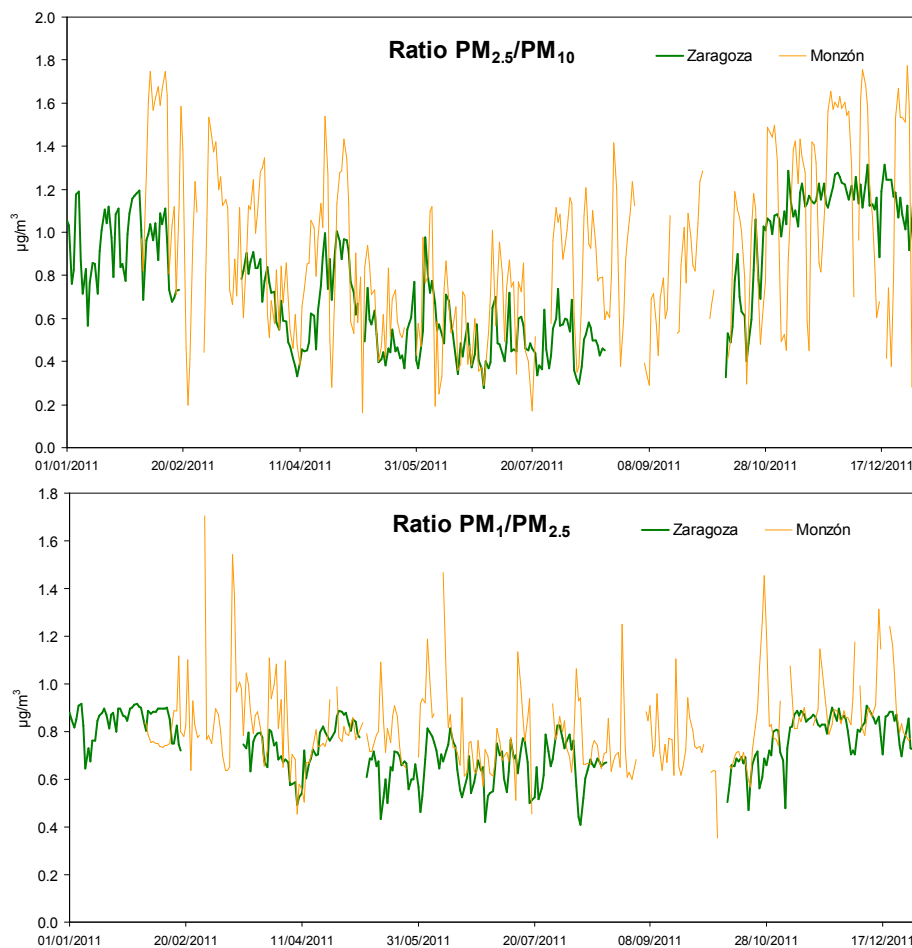


Figura 2.4.10. Evolución estacional de los ratios PM_{2.5}/PM₁₀ y PM₁/PM₁₀ en Zaragoza y Monzón en 2011, calculados a partir de los datos obtenidos con el equipo automático una vez aplicado el factor de corrección.

2.4.6. Patrones diarios y estacionales

Zaragoza

Las Figuras 2.4.11 y 2.4.12 muestran las variaciones a escala diaria y horaria de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ y contaminantes gaseosos (NO₂, O₃ y CO) a lo largo del año 2011 en Zaragoza. El ciclo diario de las tres fracciones de PM (paneles inferior izquierdo de las Figuras 2.4.11 y 2.4.12) muestra una clara influencia de las emisiones del tráfico vehicular, al mostrar dos máximos muy marcados a las horas de mayor tráfico en la mañana y la tarde (8-9h y 18-19h). El origen del segundo de los incrementos de partículas está relacionado con las emisiones del tráfico en el casco urbano, pero también con la concentración de los contaminantes en la capa de mezcla, cuyo espesor decrece hacia el final del día como consecuencia del descenso de las temperaturas superficiales. Como se muestra en el panel superior de las dos Figuras, este ciclo se repite de lunes a viernes y se hace menos evidente los fines de semana (especialmente en domingo), lo cual confirmaría su origen en las emisiones antropogénicas del tráfico rodado. Este patrón semanal es especialmente visible para PM₁₀ y algo menos para PM_{2.5} y PM₁, aunque en el promedio anual se aprecian igualmente los máximos del tráfico en PM_{2.5} y PM₁, como se ha descrito anteriormente. La ausencia de un ciclo horario tan marcado en PM_{2.5} y PM₁ como en PM₁₀ podría estar relacionada con el aumento de las fracciones finas al mediodía como consecuencia de la formación de compuestos secundarios y su acumulación a lo largo del día en la capa de mezcla. El descenso de los niveles de partículas del fin de semana (concretamente, del domingo) es apreciable en las tres fracciones granulométricas (panel inferior derecho, Figuras 2.4.11 y 2.4.12).

Los niveles medios horarios y diarios de los contaminantes gaseosos se ven afectados también por las emisiones vehiculares, como se muestra en la Figura 2.4.12. Los niveles de CO y NO₂ muestran un claro ciclo diario con máximos a las horas de mayor tráfico, que se repiten de lunes a viernes y que se hacen menos evidentes los sábados y domingos. El ciclo diario del ozono (O₃), por otra parte, es inverso al del NO₂ debido a que el ozono es consumido por los óxidos de nitrógeno procedentes de las emisiones vehiculares en entornos urbanos.

La relación entre los niveles de contaminantes particulados y gaseosos registrados en la estación de muestreo con la dirección del viento se aprecia en la Figura 2.4.13. En ella se muestra la correlación entre los valores medios horarios de PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁, NO₂, CO y O₃ con la dirección del viento a lo largo de 2011. La interpretación de este tipo de representación gráfica es especialmente interesante ya que permite evaluar la correlación entre ambas variables (concentración de contaminante y dirección del viento) a escala horaria, lo cual evita tener que calcular promedios vectoriales de la dirección del viento que en ocasiones pueden no ser representativos. Además, esta correlación se presenta ponderada en función de la velocidad del viento. Los resultados obtenidos son similares para las tres fracciones granulométricas del material particulado, indicando que las concentraciones son máximas en el entorno directo de la estación y también desde la dirección del viento de aproximadamente 100-120°, que se corresponde con el cauce del río Ebro. Este patrón indicaría que los principales focos de partículas en la estación de medida son las emisiones locales (de nuevo, el tráfico vehicular) y los aportes recibidos desde el núcleo urbano y transportados por el viento que se canaliza a lo largo del cauce del Ebro. Los aportes locales son máximos a velocidades de viento bajas (en el centro de la gráfica), mientras que los aportes recibidos desde el núcleo urbano e incluso a escala regional se registran coincidiendo con velocidades del viento más elevadas. Es interesante destacar que, a pesar de que las velocidades del viento son muy superiores desde el sector Noroeste (300°), las concentraciones de partículas asociadas a este tipo de transporte son reducidas.

Los contaminantes gaseosos indican un origen similar, según la Figura 2.4.13. Los niveles de NO₂ y CO maximizan en el entorno de la estación de medida con velocidades de viento bajas, así como en el sector Sureste (cauce del Ebro) con velocidades de viento más elevadas. Contrariamente, y tal como era de esperar, los niveles de ozono minimizan en estos mismos sectores, como consecuencia de la oxidación de los óxidos de nitrógeno procedentes del tráfico por parte del ozono. Por otra parte, los niveles de ozono maximizan con las máximas velocidades de viento procedentes del sector Sureste, debido a la formación de ozono durante el transporte a escala regional de las masas de aire.

Monzón

Las Figuras 2.4.14 y 2.4.15 muestran las variaciones a escala diaria y horaria de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ y contaminantes gaseosos (NO_x, NO₂ y O₃) en 2011 en Monzón. Los ciclos diarios obtenidos en Monzón son similares a los de Zaragoza, ya que se encuentran bajo la influencia de las emisiones del tráfico vehicular en el entorno de la estación y en el núcleo urbano de Monzón. El ciclo diario de las tres fracciones de PM (paneles inferior izquierdo de las Figuras 2.4.14 y 2.4.15) muestra dos máximos muy marcados a las horas de mayor tráfico en la mañana y la tarde (8-9h y 18-19h), aunque a diferencia de Zaragoza los niveles alcanzados por la tarde son muy superiores (37-40 µg/m³ de PM₁₀) a los registrados durante el máximo matinal (30 µg/m³). Esta diferencia se observa sobre todo en la fracción gruesa, por lo que podría ser debida a los aportes de partículas procedentes del cauce del Cinca (resuspensión de materia mineral regional, o aportes industriales) cuya influencia es mayor a partir del mediodía como consecuencia de la activación de la convección y los fenómenos de transporte mesoescalares. El panel superior de las dos Figuras muestra cómo este ciclo se repite de lunes a viernes e incluso sábado y se hace menos evidente los domingos, lo cual confirmaría su origen en las emisiones antropogénicas del tráfico rodado. En el caso de Monzón, este patrón semanal es especialmente visible para PM₁₀ y PM_{2.5}, y algo menos para PM₁. El descenso de los niveles de partículas del fin de semana (concretamente, del domingo) es apreciable en las tres fracciones granulométricas (panel inferior derecho, Figuras 2.4.14 y 2.4.15).

Los niveles medios horarios y diarios de NO, NO₂ y O₃ reflejan las tendencias y fuentes descritas con anterioridad. El tráfico vehicular parece ser la fuente principal de NO y NO₂, ya que se observa la misma tendencia diaria descrita para PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁. Esta tendencia se repite de lunes a viernes, y que se hace menos evidente los sábados y domingos. A pesar de que ambos compuestos gaseosos siguen la misma tendencia diaria, es interesante destacar la diferencia entre los niveles de ambos en la mañana y la tarde. Mientras que los niveles de NO durante la tarde son inferiores a los de la mañana, las concentraciones de NO₂ son superiores durante la tarde. Ello podría ser debido a la existencia de una fuente adicional de NO₂ por la tarde, como se verá a continuación, además de a la oxidación de NO a NO₂ y NO_x a lo largo del día. El ciclo diario del ozono (O₃), al igual que en Zaragoza, es inverso al del NO₂.

La relación entre los niveles de contaminantes particulados y gaseosos registrados en la estación de muestreo con la dirección del viento se aprecia en la Figura 2.4.16. Las fracciones finas (PM_{2.5} y PM₁) presentan las concentraciones más elevadas en la dirección del núcleo urbano (90°) y con velocidades intermedias o bajas, lo cual sugiere el tráfico vehicular como la fuente principal de este tipo de partículas. En el caso de PM₁₀, desde esta misma dirección del viento se registran concentraciones intermedias (30-40 µg/m³), procedentes de la resuspensión del polvo de carretera en el núcleo urbano y también del propio parque en el que se encontraba ubicada la estación de medida. Sin embargo, destaca la dirección 300-330° por coincidir con las concentraciones más elevadas de PM₁₀ (60 µg/m³) bajo velocidades de viento elevadas. Con objeto de verificar la representatividad de estos puntos se calculó este

resultado aplicando una función (*min.bin*) que permite eliminar datos si estos no se repiten dentro de un rango determinado más de 3 veces consecutivas. De este modo, se asegura que el resultado no se encuentra afectado por valores puntuales que puedan ser anómalos. En este caso se aplicó dicha función con 3 y 5 como parámetros de referencia, pero el resultado permaneció inalterado. Se concluye por tanto que, efectivamente, las masas de aire canalizadas a través del cauce del río Cinca constituyen un aporte de concentraciones elevadas de PM₁₀, posiblemente procedente de la resuspensión a escala regional de materia mineral o de las industrias ubicadas en el polígono industrial de Las Paules (resuspensión de materias primas, por ejemplo). Los análisis químicos posteriores permitirán identificar con mayor precisión el origen de este material particulado de granulometría gruesa.

Los contaminantes gaseosos también presentan una distribución interesante. Los niveles de NO_x y NO₂ son inversos a los de O₃, al igual que en Zaragoza, con máximos niveles de NO_x y NO₂ procedentes del núcleo urbano (90°) y ligeramente en el entorno directo de la estación. Su origen se interpreta por tanto como el tráfico vehicular. Además de esta tendencia, es interesante observar que también se detectan concentraciones elevadas de NO₂ en la dirección de 300-330°, al igual que en el caso del PM₁₀. Ello pondría en evidencia la existencia de una fuente adicional de NO₂, probablemente el polígono industrial de Las Paules dado que las concentraciones elevadas de NO₂ coinciden con velocidades medias y altas de viento.

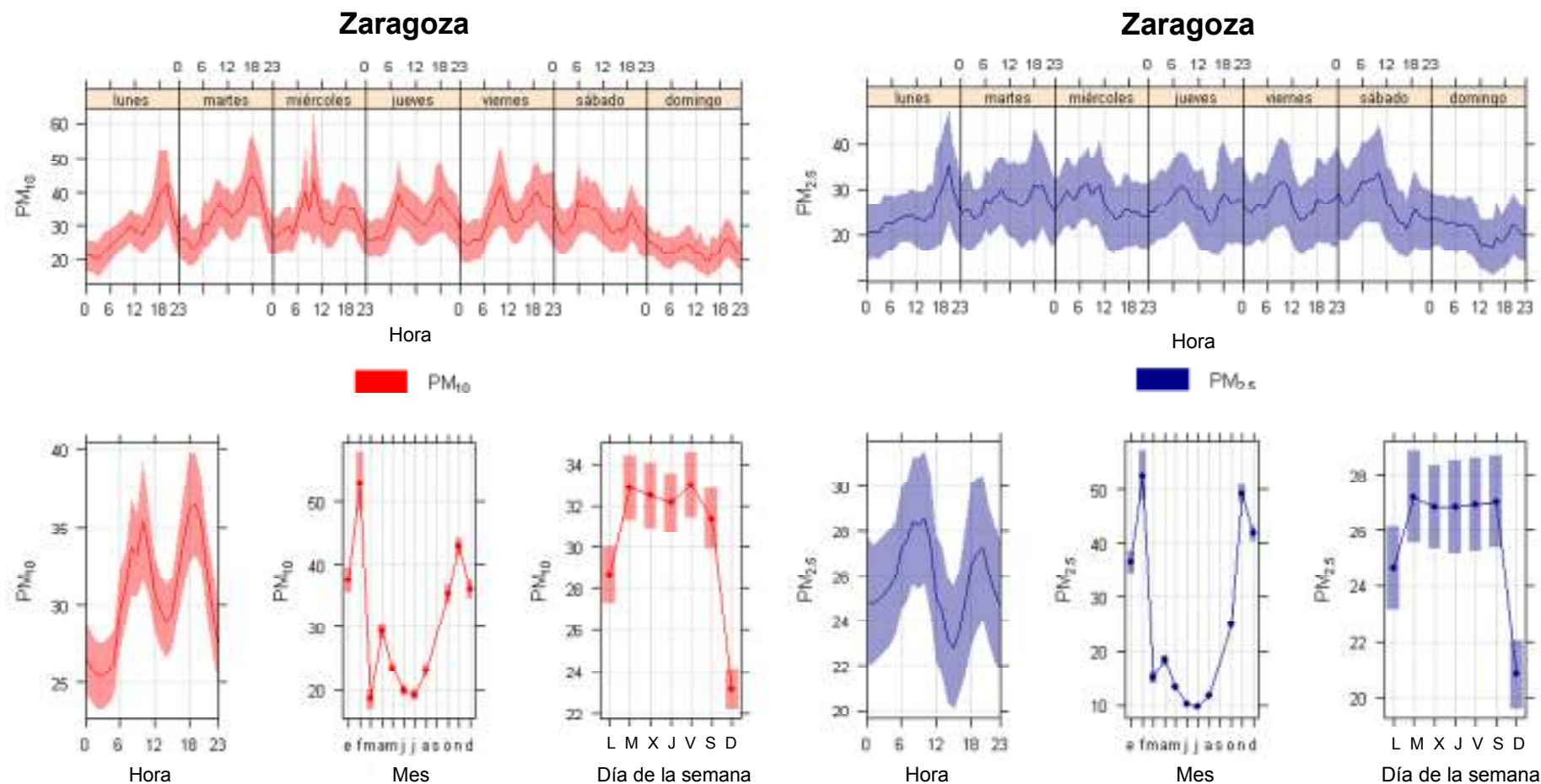


Figura 2.4.11. Evolución anual de los niveles horarios medios para cada mes de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en la estación de Plaza de España durante 2007, así como de la temperatura y humedad en la misma estación.

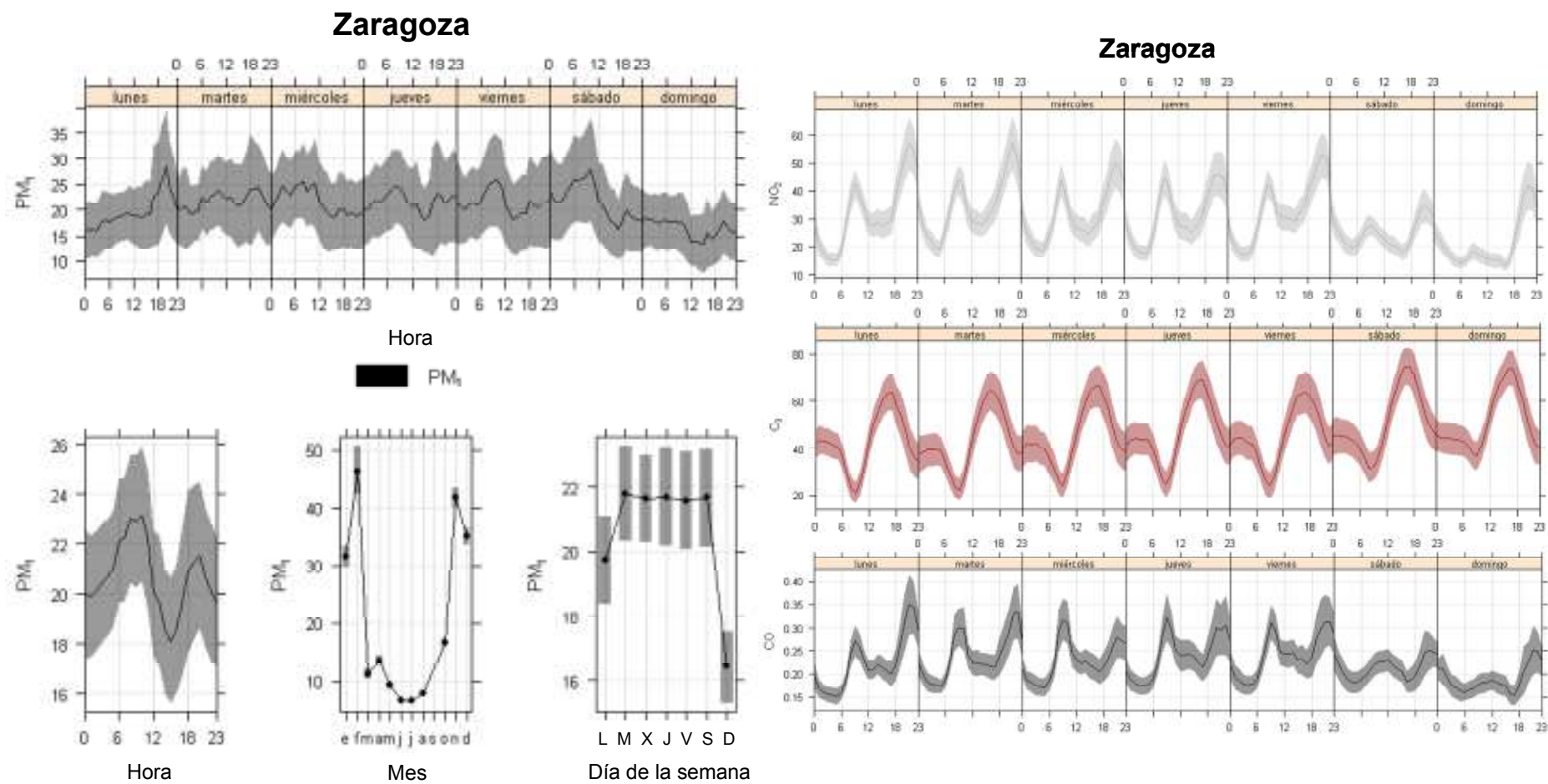


Figura 2.4.12. Evolución anual de los niveles horarios medios para cada mes de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en la estación de Plaza de España durante 2007, así como de la temperatura y humedad en la misma estación.

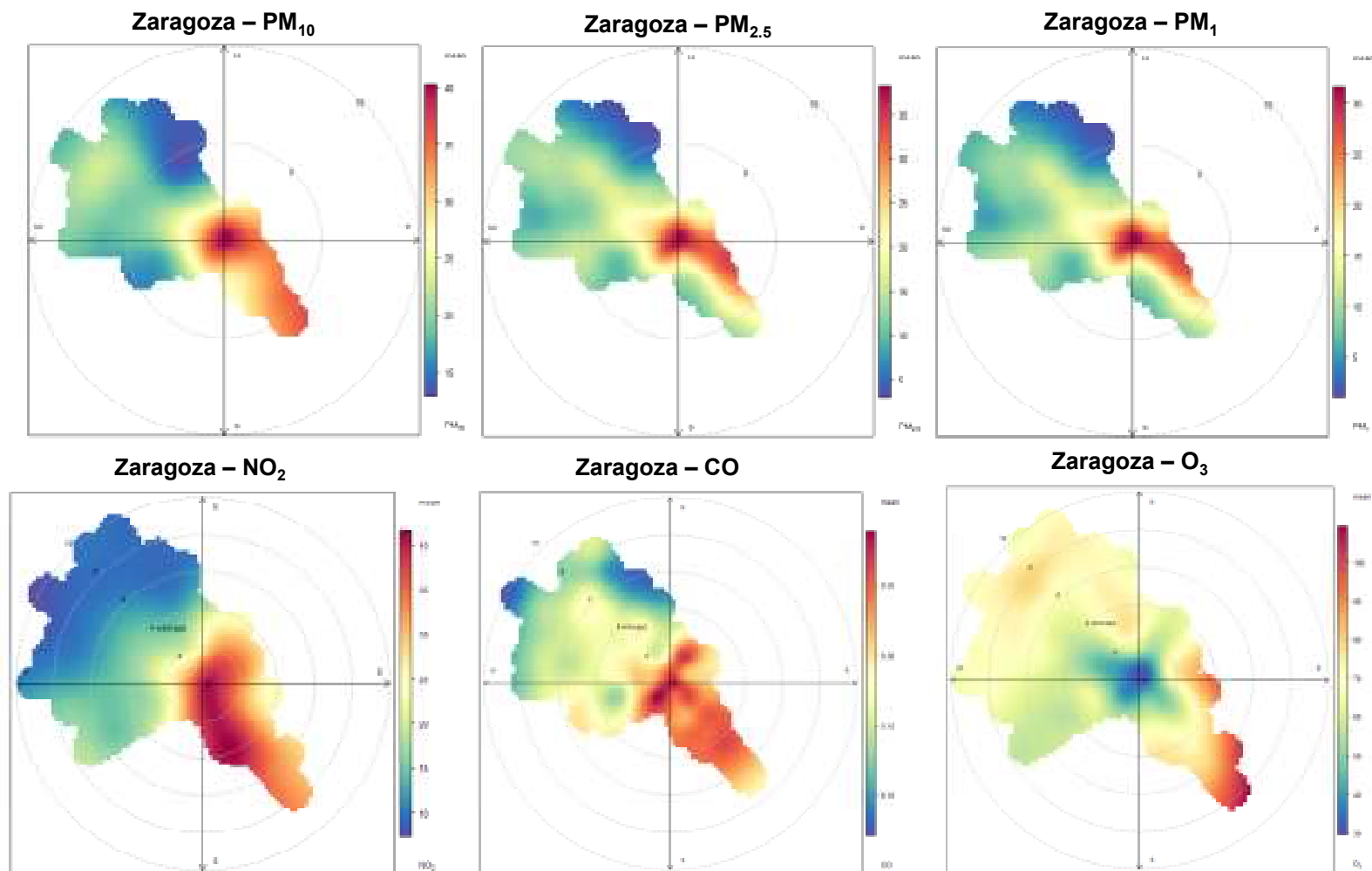


Figura 2.4.13. Correlación entre los niveles medios horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en la estación de Plaza de España y la dirección del viento para los meses de marzo, abril y agosto de 2007.

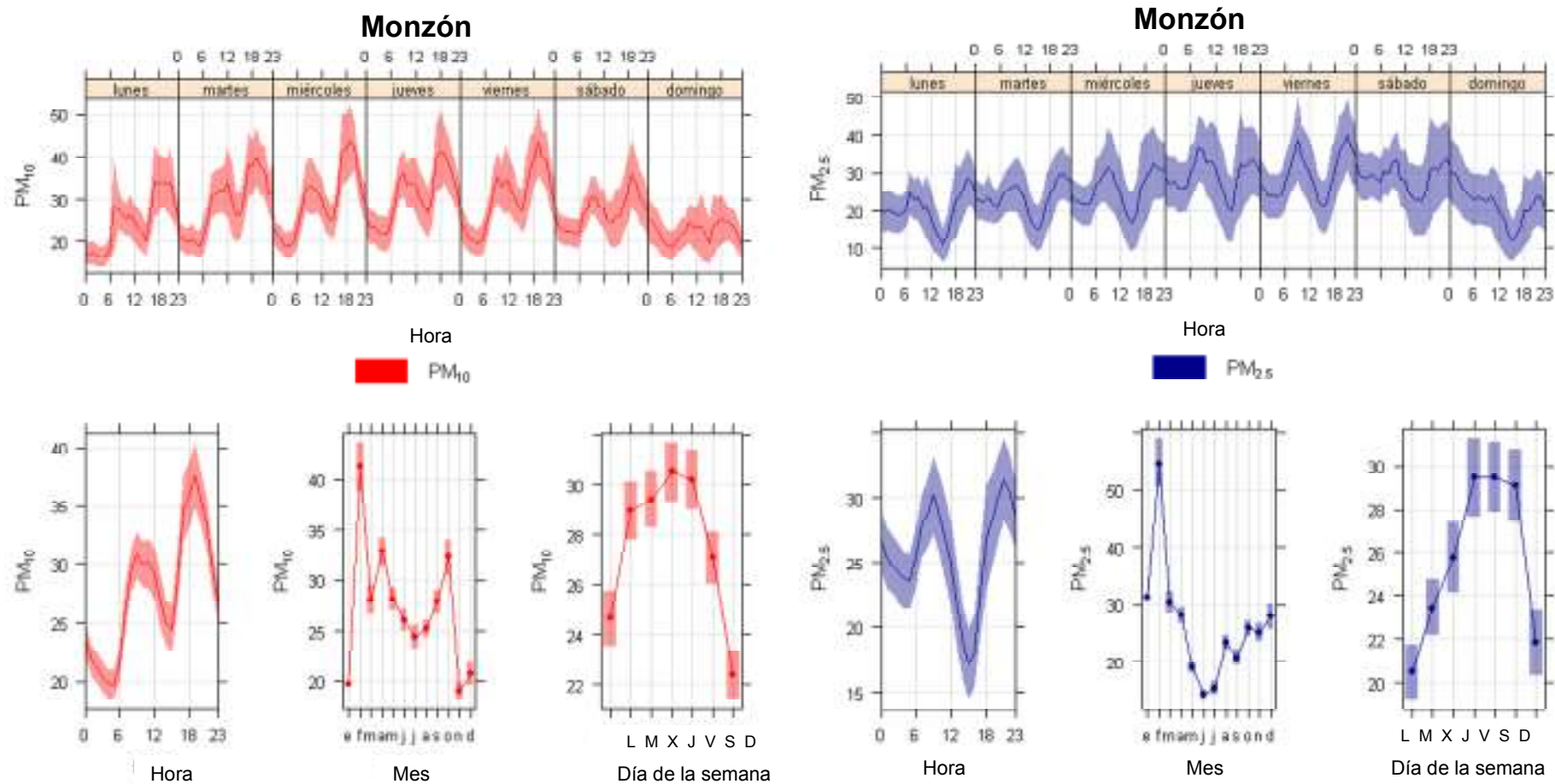


Figura 2.4.14. Evolución anual de los niveles horarios medios para cada mes de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en la estación de Plaza de España durante 2007, así como de la temperatura y humedad en la misma estación.

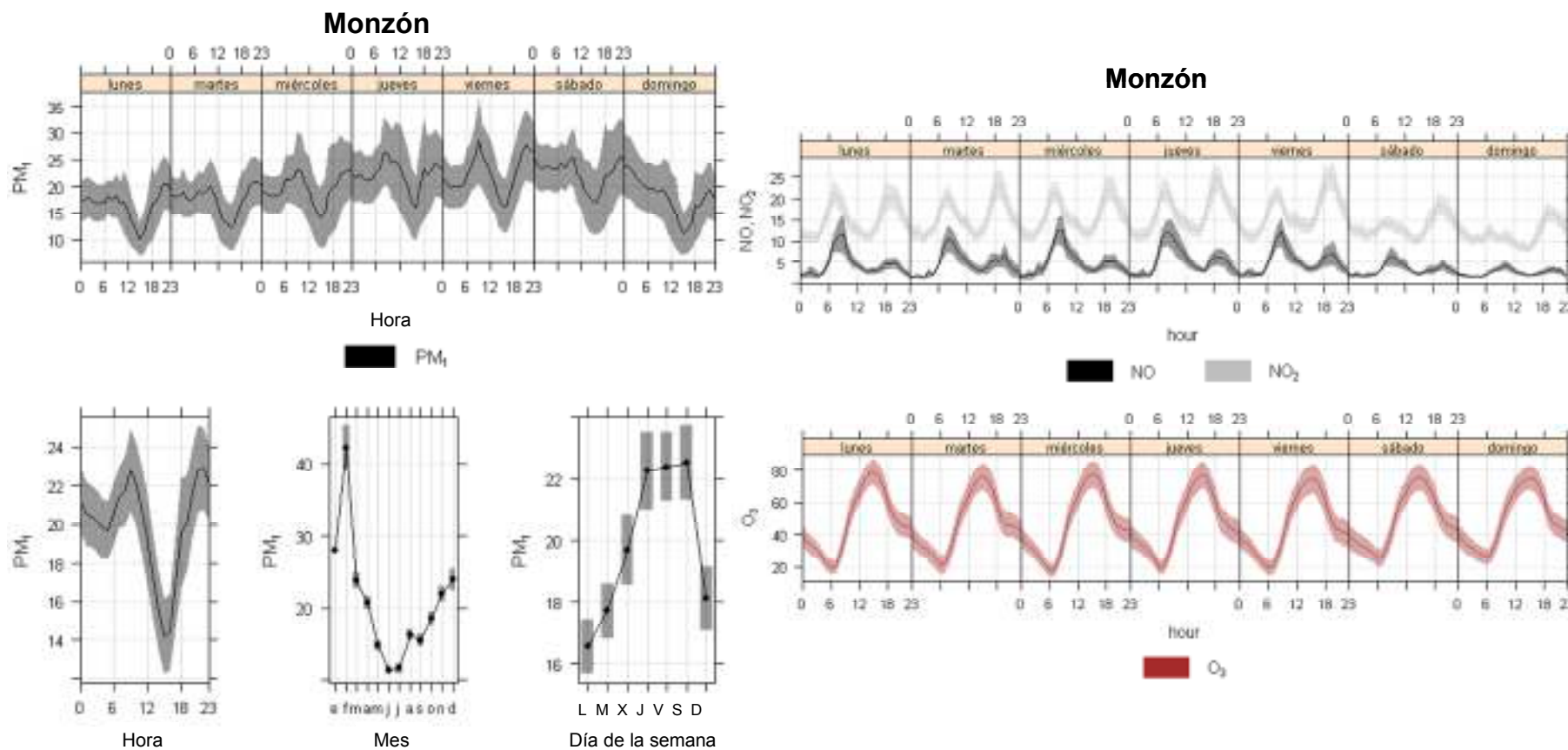


Figura 2.4.15. Evolución anual de los niveles horarios medios para cada mes de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en la estación de Plaza de España durante 2007, así como de la temperatura y humedad en la misma estación.

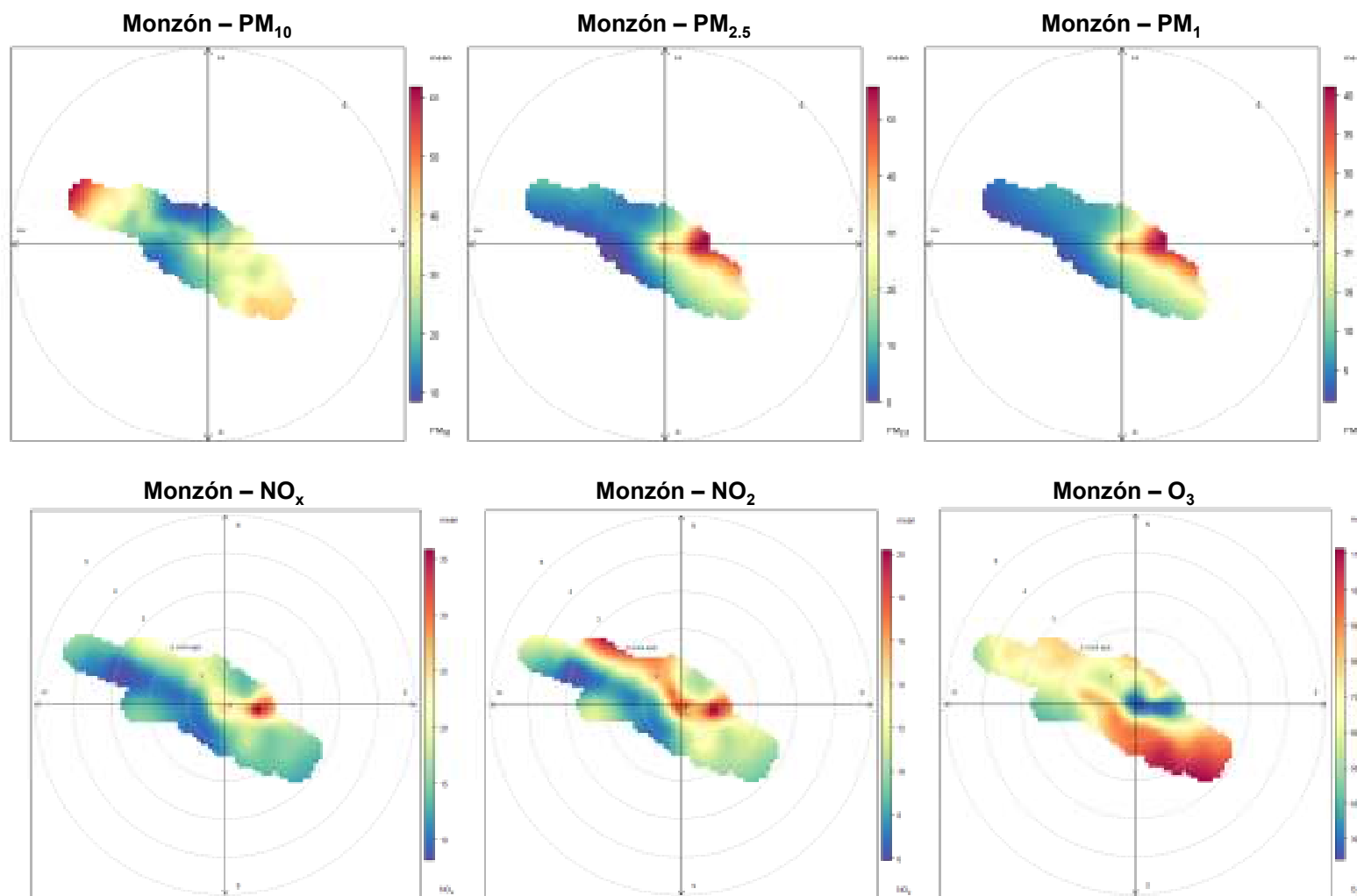


Figura 2.4.16. Correlación entre los niveles medios horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en la estación de Plaza de España y la dirección del viento para los meses de marzo, abril y agosto de 2007.

2.4.7. Interpretación de series mensuales de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁

A lo largo del año 2011 se realizó la interpretación de las series mensuales de niveles horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en Zaragoza y Monzón. Para ello se emplearon diversas herramientas como el estudio de mapas meteorológicos de escala sinóptica, el análisis de retrotrayectorias calculadas para 5 días mediante el modelo HYSPLIT v4 y la evaluación tanto de imágenes de satélite SeaWiFS como de mapas de aerosoles de modelos (SKIRON, NAAPs y BSC-DREAM). Con esta metodología se detectaron los escenarios de transporte que causan episodios de partículas en las estaciones en estudio, que se identificaron principalmente como eventos antropogénicos locales, europeos o de recirculación regional (Figuras 2.4.17 y 2.4.18), y aportes de larga distancia como los episodios de polvo africano (de origen natural). Además, se identificaron episodios de advección de masas de aire de origen atlántico con la consecuente reducción de los niveles de partículas en suspensión. Este tipo de episodio se registró con especial frecuencia en el verano de 2011, lo cual acortó la duración de los episodios regionales de verano e impidió la acumulación de contaminantes característica de estos últimos (Rodríguez et al., 2002). En 2011 se produjo un elevado número de eventos de recirculación regional de masas de aire en la zona de estudio. Durante estos episodios se inhibe la advección y la renovación de masas de aire por lo que los aerosoles se acumulan elevando las concentraciones de los contaminantes particulados y gaseosos.

Los episodios africanos no fueron frecuentes durante 2011 en Aragón, y fueron detectados principalmente en primavera y verano. Sin embargo, tres episodios fuera de la época estival (en marzo y abril) tuvieron el mayor impacto sobre los niveles de PM tanto en Zaragoza como en Monzón. Ello es debido a la intensidad de estos episodios y al hecho de que, en invierno, el transporte de las masas con alto contenido de materia mineral africana se produce en superficie mientras que en verano éste se produce generalmente en altura y su impacto sobre los niveles de partículas en superficie se produce por deposición vertical (Escudero et al., 2005). Por ello, el impacto sobre los niveles de partículas es menos evidente.

Finalmente, los episodios de contaminación de origen antropogénico local se detectaron con mayor frecuencia en invierno debido a la mayor frecuencia de inversiones térmicas y situaciones de estancamiento anticiclónico, que favorecen la acumulación de contaminantes a escala local. Algunos máximos de partículas registrados en Monzón son especialmente destacables, por su corta duración y fuerte intensidad (ver en julio, septiembre y octubre en la Figura 2.4.18). A diferencia de Monzón, los episodios de aportes locales en Zaragoza presentan una elevación gradual de los niveles de PM y una mayor duración (ver como ejemplo enero y diciembre 2011 en la Figura 2.4.17).

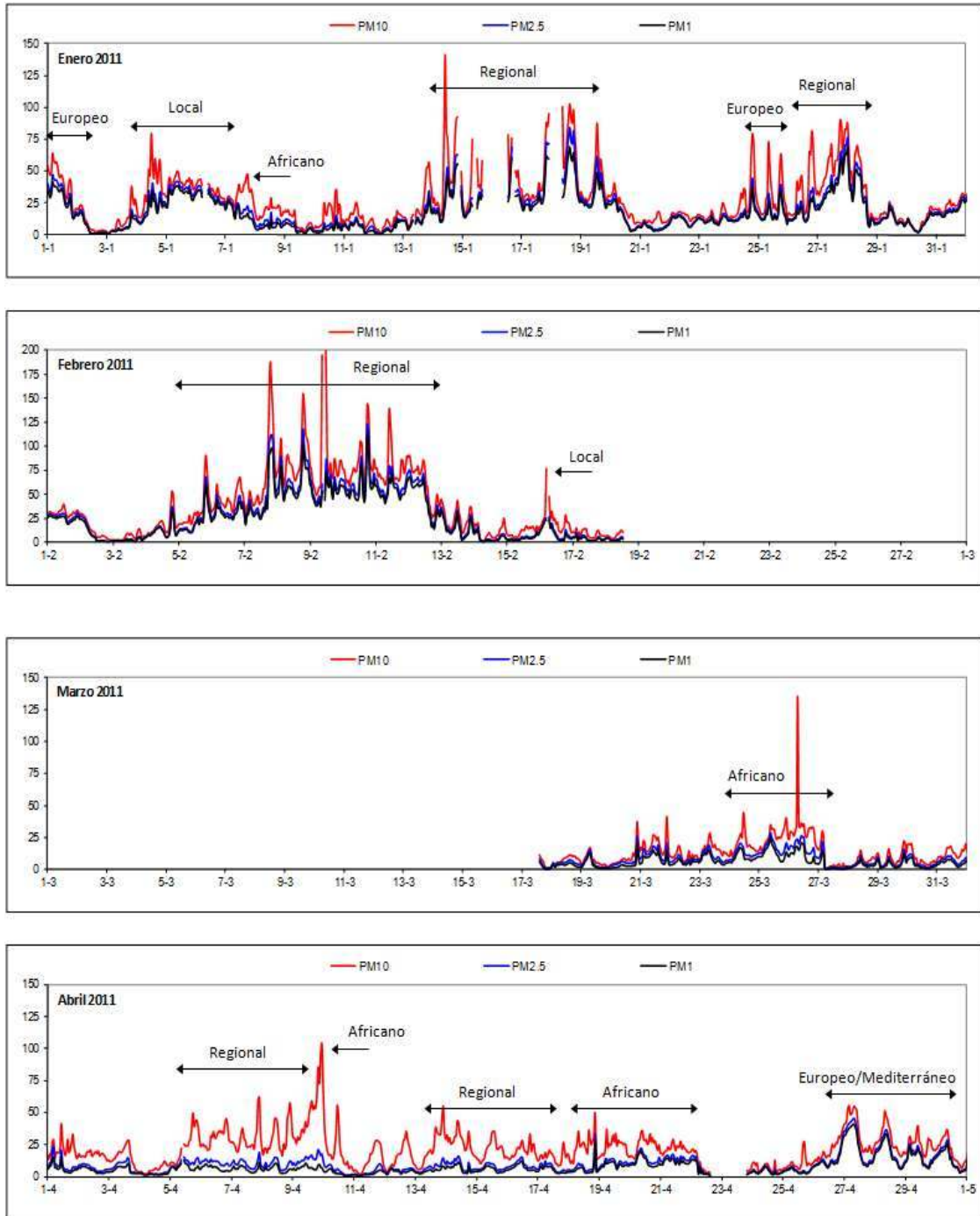


Figura 2.4.17. Series temporales de valores medios horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ para los meses de enero a diciembre de 2011 en Zaragoza. Se indican los diferentes tipos de episodios registrados.

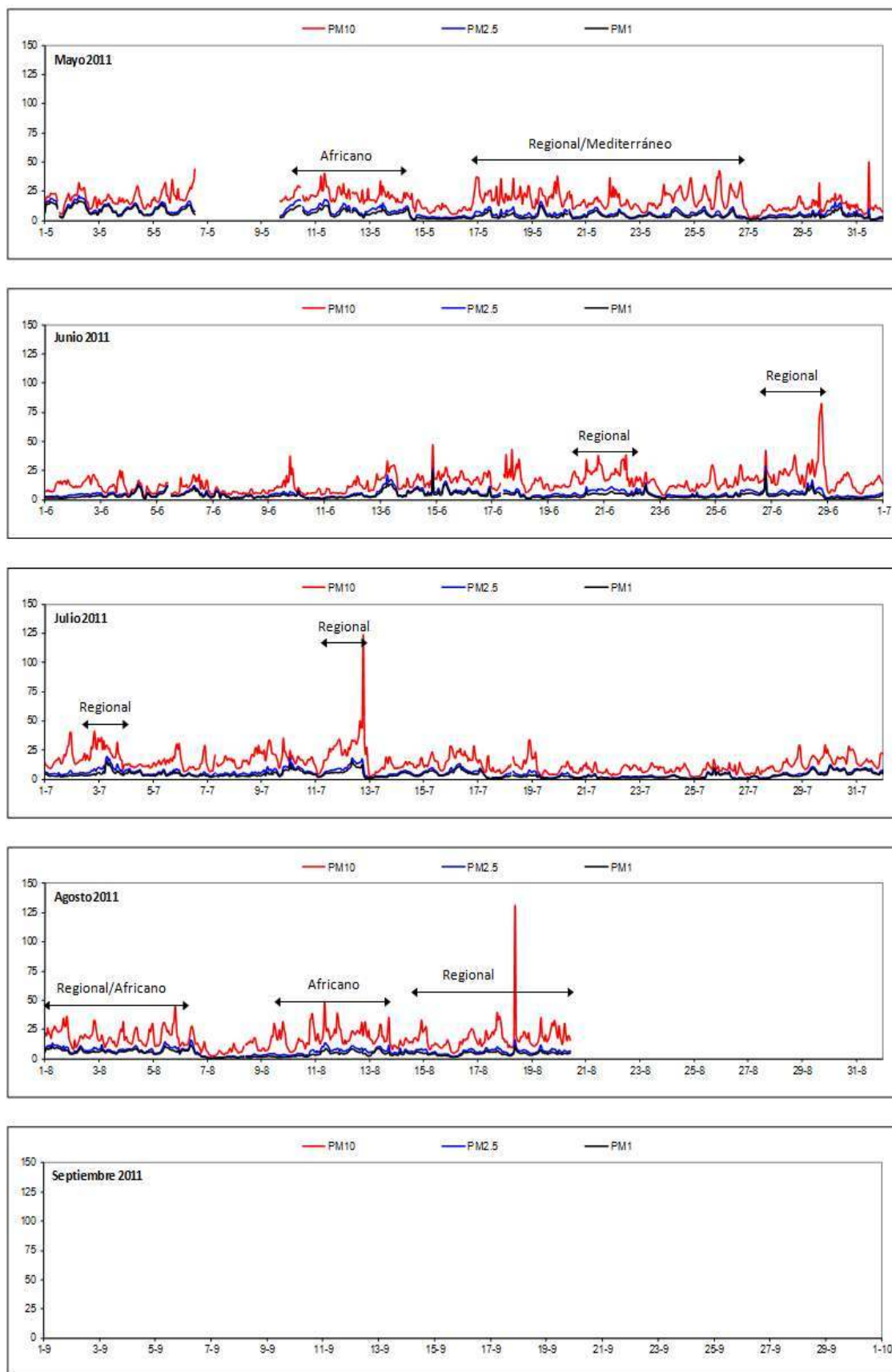


Figura 2.4.17. Continuación.

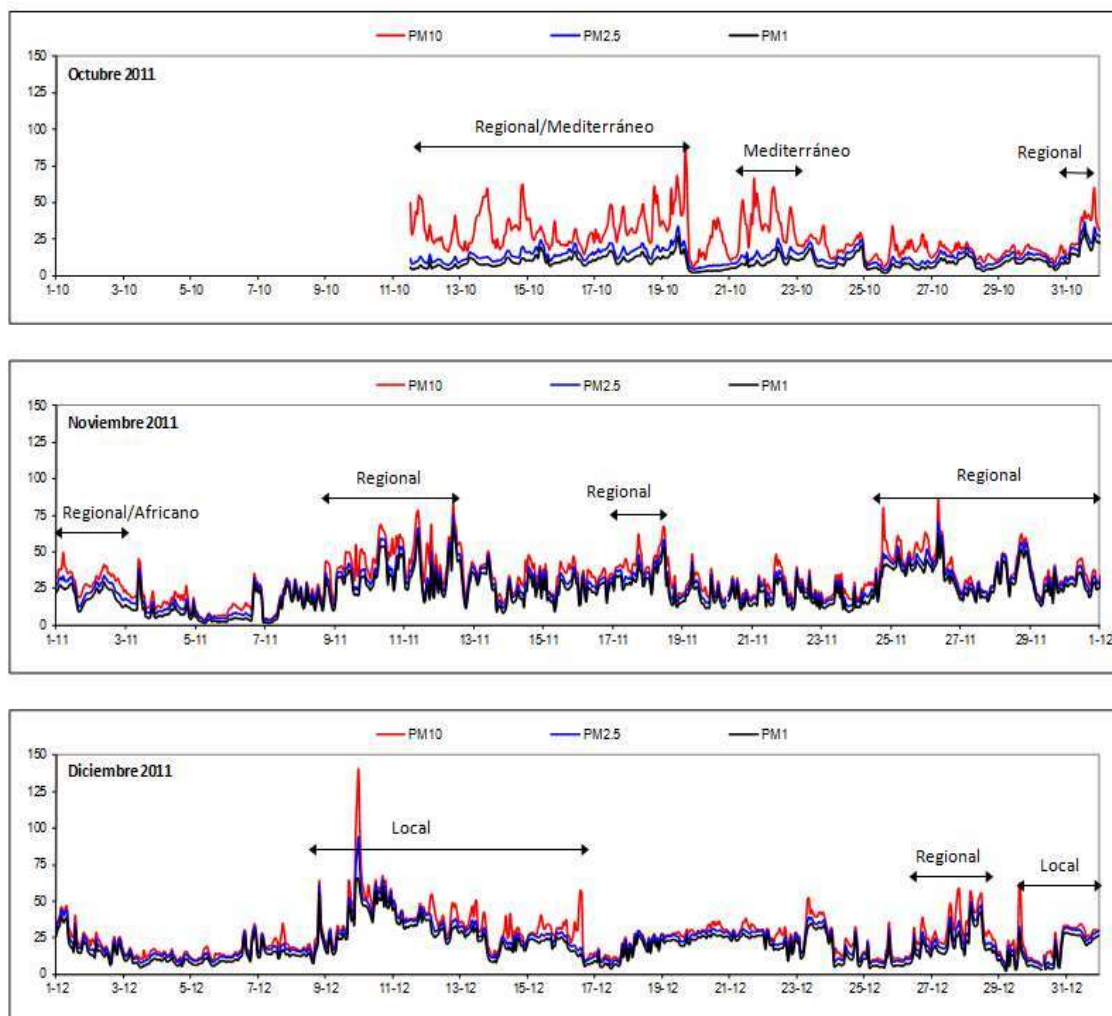


Figura 2.4.17. Continuación.

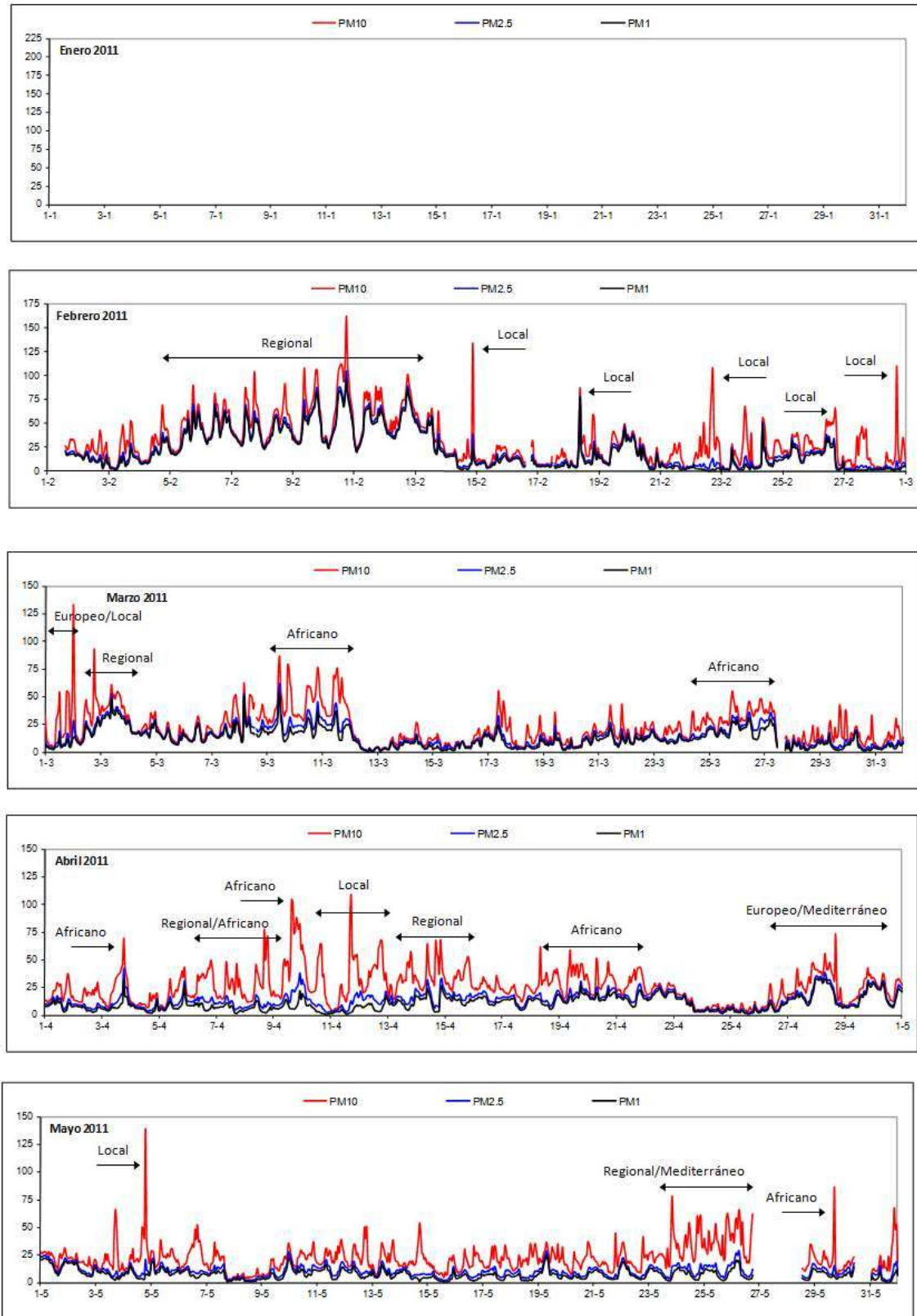


Figura 2.4.18. Series temporales de valores medios horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ para los meses de enero a diciembre de 2011 en Monzón. Se indican los diferentes tipos de episodios registrados.

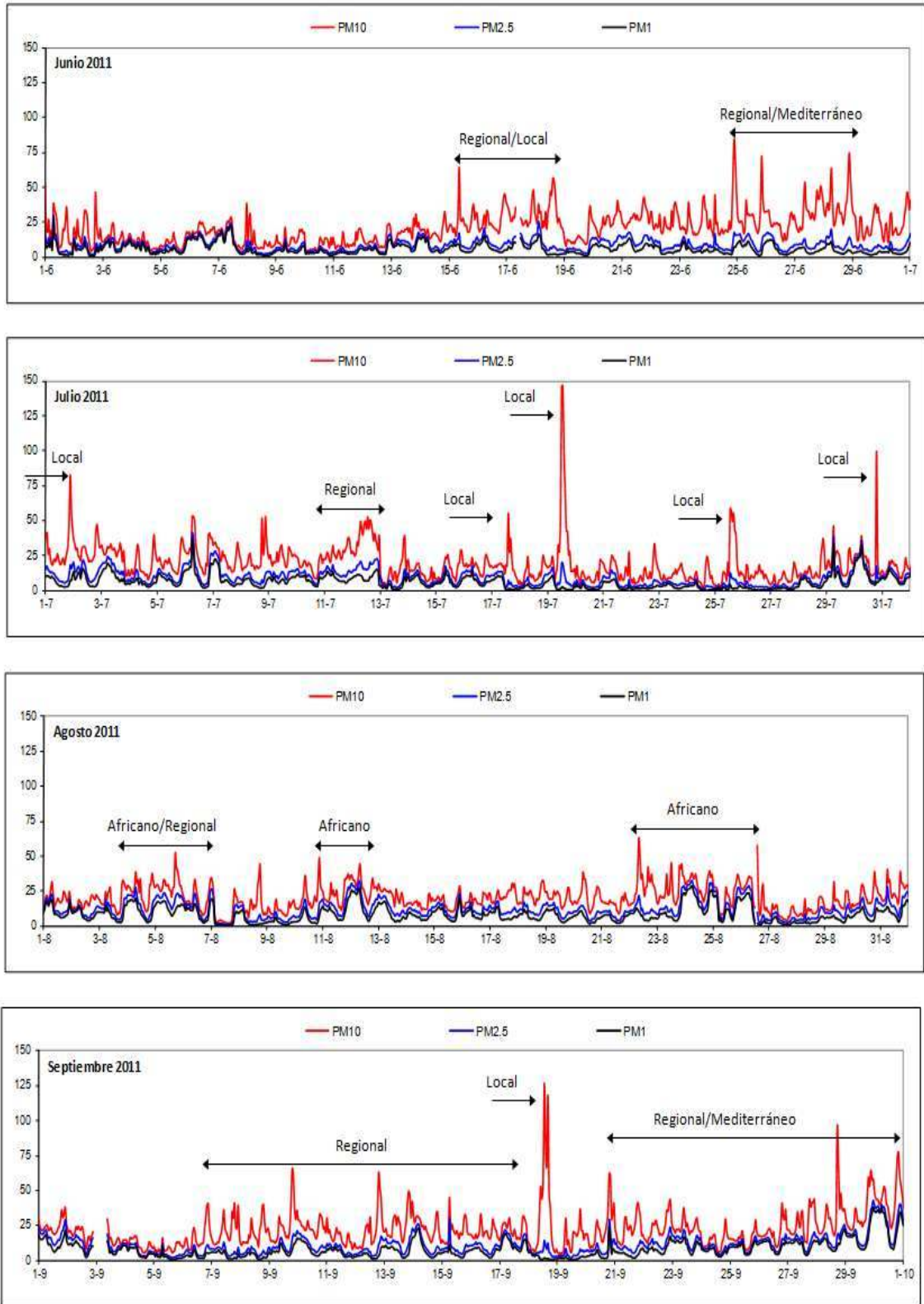


Figura 2.4.18. Continuación.

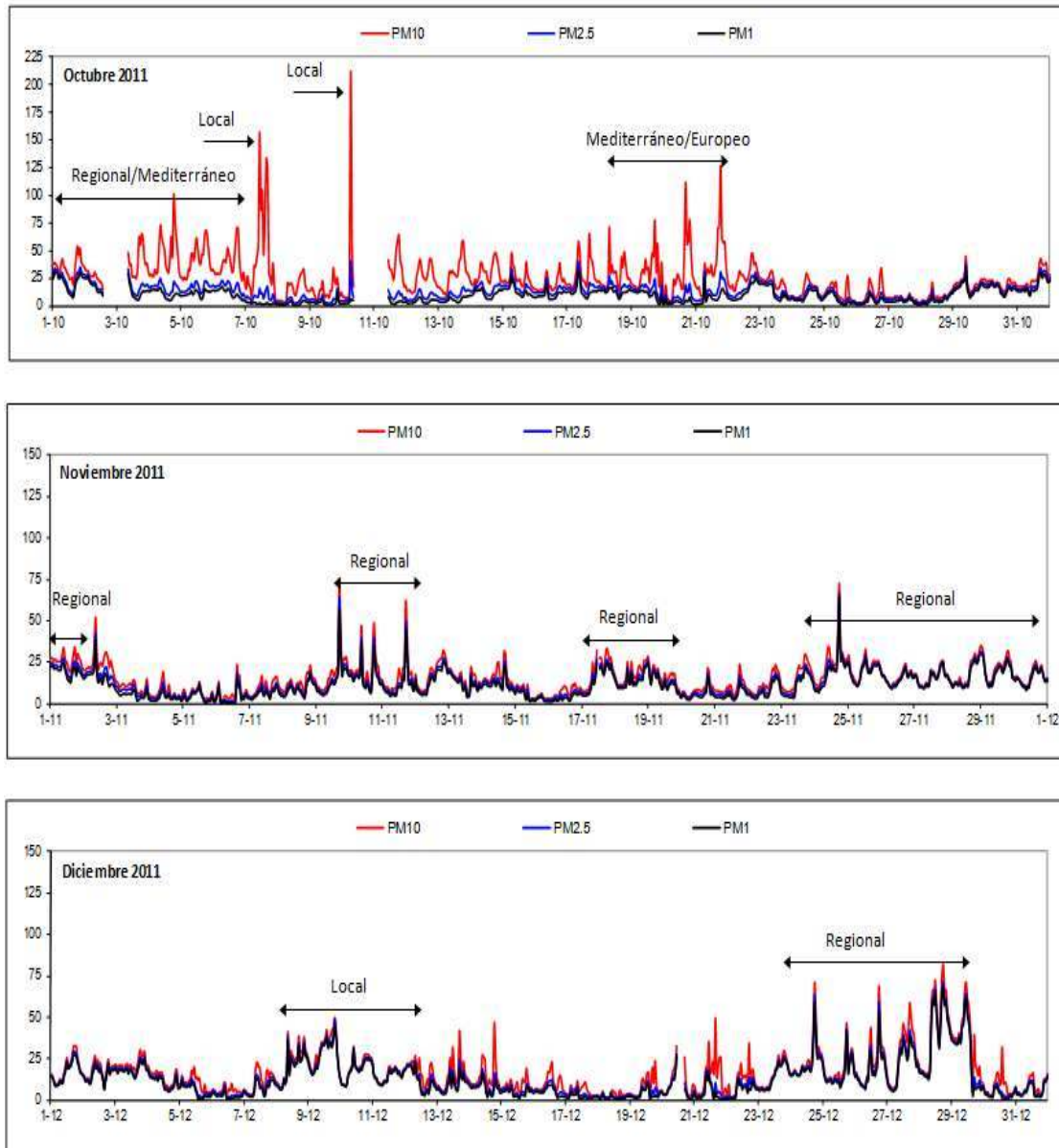


Figura 2.4.18. Continuación.

En la Figura 2.4.19 se muestra la frecuencia de procedencia de las masas de aire a escala sinóptica en Aragón durante 2011, a partir del estudio de retrotrayectorias diarias calculadas para 5 días con el modelo Hysplit. Los escenarios fuente definidos son los siguientes: Atlántico Norte (AN), Atlántico Noroeste (ANW), Atlántico Oeste (AW), continente africano (NAF), cuenca mediterránea (MED) y continente europeo (EU). Como se puede apreciar en la Figura 2.4.18, en la distribución por eventos de cada tipo acaecidos en 2011 sobre Aragón destaca la elevada proporción de episodios de recirculación regional de masas de aire (35%). La advección desde la zona del Atlántico oeste (18%) y los episodios africanos (13%) fueron los siguientes en cuanto a su frecuencia, mayor que la de las situaciones de transporte desde el Atlántico norte (10%), el Mediterráneo (9%), el Atlántico noroeste (8%) y el continente europeo (7%). Así, se identificaron dos escenarios de transporte principales en 2011 en Aragón, con una frecuencia similar: transporte Atlántico (36%) y recirculación regional (35%).

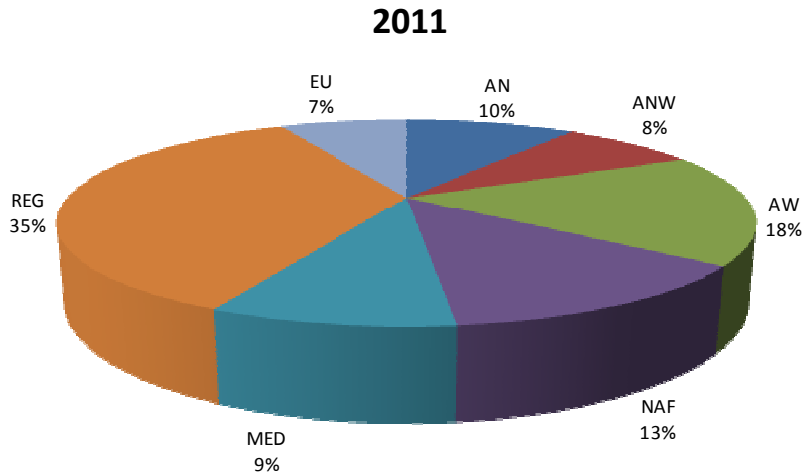


Figura 2.4.19. Frecuencia anual en 2011 de los diferentes escenarios de transporte atmosférico identificados para Aragón. AN, atlántico Norte; ANW, atlántico Noroeste; AW, atlántico Oeste; NAF, advección africana; MED, transporte desde la cuenca mediterránea; EU, transporte desde el continente europeo; REG: recirculación regional.

No existen referencias anteriores de estudios del origen de masas de aire en Zaragoza o Monzón por lo que sólo es posible comparar estos datos con otros procedentes de puntos del NE peninsular. Según Escudero et al. (2005), para el periodo 1998-2003 se estimó la frecuencia de escenarios de transporte Atlántico sobre el NE peninsular en un 42% de los días del año, y en un 23% para los episodios regionales. En base a estos datos, es posible concluir que en 2011 en Aragón los episodios de recirculación regional de masas de aire fueron especialmente frecuentes (35% frente a 23% en 1998-2003), en detrimento de los episodios de advección atlántica (36% frente a 42% en 1998-2003). También es destacable en 2011 una menor proporción de episodios africanos (16% en 1998-2003) y europeos (16% en 1998-2003) y un incremento de los episodios de transporte desde la cuenca Mediterránea (3% en 1998-2003).

A continuación, en la Tabla 2.4.5 se muestran los valores promedio de concentración de partículas para cada fracción granulométrica, en función del origen de las masas de aire.

Zaragoza

Los niveles de partículas registrados en la estación de la Cámara de Comercio en Zaragoza durante 2011 fueron máximos bajo los episodios de recirculación regional de masas de aire, con promedios de 29 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, 17 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, y 14 $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$. Por el contrario, los niveles más bajos se registraron durante episodios de advección atlántica norte (13 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, 5 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, y 4 $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$), seguidos de los Mediterráneos (21 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, 12 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, y 9 $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$). Los episodios africanos se caracterizaron por presentar niveles elevados de partículas gruesas (24 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) comparados con los obtenidos durante episodios atlánticos del oeste y del noroeste (19-21 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) y con los europeos (20 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$). Sin embargo y como era de esperar, esta tendencia no se mantiene en las fracciones más finas ya que durante los episodios africanos los niveles promedio de PM_{2.5} y PM₁ (13 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y 10 $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$) fueron menores que durante los eventos atlánticos occidentales (14-16 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y 11-13 $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$) y comparables a los obtenidos en los episodios europeos (13 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y 11 $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$). Es necesario destacar que la concentración media de PM₁₀ durante episodios AW es relativamente inusual (por lo elevada, 21 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$).

Monzón

Los niveles registrados durante 2011 en Monzón para cada escenario de transporte se muestran también en la Tabla 2.4.4. Los eventos que dieron lugar a los niveles más elevados durante el año en estudio fueron los episodios de transporte desde el Norte de África (26 µgPM₁₀/m³, 16 µgPM_{2.5}/m³, y 12 µgPM₁/m³), promedios muy similares a los obtenidos durante episodios de recirculación regional (25 µgPM₁₀/m³, 15 µgPM_{2.5}/m³, y 12 µgPM₁/m³) y mediterráneos (24 µgPM₁₀/m³, 15 µgPM_{2.5}/m³, y 13 µgPM₁/m³). Algo más reducidos fueron los niveles durante los episodios de advección de masas de aire europea (22 µgPM₁₀/m³, 11 µgPM_{2.5}/m³, y 9 µgPM₁/m³). Finalmente, los episodios Atlánticos se asociaron a los niveles más bajos de partículas (17-18 µgPM₁₀/m³, 8-11 µgPM_{2.5}/m³, y 6-9 µgPM₁/m³), como es habitual.

Tabla 2.4.5. Frecuencia anual y niveles medios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ registrados para los diferentes escenarios de transporte atmosférico distinguidos. AN, ANW, AW, ASW, advección atlántica N, NW, W y SW, respectivamente; NAF, advección africana; REG, recirculación regional; MED, transporte desde la cuenca mediterránea; EU, transporte desde Europa central.

Frecuencia anual (% días)	AN 10%	ANW 8%	AW 18%	NAF 13%	REG 35%	MED 9%	EU 7%
Zaragoza							
PM ₁₀ (µg/m ³)	13	19	21	24	29	21	20
PM _{2.5} (µg/m ³)	5	14	16	13	17	12	13
PM ₁ (µg/m ³)	4	11	13	10	14	9	11
Monzón							
PM ₁₀ (µg/m ³)	18	18	17	26	25	24	22
PM _{2.5} (µg/m ³)	8	9	11	16	15	15	11
PM ₁ (µg/m ³)	6	6	9	12	12	13	9

2.4.8. Episodios de partículas

Como resultado del presente estudio se ha evidenciado la incidencia de una serie de episodios con altos niveles de partículas que se producen de forma reiterada y característica en Aragón. El análisis meteorológico se ha realizado de forma conjunta para Zaragoza y Monzón, dado que la distancia entre ambos núcleos es únicamente de 120 km. Los principales episodios identificados son, en función de su frecuencia anual:

- Episodios de recirculación regional de masas de aire
- Episodios de contaminación de origen antropogénico local
- Intrusiones de masas de aire africano
- Aporte de material particulado desde el continente europeo
- Advección mediterránea

A diferencia de la interpretación de los escenarios meteorológicos predominantes, descrita en la sección anterior, la interpretación de episodios de partículas se centra únicamente en aquellos eventos con impacto en los niveles de material particulado atmosférico. La metodología para interpretar episodios de partículas se basa en el análisis de las series temporales de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁, de forma conjunta con los escenarios meteorológicos (retrotrayectorias), mapas sinópticos y mapas de aerosoles en superficie y altura.

Episodios de recirculación regional de masas de aire

Los episodios de recirculación regional de masas de aire se producen bajo situaciones de bajo gradiente barométrico horizontal. Los mecanismos atmosféricos que dan lugar al desarrollo de este tipo de episodio así como su influencia sobre los niveles de partículas han sido descritos por Millán et al. (1997), Gangoiti et al. (2001), Rodríguez et al. (2002) y Querol et al. (2004a).

Tal como se describió en secciones anteriores, el año 2011 se caracterizó por el desarrollo más frecuente de este tipo de episodio que años anteriores, con un total de 64 días en Zaragoza y 79 en Monzón. La diferencia de días en ambas estaciones depende de los niveles de partículas, ya que en este análisis se contabilizan los días con niveles elevados de partículas y por tanto es dependiente de zona de estudio. Los promedios diarios obtenidos bajo este tipo de episodio fueron 46.8 µgPM₁₀/m³, 39.9 µgPM_{2.5}/m³ y 33.2 µgPM₁/m³ en Zaragoza, y 36.8 µgPM₁₀/m³, 39.9 µgPM_{2.5}/m³ y 29.9 µgPM₁/m³ en Monzón (Tabla 2.4.6). Se trata así del promedio de PM₁₀ más elevado en Zaragoza, y el segundo en Monzón. La granulometría del material particulado fue relativamente fina en ambas estaciones (PM_{2.5}/PM₁₀ = 0.75 en Zaragoza y 1.03 en Monzón, lo que evidencia de nuevo los problemas encontrados al corregir los equipos automáticos). Esta distribución granulométrica es intermedia si se compara con la del resto de episodios de partículas (ver Tabla 2.4.6 y párrafos posteriores). Estacionalmente, los episodios de recirculación regional de masas de aire se produjeron en los cuatro trimestres del año, con especial incidencia entre abril y septiembre en Monzón, y entre abril y junio en Zaragoza (Figura 2.4.20 y Tabla 2.4.7).

Episodios de contaminación de origen antropogénico local

Los episodios de contaminación definidos como de origen antropogénico local reflejan el impacto de las emisiones locales en Zaragoza y Monzón, ligadas principalmente al tráfico rodado y a las emisiones de origen industrial. Dicho impacto es especialmente apreciable bajo situaciones de estancamiento atmosférico en las que se favorece la acumulación de contaminantes a escala local. Es necesario destacar que las emisiones de origen antropogénico local ejercen influencia sobre los niveles de partículas en el entorno urbano de forma casi permanente, debido a la proximidad de los focos emisores a las estaciones de medida. Por ello, para la clasificación llevada a cabo en este apartado se han considerado únicamente los episodios más evidentes de impacto de emisiones antropogénicas locales, identificados a partir de la evaluación de series temporales de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ así como de mapas meteorológicos.

A lo largo de 2011 se registraron 18 días con influencia de emisiones antropogénicas en Zaragoza, y 23 en Monzón. La identificación de episodios antropogénicos es más directa en el caso de Monzón ya que, como se aprecia en la Figura 2.4.18, éstos se caracterizan por presentar incrementos puntuales y marcados de los niveles de partículas. Ello facilita su identificación visual. Durante este tipo de episodio, los niveles medios de partículas alcanzaron 43.6 µgPM₁₀/m³, 48.1 µgPM_{2.5}/m³ y 41.2 µgPM₁/m³ en Zaragoza, y 31.3 µgPM₁₀/m³, 23.2 µgPM_{2.5}/m³ y 18.1 µgPM₁/m³ en Monzón (Tabla 2.4.6). A diferencia de los episodios regionales, bajo influencia antropogénica los niveles medios de partículas fueron claramente superiores en Zaragoza con respecto a Monzón. Ello refleja en parte el tamaño de ambos núcleos urbanos, y la mayor influencia de las emisiones del tráfico vehicular en Zaragoza. Además, es necesario destacar que buena parte de los episodios antropogénicos en Monzón se caracteriza por presentar alcanzar niveles especialmente elevados (hasta 150 µg/m³ PM₁₀, promedio horario) de forma puntual (3-5 horas), por lo cual su

influencia es menor sobre el promedio diario (Tabla 2.4.6). Estos niveles elevados y de corta duración se asocian principalmente con emisiones industriales. La granulometría de las partículas es especialmente fina durante estos periodos (ratio $PM_{2.5}/PM_{10} = 1.08$ en Zaragoza y 0.79 en Monzón), debido a las emisiones de partículas de menor diámetro como el carbono negro y la formación de contaminantes secundarios (nitrato y sulfato amónico) de origen antropogénico.

Estacionalmente, este tipo de episodio predomina en invierno en Zaragoza (Figura 2.4.20), como resultado de la mayor acumulación de contaminantes emitidos por el tráfico (la principal fuente de contaminación) en una capa de mezcla de menor espesor. En Monzón, por otra parte, estos episodios se repiten de forma relativamente homogénea a lo largo del año, lo cual se interpreta como la influencia de las emisiones industriales que presentan un carácter más aleatorio a lo largo del año (en comparación con las emisiones vehiculares).

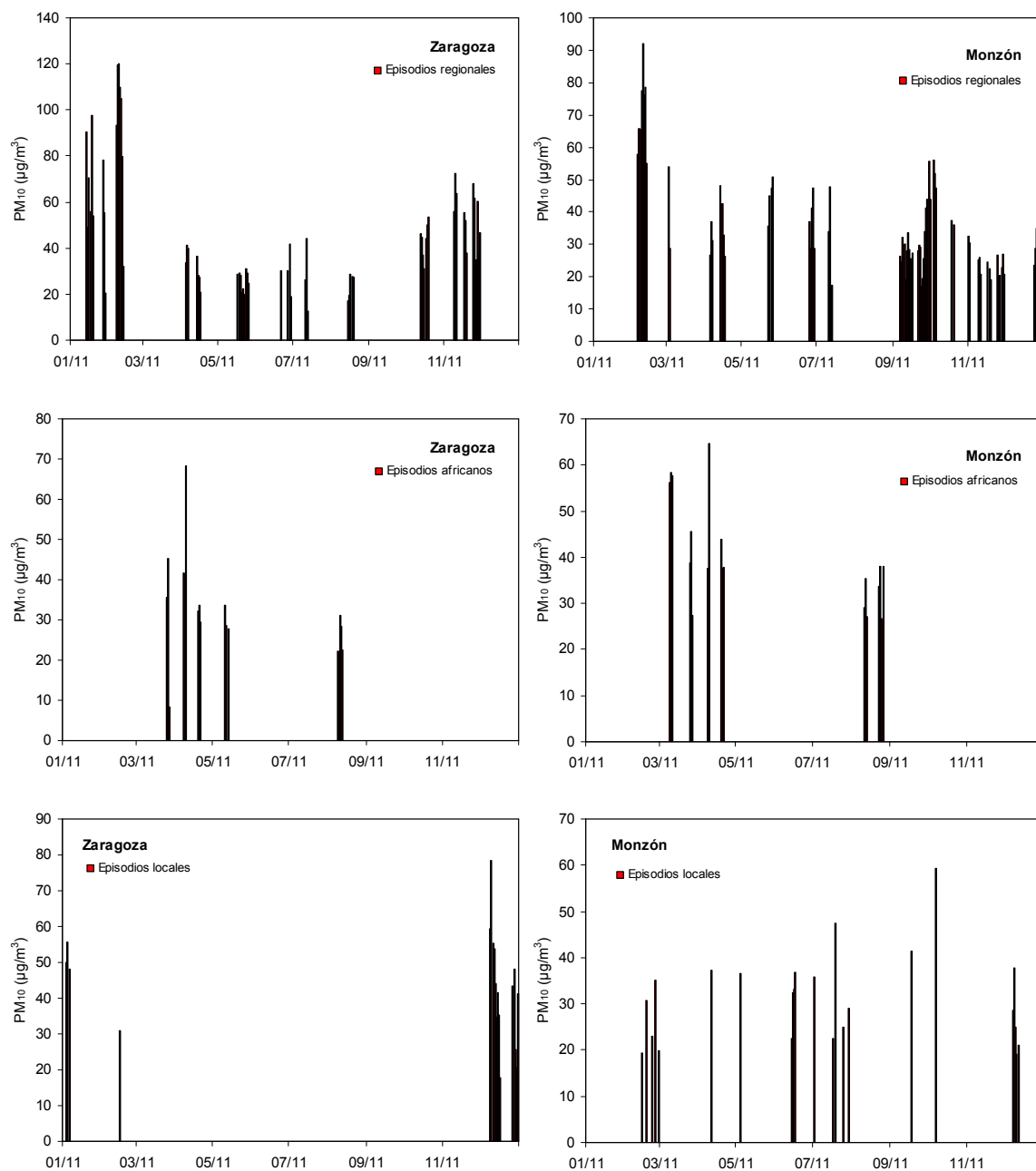


Figura 2.4.20. Evolución estacional en 2011 de los niveles medios diarios de PM₁₀ en Zaragoza y Monzón en función de los principales tipos de episodio de partículas.

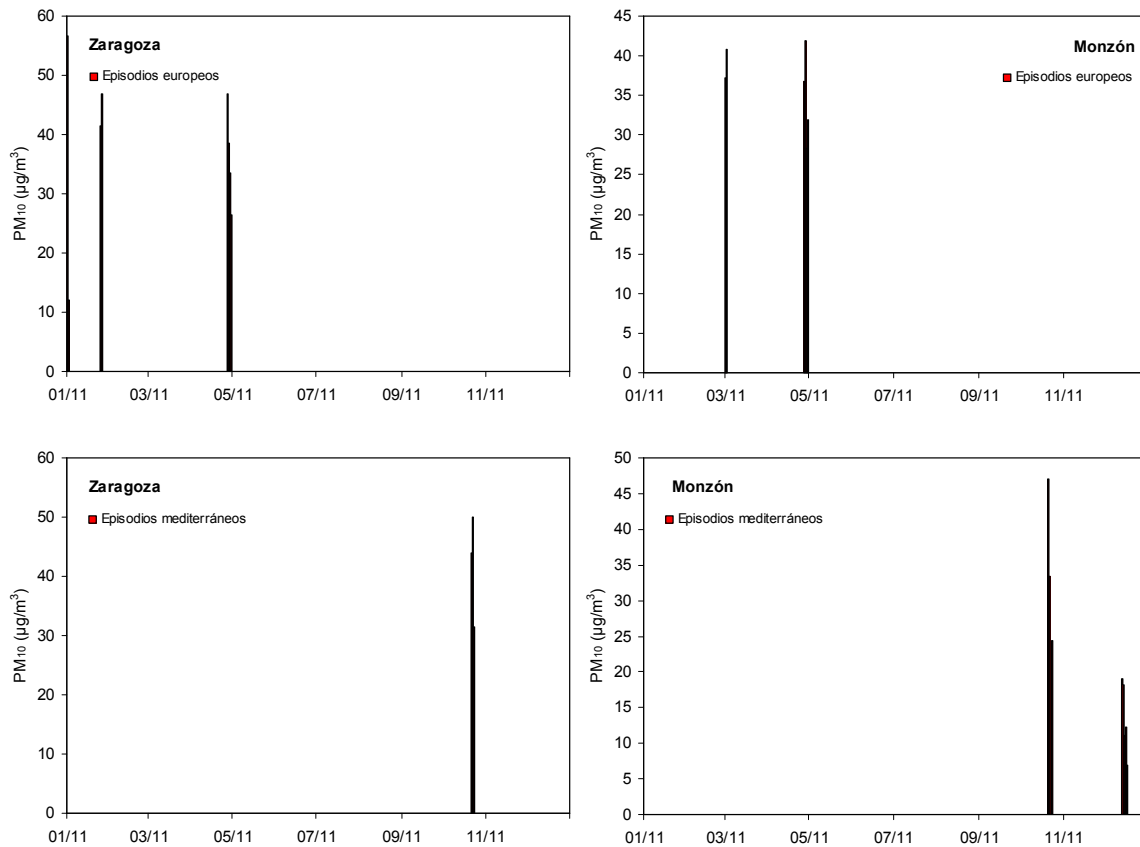


Figura 2.4.20. Continuación.

Intrusiones de masas de aire africano

Las intrusiones de masas de aire africano consisten en procesos de advección de masas de aire con elevada carga particulada desde los desiertos africanos hacia la zona de estudio, con el consiguiente incremento de los niveles de partículas. Los mecanismos atmosféricos que dan lugar a estos procesos, su frecuencia estacional y su impacto en los niveles de partículas tanto en la Península Ibérica como en Canarias han sido descritos por diversos autores (Querol et al., 1998, 2001 y 2004a; Rodríguez et al., 2001 y 2002; Viana et al., 2002; Escudero et al., 2003 y 2007).

El año 2011 en Aragón se caracterizó por la baja incidencia de este tipo de episodio en 2011: en total, se identificaron 16 y 18 días con influencia del polvo africano en Zaragoza y Monzón, respectivamente. Durante estos días los promedios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ fueron 31.8 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, 18.4 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y 12.6 $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ en Zaragoza, y 40.7 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, 42.4 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y 28.5 $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ en Monzón (Tabla 2.4.6). Se trata así del promedio de PM₁₀ más elevado en Monzón, aunque no así en Zaragoza. La granulometría gruesa de las partículas bajo este tipo de episodio es muy característica, con ratios PM_{2.5}/PM₁₀ de 0.59 en Zaragoza y 0.63 en Monzón. Los episodios africanos se detectaron en 2011 entre marzo y mayo y en agosto.

Aporte de material particulado desde el continente europeo

Debido a la elevada frecuencia de episodios regionales, caracterizados por situaciones de estancamiento atmosférico en la mesoescala, el número de episodios de advección de masas de aire europeas fue menor en Aragón en 2011, ya que estos últimos se caracterizan por situaciones de transporte a larga distancia (escala sinóptica). Es así que se detectaron únicamente 8 de estos días en Zaragoza y 6 en Monzón. Los niveles de partículas registrados fueron relativamente reducidos en comparación con los demás tipos de episodio (37.8 µgPM₁₀/m³, 35.4 µgPM_{2.5}/m³ y 30.9 µgPM₁/m³ en Zaragoza, y 36.2 µgPM₁₀/m³, 39.5 µgPM_{2.5}/m³ y 30.9 µgPM₁/m³ en Monzón, Tabla 2.4.6). La granulometría del material particulado fue también marcadamente fina bajo este tipo de escenario (PM_{2.5}/PM₁₀ = 0.94 en Zaragoza y 1.10 en Monzón). Esta granulometría es característica dada la segregación de las partículas gruesas durante el transporte.

Advección desde la cuenca mediterránea

Los episodios de advección mediterránea fueron los menos frecuentes en 2011, aunque ello es probablemente debido a la complejidad en la discriminación de este tipo de episodio de aquellos de recirculación regional de masas de aire. Ambos tipos de episodio se producen bajo situaciones de escaso gradiente barométrico horizontal, aunque a mayor escala en el caso de los episodios mediterráneos. Es por ello que con frecuencia es complicado distinguir de forma unívoca ambos tipos de episodio.

En total, se identificaron 3 y 8 días en Zaragoza y Monzón, respectivamente, como de advección mediterránea. Los niveles promedio fueron 41.8 µgPM₁₀/m³, 25.7 µgPM_{2.5}/m³ y 16.8 µgPM₁/m³ en Zaragoza, y 21.5 µgPM₁₀/m³, 17.6 µgPM_{2.5}/m³ y 16.3 µgPM₁/m³ en Monzón (Tabla 2.4.6). La granulometría es relativamente gruesa aunque próxima a la de los episodios regionales (PM_{2.5}/PM₁₀ = 0.64 en Zaragoza y 0.75 en Monzón). Estos episodios se detectaron únicamente a final del año (octubre a diciembre, Tabla 2.4.6 y Figura 2.4.20).

Tabla 2.4.6. Niveles promedio, máximo y mínimo de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ calculados para Zaragoza (superior) y Monzón (inferior) para los principales episodios de partículas identificados: intrusiones de masas de aire africano, episodios de recirculación regional de masas de aire, aportes de material particulado desde el continente europeo, episodios de contaminación de origen antropogénico local y advección mediterránea. n: número de días en el año.

ZARAGOZA										
NIVELES DE PARTÍCULAS										
	PM₁₀			PM_{2.5}			PM₁			n
	Promedio	Max.	Min.	Promedio	Max.	Min.	Promedio	Max.	Min.	
Intrusión africana	31.8	68.3	8.4	18.4	31.2	6.5	12.6	24.1	2.7	16
Antropogénico local	43.6	78.6	17.8	48.1	96.8	21.2	41.2	87.9	14.9	18
Recirculación regional	46.8	120.1	12.7	39.9	124.4	5.2	33.2	111.4	2.2	64
Aporte PM desde EU	37.8	56.7	12.2	35.4	59.8	12.6	30.9	52.7	10.7	8
Advección mediterránea	41.8	25.7	16.8	50.0	29.8	19.8	31.4	21.3	12.5	17
GRANULOMETRÍA										
	PM_{2.5}/PM₁₀			PM₁/PM_{2.5}						
	Promedio	Max.	Min.	Promedio	Max.	Min.				
Intrusión africana	0.59	0.89	0.29	0.66	0.82	0.41				
Antropogénico local	1.08	1.31	0.70	0.83	0.92	0.70				
Recirculación regional	0.75	1.28	0.28	0.75	0.91	0.42				
Aporte PM desde EU	0.94	1.05	0.77	0.87	0.89	0.85				
Advección mediterránea	0.64	0.83	0.49	0.65	0.70	0.59				

Tabla 2.4.6. Continuación.

MONZÓN										
NIVELES DE PARTÍCULAS										
	PM₁₀			PM_{2.5}			PM₁			n
	Promedio	Max.	Min.	Promedio	Max.	Min.	Promedio	Max.	Min.	
Intrusión africana	40.7	64.7	26.7	42.4	67.2	17.4	28.5	42.8	11.9	16
Antropogénico local	31.3	59.4	19.1	23.2	66.5	3.0	18.1	52.2	3.6	23
Recirculación regional	36.8	92.1	9.9	39.9	146.4	2.8	29.9	107.2	6.0	79
Aporte PM desde EU	36.2	42.0	28.4	39.5	53.5	16.6	30.9	40.6	12.7	6
Advección mediterránea	21.5	47.0	6.9	17.6	33.6	0.2	14.8	24.4	4.3	8
GRANULOMETRÍA										
	PM_{2.5}/PM₁₀			PM₁/PM_{2.5}						
	Promedio	Max.	Min.	Promedio	Max.	Min.	Promedio	Max.	Min.	Promedio
Intrusión africana	0.63	1.03	0.36	0.67	0.76	0.45				
Antropogénico local	0.79	1.76	0.15	0.79	1.70	0.35				
Recirculación regional	1.03	1.78	0.28	0.78	2.36	0.51				
Aporte PM desde EU	1.10	1.43	0.44	0.78	0.82	0.76				
Advección mediterránea	0.75	1.18	0.03	0.91	1.31	0.57				

Tabla 2.4.7. Estacionalidad de los principales episodios de partículas identificados.

Zaragoza				
Episodios de partículas				
	Ene- Mar	Abr- Jun	Jul- Sep	Oct- Dic
	(n días)	(n días)	(n días)	(n días)
Intrusión africana	3	8	5	0
Antropogénico local	4	0	0	14
Recirculación regional	16	21	8	19
Aporte PM desde EU	4	4	0	0
Advección mediterránea	0	0	0	3
Monzón				
Episodios de partículas				
	Ene- Mar	Abr- Jun	Jul- Sep	Oct- Dic
	(n días)	(n días)	(n días)	(n días)
Intrusión africana	4	5	7	0
Antropogénico local	5	6	6	6
Recirculación regional	11	17	24	27
Aporte PM desde EU	2	4	0	0
Advección mediterránea	0	0	0	8

2.4.9. Resumen y Conclusiones

El presente informe recoge los resultados obtenidos a través de la evaluación de los niveles y variación diaria y estacional del material particulado atmosférico y contaminantes gaseosos llevada a cabo a lo largo de 2011 en Aragón. Dicho estudio se basa en los resultados obtenidos en sendas estaciones de fondo urbano bajo influencia de tráfico e industrial en Zaragoza y Monzón. En estos emplazamientos se ubicaron sendas estaciones de medida del material particulado atmosférico, equipadas con muestreadores manuales y automáticos de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁. Además, en la estación de Monzón se registraron también de forma automática los niveles de contaminantes gaseosos, y los mismos datos se obtuvieron en Zaragoza procedentes de una estación de control de la calidad del aire de la red del Ayuntamiento de Zaragoza (El Picarral). Los emplazamientos seleccionados se consideran representativos de los niveles de material particulado y otros contaminantes atmosféricos a los que se encuentra expuesta la población de forma habitual.

La metodología aplicada se basó en la determinación gravimétrica de los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} a partir del muestreo de estas fracciones utilizando captadores de alto volumen, y en el registro automático con un contador óptico de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁. Es necesario destacar que la cobertura de datos gravimétricas fue relativamente baja en ambas estaciones de muestreo debido a dificultades técnicas (73% y 53% en Zaragoza y Monzón, respectivamente), lo cual dificulta en ocasiones la correcta interpretación de los resultados. Asimismo, se recopilaron datos meteorológicos y relacionados con la dinámica atmosférica en (velocidad y dirección del viento, temperatura media, precipitación) de una estación de control de la calidad del aire de la red del Ayuntamiento de Zaragoza (Jaime Ferrán).

En la mesoescala, la ubicación de Zaragoza y Monzón a lo largo de cauces fluviales (del río Ebro en Zaragoza, y del Cinca en Monzón) es el principal factor determinante de la dinámica atmosférica. En ambos casos el transporte de masas de aire es canalizado de forma preferente por los cauces del Ebro y el Cinca, lo cual tiene como resultado que las direcciones de viento predominantes y el transporte de contaminantes se produce desde estas direcciones. Según este patrón de circulación mesoescalar, en el caso de Zaragoza las emisiones de un polígono industrial cercano no son transportadas preferentemente hacia la estación de medida, mientras que en el caso de Monzón se favorece el transporte de las emisiones de un polígono industrial cercano hacia el núcleo urbano.

Zaragoza

En 2011 se obtuvieron niveles medios anuales de 25-31 µg/m³ de PM₁₀, 20-26 µg/m³ de PM_{2.5} y 21 µg/m³ de PM₁ (rangos obtenidos entre los equipos gravimétricos y automáticos corregidos con respecto a los gravimétricos). Estos niveles se encuentran el límite inferior del rango habitual para las estaciones de fondo urbano en el caso de PM₁₀, y dentro o ligeramente por encima de este rango para PM_{2.5}. En consecuencia, los promedios obtenidos en Zaragoza en 2011 se pueden considerar como representativos de estaciones de fondo urbano españolas. A través del análisis de las tendencias temporales diarias y anuales se evidenció que el tráfico vehicular es en efecto la principal fuente de contaminación antropogénica en la estación urbana seleccionada.

Al comparar los niveles medios de PM₁₀ obtenidos para Zaragoza en 2011 (31 µg/m³ con el equipo automático corregido) con los valores límite establecidos por la directiva 50/2008/CE y el RD 102/2011 se observa que los niveles en la estación de medida no habrían superado el valor límite anual con el equipo gravimétrico (de referencia, 25

µg/m³) ni con el automático (31 µg/m³), aunque es preciso destacar que el número de muestras recogidas para gravimetría a lo largo de 2011 (74 muestras de PM₁₀) no sería suficiente para calcular el promedio anual. Por otra parte, la directiva contempla un valor objetivo de 25 µg/m³ de PM_{2.5}, así como un índice medio de exposición (IME) inferior a 18 µg/m³ de PM_{2.5} para el año 2020. En Zaragoza, según los resultados obtenidos el promedio anual de PM_{2.5} se encontraría próximo o por debajo del valor objetivo, y sería superior en la actualidad al IME previsto para el año 2020. Finalmente, la directiva establece un máximo de 35 superaciones anuales del valor límite diario de 50 µg/m³ de PM₁₀. En los casos en que la disponibilidad de datos diaria es reducida, se establece el percentil 90.4 como valor límite diario, que debe ser inferior a 50 µg/m³. En el caso de Zaragoza, el percentil 90.4 corresponde a 40 µg/m³, y por lo tanto se cumple la normativa en lo referente al valor límite diario. Los aportes de materia mineral africana fueron muy escasos en el año 2011, con una contribución máxima estimada de 1.1 µg/m³ a la media anual de PM₁₀, y 2 superaciones anuales del valor límite diario.

Con objeto de caracterizar la evolución de los niveles medios de PM₁₀, PM_{2.5} y de contaminantes gaseosos en Aragón, e identificar posibles tendencias temporales, se analizaron los niveles medios mensuales de los mismos desde el año 2000 en una estación urbana y otra de fondo regional. El objetivo de este análisis es doble: en primer lugar, se pretende evaluar si los niveles de partículas y gases en la estación urbana (Zaragoza) presentan alguna tendencia interanual determinada, tanto de incremento o descenso progresivo. En el caso de determinar que efectivamente existe una tendencia temporal, el segundo objetivo es determinar si dicha tendencia es exclusiva del entorno urbano, y por tanto dependiente de factores antropogénicos, o si por el contrario la tendencia se detecta también en el fondo regional y es debida, en ese caso, a factores de origen natural (por ejemplo, la meteorología). Como resultado de este análisis se concluye que en la estación urbana de El Picarral en Zaragoza y durante el periodo 2000-2010 se produjo un descenso progresivo y estadísticamente significativo de los niveles de NO₂ y CO (1.04 µg/m³ por año y 0.05 mg/m³ por año, respectivamente), que fue acompañado por un incremento de los niveles de O₃ urbano (2.14 µg/m³ por año). El origen de estas tendencias parece ser local y de tipo antropogénico, ya que las mismas no se detectan en la estación de fondo regional de Bujaraloz. Este descenso de los niveles de NO₂ ha sido también detectado en estaciones urbanas españolas, y sugieren que las causas de estas tendencias podrían ser antropogénicas como la reducción del volumen de vehículos (especialmente a partir del año 2008, como consecuencia de la crisis económica). El descenso de CO podría estar relacionado con la disminución del número de vehículos gasolina (con mayores tasas de CO) a favor del aumento del parque móvil diesel, o con las nuevas normas EURO que reducen las emisiones de CO de los vehículos de gasolina.

La interpretación de la variación mensual de los niveles medios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en Zaragoza muestra una tendencia clara en la que todas fracciones granulométricas (PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁) maximizan en invierno, como consecuencia de periodos de estancamiento anticiclónico (con frecuentes inversiones térmicas) bajo los cuales se favorece la acumulación de contaminantes antropogénicos emitidos localmente y de granulometría característica fina. La influencia de los episodios de polvo africano fue mínima en Aragón en 2011.

Se analizó también la variabilidad a escala horaria de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ y contaminantes gaseosos (NO₂, O₃ y CO). El ciclo diario de los contaminantes particulados y gaseosos (a excepción del O₃) muestran una clara influencia de las emisiones del tráfico vehicular, al mostrar dos máximos muy marcados a las horas de mayor tráfico en la mañana y la tarde (8-9h y 18-19h). El origen del segundo de los

incrementos de partículas está relacionado con las emisiones del tráfico en el casco urbano, pero también con la concentración de los contaminantes en la capa de mezcla, cuyo espesor decrece hacia el final del día como consecuencia del descenso de las temperaturas superficiales. Estas tendencias se repiten de lunes a viernes y se hacen menos evidentes los fines de semana. El ciclo diario del ozono (O₃), por otra parte, es inverso al del NO₂ debido a que el ozono es consumido por los óxidos de nitrógeno procedentes de las emisiones vehiculares en entornos urbanos. Se evaluó también la relación entre los niveles de contaminantes particulados y gaseosos con la dirección del viento, con lo que se detectó que las concentraciones de PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁, NO₂ y CO son máximas en el entorno directo de la estación de medida y también desde la dirección del viento de aproximadamente 100-120°, que se corresponde con el cauce del río Ebro. Este patrón indicaría que los principales focos de partículas en la estación de medida en Zaragoza son las emisiones locales (tráfico vehicular) y los aportes recibidos desde el núcleo urbano y transportados por el viento que se canaliza a lo largo del cauce del Ebro.

Monzón

Los niveles medios anuales registrados en Monzón en 2011 fueron 28-31 µg/m³ de PM₁₀, 23-26 µg/m³ de PM_{2.5} y 20 µg/m³ de PM₁ (rangos obtenidos entre los equipos gravimétricos y automáticos corregidos con respecto a los gravimétricos). Estos niveles son similares a los de estaciones urbanas en Burgos (estación suburbana) o Madrid (estación urbana en Alcobendas), y se encuentran dentro del rango característico del fondo urbano para PM₁₀ y en el límite superior de este rango para PM_{2.5}. Contrasta sin embargo la población de Monzón (17.215 habitantes) con la de Alcobendas (109.705 habitantes), lo cual sugiere que los niveles en Monzón son relativamente elevados para este tipo de núcleo urbano-industrial. Los niveles de NO₂, por otra parte, son reducidos si se comparan con los de Zaragoza, con lo cual parecería que la fuente principal de emisión en Monzón no estaría relacionada tanto con el tráfico vehicular como con la industria.

Al comparar los niveles medios de PM₁₀ obtenidos para Monzón en 2011 (28 µg/m³ con el equipo automático corregido) con los valores límite establecidos por la directiva 50/2008/CE y el RD 102/2011 se observa que no se superó en 2011 el valor límite anual establecido por la Directiva 2008/50/CE (40 µg/m³), y que el promedio de PM_{2.5} se encuentra muy próximo al valor objetivo de 25 µg/m³. Se supera ligeramente en la actualidad el índice medio de exposición (IME) de 18 µg/m³ de PM_{2.5} previsto para el año 2020. Finalmente, la directiva establece un máximo de 35 superaciones anuales del valor límite diario de 35 µg/m³ de PM₁₀. En los casos en que la disponibilidad de datos diaria es reducida, se establece el percentil 90.4 como valor límite diario, que debe ser inferior a 50 µg/m³. En el caso de Monzón, el percentil 90.4 corresponde a 47 µg/m³, y por lo tanto se cumple la normativa en lo referente al valor límite diario. Los aportes de materia mineral africana fueron muy escasos en el año 2011, con una contribución máxima estimada de 1.1 µg/m³ a la media anual de PM₁₀, y 5 superaciones anuales del valor límite diario. En la estación de Monzón no fue posible evaluar tendencias desde el año 2000 dada la ausencia de datos para este periodo.

Al igual que en Zaragoza, la interpretación de la variación mensual de los niveles medios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en Monzón muestra máximos invernales coincidentes con la acumulación de contaminantes bajo situaciones de estancamiento atmosférico. Se observa una única excepción a esta tendencia en los niveles de PM₁₀ en noviembre y diciembre, y únicamente en Monzón, donde no se registra el esperado incremento invernal. La causa de este descenso podría estar relacionada con periodos de precipitación, que inhiben la resuspensión de materia mineral de granulometría gruesa,

tanto por el lavado atmosférico como por el lavado del material particulado depositado sobre el firme de rodadura que no es por tanto resuspendido por el tráfico rodado.

La variabilidad a escala horaria de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ y contaminantes gaseosos (NO₂, O₃ y CO) en Monzón mostró también ciclos diarios determinados por la influencia de las emisiones del tráfico vehicular en el entorno de la estación y en el núcleo urbano de Monzón. El ciclo diario de las tres fracciones de PM se caracteriza por presentar dos máximos muy marcados a las horas de mayor tráfico en la mañana y la tarde, aunque a diferencia de Zaragoza los niveles alcanzados por la tarde son muy superiores a los registrados durante el máximo matinal. Esta diferencia se observa sobre todo en la fracción gruesa, por lo que podría ser debida a los aportes de partículas procedentes del cauce del Cinca (resuspensión de materia mineral regional, o aportes industriales) cuya influencia es mayor a partir del mediodía como consecuencia de la activación de la convección y los fenómenos de transporte mesoescalares. Este ciclo se repite semanalmente, con mínimos los domingos. En cuanto a los contaminantes gaseosos, el tráfico vehicular parece ser la fuente principal de NO y NO₂, ya que se observa la misma tendencia diaria descrita para PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁. A pesar de que ambos compuestos gaseosos siguen la misma tendencia diaria, los niveles de NO₂ incrementan de forma marcada en el máximo de la tarde. Ello podría ser debido a la existencia de una fuente adicional de NO₂ por la tarde, además de a la oxidación de NO a NO₂ y NO_x a lo largo del día. El ciclo diario del ozono (O₃), al igual que en Zaragoza, es inverso al del NO₂.

Al evaluar la dependencia de los niveles de contaminantes particulados y gaseosos de la dirección del viento se observó que PM_{2.5} y PM₁, NO₂ y NO_x presentan las concentraciones más elevadas en la dirección del núcleo urbano y con velocidades intermedias o bajas, lo cual sugiere el tráfico vehicular como su fuente principal. Esta dirección del viento contribuye también al PM₁₀, por resuspensión del polvo de carretera en el núcleo urbano y también del propio parque en el que se encontraba ubicada la estación de medida. Sin embargo, las concentraciones más elevadas de PM₁₀ coinciden con la dirección del cauce del río Cinca, con lo que se concluye que las masas de aire canalizadas a través del cauce del río constituyen un aporte de concentraciones elevadas de PM₁₀, posiblemente procedente de la resuspensión a escala regional de materia mineral o de las industrias ubicadas en el polígono industrial de Las Paules (resuspensión de materias primas, por ejemplo). Los análisis químicos posteriores permitirán identificar con mayor precisión el origen de este material particulado de granulometría gruesa. Esta dirección del viento contribuye también a los niveles de NO₂, lo que indica que probablemente el polígono industrial de Las Paules constituye una fuente adicional de NO₂ en la zona de estudio.

Zaragoza y Monzón

El análisis conjunto de los datos de contaminantes particulados y gaseosos obtenidos a lo largo de 2011 con la evaluación de los principales escenarios meteorológicos y de transporte de masas de aire identificados en Aragón permitió identificar los tipos de episodio de partículas más recurrentes en la zona de estudio. Así, los principales episodios identificados son: a) episodios de recirculación regional de masas de aire, b) episodios de contaminación de origen antropogénico local, c) intrusiones de masas de aire africano, d) aporte de material particulado desde el continente europeo, y e) advección desde la cuenca mediterránea. Se trata así de episodios con impacto en los niveles de material particulado atmosférico, y todos ellos se caracterizan por generar incrementos en los niveles de partículas. Los resultados muestran que los episodios más frecuentes en 2011 fueron los de recirculación regional de masas de aire, que en Zaragoza generaron también el mayor impacto en los niveles de partículas. Los episodios de aporte de contaminantes antropogénicos y de origen local tuvieron una

especial influencia en Monzón, al ser el segundo tipo más frecuente y caracterizarse por alcanzar de forma puntual (3-5 horas) niveles especialmente elevados. Las intrusiones de masas de aire africano fueron relativamente escasas en 2011, aunque su impacto sobre los niveles de partículas fue elevado en determinados episodios. Finalmente, la frecuencia de los episodios de advección europea y mediterránea fue menos relevante en comparación con los demás tipos de episodio de partículas.

3. SÍNTESIS DE RESULTADOS

3.1. Introducción

Debido al efecto de los importantes contrastes regionales, tanto climáticos como orográficos, existentes en España entre las regiones montañosas del interior de la Península, las costeras de las vertientes Mediterránea y Atlántica y los archipiélagos (Canario y Balear), se han detectado variaciones significativas en la composición y la evolución estacional de los contaminantes particulados atmosféricos registrados en las zonas urbanas de estas regiones. Los factores que producen variaciones en los niveles de PM en España cobran especial relevancia, puesto que las directivas europeas 1999/30/CE y 2008/50/CE son mucho más restrictivas que las anteriormente existentes en vigor en España. Ello crea la necesidad de ejercer un control más efectivo de las emisiones con origen en las fuentes antrópicas. Hay que tener en cuenta que los niveles de PM₁₀ en España están constituidos por partículas naturales y antropogénicas resuspendidas (Querol et al., 2008). Por ello la drástica reducción de los niveles límite promedio de 150 µgPST/m³ y 300 µgPST/m³, anual y diario respectivamente vigentes en 2001, a 40 µgPM₁₀/m³ (anual) y 50 µgPM₁₀/m³ (diario, percentil 90.4) en vigor a partir de 2005 representa un importante reto a la hora de que estos requerimientos puedan cumplirse en los entornos “hotspots” urbanos e industriales del país.

Durante la última década, distintos estudios epidemiológicos han hecho especial hincapié en los efectos negativos sobre la salud humana que parecen ejercer las partículas de granulometría fina (<2.5 µm) principalmente (e.g. Dockery et al., 1993; Abbey et al., 1999; Hoek et al., 2002; Pope et al., 2002). Esta asociación entre niveles de PM_{2.5} y efectos adversos sobre la salud promovió así el que la Comisión Europea considerara la adopción de nuevos valores límite de concentración basados en medidas de PM_{2.5} (Directiva 2008/50/CE). Se propuso un valor objetivo anual de 25 µgPM_{2.5}/m³, el cual se convertirá en valor límite en 2015, que no debe ser superado en ningún emplazamiento de medida de la UE, incluyendo “hotspots” desde el 1 de Julio de 2010. Además se establece una reducción a la exposición (en porcentajes variables dependiendo de los niveles registrados) de niveles medios de PM_{2.5} para emplazamientos de fondo urbano desde 2010 hasta 2020.

La elección de los emplazamientos de las estaciones de medida en los diferentes estados miembros de la UE, se basa en las distintas estrategias diseñadas por los órganos competentes de cada país. En consecuencia el número de estaciones de medida situadas en emplazamientos de carácter rural, urbano, de tráfico e industriales en cada país varía enormemente. De acuerdo con la base de datos Airbase (<http://air-climate.eionet.eu.int/>) el número de estaciones en España situadas en hotspots constituía el 30% de las estaciones totales en 2008 (actualmente esta cifra se habrá reducido por haberse cerrado muchas de las estaciones de tráfico existentes en España), mientras que en el resto de los estados miembros el número de este tipo de estaciones constituye entre el 3 y el 60%, con la mayoría de países presentando una cifra inferior al 15%. El hecho de que España tenga un porcentaje elevado de estaciones de medida situadas en emplazamientos hotspots con respecto a otros países tiene su explicación en que en los entornos urbanos del Sur de Europa la población vive muy próxima al tráfico, concentrada en los núcleos urbanos. Por tanto esta mayor proporción de estaciones de tráfico debe mantenerse.

Por otro lado, hay que señalar el hecho de que en comparación con el valor límite de concentración de PM_{2.5} considerado en los EEUU (15 µg/m³), el valor objetivo/límite de la UE puede parecer relativamente permisivo, sin embargo no lo es, dado que a

diferencia del primero, el de la CE también ha de aplicarse en los emplazamientos de medida *hotspots*.

Una vez expuestos los retos a los que se enfrenta actualmente la legislación europea sobre calidad del aire, se presenta en este trabajo un resumen de los resultados obtenidos a partir del análisis de datos de contaminación atmosférica por material particulado, recopilados a lo largo de un periodo 1999-2011 en un elevado número de emplazamientos de medida de distintas características. De esta manera se ha incrementado notablemente la base de datos analizada en estudios previos (Querol et al., 2004 a y b, 2008), lo que ha permitido caracterizar con mayor exactitud los principales factores que controlan las concentraciones ambientales de material particulado en las distintas regiones del país.

El presente informe forma parte de los estudios realizados en el marco de la encomienda de gestión entre la D.G. Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial, del Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, con el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Una de las partes de dicha encomienda incluye el estudio del origen de PM en 5 estaciones de vigilancia y control de la calidad aire de España durante 2011. Además del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua del CSIC (Anteriormente Instituto de Ciencias de la Tierra 'Jaume Almera'), participan también en este estudio el Instituto de Salud Carlos III y el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Las estaciones seleccionadas en 2011 fueron: Albacete (fondo urbano), Avilés (fondo urbano), Madrid-Escuelas Aguirre (tráfico), Zaragoza (fondo urbano) y Monzón (fondo urbano con influencia industrial).

3.2. Resultados: Niveles de PM en 2011

3.2.1. Albacete

Los niveles y variación diaria y estacional del material particulado atmosférico fueron objeto de estudio en la ciudad de Albacete (Castilla La Mancha) durante el año 2011. Para ello, se ubicó una estación de medida en un pequeño parque en el extremo Sureste del casco urbano, en una zona comercial residencial, representativa del fondo urbano de la ciudad y por tanto de los niveles de material particulado y otros contaminantes atmosféricos a los que se encuentra expuesta la población de forma habitual.

Los niveles medios anuales de material particulado atmosférico en Albacete fueron de 22 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 13 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$. Las especies contaminantes gaseosas han presentado valores reducidos de SO₂, CO, NO₂ y NO (3 $\mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$, 0,14 mgCO/m^3 , 17 $\mu\text{gNO}_2/\text{m}^3$ y 6 $\mu\text{gNO}/\text{m}^3$) y moderados de O₃ (58 $\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$). Los niveles medios de PM₁₀ y PM_{2.5} estarían comprendidos en el rango de variación correspondiente a las estaciones de fondo rural (14-21 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 12-17 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$) según la clasificación previa realizada por Querol et al. (2012) aunque en el caso del PM₁₀ se exceda ligeramente del límite superior del rango.

En esta evaluación, se ha llevado a cabo un análisis de la evolución de los niveles de partículas y gases registrados en Albacete y en dos estaciones representativas de entornos suburbano-industrial y de fondo regional, a lo largo del periodo 2000-2010. Los resultados muestran la existencia de una tendencia decreciente, estadísticamente significativa, en los niveles de SO₂ en todos los emplazamientos estudiados, de O₃ en los 2 emplazamientos suburbanos y de PM₁₀, NO y CO exclusivamente en Albacete. Esta disminución generalizada en los niveles de SO₂ y de partículas y ciertos gases en

un emplazamiento suburbano de tráfico, se ha asociado en parte a la disminución del uso de carbón en instalaciones de combustión y en parte al aumento del número de vehículos diesel que incorporan desde los últimos años tecnologías para la reducción de las emisiones de partículas. Sin embargo, en el caso de los niveles de PM₁₀ registrados en el emplazamiento suburbano de tráfico, se ha detectado una disminución brusca durante el periodo 2006-2007 de hasta 10 µg/m³ en su media anual. Aunque no se ha podido determinar una causa clara que explique este comportamiento, podría estar relacionado con el desarrollo urbanístico producido en el entorno de la estación que habría quedado apantallada frente a las emisiones de polvo mineral procedentes de las zonas rurales localizadas al Sur y Este de la misma. Por otro lado, en el entorno suburbano-industrial en el que hay influencia de fuentes diferentes del tráfico, los niveles de PM₁₀, CO, NO y NO₂ no han mostrado tendencias a la reducción. En el caso del PM_{2.5} sólo se ha podido determinar la evolución de sus niveles en el emplazamiento de fondo rural, donde la tendencia ha resultado ser claramente negativa entre los años 2001 y 2010, apreciándose claramente la disminución en los niveles de concentración de fondo de PM_{2.5}, asociados a la influencia de la crisis económica en la reducción de emisiones a partir del año 2008.

Con respecto a los valores límite establecidos por la directiva 2008/50/CE, se observa que en Albacete los promedios anuales registrados se encuentran por debajo del valor límite anual (40 µgPM₁₀/m³, frente a 22 µgPM₁₀/m³ en este estudio). La contribución neta de material particulado africano a la media anual fue de 2 µg/m³ de PM₁₀. Asimismo, frente al máximo de 35 superaciones anuales del valor límite diario (50 µgPM₁₀/m³) permitidas, en Albacete se registraron 5 superaciones totales y 3 de ellas coincidieron con aportes africanos, por lo que el cómputo final sería de 2 superaciones anuales.

Estacionalmente, los resultados muestran máximos valores durante los meses Febrero (28 µgPM₁₀/m³) y en los de Julio y Agosto (26-27 µgPM₁₀/m³). Por otro lado los máximos valores medios mensuales de concentración de PM_{2.5} se produjeron en Enero, Febrero y Diciembre (16-23 µgPM_{2.5}/m³). Los altos niveles relativos de concentración de PM₁₀ registrados durante los meses de verano han sido producto de la incidencia de numerosos episodios de recirculación regional de masas de aire y de transporte de polvo desértico Africano. Los eventos de polvo Africano también han tenido un efecto apreciable en los meses de Febrero (3 días episódicos con niveles medios diarios asociados del orden de 36-67 µgPM₁₀/m³) y Abril (10 días episódicos con niveles medios diarios asociados del orden de 21-52 µgPM₁₀/m³). Los elevados niveles relativos de concentración de PM_{2.5} obtenidos en los meses de invierno (incluidos los de PM₁₀ especialmente en Febrero) han resultado ser el producto de la acumulación de emisiones antropogénicas típicas de este periodo del año en entornos urbanos (tráfico, instalaciones residenciales de calefacción y agua caliente) durante periodos de alta estabilidad atmosférica. Este tipo de emisiones se caracterizan por presentar una granulometría característica en el rango de las partículas finas.

Desde el punto de vista de la dinámica atmosférica, en Albacete durante el 2011 han destacado las intrusiones de masas de aire con elevada carga de polvo mineral de origen desértico norteafricano (80 días episódicos durante 2011) y principalmente entre los meses de Abril y Septiembre (niveles medios de 28 µgPM₁₀/m³ y 15 µgPM_{2.5}/m³). En los meses de primavera y sobre todo en el periodo comprendido entre Julio y Septiembre (50 días episódicos en total) se han detectado además altos niveles relativos de concentración en condiciones de circulación regional de las masas de aire, (niveles medios de 24 µgPM₁₀/m³ y 12 µgPM_{2.5}/m³) estando asociados en general a altos niveles de O₃. Durante los meses de invierno han destacado los episodios de altos niveles de concentración de partículas asociados a las emisiones procedentes de fuentes antropogénicas locales en situaciones de estancamiento anticiclónico (niveles

medios de 28 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 17 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$). En estos casos los aumentos en la concentración de partículas han estado asociados a altos niveles producidos casi simultáneamente de NO, CO, SO₂ y NO₂. En un menor porcentaje, también se ha detectado en la zona algunos episodios de altos niveles relativos de concentración de partículas caracterizados por un patrón de transporte sinóptico de masas de aire del continente europeo (niveles medios de 25 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 22 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$) y según las el modelo NAAPS, un aumento en los niveles de sulfato particulado (8 días episódicos). En estos periodos las principales fuentes emisoras de partículas han sido de origen local, aunque con un aporte de material particulado transportado desde el continente Europeo.

3.2.2. Avilés

El valor medio de PM₁₀ para el año 2011 (34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) se sitúa en el rango de estaciones de fondo urbano (28-42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). En el caso de los valores gravimétricos, el valor medio anual fue de 33 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 20 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$. Los niveles medios anuales de contaminantes gaseosos alcanzaron los 5 $\mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$, 28 $\mu\text{gNO}_2/\text{m}^3$, 23 $\mu\text{gNO}/\text{m}^3$, 0.2 mgCO/m^3 y 39 $\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$. En lo referente a material particulado la estación de Avilés-Plaza de la Guitarra no excedió el valor límite anual de 40 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ establecido por la directiva 2008/50/CE, aunque sí se superó el valor límite diario de 50 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en un total de 49 ocasiones (43 si se excluyen aquellas registradas simultáneamente con episodios de aporte de PM desde el continente africano). Así pues, durante el año 2011 se sobrepasaron las 35 superaciones anuales permitidas por la legislación vigente. En cuanto a los niveles de contaminantes gaseosos, únicamente el ozono superó 8 veces el valor octohorario de 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de la legislación durante el año 2011.

Los niveles de PM₁₀ mostraron cierta constancia a lo largo del año (22-33 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, 11-16 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$), aunque no obstante los niveles mensuales más elevados se registraron durante los periodos de otoño e invierno (Septiembre-Noviembre y Enero-Abril, 34-44 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, 19-31 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$). En lo referente a los contaminantes gaseosos se observa un ascenso en los niveles de ozono durante los meses de Abril a Agosto, opuesta, como cabría esperar, a la tendencia de los valores de NO y NO₂, con una tendencia al aumento durante los meses de invierno (Enero-Febrero, Octubre-Diciembre). Por otro lado los niveles medios diarios de SO₂ son muy variables a lo largo del año, mostrando valores máximos puntuales en Marzo y Abril

El estudio de la tendencia de los niveles medios de PM₁₀ durante los diez últimos años (2000-2010) tanto en el entorno urbano como en estaciones de tráfico y de fondo rural del Principado de Asturias, muestra concentraciones comparativamente más elevadas durante los años 2000-2001. Se observa un descenso en los niveles de PM₁₀ en las estaciones de fondo rural (66%) y más claramente en la estación de fondo urbano a partir del año 2007 (35%), mientras que la estación urbana de tráfico presenta una tendencia constante durante el periodo 2003-2008, con ascenso de los niveles en el año 2009 y un posterior descenso durante el 2010. En los entornos urbanos es muy evidente el descenso de SO₂ (39%), mientras que en el fondo rural solo se observa durante los últimos 6 años. Los valores de concentración de NO descendieron paulatinamente en la estación de tráfico (46%), pero tanto en Plaza de la Guitarra como en la estación rural ascendieron durante 2000-2003 y descendieron desde el 2008 en el ambiente urbano y 2006 en el rural. El NO₂ fue constante desde el 2004 en el fondo urbano, y hasta el 2007 en la estación de tráfico, mientras que en la estación rural fue en general descendiente. El ozono siguió un comportamiento opuesto al NO aunque sus concentraciones se movieron en un rango de valores muy corto. Las concentraciones de CO fueron muy irregulares en el entorno rural pero claramente descendentes en el fondo urbano (73% desde el 2001 al 2010).

La variación a escala diaria de los contaminantes atmosféricos muestra niveles máximos por la mañana y al final de la jornada laboral, coincidiendo con las horas punta del tráfico. Durante los meses de Marzo a Septiembre el segundo máximo fue más suave y se aprecia un tercer máximo, de menor intensidad, al mediodía no relacionado con la actividad del tráfico. Los valores de NO más elevados se registraron también durante los meses de invierno, mostrando durante los meses de Marzo a Septiembre un único nivel máximo alrededor de las 07-09:00h (mayor intensidad de tráfico). Durante el resto de meses (invierno: Octubre a Febrero) se observó además un segundo máximo, de 19-21:00h en la mayoría de los casos, relacionado posiblemente con el menor espesor de la capa de mezcla de aire en estos meses del año, que favorece una concentración más elevada de contaminantes. Los niveles de NO₂ siguieron el mismo comportamiento que el NO, con la diferencia de que el máximo a última hora de la tarde ocurre en la mayoría de los meses y no solo en los meses de invierno, siendo incluso superior al de la mañana para los meses de Septiembre a Febrero, indicando la posible adición de varias fuentes de aporte de dicho gas además del tráfico. Los valores medios horarios de SO₂ muestran un valor máximo puntual de corta duración en las horas del mediodía, alrededor de las 11-12:00h, durante todos los meses aunque de manera mucho más marcada durante los meses no estivales. Por último los niveles de ozono siguieron un comportamiento diario mínimo durante la noche, alcanzando niveles máximos al mediodía al no consumirse éste con la reacción de oxidación del NO. La relación entre los niveles de contaminantes particulados y gaseosos en la estación de muestreo con la dirección del viento indica que los niveles de PM₁₀ fueron comparativamente más elevados con vientos del cuadrante NE (coincidente con la ubicación de la ría, el puerto y las industrias más cercanas a la costa), seguidos por vientos del SE (núcleo urbano y vías de tráfico más importantes). En el caso de los contaminantes gaseosos, los vientos de componente SE son los que muestran niveles más elevados de NO₂ y CO. En el caso del benceno parece observarse una tendencia a concentraciones más elevadas con vientos del SE. Por último las concentraciones de SO₂ fueron más elevadas con vientos del N y E, en correlación con la localización de las industrias de la zona.

La frecuencia anual de los diferentes escenarios de transporte definidos para la zona de Cantabria indica el transporte predominante desde los diversos sectores del océano Atlántico (Norte y Oeste), registrando el 66% de los días. El 34% restante se divide entre los patrones de transporte regional (14%), europeo (10%), africano (8%) y mediterráneo (2%). Las concentraciones medias de PM₁₀ registradas bajo cada escenario fueron muy similares, en el rango entre 47 µg/m³ bajo transporte de masas de aire originadas en el mediterráneo, hasta 40 µg/m³ si viene del continente africano, mientras que las concentraciones mínimas se produjeron bajo escenarios de transporte de masas del Atlántico (28-29 µg/m³).

3.2.3. Madrid

Con el propósito de evaluar los niveles de concentración del material particulado atmosférico (PM₁₀ y PM_{2.5}), así como de algunos contaminantes gaseosos (SO₂, NO, NO₂, O₃ y CO) en la ciudad de Madrid, se llevó a cabo un estudio durante el año 2011. Este estudio se desarrolló en la estación Escuelas Aguirre de la red de medida del Ayuntamiento de Madrid, que está situada en el centro de la ciudad en un entorno urbano-residencial bajo la influencia directa del tráfico rodado.

Los niveles medios de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en Madrid durante el periodo de estudio fueron 31 y 18 µg/m³, respectivamente, respetándose el actual límite anual de PM₁₀ y el valor límite anual para el año 2015 de 25 µgPM_{2.5}/m³, así como el valor objetivo para 2015 de 20 µgPM_{2.5}/m³. Las especies contaminantes gaseosas han presentado valores reducidos de SO₂, CO y NO, 7 µgSO₂/m³, 0,31

mgCO/m³ y 36 µgNO/m³ y moderados de O₃ y NO₂, 36 µgO₃/m³, y 60 µgNO₂/m³. Estos niveles medios se encuentran dentro del rango de variación de estaciones de fondo urbano en España, según la clasificación previa realizada por Querol et al. (2012). A lo largo de 2011 el valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³, se superó en Escuelas Aguirre durante 43 días. Según el estudio de identificación de situaciones episódicas de altos niveles de concentración de partículas, 18 de estas superaciones se produjeron durante episodios de intrusión de polvo desértico Africano. En lo que respecta a estos episodios, se ha calculado un aporte neto de polvo de origen desértico a la media anual de PM₁₀ de 3 µgPM₁₀/m³ y un total de 16 superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³, atribuibles específicamente a dichos aportes. En consecuencia una vez eliminados tales aportes naturales, se obtendría en Escuelas Aguirre un valor medio anual de PM₁₀ de 28 µgPM₁₀/m³ y un total de 27 superaciones del valor límite diario de concentración de PM₁₀, no atribuible en principio a causas naturales, estando por debajo del máximo anual permitido de 35 superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³.

La evolución mensual de los niveles medios de PM₁₀ presentó sus máximos valores durante los meses de Septiembre y Octubre (>40 µgPM₁₀/m³) y en los de Abril y Agosto (34 µgPM₁₀/m³). Por su parte el valor medio mensual de PM_{2.5} ha registrado un grado de variabilidad intermensual muy bajo a lo largo del año, entre 15 y 20 µgPM_{2.5}/m³. El valor medio mensual máximo fue de 20 µgPM_{2.5}/m³ durante los meses de Septiembre, Octubre y Diciembre.

Es importante destacar que respecto a estudios previos realizados en el mismo emplazamiento en los años 1999-2000 y 2007, se ha producido una disminución en los niveles medios de concentración tanto de partículas como de gases con excepción del O₃. Los resultados del análisis estadístico de tendencias llevado a cabo, han mostrado una tendencia decreciente, estadísticamente significativa, en los niveles de concentración de SO₂, CO, NO_x, NO₂, CO y PM₁₀ registrados entre los años 1999 y 2010 en Escuelas Aguirre. Los estimadores obtenidos de la pendiente de la tendencia son más elevados para SO₂, CO y NO_x que para PM₁₀ y NO₂. En el caso del PM_{2.5}, los niveles medios de PM_{2.5} obtenidos con el método gravimétrico durante los distintos estudios llevados a cabo en Escuelas Aguirre, se redujeron de 35 µgPM_{2.5}/m³ en 1999-2000 a 19 µgPM_{2.5}/m³ en 2007 y 18 µgPM_{2.5}/m³ en 2011. El mismo tipo de estudio realizado en estaciones de medida de fondo urbano y de fondo rural, ha permitido obtener resultados muy similares. Como se ha indicado anteriormente, estos descensos se han asociado en parte al plan de sustitución de las instalaciones de combustión de tipo residencial que utilizan calderas comunitarias de carbón en la ciudad de Madrid y en parte al aumento de vehículos diesel en la flota de Madrid.

Se realizó un estudio pormenorizado de las diferentes situaciones meteorológicas para averiguar la influencia de los distintos escenarios sobre los niveles de los contaminantes atmosféricos analizados. Se ha detectado una mayor incidencia durante los meses de invierno de episodios de altos niveles por fuentes antropogénicas locales en situaciones de estancamiento anticiclónico (niveles medios de 41 µgPM₁₀/m³ y 23 µgPM_{2.5}/m³). En estos casos los aumentos en la concentración de partículas han estado asociados a altos niveles simultáneos fundamentalmente de NO, CO, SO₂ y NO₂. Las intrusiones de masas de aire con elevada carga de polvo mineral de origen desértico norteafricano (niveles medios de 42 µgPM₁₀/m³ y 22 µgPM_{2.5}/m³) se han detectado a lo largo de todo el año, pero con mayor frecuencia en los meses de primavera (Marzo y Abril) y verano (Junio, Agosto y Septiembre). Durante el resto de los meses, especialmente entre Enero y Mayo, los aportes de polvo desértico normalmente se han solapado a las emisiones antropogénicas locales en periodos de baja dispersión atmosférica. Durante los meses de primavera y en el periodo comprendido entre Agosto y Octubre, se han detectado además altos niveles

relativos de concentración en condiciones de circulación regional de las masas de aire, (niveles medios de 40 µgPM₁₀/m³ y 21 µgPM_{2.5}/m³) estando asociados en general a altos niveles de O₃. De modo esporádico se han detectado también algunos episodios de altos niveles relativos de concentración de partículas caracterizados por un patrón de transporte sinóptico de masas de aire del continente europeo

3.2.4. Aragón

Con el objetivo de determinar los niveles de concentración de partículas en distintos rangos de tamaño y de estudiar su evolución diaria y estacional así como los principales procesos y fuentes involucrados en su emisión, se ha realizado un estudio en las ciudades de Zaragoza y Monzón durante el año 2011. Para ello se han recogido y estudiado los datos tanto de concentración de partículas como de distintas especies contaminantes gaseosas en emplazamientos representativos de los niveles a los que se encuentra expuesta la población de forma habitual.

En la mesoescala, la ubicación de Zaragoza y Monzón a lo largo de cauces fluviales (del río Ebro en Zaragoza, y del Cinca en Monzón) es el principal factor determinante de la dinámica atmosférica. En ambos casos el transporte de masas de aire es canalizado de forma preferente por los cauces del Ebro y el Cinca, lo cual tiene como resultado que las direcciones de viento predominantes y el transporte de contaminantes se produce desde estas direcciones. Según este patrón de circulación mesoescalar, en el caso de Zaragoza las emisiones de un polígono industrial cercano no son transportadas preferentemente hacia la estación de medida, mientras que en el caso de Monzón se favorece el transporte de las emisiones de un polígono industrial cercano hacia el núcleo urbano.

Zaragoza

Los niveles medios de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados durante 2011 han sido de 25-31 µg/m³ de PM₁₀, 20-26 µg/m³ de PM_{2.5} y 21 µg/m³ de PM₁ (rangos obtenidos entre los equipos gravimétricos y automáticos corregidos con respecto a los gravimétricos). Estos niveles se encuentran en el límite inferior del rango habitual para las estaciones de fondo urbano en el caso de PM₁₀, y dentro o ligeramente por encima de este rango para PM_{2.5}. En consecuencia, los promedios obtenidos se pueden considerar como representativos de estaciones de fondo urbano españolas. A través del análisis de las tendencias temporales diarias y anuales se evidenció que el tráfico vehicular es en efecto la principal fuente de contaminación antropogénica en la estación urbana seleccionada. Al comparar los niveles medios de PM₁₀ obtenidos para Zaragoza en 2011 (31 µg/m³ con el equipo automático corregido) con los valores límite establecidos por la directiva 2008/50/CE y el RD 102/2011 se observa que los niveles en la estación de medida no habrían superado el valor límite anual con el equipo gravimétrico (de referencia, 25 µg/m³) ni con el automático (31 µg/m³), aunque es preciso destacar que el número de muestras recogidas para gravimetría a lo largo de 2011 (74 muestras de PM₁₀) no sería suficiente para calcular el promedio anual. Por otra parte, la directiva contempla un valor objetivo de 25 µg/m³ de PM_{2.5}, así como un índice medio de exposición (IME) inferior a 18 µg/m³ de PM_{2.5} para el año 2020. En Zaragoza, según los resultados obtenidos el promedio anual de PM_{2.5} se encontraría próximo o por debajo del valor objetivo, y sería superior en la actualidad al IME previsto para el año 2020. Finalmente, la directiva establece un máximo de 35 superaciones anuales del valor límite diario de 50 µg/m³ de PM₁₀. En los casos en que la disponibilidad de datos diaria es reducida, se establece el percentil 90.4 como valor límite diario, que debe ser inferior a 50 µg/m³. En el caso de Zaragoza, el percentil 90.4 corresponde a 40 µg/m³, y por lo tanto se cumple la normativa en lo referente al valor límite diario. Los aportes de materia mineral africana fueron muy escasos en el

año 2011, con una contribución máxima estimada de 1.1 µg/m³ a la media anual de PM₁₀, y 2 superaciones anuales del valor límite diario de las 8 totales.

Con objeto de identificar posibles tendencias temporales de los niveles medios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ y de contaminantes atmosféricos en Aragón, se contó con datos desde el año 2000 de una estación urbana y otra de fondo regional. El objetivo de este análisis es doble: en primer lugar, se pretende evaluar si los niveles de partículas y gases en la estación urbana (Zaragoza) presentan alguna tendencia interanual determinada, tanto de incremento o descenso progresivo. En el caso de determinar que efectivamente existe una tendencia temporal, el segundo objetivo es determinar si dicha tendencia es exclusiva del entorno urbano, y por tanto dependiente de factores antropogénicos, o si por el contrario la tendencia se detecta también en el fondo regional y es debida, en ese caso, a factores de origen natural (por ejemplo, la meteorología). Como resultado de este análisis se concluye que en la estación urbana de El Picarral en Zaragoza y durante el periodo 2000-2010 se produjo un descenso progresivo y estadísticamente significativo de los niveles de NO₂ y CO (1.04 µg/m³ por año y 0.05 mg/m³ por año, respectivamente), que fue acompañado por un incremento de los niveles de O₃ urbano (2.14 µg/m³ por año). El origen de estas tendencias parece ser local y de tipo antropogénico, ya que las mismas no se detectan en la estación de fondo regional de Bujaraloz. Este descenso de los niveles de NO₂ ha sido también detectado en estaciones urbanas españolas, y sugieren que las causas de estas tendencias podrían ser antropogénicas como la reducción del volumen de vehículos (especialmente a partir del año 2008, como consecuencia de la crisis económica). El descenso de CO podría estar relacionado con la disminución del número de vehículos gasolina (con mayores tasas de CO) a favor del aumento del parque móvil diesel, o con las nuevas normas EURO que reducen las emisiones de CO de los vehículos de gasolina.

La evolución a lo largo de los meses de los niveles medios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en Zaragoza muestra una tendencia clara en la que todas fracciones granulométricas (PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁) maximizan en invierno, como consecuencia de periodos de estancamiento anticiclónico (con frecuentes inversiones térmicas) bajo los cuales se favorece la acumulación de contaminantes antropogénicos emitidos localmente y de granulometría característica fina. La influencia de los episodios de polvo africano fue mínima en Aragón en 2011.

El ciclo diario de los contaminantes particulados y gaseosos (a excepción del O₃) muestran una clara influencia de las emisiones del tráfico vehicular, al mostrar dos máximos muy marcados a las horas de mayor tráfico en la mañana y la tarde (8-9h y 18-19h). El origen del segundo de los incrementos de partículas está relacionado con las emisiones del tráfico en el casco urbano, pero también con la concentración de los contaminantes en la capa de mezcla, cuyo espesor decrece hacia el final del día como consecuencia del descenso de las temperaturas superficiales. Estas tendencias se repiten de lunes a viernes y se hacen menos evidentes los fines de semana. El ciclo diario del ozono (O₃) es inverso al del NO₂ debido a que el ozono es consumido por los óxidos de nitrógeno procedentes de las emisiones vehiculares en entornos urbanos. Al evaluar la relación entre los niveles de contaminantes particulados y gaseosos con la dirección del viento, se detectó que las concentraciones de PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁, NO₂ y CO son máximas en el entorno directo de la estación de medida y también desde la dirección del viento de aproximadamente 100-120°, que se corresponde con el cauce del río Ebro. Este patrón indicaría que los principales focos de partículas en la estación de medida en Zaragoza son las emisiones locales (tráfico vehicular) y los aportes recibidos desde el núcleo urbano y transportados por el viento que se canaliza a lo largo del cauce del Ebro.

Monzón

Los niveles medios anuales registrados en Monzón en 2011 fueron 28-31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM₁₀, 23-26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{2.5} y 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM₁ (rangos obtenidos entre los equipos gravimétricos y automáticos corregidos con respecto a los gravimétricos). Estos niveles se encuentran dentro del rango característico del fondo urbano para PM₁₀ y en el límite superior de este rango para PM_{2.5}. Sin embargo, dada la población de Monzón (17.215 habitantes) estos niveles son relativamente elevados para este tipo de núcleo urbano-industrial si se comparan con otras ciudades con mayor número de habitantes. Los niveles de NO₂, por otra parte, son reducidos si se comparan con los de Zaragoza, con lo cual parecería que la fuente principal de emisión en Monzón no estaría relacionada tanto con el tráfico vehicular como con la industria.

El promedio anual de PM₁₀ en Monzón durante 2011 no superó el valor límite anual establecido por la Directiva 2008/50/CE (40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), el promedio de PM_{2.5} se encuentra muy próximo al valor objetivo de 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Se supera ligeramente en la actualidad el índice medio de exposición (IME) de 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{2.5} previsto para el año 2020. Finalmente, la directiva establece un máximo de 35 superaciones anuales del valor límite diario de 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM₁₀. En los casos en que la disponibilidad de datos diaria es reducida, se establece el percentil 90.4 como valor límite diario, que debe ser inferior a 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. En el caso de Monzón, el percentil 90.4 corresponde a 47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, y por lo tanto se cumple la normativa en lo referente al valor límite diario. Los aportes de materia mineral africana fueron muy escasos en el año 2011, con una contribución máxima estimada de 1.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a la media anual de PM₁₀, y 5 superaciones anuales del valor límite diario. No se ha podido realizar un análisis de tendencias desde el año 2000 dada la ausencia de datos para este periodo.

La interpretación de la variación mensual de los niveles medios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ muestra máximos invernales coincidentes con la acumulación de contaminantes bajo situaciones de estancamiento atmosférico. Se observa una única excepción a esta tendencia en los niveles de PM₁₀ en noviembre y diciembre, donde no se registra el esperado incremento invernal. La causa de este descenso podría estar relacionada con periodos de precipitación, que inhiben la resuspensión de materia mineral de granulometría gruesa, tanto por el lavado atmosférico como por el lavado del material particulado depositado sobre el firme de rodadura que no es por tanto resuspendido por el tráfico rodado.

La variabilidad a escala horaria de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ y contaminantes gaseosos (NO₂, O₃ y CO) en Monzón mostró también ciclos diarios gobernados por las emisiones del tráfico vehicular en el entorno de la estación y en el núcleo urbano de Monzón. El ciclo diario de las tres fracciones de PM se caracteriza por presentar dos máximos muy marcados a las horas de mayor tráfico en la mañana y la tarde, con niveles por la tarde muy superiores a los registrados durante el máximo matinal. Esta diferencia se observa sobre todo en la fracción gruesa, por lo que podría ser debida a los aportes de partículas procedentes del cauce del Cinca (resuspensión de materia mineral regional, o aportes industriales) cuya influencia es mayor a partir del mediodía como consecuencia de la activación de la convección y los fenómenos de transporte mesoescalares. Este ciclo se repite semanalmente, con mínimos los domingos. En cuanto a los contaminantes gaseosos, el tráfico vehicular parece ser la fuente principal de NO y NO₂, con los niveles de NO₂ incrementando de forma marcada en el máximo de la tarde. Ello podría ser debido a la existencia de una fuente adicional de NO₂ por la tarde, además de a la oxidación de NO a NO₂ y NO_x a lo largo del día. Como cabría esperar, el ciclo diario del ozono (O₃) es inverso al del NO₂.

El estudio de los niveles de contaminantes particulados y gaseosos según la dirección del viento mostró concentraciones de PM_{2.5} y PM₁, NO₂ y NO_x más elevadas en la dirección del núcleo urbano y con velocidades intermedias o bajas, lo cual sugiere el tráfico vehicular como su fuente principal. Esta dirección del viento contribuye también al PM₁₀, por resuspensión del polvo de carretera en el núcleo urbano y también del propio parque en el que se encontraba ubicada la estación de medida. Sin embargo, las concentraciones más elevadas de PM₁₀ coinciden con la dirección del cauce del río Cinca, con lo que se concluye que las masas de aire canalizadas a través del cauce del río constituyen un aporte de concentraciones elevadas de PM₁₀, posiblemente procedente de la resuspensión a escala regional de materia mineral o de las industrias ubicadas en el polígono industrial de Las Paules (resuspensión de materias primas, por ejemplo). Esta dirección del viento contribuye también a los niveles de NO₂, lo que indica que probablemente el polígono industrial de Las Paules constituye una fuente adicional de NO₂ en la zona de estudio.

Zaragoza y Monzón

El análisis conjunto de los datos de contaminantes particulados y gaseosos obtenidos a lo largo de 2011 con la evaluación de los principales escenarios meteorológicos y de transporte de masas de aire identificados en Aragón permitió identificar los tipos de episodio de partículas más recurrentes en la zona de estudio: a) episodios de recirculación regional de masas de aire, b) episodios de contaminación de origen antropogénico local, c) intrusiones de masas de aire africano, d) aporte de material particulado desde el continente europeo, y e) advección desde la cuenca mediterránea. Se trata así de episodios con impacto en los niveles de material particulado atmosférico, y todos ellos se caracterizan por generar incrementos en los niveles de partículas. Los resultados muestran que los episodios más frecuentes en 2011 fueron los de recirculación regional de masas de aire, que en Zaragoza generaron también el mayor impacto en los niveles de partículas. Los episodios de aporte de contaminantes antropogénicos y de origen local tuvieron una especial influencia en Monzón, al ser el segundo tipo más frecuente y caracterizarse por alcanzar de forma puntual (3-5 horas) niveles especialmente elevados. Las intrusiones de masas de aire africano fueron relativamente escasas en 2011, aunque su impacto sobre los niveles de partículas fue elevado en determinados episodios. Finalmente, la frecuencia de los episodios de advección europea y mediterránea fue menos relevante en comparación con los demás tipos de episodio de partículas.

3.2.5. Comparación de las áreas de estudio con otras zonas de España

Con objeto de evaluar los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en las 5 zonas de estudio en 2011, se llevó a cabo la comparación con los rangos de variación de PM₁₀ característicos de diferentes tipos de estaciones en España obtenidos a partir de medidas en estaciones EMEP españolas y de las 42 estaciones rurales, urbanas e industriales donde hemos realizado estudios con anterioridad. La comparación se muestra en la Figura 3.1. Según estos resultados, los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en Albacete se encuentran muy por debajo del rango característico en estaciones urbanas, incluso para el periodo 2009-2010, cuando se ve un descenso significativo de los niveles, dado que esta estación está localizada en una área suburbana. En esta estación los niveles de PM_{2.5} quedan incluso en el límite inferior del rango característico en estaciones rurales. Madrid se sitúa dentro del rango obtenido en estaciones urbanas durante 2009-2010 tanto para PM₁₀ como para PM_{2.5}, y lo mismo ocurre en Zaragoza para la fracción PM₁₀, mientras que la concentración de PM_{2.5} es comparativamente más elevada y se encuentra en el límite superior del rango obtenido durante 1999-2007. La estación de Monzón se encuentra dentro del

rango característico de estaciones urbanas-industriales para 2009-2010, aunque con la fracción PM_{2.5} en el límite superior. Por último, en Avilés se registran los niveles más altos de este estudio, situándose dentro del rango para estaciones urbanas-industriales correspondiente a los años 1999-2007.

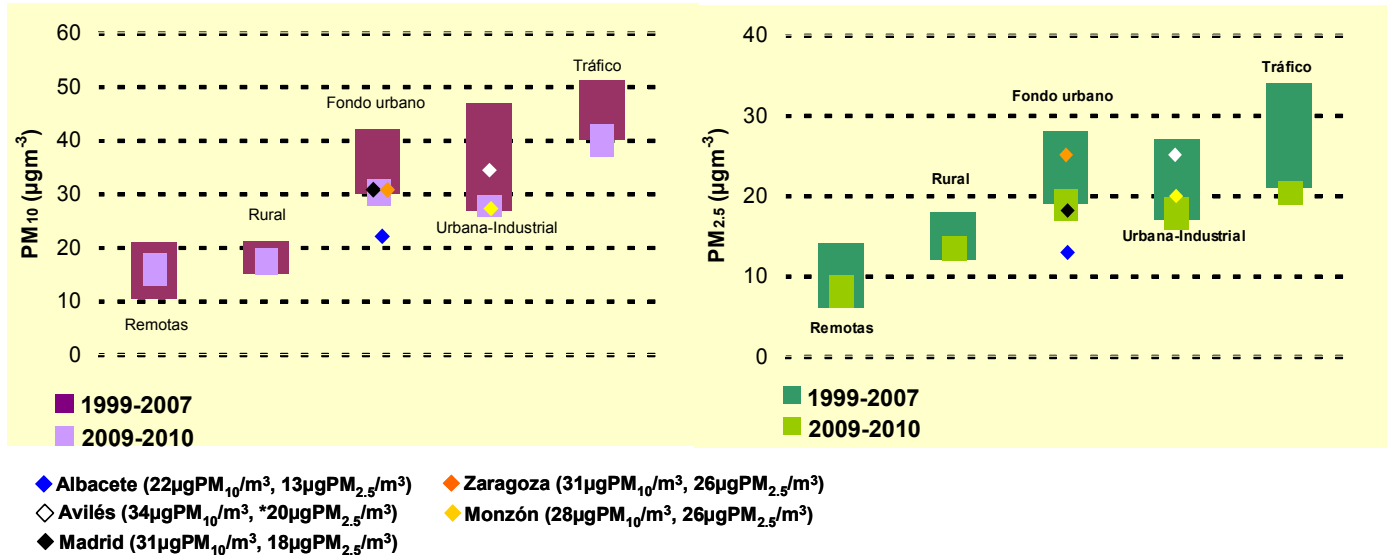


Figura 3.1. Rangos habituales de PM₁₀ (izquierda) y PM_{2.5} (derecha) en estaciones remotas, rurales, urbanas, industriales y tráfico españolas (periodo 1999-2010), y niveles medios anuales, según datos de equipos de medida en tiempo real corregidos respecto a gravimétricos, registrados en las 5 estaciones de estudio en 2010.*Datos gravimétricos.

La Figura 3.2 muestra la variación estacional de los niveles de PM₁₀ en las 5 estaciones de estudio en 2011, obtenidos a partir de los equipos gravimétricos de referencia. Según estos resultados, la variación de los niveles medios mensuales presenta ciertas similitudes a lo largo del país. El origen de los incrementos observados para cada estación está relacionado en gran medida con la dinámica atmosférica (procesos de naturaleza convectiva durante episodios de recirculación regional de masas de aire y con episodios anticiclónicos), aunque también con aportes de partículas de los desiertos africanos. Así, se observan valores máximos en los meses de febrero-marzo, en los que vemos alternancia de episodios antropogénicos en condiciones de alta estabilidad atmosférica (ligados especialmente a las emisiones del tráfico y de las instalaciones de calefacción en zonas residenciales) con episodios de intrusión de masas de aire africanas, así como en el periodo septiembre-octubre, en el que los episodios de recirculación regional son los máximos responsables de los incrementos en la concentración de partículas. Durante el mes de Enero se observan niveles elevados en las estaciones de Avilés y Zaragoza, ligados a episodios de recirculación regional en el caso de Zaragoza y a episodios antropogénicos en el caso de Avilés. En Albacete, destaca la escasa variabilidad de los niveles medios de PM₁₀ y PM_{2.5} a lo largo de 2011, con rangos de variación inferiores a 10µg/m³ de PM₁₀ y PM_{2.5} entre los distintos meses.

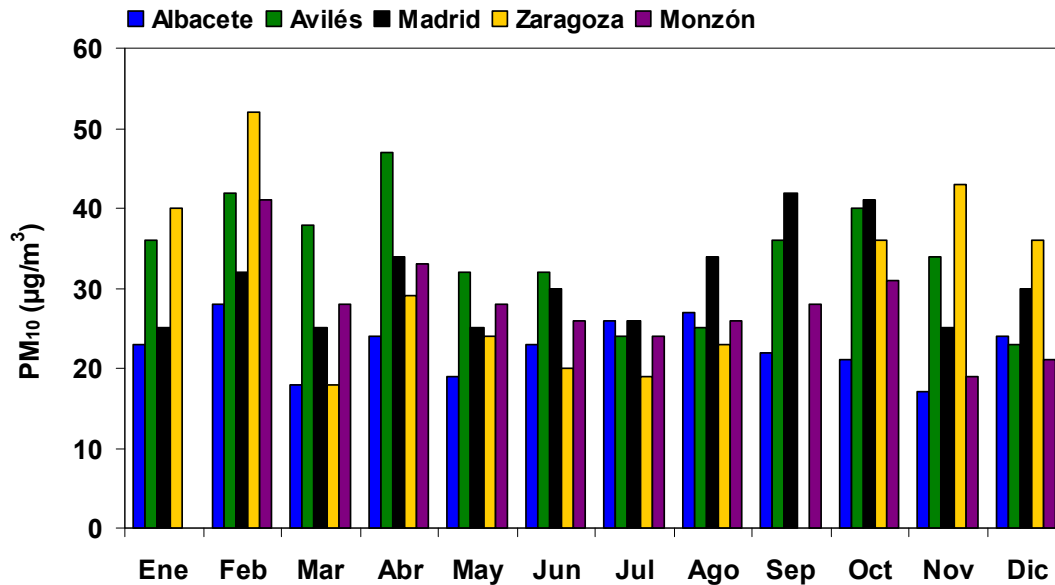


Figura 3.2. Variación estacional de los niveles de PM₁₀ en las 5 estaciones de estudio en 2011. Valores medios mensuales de PM₁₀ registrados con equipos gravimétricos de referencia.

Finalmente, se ha estimado también el número de superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ atribuibles a los mismos aportes de polvo africano, en las diferentes zonas de estudio y a lo largo del periodo 2001-2011. Dichas superaciones son debidas a causas naturales, y por tanto pueden ser descontadas del cómputo total según las directivas 1999/30/CE y 2008/50/CE. Los resultados se presentan en la Tabla 3.1, y muestran que el número de superaciones africanas en un año es variable en función de la región geográfica, variando entre 2 y 16 en el caso de las zonas de estudio de 2011. Asimismo, la contribución de polvo africano al promedio anual de PM₁₀ presenta una clara reducción con respecto a estudios de años anteriores en los que se seleccionaron estaciones situadas más al sur del país, donde la influencia de estos episodios es mayor (tanto en valor absoluto como en términos relativos) Como muestra la Figura 3.3 la contribución anual media de polvo africano calculada con los datos de las 5 estaciones estudiadas, coincide con los rangos habituales obtenidos en años anteriores.

Tabla 3.1. Percentil 90.4 (µg/m³) establecido por la directiva 2008/50/CE para las 5 estaciones de estudio, superaciones debidas a episodios africanos (total y % del total) y contribución africana al promedio anual de PM₁₀ (µg/m³ totales y % de la masa de PM). *Dada la disponibilidad de datos no se ha podido realizar el cómputo anual de superaciones.

	Percentil 90.4	Superaciones africanas	Contribución africana media anual PM ₁₀
Albacete	29	3 (60%)	2 (9%)
Avilés	53	6 (12%)	1 (3%)
Madrid	48	16 (37%)	3 (10%)
Zaragoza	40	2 (-%)*	1.1 (4%)
Monzón	47	5 (-%)*	1.1 (4%)

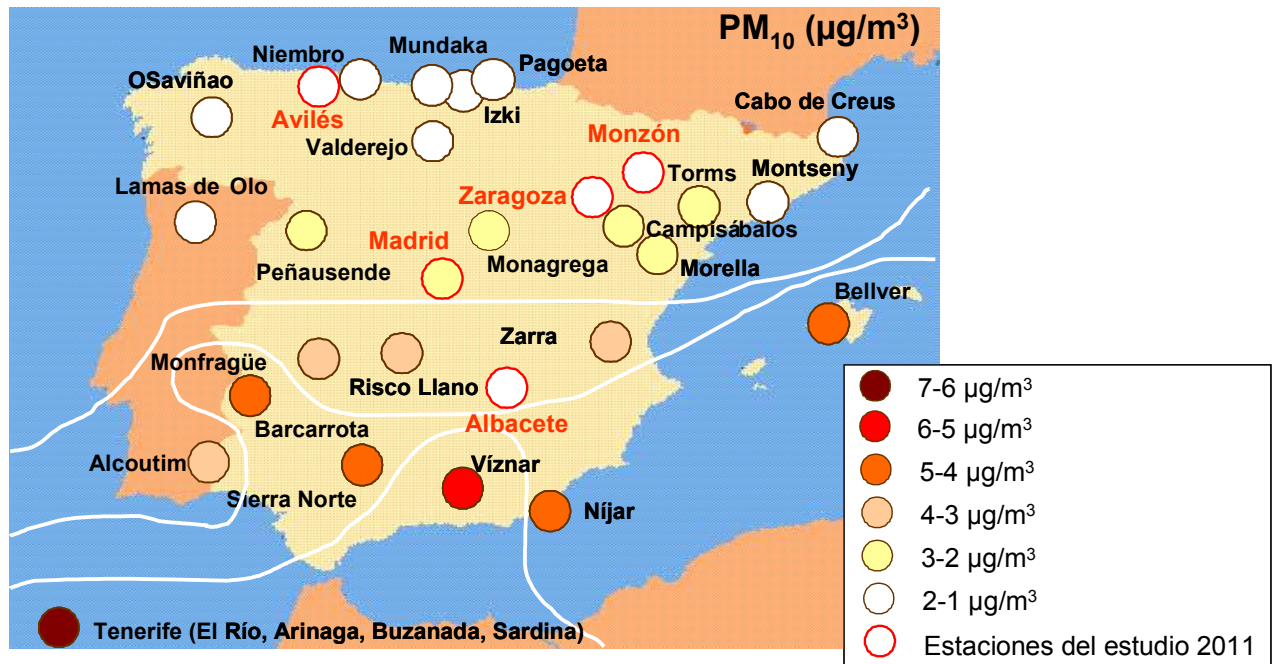


Figura 3.3. Contribución de polvo africano al promedio anual de PM₁₀.

3.3. Resultados: Niveles de PM en 1999-2011

3.3.1. Metodología

A lo largo del periodo 1999-2011 se seleccionaron distintos emplazamientos de medida, de manera que estuvieran distribuidos a lo largo de la España continental e insular, y que fueran representativos de los principales tipos de condiciones climáticas que se dan en nuestro país y de las distintas actividades antropogénicas que pueden afectar a un entorno de medida. Las áreas de estudio consideradas en la Península Ibérica incluyen Galicia en el noroeste, el País Vasco, Asturias y Cantabria en el norte, la región más oriental a lo largo de la costa Mediterránea, la Meseta Central (tanto la Meseta Norte como la Sur en el interior de la Península), Andalucía como la región más meridional de la Península representando la interfase atlántica-mediterránea, y Extremadura en el área centro-oeste junto a Portugal. Tanto las Islas Canarias y las Islas Baleares, así como Melilla, fueron también seleccionadas como emplazamientos de medida de interés. Las primeras por su proximidad al desierto del Sahara como rasgo diferencial respecto del resto de emplazamientos y las segundas por representar los niveles de PM existentes en entornos insulares del Mediterráneo Occidental. En concreto, en este estudio se muestran los resultados del análisis de los datos obtenidos en 42 emplazamientos de medida. Dichos emplazamientos se distribuyeron del siguiente modo (Figura 3.4 y Tabla 3.2):

1. Tres estaciones de tráfico: Barcelona-Sagrera, L'Hospitalet y Madrid-E. Aguirre (estudios realizados en 1999-2000, 2007 y 2011)
2. Veintiseis estaciones de fondo urbano con diferente grado de influencia industrial: Alcobendas, Alsasua, Badajoz, Barcelona (CSIC), Cartagena-Bastarreche, L'Alcora, Vila-real, Borriana (las últimas tres ciudades situadas en Castellón), La Línea, Algeciras, Los Barrios (las últimas tres ciudades situadas en Cádiz), Huelva-Hospital M. Lois, Llodio, Pamplona, Puertollano, Las Palmas (Gran Canaria), Santa Cruz de Tenerife, Tarragona, Santander, Torrelavega, Melilla, Bailén, Albacete, Avilés, Zaragoza y Monzón.

3. Siete emplazamientos suburbanos con diferente grado de influencia industrial: Valencia-El Saler, Alicante, Burgos, Palma de Mallorca, Onda (Castellón), Cartagena-Santa Ana, y Ponferrada. Las tres últimas estaciones estas situadas en zonas altamente industrializadas o con influencia de emisiones de centrales termoeléctricas.
4. Seis estaciones de fondo regional: la estación de Monagrega-Calanda situada en un entorno semiárido al sur de la cuenca del Ebro, la estación de Bemantes (A Coruña) representativa de un entorno rural fuertemente ventilado por los flujos de viento de origen Atlántico, Morella (Castellón), Montseny, un emplazamiento de medida situado en un bosque de coníferas en una cordillera costera 40 km al noreste de Barcelona, la estación de El Perdón en Navarra, y la estación de Izaña en Tenerife.

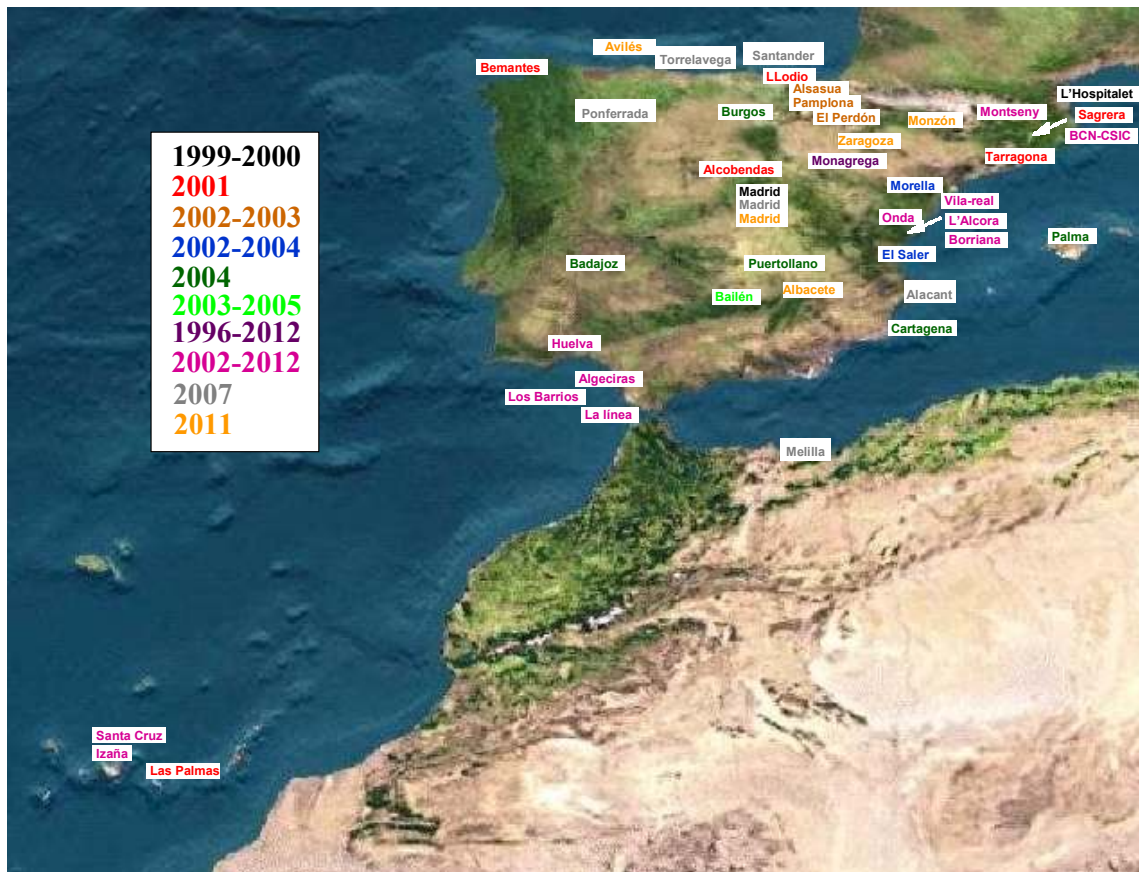


Figura 3.4. Ubicación de las estaciones de medida seleccionadas en España y de las que se presentan resultados en este trabajo.

Los datos de material particulado fueron obtenidos por el método gravimétrico usando captadores de alto volumen para PM₁₀ y PM_{2.5} (en la mayoría de los emplazamientos se utilizó el equipo de referencia para la medida de PM en la UE según las normas EN12341 y EN14907) y filtros de micro-fibra de cuarzo.

Tabla 3.2. Ubicación y características de las 42 estaciones de medida seleccionadas para este estudio.

Localización	Provincia	Longitud	Latitud	Altitud (m.s.l.m.)	Tipo de estación	Periodo de muestreo
Alacant	Alicante	00° 38' 17" W	38° 26' 11" N	312	Suburbana-Industrial	2006-2007
Albacete	Castilla La Mancha	01° 51' 21" W	38° 59' 44" N	686	Urbana	2011
Alcobendas	Madrid	03° 37' 39" W	40° 32' 42" N	667	Urbana	2001
Algeciras	Cádiz	05° 27' 07" W	36° 08' 16" N	24	Urbana-Industrial	2003-2004
Alsasua	Navarra	02° 10' 00" W	42° 54' 00" N	534	Urbana	2002-2003
Avilés	Asturias	05° 55' 34" W	43° 33' 36" N	14	Urbana	2011
Badajoz	Badajoz	06° 34' 48" W	38° 31' 48" N	188	Urbana	2004
Bailén	Jaén	03° 46' 00" W	38° 06' 00" N	350	Industrial	2003-2006
Barcelona-CSIC	Barcelona	02° 07' 09" E	41° 23' 05" N	68	Urbana-Industrial	2002-2007
Barcelona-Sagrera	Barcelona	02° 11' 22" E	41° 25' 21" N	24	Tráfico-Industrial	2001
Bemantes	A Coruña	08° 10' 50" W	43° 20' 15" N	170	Rural	2001
Borriana	Castellón	00° 05' 10" W	39° 53' 38" N	20	Urbana-industrial	2005
Burgos	Burgos	03° 38' 15" W	42° 20' 06" N	889	Suburbana	2004
Cartagena-Santa Ana	Murcia	01° 00' 40" W	37° 39' 10" N	15	Suburbana-Industrial	2004
Cartagena-Bastarreche	Murcia	00° 58' 28" W	37° 36' 14" N	20	Urbana-Industrial	2004
El Perdón	Navarra	01° 47' 00" W	42° 44' 00" N	900	Rural	2003
Huelva	Huelva	05° 56' 24" W	37° 15' 21" N	10	Urbana-Industrial	2001
Izaña	Tenerife	16° 30' 35" W	28° 18' 00" N	2390	Rural	2004-2009
L'Alcora	Castellón	00° 12' 43" W	40° 04' 07" N	175	Urbana-industrial	2002-2005
L'Hospitalet	Barcelona	02° 06' 40" W	41° 22' 23" N	70	Tráfico-Industrial	1999-2000
La Línea	Cádiz	05° 20' 49" W	36° 09' 37" N	1	Urbana-Industrial	2003-2004
Las Palmas	Gran Canaria	15° 24' 49" W	28° 08' 04" N	20	Urbana	2001
Llodio	Alava	02° 57' 44" W	43° 08' 42" N	122	Urbana-Industrial	2001
Los Barrios	Cádiz	05° 28' 55" W	36° 11' 02" N	45	Urbana -Industrial	2003-2004
Madrid (Esc. Aguirre)	Madrid	03° 40' 52" W	40° 25' 32" N	672	Tráfico-Urbana	1999-2000
Madrid (Esc. Aguirre)	Madrid	03° 40' 52" W	40° 25' 32" N	672	Tráfico-Urbana	2007-2008
Madrid (Esc. Aguirre)	Madrid	03° 40' 52" W	40° 25' 32" N	672	Tráfico-Urbana	2011
Melilla	Melilla	02° 56' 30" W	35° 17' 40" N	10	Urbana	2007
Monagrega	Teruel	00° 19' 15" W	40° 56' 23" N	600	Rural	1999-2000
Montseny	Barcelona	02° 22' 40" E	41° 46' 47" N	730	Rural	2002-2007
Morella	Castellón	00° 05' 34" W	40° 38' 10" N	1154	Rural	2004
Monzón	Aragón	00° 11' 31" W	41° 54' 55" N	272	Urbana-Industrial	2011
Onda	Castellón	00° 15' 09" W	39° 57' 44" N	163	Suburbana-Industrial	2002-2005
Palma de Mallorca	Mallorca	02° 35' 24" E	39° 35' 24" N	117	Suburbana	2004
Pamplona	Navarra	01° 38' 60" W	42° 49' 00" N	449	Urbana	2003
Ponferrada	León	06° 35' 05" W	42° 32' 34" N	541	Suburbana-Industrial	2007-2008
Puertollano	Ciudad Real	04° 05' 19" W	38° 41' 64" N	670	Urbana-Industrial	2004
Santa Cruz	Tenerife	16° 14' 51" W	28° 28' 21" N	52	Urbana	2002-2006
Santander	Santander	03° 47' 25" W	43° 28' 04" N	30	Fondo urbano	2007-2008
Tarragona	Tarragona	01° 14' 52" E	41° 07' 29" N	20	Urbana-Industrial	2001
Torrelavega	Santander	04° 03' 51" W	43° 20' 47" N	20	Urbana-Industrial	2007-2008
Valencia-El Saler	Valencia	00° 19' 08" W	30° 20' 46" N	7	Suburbana costera	2003-2004
Vila-real	Castellón	00° 06' 21" W	39° 56' 30" N	60	Urbana-Industrial	2002-2005
Zaragoza	Aragón	00° 52' 18" W	41° 40' 08" N	195	Urbana	2011

Como se ha explicado en el apartado de metodología, para este estudio se ha identificado la influencia que los distintos patrones de transporte atmosférico han tenido sobre los niveles de concentración de partículas registrados. Para ello se han calculado retro trayectorias de masas de aire a escala diaria con el modelo Hysplit (Draxler y Rolph, 2003) y se han analizado junto con la información obtenida a partir de los mapas de índice de aerosol y de carga de polvo en superficie y altura, proporcionados por el sensor TOMS-NASA y por los modelos NRL, SKIRON e BSC-DREAM respectivamente (TOMS, <http://jwocky.gsfc.nasa.gov>; NRL, <http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol>; SKIRON, <http://forecast.uoa.gr>; DREAM, <http://www.bsc.es/projects/earthscience/DREAM>), así como de las imágenes satélite SeaWIFS-NASA (<http://seawifs.gsfc.nasa.gov/SEAWIFS.html>).

3.3.2. Interpretación meteorológica

Como se ha citado en el punto anterior, a lo largo del periodo 1999-2011 se seleccionaron un total de 42 emplazamientos de medida y muestreo de PM,

distribuidos a lo largo de la España continental e insular, y representativos de los principales tipos de condiciones climáticas que se dan en nuestro país y de las distintas actividades antropogénicas que pueden afectar a un entorno de medida. Las zonas seleccionadas cubren Andalucía, Aragón, Asturias, Baleares, Canarias, Cantabria, Castilla La Mancha, Castilla León, Cataluña, Extremadura, Galicia, Madrid, Melilla, Murcia, País Vasco y Valencia, e incluyen estaciones de tráfico, de fondo urbano con diferentes grados de influencia industrial, suburbanas y de fondo regional.

Para cada uno de los emplazamientos citados se realizó, a escala diaria y para todo el periodo de muestreo (como mínimo durante un año), la caracterización detallada de los escenarios de transporte de masas de aire que afectan a las diferentes regiones geográficas. La Figura 3.5 muestra los distintos escenarios de transporte atmosférico, identificados a partir del análisis de retro-trayectorias de masas de aire, mapas de carga de polvo en superficie e índice de aerosol e imágenes satélite. Dicha figura sólo muestra la situación de un año en concreto (2007), y los análisis multi-anales realizados muestran una gran variabilidad interanual, de manera que para una misma zona, por ejemplo, el porcentaje de días con episodios africanos puede variar en un factor de 2 de un año a otro (Figura 3.6). Destacan en general los años 2005 y 2007, en los que se identificaron el menor y el mayor número de episodios africanos, respectivamente. A lo largo de todos los años se mantiene constante el dominio de los episodios de advección atlántica.

Como muestran la Figura 3.5 y la Tabla 3.3, la advección atlántica domina en todo el territorio español, aunque su influencia disminuye desde Canarias y el oeste peninsular al este y mitad sur peninsular (63% en el noroeste y Canarias, 51% en la mitad norte, 50-37-43% en la zona centro, 34-45% en la mitad sur, 34-37% en el área mediterránea, incrementando hacia el norte de la misma), así como hacia el Archipiélago Balear, y en Melilla (34% y 32%, respectivamente).

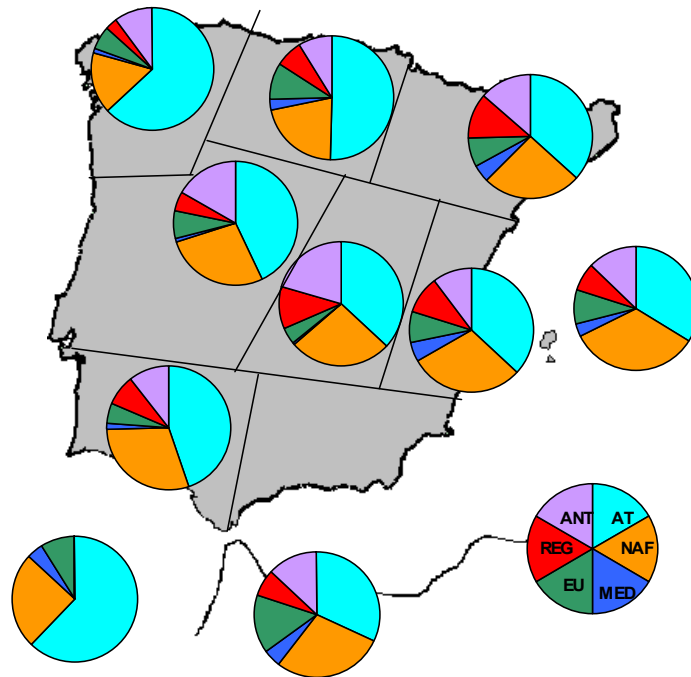


Figura 3.5. Porcentaje (en base anual) del origen de masas de aire transportadas hacia cada zona específica (zonas distinguidas para el estudio de la influencia de las masas de aire de origen africano) durante el año 2007. Los vientos dominantes proceden del Atlántico Oeste (AT), pero también se incluyen vientos del sur procedentes de África (NAF), vientos del noreste del continente europeo (EU), una pequeña contribución de vientos del Mediterráneo (MED) y como factor común los flujos de viento de carácter regional que permiten la recirculación de los contaminantes en el interior peninsular (REG). Se incluyen también los episodios de estancamiento anticiclónico (ANT) que se desarrollan en los meses fríos y que limitan la dispersión de los contaminantes al ser situaciones no asociadas a viento sinóptico.

Tabla 3.3. Frecuencia media (%) de escenarios meteorológicos durante el año 2007 en las diferentes zonas de España. (NW: Noroeste; N: Norte; NE: Noreste; C-L: Castilla y León; C-M: Castilla la Mancha; E: Este; SW: Suroeste; SE: Sureste; BAL: Baleares; MEL: Melilla; CAN: Canarias).

	NW	N	NE	C-L	C-M	E	SW	SE	BAL	MEL	CAN
AT	63	51	37	43	37	37	45	34	34	32	62
NAF	16	21	26	27	27	30	30	35	33	28	25
MED	1	2	5	1	1	5	2	4	4	5	4
EU	6	10	8	7	4	8	5	5	9	15	9
REG	3	7	12	5	11	10	8	10	7	7	-
ANT	10	8	14	17	21	10	11	13	13	13	-

El transporte de masas de aire procedentes del norte de África es más frecuente en las Islas Canarias y Baleares, Melilla y el sur peninsular, donde la frecuencia media anual oscila entre el 25 y 35%. La proporción de días con influencia de masas de aire de origen norteafricano disminuye hacia el Norte, de modo que en las áreas del Centro, Este y Noreste de la Península Ibérica representa entre el 26 y el 30 % de las situaciones meteorológicas. Las áreas Norte y Noroeste peninsular son las que registran una menor frecuencia (16% en el noroeste a 26% en el Noreste) (Figuras 3.5 y 3.6). Estas son por tanto las zonas en las que la contribución media anual de los episodios africanos a los niveles de PM₁₀ es menor, con contribuciones anuales hasta 6µg/m³ inferiores en el Norte o Noroeste respecto a Canarias, o hasta 4µg/m³ inferiores respecto al Sureste (Figura 3.6). En cuanto a su evolución temporal, se

observa en la Figura 3.6 cómo la contribución de los episodios africanos al promedio anual de PM₁₀ fue inferior en los años 2009-2011 con respecto a años anteriores (y especialmente 2007, año en el que se registraron aportes máximos en diversas regiones).

Los episodios de recirculación regional (Millán et al., 1997) son más frecuentes en las áreas del Mediterráneo (7-12%, incluyendo Baleares y Melilla) y Centro peninsular (5-11%), que en el sur (8-10%) y Norte (3-7%) y Canarias.

Los episodios de estancamiento anticiclónico típicos del periodo Octubre-Abril (Pérez et al., 2008), que ocasionan una falta de advección generalizada sobre las distintas zonas se registran con una mayor frecuencia en la zona centro peninsular (17-21%) y con una frecuencia entre el 8 y el 14% en el resto de las zonas peninsulares y en Baleares. Este tipo de escenarios suele favorecer la formación de intensos episodios de contaminación local en zonas urbanas e industriales. Las áreas de fondo regional suelen quedar al margen de esta contaminación, salvo en determinadas ocasiones bajo las cuales los contaminantes antropogénicos pueden ser transportados hasta estas áreas de fondo (Pérez et al., 2008).

El transporte de masas de aire desde el continente europeo se registró con una mayor incidencia en la zona Norte y Este de la Península Ibérica y las islas Baleares (6-10%). En la zona Centro la influencia de estas masas de aire disminuyó hasta el 4-7%, mientras que en la zona Sur la frecuencia fue del 5%.

Finalmente, la advección de masas de aire desde el Mediterráneo Occidental se produjo con mayor frecuencia en la zona oriental del país (4-5%), disminuyendo claramente la influencia de estas masas de aire hacia el Noroeste de la Península Ibérica (1%).

a)

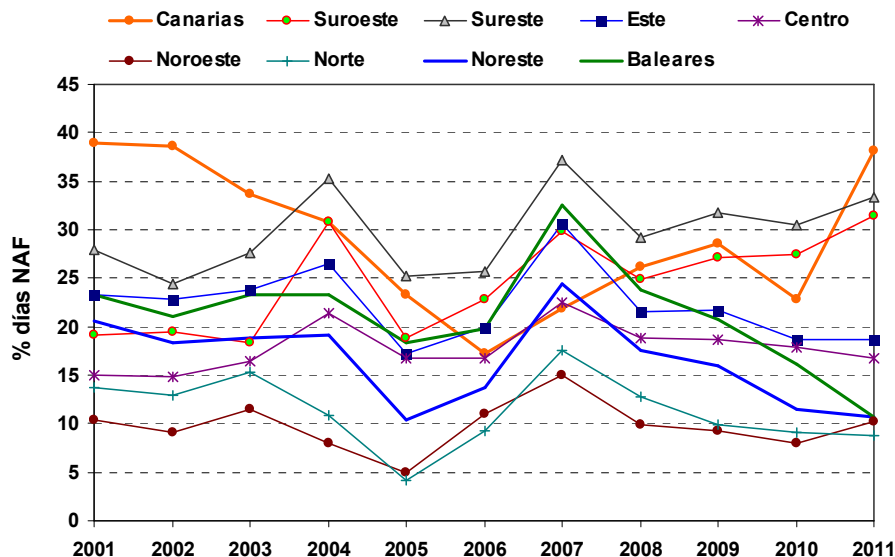


Figura 3.6. a) Días anuales con episodios africanos, b) Contribución media anual de episodios africanos a los niveles de PM₁₀. Ambos parámetros registrados en estaciones de fondo regional de España durante el periodo 2001-2011.

b)

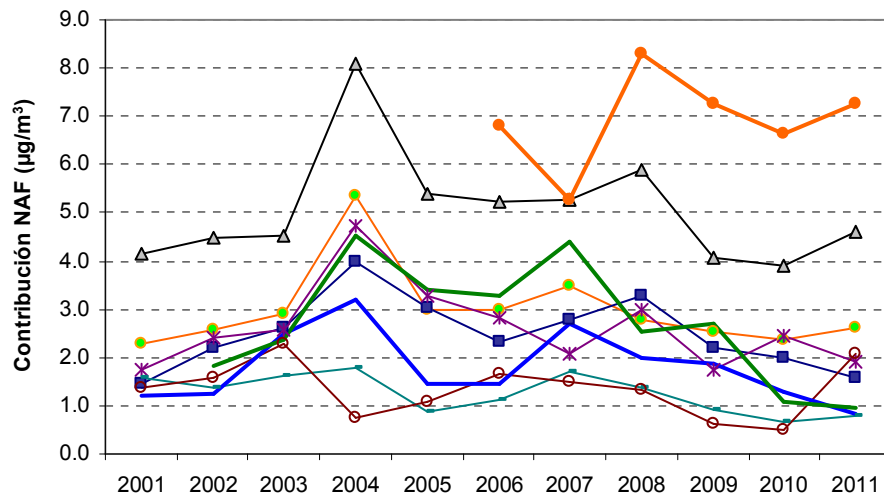


Figura 3.6. Continuación.

3.3.3. Niveles de PM

En base a los resultados obtenidos durante 1999-2010 se han determinado los rangos de variación de niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} característicos de diferentes tipos de estaciones en España (Querol et al., 2012; Tablas 3.4 y 3.5 y Figuras 3.7 y 3.8). Así, dependiendo de las características del emplazamiento de medida, las concentraciones medias anuales de PM₁₀ y PM_{2.5} (en µg/m³) durante el periodo 1999-2010 fueron incrementando desde los siguientes rangos: 12-20 y 7-11 (estaciones EMEP, Tabla 3.4), 14-21 y 12-17 (rurales), 28-42 y 18-28 (urbanas), 28-47 y 15-28 (fondo urbano-industrial) hasta alcanzar 37-48 y 21-34 (tráfico intenso o "hotspots" de tráfico) (Figura 3.7). No se incluyen los niveles de PM₁ ya que esta fracción no se encuentra disponible en un número de estaciones suficiente para obtener rangos representativos desde el punto de vista estadístico. La Figura 3.7 muestra que durante 2009 y 2010 los niveles de PM se redujeron muy marcadamente respecto a 1999-2007. Esta reducción progresiva en los niveles de PM se aprecia en las ciudades de Madrid y Barcelona (destacadas en naranja en la Figura 3.8), donde la tendencia a la baja continúa también para el año 2011. Este descenso se atribuye a priori al gran impacto en la reducción de emisiones causadas por: a) la aplicación de directivas de emisiones de vehículos EURO 4 (a pesar de que entró en vigor en 2005 su efecto no es inmediato, apreciándose a medida que se van reemplazando vehículos antiguos por nuevos) y EURO 5 (2009), b) la crisis económica desde 2008 y c) al periodo 2009-2010 meteorológicamente favorable para la calidad del aire. Por ello, es importante que no se relajen las actuaciones ambientales, pues se pronostican incrementos en los niveles de PM cuando se produzca la reactivación económica y se registren periodos meteorológicos no tan benignos.

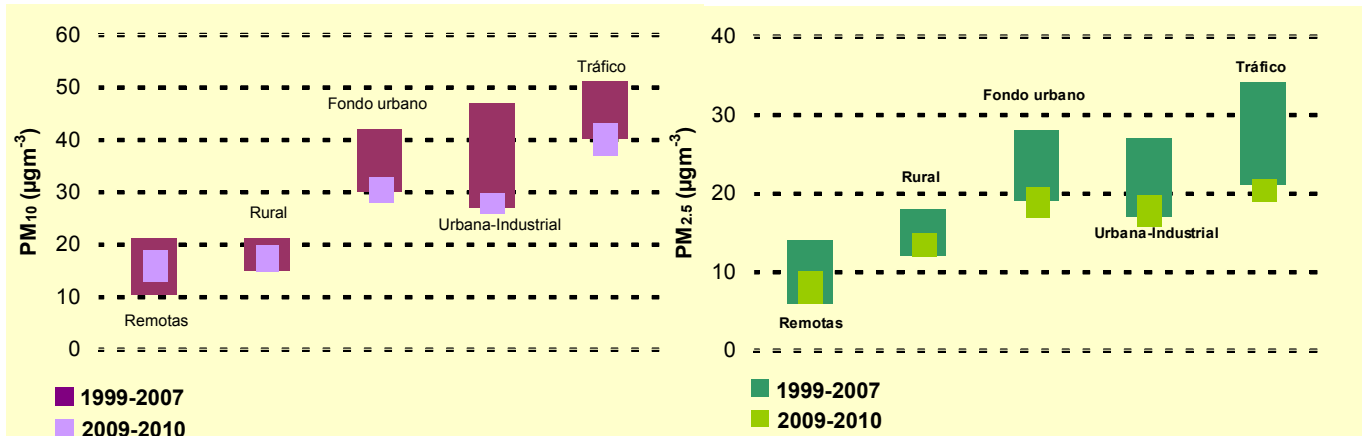


Figura 3.7. Rangos habituales de PM₁₀ (izquierda) y PM_{2.5} (derecha) en estaciones de fondo rural, fondo suburbano, fondo urbano, y hotspots industriales y de tráfico en España (periodo 1999-2010).

Los niveles de PM_{2.5} en un determinado emplazamiento constituyen generalmente entre el 40 y el 80% del PM₁₀. La relación PM_{2.5}/PM₁₀ (Figura 3.9) obtenida en la mayoría de los puntos del Norte, Noroeste y zona Centro de España está dentro del rango 0.6-0.7, habiéndose registrado los valores más altos en las áreas más contaminadas, como es el caso de la zona Noreste. Esta relación disminuye hasta 0.4-0.5 en la mayor parte de emplazamientos urbanos y rurales del sur de la península, Canarias y Melilla, aunque de nuevo los valores aumentan en los entornos más industrializados (0.6-0.7). La tendencia hacia una distribución granulométrica de mayor tamaño hacia las zonas meridionales (Figura 3.9) es probablemente el resultado de un mayor aporte de materia mineral en la fracción PM₁₀, como resultado de la mayor aridez del terreno, un clima más seco y la proximidad a las regiones desérticas de África.

Tabla 3.4. Niveles medios anuales de PST, PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones EMEP durante el periodo 1996-2011. N: número de superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ y de los valores diarios arbitrarios de 70 µgPST/m³ y 35 µgPM_{2.5}/m³.

Estación		1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	Media	N
	µg/m ³	PST																	>70µgPST/m ³
Viznar (Granada)		28	30	36	42	44	41	39										37	18-49/año
Niembro (Asturias)					29	28	26	28										28	2-7/año
Campisábalos (Guadal.)				18	15	20	22	17										18	2-14/año
Cabo de Creus (Girona)				33	41	37	40	35										38	6-35/año
Barcarrota (Badajoz)					30	29	28	25										27	5-13/año
Zarra (Valencia)					24	26	22	21										23	1-7/año
Peñausende (Zamora)						17	19	18										18	1-4/año
Els Torms (Lleida)							32	23										27	0-4/año
Riscollano (Toledo)		17**	20**	24**	20**	20**		23	23									21	4-7/año
O Saviñao (Lugo)							22	20										21	1-5/año
	Ratio PM ₁₀ /TSP	PM ₁₀																	N >50µgPM ₁₀ /m ³
Viznar (Granada)	0.6	15*	17*	20*	23*	24*	24	21	21	24	22	20	21	18	17	20	17	20	12-28/año
Niembro (Asturias)	0.7				21*	20*	20	19	20	16	17	18	20	17	17	18	18	18	1-10/año
Campisábalos (Guadal.)	0.7			11*	9*	13*	14	11	12	13	12	12		10	11	12	10	11	0-10/año
Cabo de Creus (Girona)	0.5				21*	19*	20	19	25	21	21	19	19	18	17	20	17	20	0-15/año
Barcarrota (Badajoz)	0.7				18*	18*	19	16	17	19	19	16	18	14	17	17	16	17	0-10/año
Zarra (Valencia)	0.7				19*	14*	16	15	16	17	15	14	14	17	14	15	12	15	1-7/año
Peñausende (Zamora)	0.7					12*	15	12	13	13	13	11	11	10	9	12	10	12	1-6/año
Els Torms (Lleida)	0.7						19	15	20	22	17	17	17	14	14	17	13	17	1-16/año
Riscollano (Toledo)	0.6	10**	12**	14**	12**	12**	15	12	14	16	15	13		12**	11	13	12	13	2-11/año
O Saviñao (Lugo)	0.7						16	14	15	14	14	13	12	10	10	13	11	13	1-5/año
	Ratio PM _{2.5} /10	PM _{2.5}																	N >35µgPM _{2.5} /m ³
Viznar (Granada)	0.5						12	10	9	11	11	10	11	10	10	10	9	10	0-3/año
Niembro (Asturias)	0.5						11	10	11	10	9	9	12	9	10	10	8	10	1-4/año
Campisábalos (Guadal.)	0.7						9	7	7	8	8	8		6	6	7	5	7	0/año
Cabo de Creus (Girona)	0.6						12	13	17	13	12	10	10	8	8	11	8	11	2-15/año
Barcarrota (Badajoz)	0.6						11	12	8	11	10	9	8	6	7	9	8	9	0-7/año
Zarra (Valencia)	0.5						9	8	8	8	8	8	9	6	6	8	6	8	0/año
Peñausende (Zamora)	0.6						10	8	8	8	8	7	6	7	5	7	5	7	1-3/año
Els Torms (Lleida)	0.6						12	10	13	13	10	10	12	8	8	10	8	10	1-8/año
Riscollano (Toledo)	0.6						9	7	7	8	8	9		6**	6	7	6	7	0-2/año
O Saviñao (Lugo)	0.7						12	9	9	9	10	9	8	6	7	9	8	9	1-2/año

* Extrapolación de niveles de PM₁₀ con el ratio PM₁₀/PST correspondiente al emplazamiento de medida durante las medidas simultáneas realizadas en 2001-2003. ** S. Pablo de los Montes (Toledo).

En los emplazamientos de fondo rural y regional los niveles de PM muestran máximos relativos de concentración coincidiendo con intrusiones de masas de aire africano, estancamiento regional atmosférico, y episodios de contaminación local. Se observa una tendencia clara al incremento de los niveles en verano debido a los procesos de resuspensión, a menores niveles de precipitación, a una mayor frecuencia de episodios de polvo africano (Querol et al., 1998, Viana et al., 2002; Escudero et al., 2005) y a la mayor frecuencia de episodios regionales (Millán et al., 1997). Esta última tendencia viene ilustrada en la Figura 3.10, que muestra la ocurrencia de manera regular de un máximo de PM₁₀ en verano en los últimos aproximadamente 17 años en Monagrega, un emplazamiento localizado en el margen oriental de la zona centro peninsular, así como la ocurrencia de manera común de otro máximo en primavera y un mínimo en invierno (Rodríguez et al., 2001, 2004). Se ha calculado que el 85% de todas las superaciones diarias de PM₁₀ (>50 µgPM₁₀/m³) registradas en este emplazamiento de fondo regional durante este periodo, fueron causadas por intrusiones de polvo desértico norte africano, siendo el resto de las superaciones debidas a resuspensión natural local. La situación es inversa en áreas urbanas e industriales, en las que alrededor del 70-80% de las superaciones son debidas exclusivamente a fuentes locales antropogénicas. En estas áreas, la tendencia estacional de los niveles de PM es opuesta a la descrita anteriormente para las áreas de fondo regional, con niveles máximos en invierno como resultado del predominio de las situaciones de estancamiento atmosférico.

Tabla 3.5. Rangos típicos de niveles medios anuales de PM₁₀ y PM_{2.5} (µg/m³) en España (1999-2010).

PM₁₀	1999-2007	2009-2010
Remotas	11-21	13-18
Fondo rural	15-21	14-20
Fondo urbano	31-42*	27-33
Fondo urbano-industrial	28-47	26-30
Hotspot: Tráfico	40-51	37-42
PM_{2.5}	1999-2007	2009-2010
Remotas	6-14	6-10
Fondo rural	12-17	12-14
Fondo urbano	19-28	17-21
Fondo urbano-industrial	17-27	16-19
Hotspot: Tráfico	21-34	19-23

En lo que respecta a los episodios de intrusión de polvo africano, se ha realizado una estimación de la carga neta de polvo mineral que éstos aportan a la media anual de PM₁₀ y PM_{2.5}. Para ello se ha aplicado el procedimiento desarrollado por el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (*Procedimiento para identificación de episodios naturales africanos de PM₁₀ y PM_{2.5}, y la demostración de causa en lo referente a las superaciones del valor límite diario de PM₁₀*, y publicado en Escudero et al., 2007), que tiene en cuenta por un lado la identificación a través de distintas herramientas de índole meteorológica, de los episodios de intrusión de polvo desértico africano que afectan a regiones concretas de la Península Ibérica, y por otro los niveles de concentración de partículas que se registran en diversas estaciones de medida de fondo rural situadas en las distintas regiones geográficas en que se ha dividido el país (ver Figura 3.5). La aplicación de esta metodología a los niveles medios diarios de concentración de PM permitió obtener los resultados que se presentan en la Figura 3.11, en la que se muestra la contribución neta africana al promedio anual de PM₁₀ y PM_{2.5} para las estaciones EMEP. Según estos resultados,

se observa un claro gradiente desde el Sur al Norte de la Península Ibérica, con un máximo de 6-7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM₁₀ en Canarias y un mínimo de 1-2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM₁₀ en el Norte peninsular. En el caso de PM_{2.5}, las contribuciones africanas son inferiores y oscilan entre 0.7 y 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ entre el Norte y el Sur, respectivamente. En cuanto a la estacionalidad de dichos aportes africanos, la Figura 3.10 ilustra su mayor frecuencia en los meses de verano y, en menor proporción, en marzo-abril.

Finalmente, se ha estimado también el número medio de superaciones anuales del valor límite diario de 50 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ atribuibles a los mismos aportes de polvo africano, en las diferentes zonas de estudio y a lo largo del periodo 2001-2007. Dichas superaciones son debidas a causas naturales, y por tanto pueden ser descontadas del cómputo total según la directiva 2008/50/CE. Los resultados se presentan en la Figura 3.11, y muestran que el número medio de superaciones africanas del valor límite diario registradas en estaciones de fondo regional en un año puede variar entre 2 y 22, dependiendo de la ubicación geográfica.

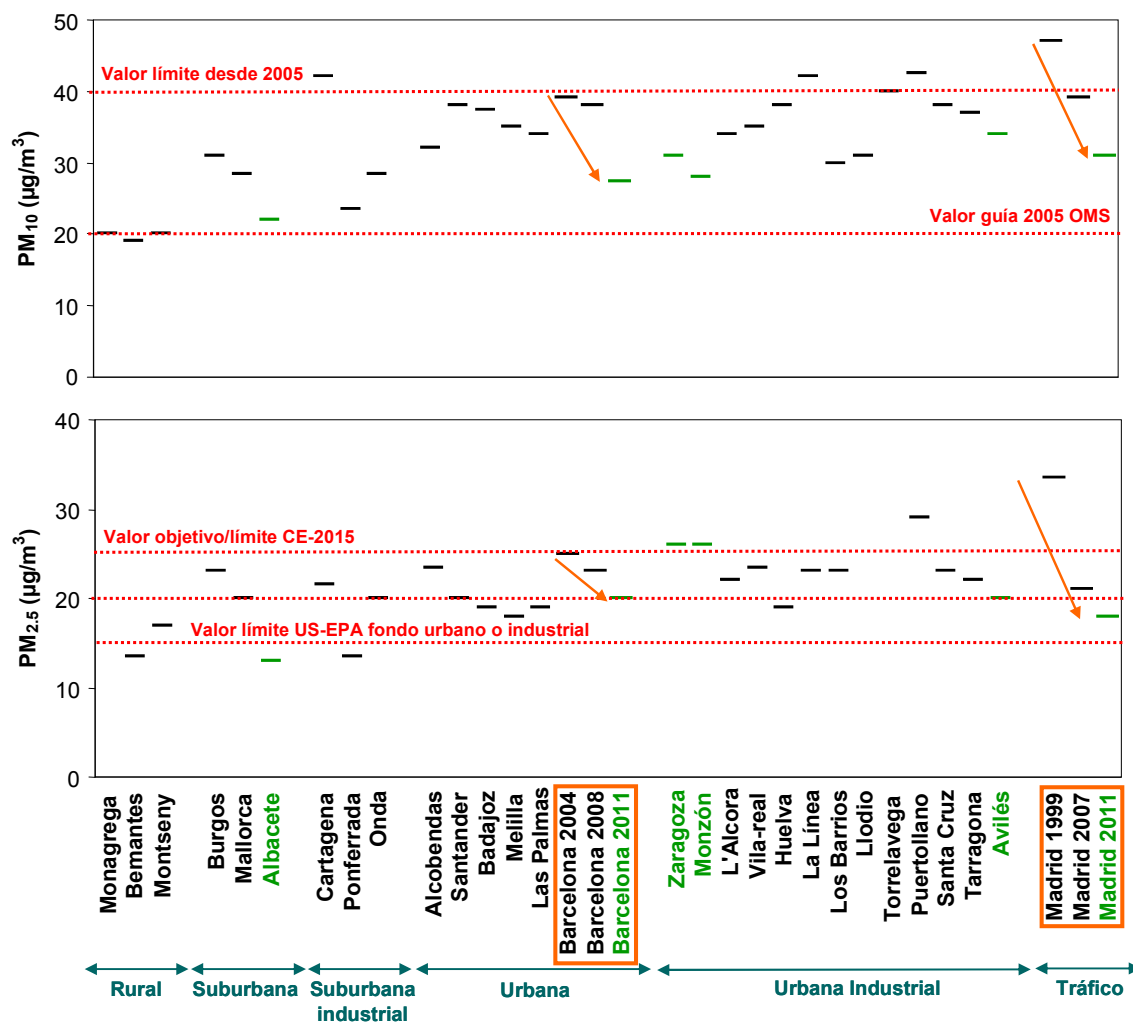


Figura 3.8. Concentraciones promedio de PM₁₀ y PM_{2.5} (1999-2011) en las estaciones de medida indicando su ubicación rural-regional, suburbana, urbana, industrial o tráfico. En verde se destacan las estaciones del presente estudio. En naranja se señalan las estaciones que cuentan con diferentes años de medida, apreciándose una reducción de los niveles de PM en los últimos años. En verde se resaltan las medidas realizadas en 2011.

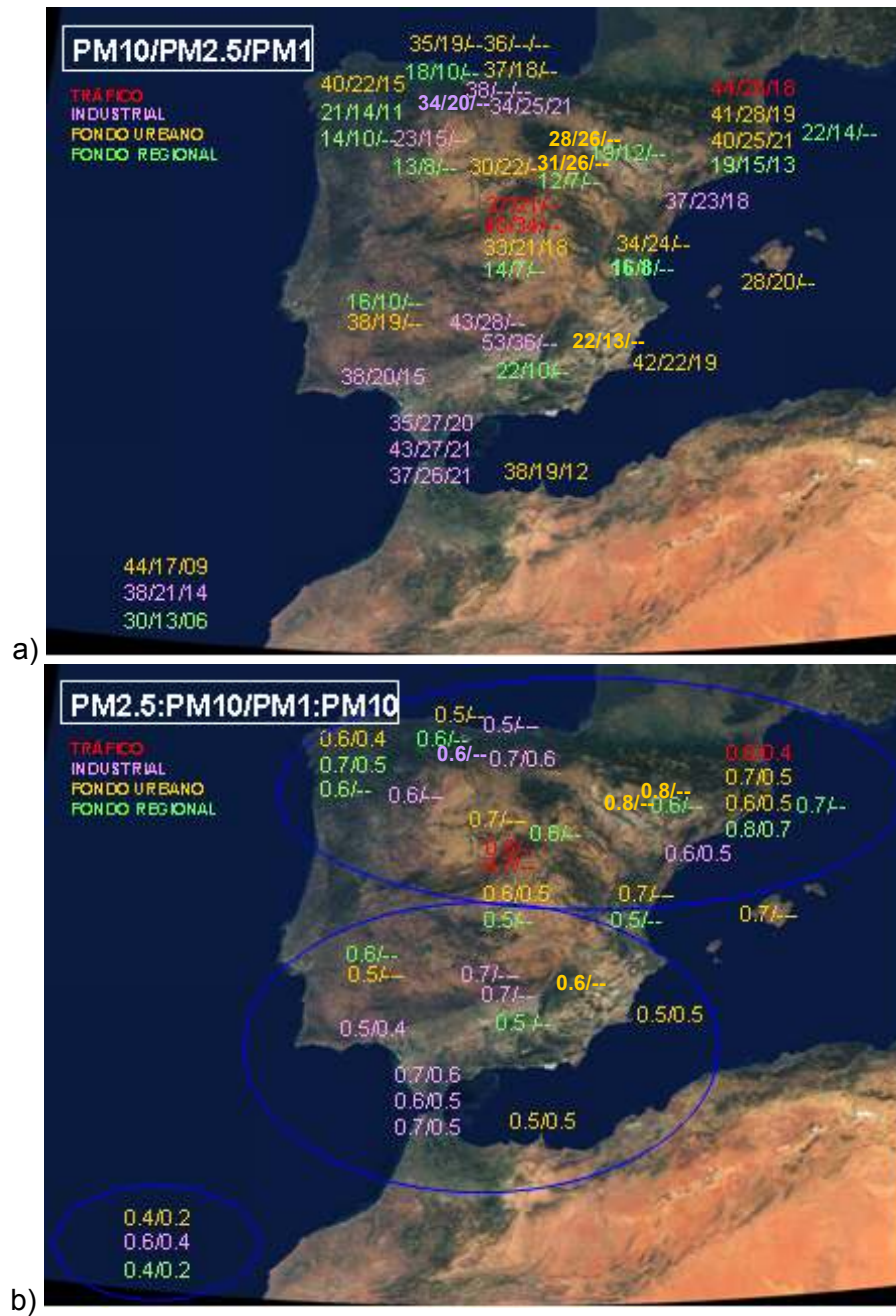


Figura 3.9. Concentraciones promedio de a) PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ (-- índice no disponible) en todas las estaciones indicando el tipo de estación (fondo rural, fondo urbano, hotspots de tráfico e industriales), y b) relaciones PM_{2.5}/PM₁₀ y PM₁/PM₁₀. Los datos de fondo rural incluyen las estaciones EMEP en España.

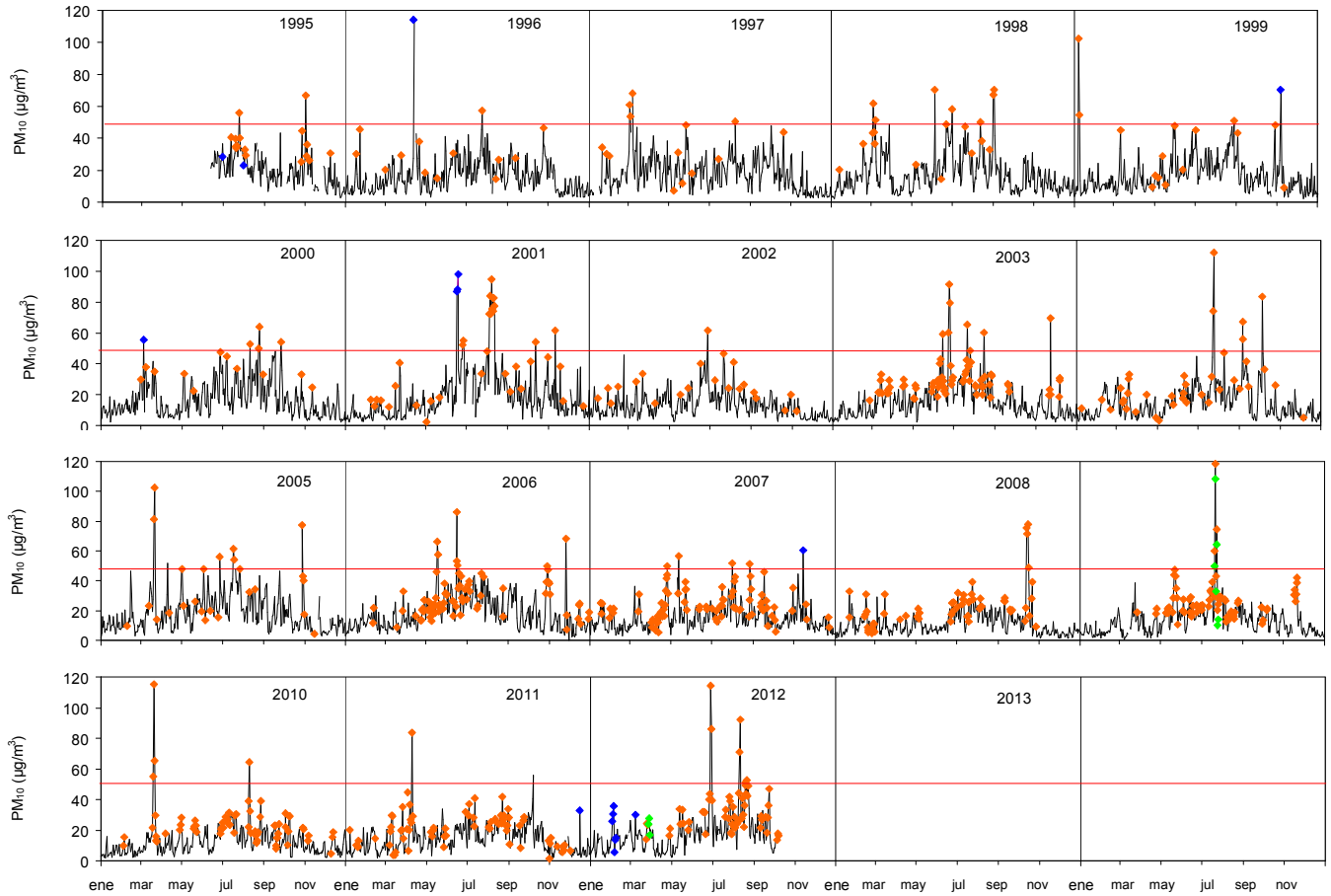


Figura 3.10. Niveles diarios de PM₁₀ registrados desde junio 1995 a octubre 2012 en la estación de fondo regional de Monagrega (ENDESA-Teruel) y su relación con la ocurrencia de intrusiones de polvo africano (rombos anaranjados), más frecuentes durante el verano y en algunos años los meses de febrero-marzo. Los rombos azules representan resuspensión local causada por vientos muy intensos, mientras que los rombos verdes indican incendios forestales próximos. La línea horizontal marca el valor límite diario de 50 µg/m³ de PM₁₀.

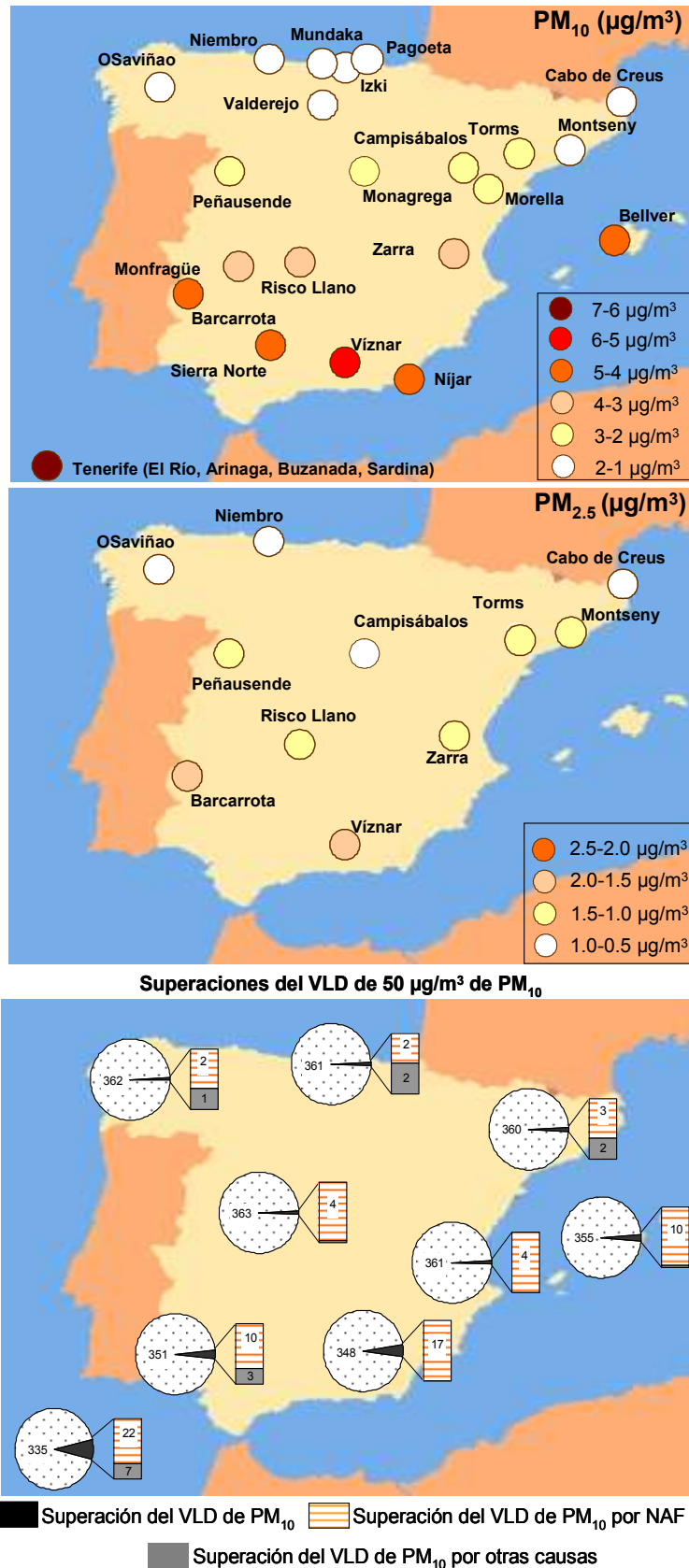


Figura 3.11. Superior y media: Contribución de polvo africano al promedio anual de PM₁₀ y PM_{2.5}. Inferior: Número medio de superaciones anuales del valor límite diario de PM₁₀ registrado en estaciones de fondo regional de España, distinguiendo entre las de origen africano de las de otras causas.

4. AGRADECIMIENTOS

El presente estudio ha sido financiado por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, S.G. de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial.

Albacete

Se agradece expresamente la colaboración del personal de la Dirección General de Calidad e Impacto Ambiental de la Consejería de Agricultura de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha.

Avilés

Agradecemos al personal de la Dirección General de Calidad Ambiental de la Consejería de Fomento, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente del Principado de Asturias el apoyo prestado durante la planificación y ejecución del muestreo.

Madrid

Se agradece especialmente la colaboración del Área de Gobierno de Medio Ambiente, Dirección General de Calidad, Control y Evaluación Ambiental, del Ayuntamiento de Madrid por las facilidades prestadas para el muestreo en la estación de Escuelas Aguirre.

Aragón

Se agradece especialmente la colaboración del Gobierno de Aragón y de los ayuntamientos de Monzón y Zaragoza.

Los autores agradecen a NOAA Air Resources Laboratory (ARL) las facilidades de uso del modelo HYSPLIT (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>), al NASA/Goddard Space Flight Center (Maryland, USA), al Atmospheric Modelling and Weather Forecasting Group (University of Athens), Barcelona Supercomputing centre, la Marine Meteorology Division, Naval Research Laboratory (Monterrey, USA) y el SeaWIFS Project (NASA) la valiosa información suministrada por los mapas TOMS, SKIRON, DREAM y NAAPS y las imágenes satélite, respectivamente.

Agradecemos a las CCAA de Castilla La Mancha, Asturias, Madrid y Aragón por la financiación de estudios cuyos resultados se incluyen en la síntesis de los resultados del presente informe.

5. BIBLIOGRAFÍA

Abbey, D.E., Nishino, N., McDonnell, W.F., Burchett, R.J., Knutsen, S.F., Beeson, W.L., Yang, J.X., 1999. Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*. 159 (2), 373–382.

AEMET, 2009 Valores climatológicos medios de Zaragoza.

Alastuey A., Querol X., Castillo S., Avila A., Cuevas E., Estarellas C., Torres C., Exposito F., García O., Díaz J.P., Dingenen R.V., Putaud J.P., 2005. Characterisation of TSP and PM_{2.5} at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). *Atmospheric Environment* 39, 4715-4728.

Artiñano B., Salvador P., Alonso D.G., Querol X., Alastuey A., 2003. Anthropogenic and natural influence on the PM₁₀ and PM₂₅ aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environmental Pollution* 125, 453-465.

Ayuntamiento de Madrid. Diciembre 2010. Inventario de emisiones de contaminantes a la atmósfera en el municipio de Madrid. 1990-2008. Dirección General de Calidad, Control y Evaluación Ambiental.

Carshaw D.C., Beevers S.D., Tate J.E., 2007. Modelling and assessing trends in traffic-related emissions using a generalised additive modelling approach. *Atmospheric Environment*, 41(26), 5289-5299.

Carshaw D.C., Beevers S.D., Tate J.E., Westmoreland E.J., Williams M.L., 2011. Recent evidence concerning higher NO_x emissions from passenger cars and light duty vehicles. *Atmospheric Environment*, 45, 7053-7063.

Carshaw D.C. and Ropkins K., 2012. Openair — an R package for air quality data analysis. *Environmental Modelling & Software*. Volume 27-28, 52-61.

Carshaw D.C., 2012. The openair manual — open-source tools for analysing air pollution data. Manual for version 0.5-16, King's College London.

Cleveland, R.B., Cleveland, W.S., McRae, J.E., Terpenning, I., 1990. STL: A Seasonal-Trend Decomposition Procedure Based on Loess. *Journal of Official Statistics*, 6, 3-73.

Efron, B.; Tibshirani, R., 1993. *An Introduction to the Bootstrap*. Boca Raton, FL: Chapman & Hall/CRC.

Escudero M., Castillo S., Querol X., Avila A., Alarcón M., Viana M.M., Alastuey A., Cuevas E., Rodríguez S., 2005. Wet and dry African dust episodes over Eastern Spain. *Journal of Geophysical Research* 110, D18S08, doi:10.1029/2004JD004731.

Escudero M., Querol X., Pey J., Alastuey A., Pérez N., Ferreira F., Alonso S., Rodríguez S. and Cuevas E., 2007. A methodology for the quantification of the net African dust load in air quality monitoring networks. *Atmospheric Environment* 41, 5516-5524.

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

Gangoiti G., Millán M.M., Salvador R., Mantilla E., 2001. Long-range transport and re-circulation of pollutants in the Western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area. *Atmospheric Environment* 35, 6267-6276.

- García L. y Reija A., 1994. Tiempo y Clima en España. Meteorología de las autonomías. Ed. Dossat 2000. 410 pp., ISBN: 84-237-0806-3.
- Hirsch R., Slack J.R., Smith R.A., 1982. Techniques of trend analysis for monthly water quality data. *Water Resources Research* 18, 107-121.
- Hoek, G., Brunekreef, B., Goldbohm, S., Fischer, P., van den Brandt, P.A., 2002. Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study. *Lancet* 360, 1203-1209.
- Hopke P.K., Li C.L., Ciszek W., Landsberger S., 1995. The use of bootstrapping to estimate conditional probability fields for source locations of airborne pollutants. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 30, 69-79.
- Kallos, G., Kotroni, V., Lagouvardos, K., 1997. The regional weather forecasting system SKIRON: An overview, paper presented at the International Symposium on Regional Weather Prediction on Parallel Computer Environments, Univ. of Athens, Athens, Greece, 109-122.
- MAGRAMA 2009. Niveles, composición y fuentes de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en España; Cantabria, Castilla León, Madrid y Melilla. Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, ID/EA-CSIC, CIEMAT, Instituto de Salud Carlos III, Universidad de Huelva, Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino, S.D.G. de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial. Junio de 2009.
- Millán M.M., Salvador R., Mantilla E., Artífano B., 1996. Meteorology and photochemical air pollution in southern Europe: experimental results from EC research projects. *Atmospheric Environment*, 30(12) 1909-1924.
- Millán M., Salvador R., Mantilla E., Kallos G., 1997. Photo-oxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: results from European research projects. *Journal of Geophysical Research* 102, 8811-8823.
- Ministerio de Medio Ambiente, 2005. Rosas de Viento (1971-2000). Edita: Centro de Publicaciones. Secretaría General Técnica del Ministerio de Medio Ambiente. ISBN: 84-8320-209-3.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente de España. Junio de 2009. NIVELES COMPOSICIÓN Y FUENTES DE PM₁₀, PM_{2.5} Y PM₁ EN ESPAÑA: Cantabria, Castilla León, Madrid y Melilla. 404 pp. S.D.G. de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente de España y la Agência Portuguesa do Ambiente, 2010: PROCEDIMIENTO PARA IDENTIFICACIÓN DE EPISODIOS NATURALES AFRICANOS DE PM₁₀ Y PM_{2.5}, Y LA DEMOSTRACIÓN DE CAUSA EN LO REFERENTE A LAS SUPERACIONES DEL VALOR LÍMITE DIARIO DE PM₁₀.
<http://www.marm.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/gestion/Naturales.aspx>
- Moreno T., Querol X., Alastuey A., Viana M., Gibbons W., 2005. Exotic dust incursions into central Spain: Implications for legislative controls on atmospheric particulates. *Atmospheric Environment*, 39, 6109-6120.
- Moreno T., Querol X., Alastuey A., García dos Santos S., Gibbons W., 2006. Controlling influences on daily fluctuations of inhalable particles and gas concentrations: Local versus regional and exotic atmospheric pollutants at Puertollano, Spain. *Atmospheric Environment*, 40, 3207-3218.
- Nickovic, S., Papadopoulos, A., Kakaliagou, O., Kallos, G., 2001. Model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 106, 18113-18129.

Pérez N., Pey J., Castillo S., Viana M., Alastuey A. and Querol X., 2008. Interpretation of the variability of levels of regional background aerosols in the Western Mediterranean. *Science of the Total Environment*, 15, 407(1):527-40.

Plaza J., Artífano B., Salvador P., Gómez-Moreno F.J., Pujadas M., Pio C., 2011. Short-term secondary organic carbon estimations with a modified OC/EC primary ratio method at a suburban site in Madrid (Spain). *Atmospheric Environment* 45, 2496-2506.

Pope III, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurnston, G.D., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Journal of the American Medical Association*, 287 (9), 1132-1141.

Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, N., Müller, K., Querol, X., Rodríguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38, 2579–2595.

Putaud, J. P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyryse, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Herrmann, H., Hitznerberger, R., Hüglin, C., Jones, A. M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T. A. J., Loschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodríguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., and Raes, F.: A European aerosol phenomenology-3: physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe, *Atmos. Environ.*, 44, 1308–1320, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.12.011, 2010.

Querol X., Alastuey A., Puigercus J.A., Mantilla E., Miró J.V., López-Soler A., Plana F., Artífano B., 1998. Seasonal Evolution of Suspended Particles Around a Large Coal-Fired Power Station: Particle Levels and Sources. *Atmospheric Environment* 32(11), 1963-1978.

Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G., Puig, T., 2001. PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35, 6407-6419.

Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artífano B., Salvador P., Mantilla E., García do Santos S., Fernández Patier R., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A. and Menéndez M., 2004a. Levels of PM in rural, urban and industrial sites in Spain. *The Science of the Total Environment*, 334-335, 359-376.

Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Rodríguez, S., Artífano, B., Salvador, P., García do Santos, S., Fernández-Patier, R., Ruiz, C.R., de la Rosa, J., Sanchez de la Campa, A., Menendez, M., Gil, J.I., 2004b Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in Spain. *Journal of Aerosol Science*, 35, 9, 1151-1172.

Querol X., A. Alastuey, T. Moreno, M. M. Viana, S. Castillo, J. Pey, S. Rodríguez, B. Artinano, P. Salvador, M. Sánchez, S. García Dos Santos, M. D. Herce Garraleta, R. Fernández-Patier, S. Moreno-Grau, M. C. Minguillon, E. Monfort, M. J. Sanz, R. Palomo-Marín, E. Pinilla-Gil, E. Cuevas, J. de la Rosa and A. Sánchez de la Campa, 2008. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) across Spain 1999-2005. *Atmospheric Environment*, 42, 3964-3979.

Querol X., Pey J., Pandolfi M., Alastuey A., Cusack M., Pérez N., Moreno T., Viana M., Mihalopoulos N., Kallos G., Kleanthous S., 2009. African dust contributions to mean ambient PM₁₀ mass-levels across the Mediterranean basin. *Atmospheric Environment* 43, 4266-4277.

Querol et al., 2012. Bases científico-técnicas para un Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, serie "Informes CSIC". ISBN: 978-84-00-09475-1.

Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagou, O., 2001. Atmospheric Saharan dust contributions to PM₁₀ and TSP levels in Southern and Eastern Spain, *Atmospheric Environment*, 35, 2433-2447.

Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Plana F., 2002. Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric aerosol in the Western Mediterranean. *Journal of Geophysical Research* 107 (D24), 4777.

Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Viana M.M. and Alarcón M., 2004. Comparative PM₁₀-PM_{2.5} source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. *The Science of the Total Environment* 328, 95-113.

Rúa A., Hernández E., de las Parras J., Martín I., Gimeno L., 1998. Sources of SO₂, SO₄²⁻, NO_x and NO₃⁻ in the air of four Spanish remote stations. *Journal of the Air and Waste Management Association* 48, 838-845.

Salvador P., Artíñano B., Querol X., Alastuey A., Costoya M., 2007. Characterisation of local and external contributions of atmospheric particulate matter at a background coastal site. *Atmospheric Environment* 41, 1-17.

Salvador, P., Artíñano, B., Querol, X., Alastuey, A., 2008. A combined analysis of backward trajectories and aerosol chemistry to characterise long-range transport episodes of particulate matter: The Madrid Air Basin, a case study. *Science of the Total Environment*, 390, 495-506.

Salvador P., Artíñano B., Viana M., Alastuey A., Querol X., 2012a. Evaluation of the changes in the Madrid metropolitan area influencing air quality: analysis of 1999-2008 temporal trend of particulate matter. *Atmospheric Environment*, In press, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.04.026.

Salvador P., Artíñano B., Molero F., Viana M., Pey J., Alastuey A., Querol X., 2012b. African dust contribution to ambient aerosol levels across central Spain: Characterization of long-range transport episodes of desert dust. *Atmospheric Research*, In press, DOI: 10.1016/j.atmosres.2011.12.011.

Seinfeld J.H. and Pandis S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, Inc. pp 1323.

Stohl A. (1998) Computation, accuracy and applications of trajectories – a review and bibliography. *Atmospheric Environment* 32 (6), 947-966.

Viana M., Querol X., Alastuey A., Cuevas E., Rodríguez S., 2002. Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network. *Atmospheric Environment* 36, 5861-5875.

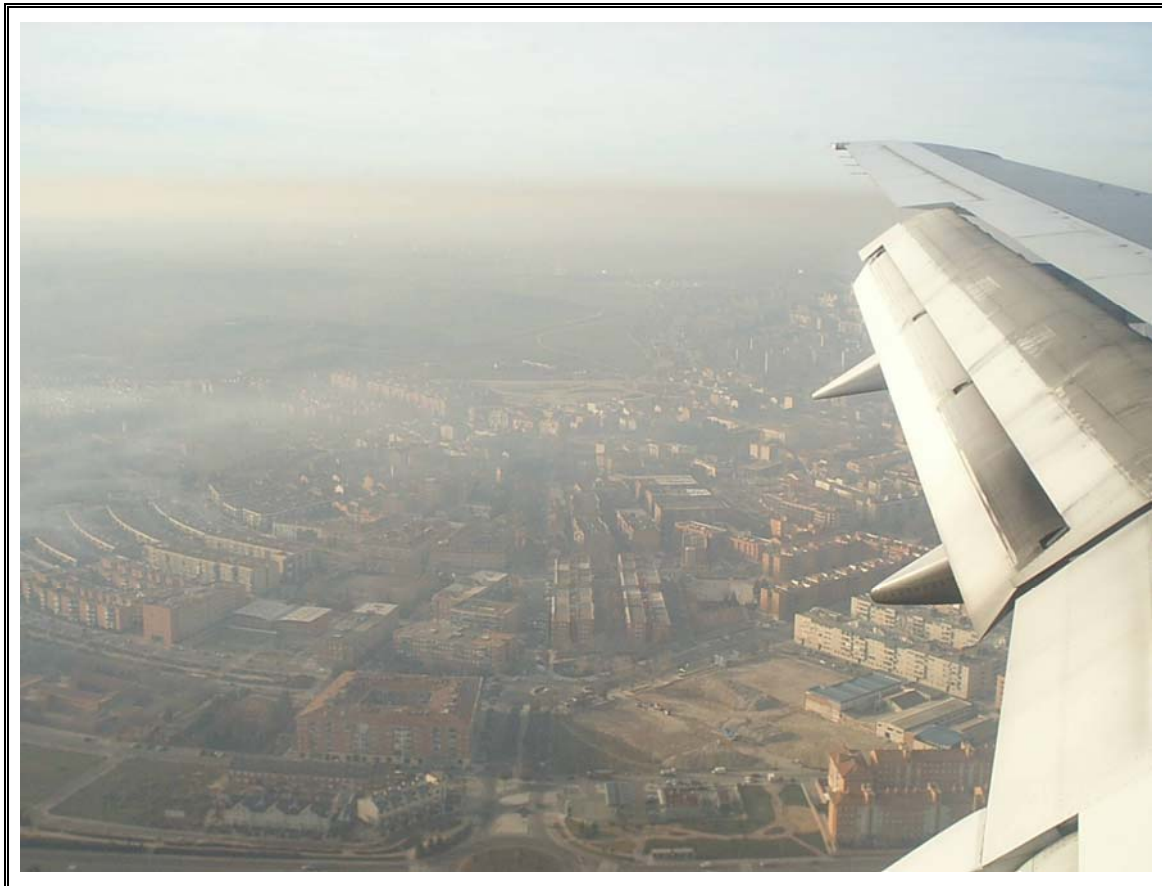
Viana M., Querol X., Alastuey A., Gangoiti G., Menéndez M., 2003. PM levels in the Basque Country (Northern Spain): analysis of a 5-year data record and interpretation of seasonal variations. *Atmospheric Environment* 37, 2879-2891.

Viana M., Salvador P., Artíñano B., Querol X., Alastuey A., Pey J., Latz A.J., Cabañas M., Moreno T., García S., Herce M., Díez P., Romero D., Fernández R., 2010. Assessing the performance of methods to detect and quantify African dust in airborne particulates. *Environmental Science & Technology* 44, 8814-8820.

Wehrens R., Putter H., Buydens L., 2000. The bootstrap: a tutorial. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 54, 35-52.

S.D.G. de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial

COMPOSICIÓN Y FUENTES DE PM₁₀ y PM_{2.5} EN ESPAÑA: Aragón, Asturias, Castilla La Mancha, y Madrid



**Instituto de Diagnóstico Ambiental
y Estudios del Agua, IDÆA-CSIC
CIEMAT
Instituto de Salud Carlos III
Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio
Ambiente
S.D.G. de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial**

Abril de 2013

AUTORES

COORDINACIÓN:

Xavier QUEROL, María del Mar VIANA, Andrés ALASTUEY, Teresa MORENO
*Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), C/ Lluís Solé i Sabaris
s/n, 08028 Barcelona;*

Alberto MORAL, Alberto ORIO, María PALLARÉS, Santiago JIMÉNEZ
*Calidad del aire y protección de la atmósfera, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio
Ambiente, Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial, Plaza San
Juan de la Cruz s/n, 28071 Madrid.*

INTRODUCCIÓN

Xavier QUEROL, Cristina RECHE, María del Mar VIANA, Andrés ALASTUEY, Teresa MORENO
*Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), C/ Lluís Solé i Safaris s/n, 08028
Barcelona;*

ARAGÓN

María del Mar VIANA, Miguel ESCUDERO
*Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), C/ Lluís Solé i Safaris s/n, 08028
Barcelona*
Centro Universitario de la Defensa, Academia General Militar, Ctra. de Huesca s/n, 50090 Zaragoza

AVILÉS (ASTURIAS)

Teresa MORENO, Marco PANDOLFI
*Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), C/ Lluís Solé i Safaris s/n, 08028
Barcelona*

ALBACETE (CASTILLA LA MANCHA)

Pedro SALVADOR, Begoña ARTIÑANO
*Centro de Investigaciones Energéticas, Mediambientales y Tecnológicas, CIEMAT, Avda. Complutense
22, 28040 Madrid*

MADRID

Pedro SALVADOR, Begoña ARTIÑANO
*Centro de Investigaciones Energéticas, Mediambientales y Tecnológicas, CIEMAT, Avda. Complutense
22, 28040 Madrid*

SÍNTESIS DE RESULTADOS

Xavier QUEROL, Cristina RECHE, María del Mar VIANA, Andrés ALASTUEY, Jorge PEY, Teresa
MORENO, Marco PANDOLFI, María Cruz MINGUILLON, Fulvio AMATO, Noemí PÉREZ, Michael
CUSACK

*Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), C/ Lluís Solé i Safaris s/n, 08028
Barcelona;*

Miguel ESCUDERO

Centro Universitario de la Defensa, Academia General Militar, Ctra. de Huesca s/n, 50090 Zaragoza

Jesús DE LA ROSA

Dep. de Geología, Universidad de Huelva, Campus Universitario del Carmen, 21071 Huelva

Alberto MORAL, Alberto ORIO, María PALLARÉS, Santiago JIMÉNEZ,

*Calidad del aire y protección de la atmósfera, Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente
Industrial, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Plaza S. Juan de la Cruz, s/n, 28071
Madrid*

Begoña ARTIÑANO, Pedro SALVADOR, Miguel SÁNCHEZ

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, CIEMAT

Avda. Complutense 22, 28040 Madrid

María D. HERCE, Rosalía FERNÁNDEZ-PATIER, Saúl GARCÍA DOS SANTOS,

Instituto de Salud Carlos III, Ctra. Majadahonda-Pozuelo Km. 2,200, Madrid.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y METODOLOGÍA	3
1.1. Antecedentes del estudio	3
1.2. Marco normativo	4
1.3. Objetivos	5
1.4. Metodología	5
1.4.1. Zonas de estudio	5
1.4.2. Métodos de medida y muestreo de PM	10
1.4.3. Métodos analíticos para determinaciones químicas	10
1.4.4. Métodos de análisis para identificación y la cuantificación de las contribuciones de fuentes de emisión a los niveles de PM en aire ambiente	11
2. RESULTADOS: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE PM₁₀ Y PM_{2.5}	12
2.1. Albacete	12
2.1.1. Composición y fuentes del material particulado (PM ₁₀ , PM _{2.5} , PM _{2.5-10})	12
2.1.2. Composición química durante episodios con altos niveles de PM	23
2.1.3. Cuantificación de la contribución de carbono orgánico secundario (SOC)	24
2.1.4. Granulometría y balance iónico	29
2.1.5. Variabilidad temporal de niveles y composición química	33
2.1.6. Relación entre niveles y componentes de PM ₁₀ , PM _{2.5} y la dirección del viento	39
2.1.7. Identificación y cuantificación de fuentes	42
2.1.8. Conclusiones	60
2.2. Avilés	65
2.2.1. Composición y fuentes del material particulado (PM ₁₀ , PM _{2.5} , PM _{2.5-10})	65
2.2.2. Composición química durante episodios con altos niveles de PM	77
2.2.3. Cuantificación de la contribución de carbono orgánico secundario (SOC)	78
2.2.4. Granulometría y balance iónico	82
2.2.5. Variabilidad temporal de la composición química	86
2.2.6. Relación entre niveles y componentes de PM ₁₀ , PM _{2.5} y la dirección del viento	92
2.2.7. Identificación y cuantificación de fuentes	96
2.2.8. Conclusiones	111
2.3. Madrid	114
2.3.1. Composición y fuentes del material particulado (PM ₁₀ , PM _{2.5} , PM _{2.5-10})	114
2.3.2. Composición química durante episodios con altos niveles de PM	127
2.3.3. Cuantificación de la contribución de carbono orgánico secundario (SOC)	129
2.3.4. Granulometría y balance iónico	134
2.2.5. Variabilidad temporal de la composición química	139
2.3.7. Identificación y cuantificación de fuentes	147
2.3.8. Conclusiones	165
2.4. Zaragoza	170
2.4.1. Composición y fuentes del material particulado (PM ₁₀ , PM _{2.5} , PM _{2.5-10})	170
2.4.2. Composición química durante episodios con altos niveles de PM	179
2.4.3. Cuantificación de la contribución de carbono orgánico secundario (SOC)	181
2.4.4. Granulometría y balance iónico	185
2.4.5. Variabilidad temporal de la composición química	188
2.4.6. Relación entre niveles y componentes de PM ₁₀ , PM _{2.5} y la dirección del viento	193
2.4.7. Identificación y cuantificación de fuentes	196
2.4.8. Conclusiones	216
2.5. Monzón	220
2.5.1. Composición y fuentes del material particulado (PM ₁₀ , PM _{2.5} , PM _{2.5-10})	220

2.5.2. Composición química durante episodios con altos niveles de PM	229
2.5.3. Cuantificación de la contribución de carbono orgánico secundario (SOC)	231
2.5.4. Granulometría y balance iónico	235
2.5.5. Variabilidad temporal de la composición química	238
2.5.6. Relación entre niveles y componentes de PM ₁₀ , PM _{2.5} y la dirección del viento	243
2.5.7. Identificación y cuantificación de fuentes	247
2.5.8. Conclusiones	260
3. SÍNTESIS DE RESULTADOS	263
3.1. Introducción	263
3.2. Niveles de PM en 2011	264
3.2.1. Albacete	264
3.2.2. Avilés	266
3.2.3. Madrid	267
3.2.4. Aragón	269
3.2.5. Comparación de las áreas de estudio con otras zonas de España	272
3.3. Composición y fuentes de PM en 2011	275
3.3.1. Albacete	275
3.3.2. Avilés	277
3.3.3. Madrid	279
3.3.4. Zaragoza	282
3.3.5. Monzón	284
3.3.6. Comparación de las áreas de estudio con otras zonas de España	286
3.4. Composición y fuentes de PM en 1999-2011	289
3.4.1. Metodología	289
3.4.2. Composición de PM ₁₀ y PM _{2.5}	291
3.4.3. Contribución de fuentes	310
3.4.4. Tendencia temporal de compuestos mayoritarios y trazas en PM _{2.5}	317
3.4.5. Aerosoles carbonosos en ambientes remotos, rurales y urbanos en España: Implicaciones en la legislación de calidad del aire	325
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	338
4.1. Composición de PM en aire ambiente	338
4.2. Contribución de fuentes	342
4.3. Recomendaciones	345
5. AGRADECIMIENTOS	348
6. BIBLIOGRAFÍA	349

1. INTRODUCCIÓN Y METODOLOGÍA

1.1. Antecedentes del estudio

El presente estudio se ha realizado en el marco de la encomienda de gestión para “la realización de trabajos relacionados con el estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado y metales en España” (UCAM 2006020031), entre el Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), que se desarrolla entre los años 2009-2012. Este convenio sucede a tres encomiendas de gestión anteriores, firmadas entre las mismas partes, que cubrieron los periodos de 2001-2003, de 2004-2006 y de 2006-2009. En el marco de las encomiendas de gestión anteriores se llevaron a cabo estudios en diversas zonas con diferentes rasgos climáticos y geográficos: Alcobendas, Badajoz, Barcelona, Bemantes, Cartagena, Huelva, Las Palmas, Llodio, Puertollano, Tarragona, Madrid, Melilla, Ponferrada, Santander y Torrelavega. En el presente convenio el estudio se ha extendido a Albacete (Castilla La Mancha), Avilés (Asturias), Zaragoza y Monzón (Aragón).

Los estudios han sido coordinados por el CSIC, y llevados a cabo por un equipo multidisciplinar integrado por personal investigador y técnico del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medio Ambientales y Tecnológicas), y el Instituto de Salud Carlos III. En la realización de dichos estudios han colaborado el Gobierno de Castilla La Mancha, el Gobierno del Principado de Asturias, la Comunidad Autónoma de Madrid, el Ayuntamiento de Zaragoza y el Gobierno de Aragón.

El propósito del estudio es profundizar en el conocimiento de la contaminación atmosférica por material particulado (PM) en España, en lo referente a la composición química y principales fuentes emisoras de las partículas de diámetro inferior a 10 y 2.5 (PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente). El principal objetivo es evaluar la problemática asociada a la implantación de las Directivas europeas de calidad del aire en lo referente a este contaminante, con especial atención a los procesos de transporte de material particulado natural desde el continente africano. En el presente informe se presentan los resultados relativos a la composición química de PM₁₀ y PM_{2.5} en las cinco ciudades de estudio seleccionadas: Albacete, Avilés, Madrid y Zaragoza y Monzón.

El informe concluye con un estudio comparativo entre los resultados obtenidos en el presente convenio y aquellos obtenidos en las encomiendas de gestión anteriores y otros convenios y contratos del CSIC, en los cuales se aplica la misma metodología. Estos incluyen estudios realizados para la Junta de Andalucía (Huelva, Campo de Gibraltar y Bailén), para el Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya (Tarragona, Barcelona y Montseny), para el Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Valencia (Zona cerámica de Castellón y Alicante), ENDESA (Monagrega), Gobierno de Cantabria (Torrelavega y Santander), Junta de Castilla y León (Ponferrada), Junta de Castilla La Mancha (Puertollano), Ciudad Autónoma de Melilla, Junta de Extremadura (Badajoz), Xunta de Galicia (Bemantes) Gobierno Vasco (Llodio), Murcia (Cartagena y Santa Ana), Canarias (Las Palmas), Baleares (Mallorca). En total se adjuntan datos de 42 estaciones.

El presente informe constituye la segunda de dos entregas, y contiene resultados referentes a la caracterización química y caracterización de fuentes emisoras de PM₁₀ y PM_{2.5} en las cinco zonas de estudio. En la primera entrega se presentaron los resultados referentes a los niveles de material particulado y contaminantes gaseosos en estas mismo cinco zonas.

1.2. Marco normativo

La determinación de los niveles de material particulado en la atmósfera (PM) es uno de los parámetros clásicos en el control de la calidad del aire, como consecuencia de sus efectos nocivos sobre la salud, el clima y los ecosistemas (Arimoto, 2001; Pope & Dockery, 2006).

En España, hasta el año 2001, el control de los niveles de PM se realizaba por medidas de humos negros (HN) y de partículas totales en suspensión (PST) según los Reales Decretos 1613/1985 (BOE nº 219 del 12/09/85) y 1321/1992 (BOE nº 289 del 02/12/92) que provienen de la incorporación a la legislación española de las Directivas Europeas 80/779/CEE y 89/427/CEE. A partir de julio de 2001 entró en vigor la Directiva Europea 1999/30/CE que establece “valores límite y, en su caso, umbrales de alerta con respecto a las concentraciones de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y para el medio ambiente en su conjunto”. Esta nueva Directiva produjo un cambio en los parámetros de medida pasándose a medir PM₁₀ (definido legalmente como la masa de partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 10 µm con una eficiencia de corte del 50 %) en vez de HN y PST, y estableciendo una mayor restricción en los valores límite. Esta Directiva proponía su implantación por medio de dos fases (2005 y 2010), aunque los valores indicativos fijados para 2010 no llegaron a ser ratificados en la evaluación del año 2003 (que se postergó hasta 2007), por lo que en la nueva Directiva 2008/50/CE (relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa) se establecieron como valores límite de PM₁₀ los fijados para 2005 (valor límite anual de 40 µg/m³ y límite diario de 50 µg/m³ para el percentil 90.4%, con 35 superaciones anuales permitidas).

Tabla 1.1. Valores límite anual y diario de PM₁₀ y número de superaciones del valor límite diario y valores objetivo y límite anual y obligación en materia de concentración y objetivo de reducción de la exposición para PM_{2.5} establecidos por la Directiva Europea 2008/50/CE.

Parámetro de referencia	PM ₁₀	PM _{2.5}
Valor objetivo anual (µg/m ³)		25 (2010)
Valor límite anual (µg/m ³)	40	25 (2015)
Valor límite anual (µg/m ³) (Fase 2)		20 (2020)
Valor límite diario (µg/m ³)	50	
Número de superaciones del valor límite diario permitidas	35	
Obligación en materia de concentración de la exposición		20 (2015)*
Objetivo de reducción de la exposición de 2011 a 2020		Máx. del 20%**

* Valor de la media trienal de PM_{2.5} en estaciones de fondo urbano en 2013-2015

** Reducción de la media trienal de PM_{2.5} en estaciones de fondo urbano desde 2009-2011 a 2018-2020.

Conjuntamente a estos valores límite de PM₁₀, en la nueva Directiva 2008/50/CE, se establece un valor objetivo para PM_{2.5} de 25 µg/m³ para 2010, que en 2015 se convertirá en valor límite. Además se establece un índice de exposición medio (IEM) para PM_{2.5}, basado en las mediciones efectuadas en ubicaciones de fondo urbano de distintas zonas y aglomeraciones del territorio de cada Estado miembro. Se evaluará como concentración media móvil trienal. El IEM para el año de referencia 2010 fue la concentración media de los años 2008, 2009 y 2010. El IEM tendrá que reducirse progresivamente según unas proporciones inversas a los valores absolutos de concentración. En todo caso se fija un valor objetivo del IEM de 20 µg/m³ en 2015 y de 18 µg/m³ en 2020. Para transponer al derecho español la Directiva 2008/50/CE se

aprobó el nuevo Real Decreto 102/2011 en enero de 2011 relativo a la mejora de la calidad del aire. Al margen de la regulación de los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5}, la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2003) expone que la fracción 2.5-10 µm puede tener también impacto en la salud. El Real Decreto 102/2011 estableció también la necesidad de determinar los niveles de NH₃ en cinco estaciones de fondo rural cubriendo el país y en una estación de tráfico en aquellas ciudades con más de 500000 habitantes.

Además de los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5}, la Directiva 2008/50/CE establece un valor límite anual de Pb en PM₁₀ de 500 ng/m³ (a cumplir desde 2005), y la Directiva 2004/107/CE unos valores objetivo de As, Cd y Ni en PM₁₀ de 6, 5 y 20 ng/m³ como promedios anuales (a cumplir desde diciembre de 2012). Por último la Guía de calidad del aire de la OMS propone un valor límite anual de Mn de 150 ng/m³, y un valor diario de 1000 ng/m³ de V que no debería superarse nunca.

1.3. Objetivos

El presente estudio pretende evaluar las necesidades españolas en relación al cumplimiento de las Directivas 1999/30/CE, 2004/107/CE y 2008/50/CE referidas a las partículas en suspensión en el aire ambiente, por medio de la determinación y evaluación de la composición química de las diferentes fracciones granulométricas (PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁), y la identificación de posibles fuentes emisoras.

El objetivo general del presente estudio es asesorar a los gestores de la calidad del aire en temas relacionados con la contaminación atmosférica por material particulado y metales mediante el análisis de la composición química de PM₁₀ y PM_{2.5}. Para ello se consideran los siguientes objetivos específicos:

1. Identificación y contribución de las principales fuentes en PM₁₀ y PM_{2.5} en España, para completar el mapa elaborado a lo largo del periodo 2000-2012 a través de diversos convenios y encomiendas de gestión entre el Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino y el CSIC, para disponer de una visión completa y representativa de todo el territorio español.
2. Análisis de componentes específicos en PM₁₀ y PM_{2.5} en aire ambiente (metales y otros componentes traza, con especial interés en As, Cd y Ni) en diferentes regiones de España.

Los resultados de este informe resumen los resultados obtenidos para estos objetivos del proyecto, con un estudio de composición química de PM₁₀ y PM_{2.5} para el año 2011. Finalmente se identifican y cuantifican los aportes de las principales fuentes de emisión a los niveles en aire ambiente.

1.4. Metodología

1.4.1. Zonas de estudio

Las cuatro zonas de estudio seleccionadas en el presente convenio son Albacete (Castilla La Mancha), Avilés (Asturias), Madrid (Escuelas Aguirre) y Zaragoza y Monzón (Aragón).



Figura 1.1. Situación de las 5 estaciones de medida seleccionadas para el estudio de material particulado en España.

Albacete (Castilla La Mancha)

Albacete (38°59'44"N, 1°51'21"W, 686 m s.n.m.) es la capital de la provincia de Albacete, perteneciente a la comunidad autónoma de Castilla La Mancha. La estación de medida seleccionada para el presente estudio ha sido la de Albacete perteneciente a la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire de Castilla La Mancha. Sus coordenadas geográficas son 38°58'45"N, 01°57'07"W con una altitud de 686 m s.n.m. Se encuentra situada en un pequeño parque en el extremo Sureste del casco urbano, en una zona comercial residencial, se ha clasificado como una estación de fondo en un área suburbana. Las vías de tráfico más cercanas (2 m) corresponden a pequeñas carreteras (10 m de ancho) con un reducido nivel de circulación de vehículos. Las principales fuentes de material particulado en el entorno directo de la estación son el tráfico rodado y los procesos de combustión asociados a las instalaciones de calefacción y agua caliente de las áreas residenciales y comerciales de la misma ciudad. A escala regional, habría que destacar la presencia del Parque Empresarial de Campollano y el Polígono Industrial de Romica localizados respectivamente a unos 4,3 y 8,8 km al Norte de la estación así como del polígono industrial de Camporroso situado aproximadamente a 9,3 km al Sureste de la estación en las cercanías de la localidad de Chinchilla de Monte-Aragón. Por último destacar la presencia del Aeropuerto y de la Base Aérea a tan sólo 4 kilómetros del centro de la ciudad.

Avilés (Asturias)

La estación de medida "Plaza de la Guitarra", elegida para este estudio, se encuentra en la Plaza de Avilés del mismo nombre, con coordenadas 43°33'36"N - 5°55'34"O, a una altitud de 14 m s.n.m., y forma parte de la red ambiental de medición del Principado de Asturias. La estación aunque de fondo urbano está influenciada no solo por el tráfico local pero también por diversas actividades industriales localizadas en los alrededores, y que incluyen entre otras empresas como Cristalería Española, Asturiana de Zn, Aleastur, Alcoa, Arcelor y Fertiberia. En menor medida, otras fuentes que contribuyen a los niveles de contaminantes atmosféricos son actividades portuarias, actividades domésticas y el aeropuerto. Al margen de los focos de

contaminación de origen antropogénico, debido a su localización en la costa cantábrica destaca la elevada influencia de aportes de tipo natural como son el aerosol marino y en menor medida del polvo mineral procedente de los desiertos norteafricanos.

Madrid (Escuelas Aguirre)

La estación de medida seleccionada para el presente estudio en la ciudad de Madrid ha sido la de Escuelas Aguirre, perteneciente a la red gestionada por el Ayto. de Madrid. Sus coordenadas geográficas son 03°40'52"W, 40°25'32"N con una altitud de 672 m s.n.m. Se encuentra situada en un entorno comercial-residencial urbano, en la confluencia de dos importantes vías de tráfico del centro de Madrid. Las principales actividades contaminantes que se producen habitualmente en el entorno de la estación corresponden al tráfico rodado, a los procesos de combustión asociados a las instalaciones de calefacción y agua caliente de las áreas residenciales y comerciales próximas y ocasionalmente a actividades de construcción/demolición llevadas a cabo en el entorno de la estación.

Aragón: Zaragoza y Monzón

El estudio se ha llevado a cabo en dos ubicaciones de fondo urbano de Aragón: una estación con influencia de tráfico en Zaragoza, y otra estación con influencia industrial en Monzón (Huesca). La estación de medida de la ciudad de Zaragoza se ubicó en uno de los patios exteriores del edificio de la Cámara de Comercio, en la Avenida San Juan de la Peña. Las coordenadas geográficas de la estación son 41°40'08"N y 0°52'18"O, a una altitud de 195 m s.n.m. Este emplazamiento se seleccionó dado su carácter representativo del fondo urbano con influencia de tráfico. Asimismo, se encuentra bajo la influencia de las emisiones generadas en el polígono industrial de Cogullada, en el que se encuentra ubicada, entre otras, una industria papelera. A escasos 10m de la estación, sobre la Avenida San Juan de la Peña, se encuentra la estación de control de calidad del aire del Ayuntamiento de Zaragoza "El Picarral", que cuenta con equipos automáticos para el muestreo de gases (NO₂, CO y O₃) y partículas (PM₁₀). La estación de Monzón, por otra parte, se ubicó en la C/ Calvario, en las inmediaciones de un parque infantil próximo a una escuela municipal. Sus coordenadas geográficas son 41°54'55"N y 0°11'31"O, a una altitud de 272 m SNM. Este emplazamiento se seleccionó dado su carácter representativo del fondo urbano con influencia de tráfico e industrial. Al Este del término municipal de Monzón se encuentra un polígono industrial con industrias dedicadas a diversas actividades como fabricación de ferroaleaciones (ferromanganeso) y silicomanganeso, de productos químicos, orgánicos e inorgánicos, Tetradifón (4-clorofenil-2,4,5-triclorofenilsulfona) y de feromonas, cloruro férrico, carburos de calcio, material plástico y policloruro de vinilo, así como un secadero de cereales.

Tabla 1.2. Localización y características de las 5 estaciones de medida seleccionadas para el estudio de material particulado en España.

	Longitud	Latitud	Altitud (m snm)	Ubicación	Tipo de estación	Equipo gravimétrico PM ₁₀ y PM _{2.5} (y disponibilidad)		Periodo de medidas	Numero días muestreo PM ₁₀ /PM _{2.5}	Disponibilidad equipo automático
Albacete (Castilla La Mancha)	1°51'21"O	38°59'44"N	686	Entorno comercial- residencial urbano	Suburbana	Digitel 91%	Digitel 85%	04/01/2011 31/01/2012	89/93	Beta PM ₁₀ -97% PM _{2.5} -95%
Avilés (Asturias)	5°55'34"O	43°33'36"N	14	Plaza de la Guitarra	Urbana-Industrial	MCV 87%	MCV 84%	04/01/2011- 31/01/2012	80/77	Beta PM ₁₀ -100%
Escuelas Aguirre (Madrid)	3°40'52"O	40°25'32"N	672	Entorno comercial- residencial urbano	Urbana-Tráfico	MCZ-16 76%	Digitel 77%	04/01/2011 31/01/2012	74/75	TEOM 95%
Zaragoza (Aragón)	0°52'18"O	41°40'08"N	195	Avenida San Juan de la Peña	Urbana	MCV 73%	Digitel 60%	19/12/2010 31/01/2012	74/61	GRIMM 85%
Monzón (Aragón)	0°11'31"O	41°54'55"N	272	C/ Calvario	Urbana-Industrial	MCV 53%	MCV 56%	01/01/2011 05/02/2012	47/49	GRIMM 89%



Figura 1.2. Estaciones de muestreo seleccionadas.

1.4.2. Métodos de medida y muestreo de PM

La principal característica del presente estudio, así como de los anteriores, es la aplicación de una metodología común que garantiza la comparabilidad entre los resultados. La instrumentación utilizada es la siguiente:

- Captadores gravimétricos de alto volumen para la determinación de niveles y muestreo de PM₁₀ y PM_{2.5} con resolución diaria (24h). El muestreo se efectuó entre enero de 2011 y enero de 2012, aunque este periodo varía en cada estación, con una frecuencia de 2 filtros por semana de cada fracción con días móviles de muestreo de manera que la toma de muestras se realizó proporcionalmente en días laborales y fines de semana. Al inicio del muestreo de PM se realizaron calibraciones de los caudales de aspiración de los equipos en cada una de las estaciones de muestreo (calibraciones realizadas por personal técnico del Instituto de Salud Carlos III).
- Contadores ópticos (espectómetros láser GRIMM) para la determinación en continuo de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁, con resolución horaria. Las medidas se realizaron en continuo desde enero de 2011 a enero de 2012. Los datos automáticos fueron corregidos en todas las estaciones con respecto a los equipos gravimétricos.
- Instrumentación automática para la medida de niveles de PM₁₀, del tipo TEOM 1400a Rupprecht & Patashnik, o monitores de atenuación beta (Beta Met One BAM 1020 o Dasibi 710), en todas las estaciones excepto en Aragón. Las medidas obtenidas con estos equipos fueron también corregidas con respecto a las gravimétricas
- Monitores convencionales para la determinación de las concentraciones de contaminantes gaseosos (SO₂, NO, NO₂, O₃ y CO) en todas las estaciones.

1.4.3. Métodos analíticos para determinaciones químicas

Para el muestreo de PM₁₀ y PM_{2.5} se utilizaron filtros de fibra de cuarzo Pallflex circulares (150 mm de diámetro). Los filtros fueron acondicionados y tarados en los laboratorios del ISCIII, y posteriormente remitidos al personal encargado de ejecutar el muestreo. Una vez realizado el muestreo los filtros se remitieron al ISCIII y tras pesar los filtros en condiciones normalizadas, se determinaron los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} para cada muestra. Antes de cada pesada, y para evitar la interferencia de la humedad, el filtro se acondicionó durante 48h a temperatura y humedad relativa controladas (50 % y 22°C). Tras obtener los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5}, los 2 filtros semanales de PM₁₀ y 2 de PM_{2.5} se seleccionaron para su caracterización química completa. De cada filtro se obtuvieron 3 fracciones para los siguientes tratamientos previos al análisis:

Una fracción de 1/2 de cada filtro es digerida en medio ácido para determinar las concentraciones de elementos y compuestos mayoritarios y trazas, que son posteriormente analizados por ICP-MS e ICP-AES:

- 1/2 de cada filtro se introduce en una bomba de PFA de 60 ml (75 psi) junto con 2.5 ml HNO₃ y 5 ml HF. Se cierra la bomba y se somete a 90 °C 8 h en una estufa convencional de laboratorio. Una vez transcurrido este tiempo, se saca la bomba de la estufa y se enfría a temperatura ambiente.
- Se abre la bomba, y tras añadir 2.5 ml HClO₄, se lleva a evaporación total sobre una placa a 200 °C.
- Una vez obtenido un residuo seco, este se disuelve por adición de 2.5 ml de HNO₃, se añade agua bi-distilada (grado MilliQ) y se enrasa a 50 ml en un

- matraz aforado para obtener soluciones finales del 5% HNO₃ que son posteriormente analizadas.

Blancos de filtros (cuyos contenidos en elementos analizados se sustraen de las concentraciones de las digestiones de las muestras) y patrones de referencia certificados (NBS1633b) se analizan siguiendo las mismas pautas para asegurar la calidad de los resultados analíticos. Otra fracción de un ¼ de cada filtro se somete a un lixiviado mediante agua de-ionizada (25 ml de agua grado Mili-Q) en baño ultrasónico para la determinación de fases solubles (SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺) por cromatografía iónica (IC) y colorimetría FIA. Finalmente, una fracción del filtro se reserva para la determinación en un analizador elemental CHNS del contenido en C_{total} a partir de secciones de una pulgada de diámetro. Adimismo, en una sección de 1.5 cm² se analiza el contenido en carbono orgánico (OC) y elemental (EC) por un método termo-óptico (Sunset TOT OCEC analyzer).

Además de estas determinaciones directas, se obtiene la determinación indirecta de SiO₂ y CO₃²⁻ a partir de ecuaciones experimentales obtenidas en trabajos anteriores por el grupo de investigación: 3*Al₂O₃ = SiO₂ y 1.5*Ca = CO₃²⁻. Una vez determinados indirectamente los contenidos en CO₃²⁻ se procede a determinar las concentraciones de C_{no mineral} (o C_{elemental+orgánico}), mediante la sustracción de los niveles de C como CO₃²⁻ del C_{total}. Como última aproximación, el contenido en materia orgánica se determina aplicando un factor de 1.8 al contenido en OC.

1.4.4. Métodos de análisis para identificación y la cuantificación de las contribuciones de fuentes de emisión a los niveles de PM en aire ambiente

La identificación y cuantificación de las fuentes que contribuyen a los niveles de partículas atmosféricas en una determinada zona de estudio es posible a través de la aplicación de modelos receptores (Bruinen de Bruin et al., 2006). En el presente estudio, se aplica el modelo PMF (Positive Matrix Factorization, Paatero y Tapper, 1994), que consta de dos fases: la identificación de las fuentes y la posterior cuantificación de sus contribuciones a la masa de PM₁₀ o PM_{2.5}. El modelo PMF es una técnica de factor analítico que permite una estimación fiable de las fuentes que contribuyen a los niveles de PM medidos. El PMF organiza los datos experimentales mediante el método de mínimos cuadrados, calculando el peso de cada dato de acuerdo a su incertidumbre analítica. La incertidumbre de dichas variables fue calculada según el método desarrollado por Polissar et al. (1998):

$$\sigma_{ij} = DL/3+c*x_{ij}$$

donde σ_{ij} = incertidumbre y DL = límite de detección, x_{ij} = variable, y c = constante (0.1 si $x_{ij} > 3*DL$, 0.2 si $x_{ij} < 3*DL$) modificado para incluir también la incertidumbre derivada de la variabilidad de los filtros blancos.

La aplicación de la técnica descrita a los datos de niveles y composición química disponibles en las estaciones estudiadas permite identificar factores. Cada uno de estos factores se corresponde con fuentes de material particulado en un sentido genérico, pues pueden corresponder a aerosoles secundarios, formados en la atmósfera a partir de precursores gaseosos primarios emitidos por una o diversas fuentes. La composición de estos factores así como la fracción de varianza de cada especie explicada por cada factor, se obtienen a través del modelo. Finalmente se cuantifican los aportes a los niveles medios diarios y anuales de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en las estaciones estudiadas.

2. RESULTADOS: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE PM₁₀ Y PM_{2.5}

2.1. Albacete

2.1.1. Composición y fuentes del material particulado (PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{2.5-10})

Durante el periodo de estudio comprendido entre el 04/01/11 y el 24/01/12, se llevó a cabo un muestreo de PM₁₀ y PM_{2.5} junto a la estación automática de medida de Albacete, perteneciente a la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de Castilla la Mancha.

La medida por el método gravimétrico de los niveles de PM₁₀ y de PM_{2.5} en esta estación, ha consistido en un muestreo móvil realizado dos días por semana para ambas fracciones de tamaño con captadores de alto volumen. Se han usado captadores DIGITEL DHA 80 a 30 m³/h, equipados con cabezales específicos para PM₁₀ y PM_{2.5} también DIGITEL. El cabezal PM_{2.5} y el equipo de muestreo DIGITEL está considerado como de referencia en la Norma UNE-EN 14907: 2006. En estos muestreos se han utilizado filtros de fibra de cuarzo de 150 mm de diámetro de la marca PALL modelo QAO-UP2500. El número de muestras totales válidas fue de 92 de PM₁₀ y de 86 de PM_{2.5}, lo que supuso una disponibilidad de datos respecto al muestreo planteado del 94 y el 88% respectivamente.

Como resultado de este muestreo se obtuvieron niveles medios de 21 µgPM₁₀/m³ y 14 µgPM_{2.5}/m³.

De acuerdo con los valores límite establecidos a partir de 2005 por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011, la concentración media anual de PM₁₀ registrada en Albacete no superaría el valor límite anual (40 µg/m³). Por otro lado y tal y como establece el R.D. 102/2011 en el primer apartado del Anexo V, relativo a los objetivos de calidad de los datos "Si se efectúan mediciones aleatorias para evaluar los requisitos del valor límite de las partículas PM₁₀, debería evaluarse el percentil 90.4, que deberá ser inferior o igual a 50 µg/m³, en lugar del número de superaciones, que está muy influenciado por la cobertura de los datos". En el caso de Albacete, el percentil 90.4 corresponde a 32 µg/m³, y por lo tanto se cumple la normativa en lo referente al valor límite diario. En el caso de los niveles de concentración de PM_{2.5}, el nivel medio anual registrado en la estación de Albacete ha sido de 14 µgPM_{2.5}/m³, por lo que no se superarían ni el valor límite anual para el año 2015 de 25 µgPM_{2.5}/m³, ni el valor objetivo para 2015 de 20 µgPM_{2.5}/m³, ambos establecidos por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011. Estos bajos niveles de PM contrastan con los elevados niveles registrados en esta estación en años anteriores en los que se han llegado a registrar más de 200 superaciones del valor límite diario a lo largo de un año.

En el caso de PM₁₀, se obtuvo una única muestra diaria con niveles PM₁₀>50 µg/m³, que coincidió con un episodio africano.

Teniendo en cuenta los rangos típicos de niveles medios anuales de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidos en distintos entornos y regiones de España durante el periodo 1999-2007 (Querol et al., 2012) los niveles medios de PM₁₀ y de PM_{2.5} obtenidos entre el mes de enero de 2011 y el de enero de 2012 en Albacete corresponderían a estaciones de fondo rural (14-21 µgPM₁₀/m³ y 12-17 µgPM_{2.5}/m³) según esta clasificación.

Los resultados del análisis químico de las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} aparecen reflejados en las Tablas 2.1.1a y 2.1.1b respectivamente, donde se muestran los valores medios, máximos y mínimos de los componentes mayoritarios y trazas. En promedio, la suma de los componentes analizados ha representado el 91% de la masa

de PM₁₀ y el 86% de la de PM_{2.5}. La composición por grupos de componentes de PM₁₀, PM_{2.5} y de la fracción gruesa PM_{2.5-10} en Albacete, se resume en la Figura 2.1.1.

Los resultados demuestran que en Albacete los componentes mayoritarios de PM₁₀ han sido la suma de materia orgánica y carbono elemental (OM+EC = 7.4 µg/m³, 34% de PM₁₀) y la de ciertos elementos minerales como el cuarzo, los carbonatos y el Ca (CO₃²⁻ = 2.0 µg/m³, SiO₂ = 2.1 µg/m³ y Ca = 1.3 µg/m³, en total 32% de PM₁₀). Dentro de la fracción mineral, se ha estimado una contribución de 2 µg/m³ (29% de la fracción mineral y 9.5% de PM₁₀) correspondiente a aportes recibidos desde el continente africano. Los compuestos inorgánicos secundarios presentan también una contribución a PM₁₀ importante (CIS, 22%, SO₄²⁻ = 2.1 µg/m³, NO₃⁻ = 1.4 µg/m³ y NH₄⁺ = 1.1 µg/m³).

En la fracción PM_{2.5} los componentes más abundantes corresponden a OM+EC y CIS (OM+EC = 6.1 µg/m³, SO₄²⁻ = 1.9 µg/m³, NH₄⁺ = 1.0 µg/m³ y NO₃⁻ = 0.71 µg/m³). El contenido de componentes minerales se ha reducido considerablemente en un 75%, ya que en su mayor parte está incluido en la fracción de partículas de tamaño grueso (PM_{2.5-10}), tal y como se puede apreciar en la Figura 2.1.1.

Estos valores indican el carácter mayoritariamente antrópico del material particulado en Albacete, dado que OM+EC es el principal trazador de este tipo de emisiones, aunque los aportes crustales constituyen porcentajes importantes de su composición especialmente en la fracción PM₁₀. Dicha materia mineral proviene tanto de fuentes antropogénicas, resuspensión de polvo depositado en las vías de tráfico o actividades de construcción y demolición en el área metropolitana de Albacete, como naturales, resuspensión de polvo del entorno rural por efecto del viento y de fenómenos convectivos de origen térmico o aportes de polvo mineral africano.

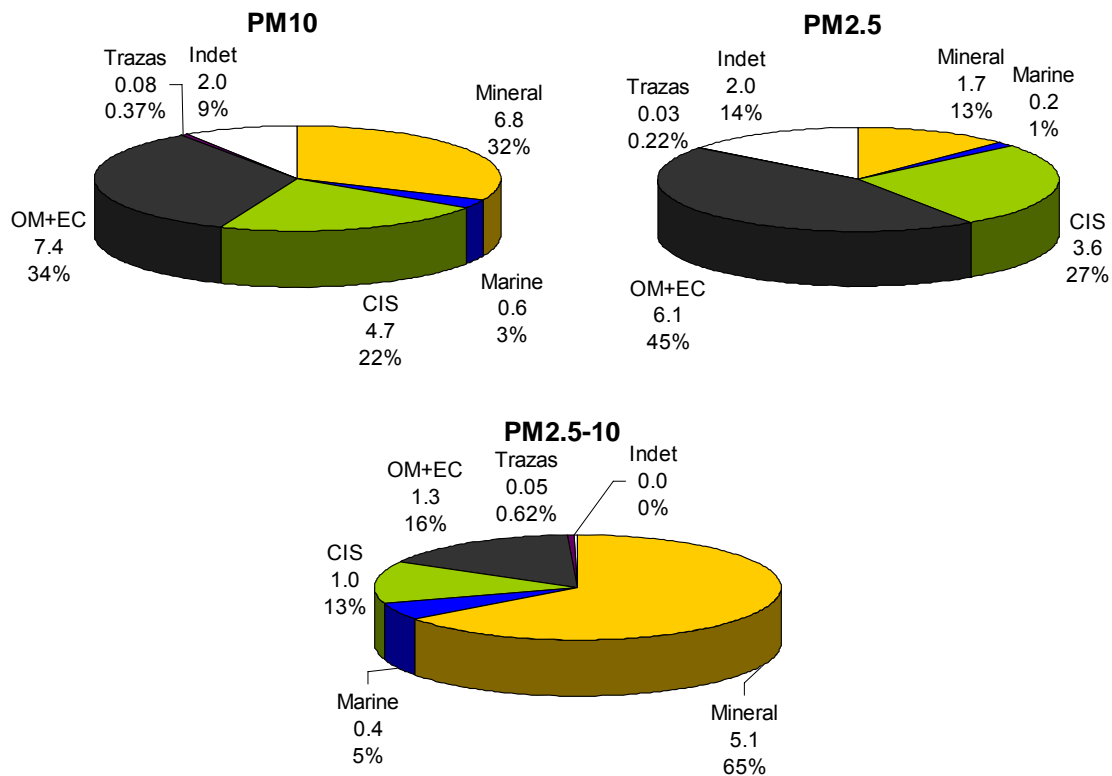


Figura 2.1.1. Composición media de PM₁₀, PM_{2.5} y PM_{2.5-10} en Albacete durante 2011-2012. CIS: compuestos inorgánicos secundarios. OM+EC: materia orgánica y carbono elemental. Indet.: indeterminado.

La suma del conjunto de elementos traza analizados alcanza un valor medio de 0.08 y 0.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente. Del conjunto de elementos traza, el único para el que se ha establecido un nivel límite anual es el Pb (500 ng/m^3 desde el año 2005). Por otra parte, se han establecido niveles objetivo de Cd (5 ng/m^3), As (6 ng/m^3) y Ni (20 ng/m^3) en vigor desde 2013 según la directiva 2004/107/CE. Los niveles medios de estos elementos detectados en Albacete han sido: 3 ngPb/m^3 , 0.1 ngCd/m^3 , 0.2 ngAs/m^3 y 0.9 ngNi/m^3 en PM₁₀ y 3 ngPb/m^3 , 0.1 ngCd/m^3 , 0.2 ngAs/m^3 y 0.6 ngNi/m^3 en PM_{2.5}. Son valores realmente reducidos si se comparan con dichos valores normativos o con los de otros entornos urbanos como Madrid (6 ngPb/m^3 , 1.3 ngNi/m^3 , 0.9 ngAs/m^3 y 0.12 ngCd/m^3 en PM₁₀ y 5 ngPb/m^3 , 0.8 ngAs/m^3 , 0.1 ngCd/m^3 y 0.6 ngNi/m^3 en PM_{2.5}).

También se ha llevado a cabo el estudio del porcentaje de la masa indeterminada en Albacete, que representa el 9% y el 14% en promedio anual de la masa de PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente, y su variabilidad con respecto a las concentraciones diarias de PM₁₀ y PM_{2.5} Figura 2.1.2. El objeto de esta evaluación es interpretar el origen de la fracción indeterminada, en función de su posible estacionalidad o dependencia de factores como la masa total de partículas o de alguno de sus componentes químicos. Se aprecia que el porcentaje de indeterminación es mayoritariamente positivo, lo que indica que existe un porcentaje de masa cuyo origen no se ha determinado y que está probablemente relacionado con la absorción de moléculas de agua por parte del filtro o las partículas recogidas sobre él, así como por agua de formación y cristalización de componentes del material particulado. El porcentaje de indeterminación se mantiene confinado entre -10% y 30% en la mayor parte de los casos. Sin embargo en los rangos inferiores de concentración (por debajo de 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) se observan más casos, especialmente en PM_{2.5}, en los que se incrementa el porcentaje de indeterminación, alcanzando valores del 40%. Este resultado es bastante habitual y está relacionado con las mayores incertidumbres que aparecen en las determinaciones analíticas debido a las bajas concentraciones (tanto en la pesada como en los análisis químicos).

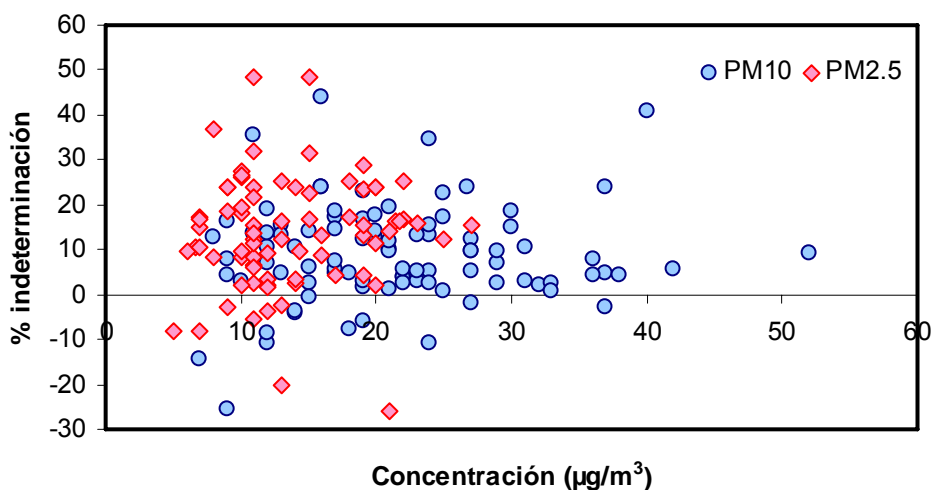


Figura 2.1.2. Relación entre la concentración media diaria de PM₁₀ y PM_{2.5} en Albacete y el % de masa indeterminada según los análisis químicos.

Tabla 2.1.1.a Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en PM₁₀. N, n^o de muestras, OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, CIS, compuestos inorgánicos secundarios. % det, porcentaje de determinación.

Albacete PM ₁₀								
µg/m ³					ng/m ³			
	Promedio	Min.	Max.			Promedio	Min.	Max.
N	92				Cu	6	1.4	124
PM ₁₀	21	7	52		Zn	8	0.4	26
OM+EC	7.4	3.5	18.5		Ga	0.1	<0.01	0.7
OC	3.6	1.7	9.2		Ge	<LD		
EC	0.8	0.2	3.2		As	0.24	<0.01	0.6
SiO ₂	2.1	<0.01	16.6		Se	0.24	<0.01	0.5
CO ₃ ²⁻	2.0	0.28	6.2		Rb	0.57	0.1	3.1
Al ₂ O ₃	0.7	<0.01	5.5		Sr	4	0.5	18
Ca	1.3	0.18	4.1		Y	0.13	<0.01	0.8
Fe	0.3	0.04	1.7		Zr	3	<0.01	13
K	0.3	0.04	0.9		Nb	0.25	<0.01	2.2
Na	0.4	0.01	1.9		Mo	<LD		
Mg	0.2	0.01	0.8		Cd	0.08	<0.01	1.0
SO ₄ ²⁻	2.1	0.44	5.1		Sn	0.93	0.2	2.7
NO ₃ ⁻	1.4	0.14	6.6		Sb	0.92	<0.01	27.6
Cl	0.2	0.05	1.9		Cs	<LD		
NH ₄ ⁺	1.1	0.20	3.8		Ba	5	<0.01	20
					La	0.27	<0.01	1.7
Mineral	6.8	0.8	33.2		Ce	0.48	<0.01	3.3
CIS	4.7	1.3	12.4		Pr	0.05	<0.01	0.4
OM	6.6	3	16.5		Nd	0.19	<0.01	1.7
EC	0.8	0.2	3.2		Sm	0.03	<0.01	0.27
Marino	0.6	0.1	3.6		Eu	<LD		
Trazas	0.08	0.01	0.33		Gd	0.03	<0.01	0.26
Indet.	2	<0.01	16		Tb	<LD		
% det.	91	56	125		Dy	<LD		
OC/EC	5.8	1.3	13.9		Ho	<LD		
					Er	<0.01	<0.01	0.10
					Tm	<LD		
					Yb	<0.01	<0.01	0.09
					Lu	<LD		
					Hf	<LD		
					Ta	<LD		
					W	<LD		
					Tl	<LD		
					Pb	2.8	0.4	16.3
					Bi	0.1	<0.01	2.0
					Th	<LD		
					U	<LD		
ng/m ³					ng/m ³			
	Promedio	Min.	Max.			Promedio	Min.	Max.
Li	0.3	<0.01	1.9					
Be	<LD							
P	14	<0.01	48					
B	<LD							
Sc	<LD							
Ti	22	1	162					
V	2.3	0.3	7.2					
Cr	0.8	<0.01	8.1					
Mn	5	0.5	27					
Co	0.1	<0.01	1.0					
Ni	0.9	<0.01	4.5					

Tabla 2.1.1.b Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en PM_{2.5}. N, n° de muestras, OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, CIS, compuestos inorgánicos secundarios. % det, porcentaje de determinación.

Albacete PM _{2.5}								
µg/m ³	Promedio	Min.	Max.		ng/m ³	Promedio	Min.	Max.
N	86				Cu	3	<0.01	113
PM _{2.5}	14	5	27		Zn	6	<0.01	17
OM+EC	6.1	3.1	15.3		Ga	0.03	<0.01	0.25
OC	3.0	1.4	7.9		Ge	<LD		
EC	0.7	0.2	3.8		As	0.16	<0.01	0.47
SiO ₂	0.52	<0.01	5.7		Se	0.19	<0.01	0.49
CO ₃ ²⁻	0.44	0.04	1.8		Rb	0.24	0.03	1.04
Al ₂ O ₃	0.17	<0.01	1.9		Sr	1.20	<0.01	4.52
Ca	0.29	0.02	1.2		Y	<LD		
Fe	0.07	<0.01	0.5		Zr	<LD		
K	0.18	<0.01	0.7		Nb	<LD		
Na	0.10	<0.01	0.5		Mo	<LD		
Mg	0.04	<0.01	0.2		Cd	0.06	<0.01	1.20
SO ₄ ²⁻	1.9	0.3	5.0		Sn	0.46	0.06	4.82
NO ₃ ⁻	0.71	0.05	5.6		Sb	0.48	<0.01	24.03
Cl	0.07	0.05	0.7		Cs	<LD		
NH ₄ ⁺	1.0	0.2	4.3		Ba	0.79	<0.01	6.39
					La	0.09	<0.01	0.61
Mineral	1.7	<0.01	10.9		Ce	0.16	<0.01	1.14
CIS	3.6	0.9	10.3		Pr	0.01	<0.01	0.21
OM	5.4	2.5	14.2		Nd	0.07	<0.01	0.82
EC	0.7	0.2	3.8		Sm	<LD		
Marino	0.2	0.1	0.8		Eu	<LD		
Trazas	0.03	<0.01	0.18		Gd	<LD		
Indet.	2.0	<0.01	10.2		Tb	<LD		
% det.	86.0	51.6	125.9		Dy	<LD		
OC/EC	5.9	1.1	13.5		Ho	<LD		
					Er	<LD		
					Tm	<LD		
					Yb	<LD		
					Lu	<LD		
					Hf	<LD		
					Ta	<LD		
					W	<LD		
					Tl	<LD		
					Pb	2.5	0.1	14.2
					Bi	<LD		
					Th	<LD		
					U	<LD		

Tabla 2.1.2a. Composición química promedio de PM₁₀ en Albacete, ALB durante 2011-2012, y comparación con resultados de estaciones ubicadas en diferentes comunidades autónomas españolas (Querol et al., 2012). N: número de muestras; OM+EC, materia orgánica + carbono elemental; CIS: compuestos inorgánicos secundarios; nmSO₄²⁻, sulfato no marino. ND: Sin datos. * Valor en días laborables, entre paréntesis valor promedio incluyendo fines de semana. MON, Monagrega; BEM, Bemantes; MONT, Montseny; MOR, Morella; SAL, El Saler-Valencia; BU, Burgos; PM, Palma de Mallorca; CAR-SA, Cartagena Santa Ana; PONF, Ponferrada; OND, Onda; ALC, Alcobendas; BA, Badajoz; MEL, Melilla; SANT, Santander; LPM, Las Palmas de Gran Canaria; L'AL, L'Alcora; TOR, Torrelavega; BCN-CSIC, Barcelona CSIC; HUE, Huelva; ALG, Algeciras; LBAR, Los Barrios; LIN, La Línea; VLR, Vila-real; LLO, Llodio; PUE, Puertollano; BAIL, Bailén; CAR-BA, Cartagena-Bastarache; T, Tarragona; M-99 y M-07, Madrid (Escuelas Aguirre) campaña 1999-2000 y 2007; L'H, L'Hospitalet; BCN-SAG, Barcelona Sagrera. #Cartagena-Santa Ana registra valores altos de aporte mineral debido a los trabajos de construcción próximos a la estación de medida durante el periodo de estudio.

	MON	BEM	MONT	MOR (TSP)	ALB	SAL (TSP)	BU	PM	CAR- SA#	PONF	OND	ALC	BA	MEL	SANT	LPM
µg/m³	Fondo rural				Fondo sub-urbano			Fondo suburbano- industrial			Fondo urbano					
PM₁₀	21	19	19	24	21	ND	29	28	45*	23	28	32	32	39	35	44
N	132	87	157	10	92	77	98	86	92	100	270	84	89	105	113	88
OM+EC	2.8	5.5	3.8	2.2	7.4	9.2	7.8	5.1	4.7	7.1	3.9	10.4	6.7	8.7	5.9	7.9
Mineral	5.2	2.5	4.8	4.5	6.8	ND	6.0	7.8	16.7#	6.8	9.4	8.6	9.0	11	4.3	11.6
Marino	0.7	2.6	0.5	1.7	0.6	4.5	1.1	3.1	2.3	1	0.9	1.2	1.7	5	4.8	11.5
CIS	7.5	5.2	6.0	6.8	4.7	9.6	6.4	7.6	9.9	5.8	6.1	6.4	5.7	9	10	4.9
nmSO ₄ ²⁻	3.7	3.0	2.8	3.4	2.1	4.1	3.0	3.8	4.6	3.3	4.3	2.9	2.4	4.2	4.2	2.7
NO ₃ ⁻	2.5	0.9	2.0	3.1	1.4	4.6	1.9	2.3	3.6	1.3	1.1	2.0	2.2	3.2	3.7	1.6
NH ₄ ⁺	1.3	1.3	1.2	0.4	1.1	0.9	1.6	1.5	1.7	1.2	0.8	1.5	1.1	1.4	2.1	0.8
indet.	4.8	3.2	3.9	7.0	2.0	ND	7.7	4.4	11.4	2.0	7.7	5.4	8.9	5	8.0	8.1
%																
OM+EC	13	29	20	12	34	ND	27	18	10	31	14	33	21	22	17	18
Mineral	25	13	25	19	32	ND	21	28	37#	30	34	27	28	28	13	26
Marino	3	14	3	7	3	ND	4	11	5	4	3	4	5	13	14	26
CIS	36	27	32	28	22	ND	22	27	22	25	22	20	18	23	29	11
nmSO ₄ ²⁻	18	16	15	14	10	ND	10	14	10	14	15	9	8	11	12	6
NO ₃ ⁻	12	5	11	13	7	ND	7	8	8	6	4	6	7	8	11	4
NH ₄ ⁺	6	7	6	2	5	ND	6	5	4	5	3	5	3	4	6	2
indet.	23	17	21	8	9	ND	27	16	25	9	28	17	28	13	24	18

Tabla 2.1.2a (continuación).

	L'AL	TOR	BCN-CSIC	HUE	ALG	LBAR	LIN	VLR	LLO	PUE	BAIL	CAR-BA	T	M-99	M-07	L'H	BCN-SAG
µg/m³	Fondo urbano-industrial													Hotspots de tráfico			
PM₁₀	35	36	45	37	38	28	42	37	32	43	62	47	37	48	41	50	46
N	327	114	379	91	79	72	90	318	85	110	41	98	88	69	95	115	90
OM+EC	4.9	8.4	11.2	6.4	5.8	3.9	5.1	6.2	8.2	11.0	15	11.3	8.8	17.9	12.7	13.3	11.3
Mineral	16.4	6.0	13.8	11.8	7.6	6.6	10.5	14.1	7.3	13.2	23#	10.7	9.2	15.2	12.8	12.9	15.2
Marino	1.1	2.7	1.8	2.8	3.5	2.5	4.9	1.5	2.3	1.1	1.2	1.5	2.3	0.8	1.2	2.3	2.4
CIS	6.2	10	11.6	7.9	10.0	9.2	11.4	7.2	8.7	10.0	11.5	9.1	10.2	7.7	7.0	15.3	10.8
nmSO ₄ ²⁻	4.2	4.2	5.1	4.7	5.0	5.5	6.5	4.7	5.4	4.7	6.8	5.1	4.9	4.4	3.1	6.8	4.9
NO ₃ ⁻	1.3	3.5	5.1	1.8	3.5	2.4	3.6	1.8	1.5	2.9	3.2	2.7	3.9	2.1	2.4	5.8	3.9
NH ₄ ⁺	0.7	2.3	1.4	1.5	1.4	1.4	1.3	0.7	1.6	2.4	1.5	1.3	1.5	1.2	1.5	2.7	2.0
indet.	6.6	7	6.5	8.1	10.8	6.0	10.1	8.3	5.5	7.7	11.5	14.4	6.5	6.4	7.2	6.2	6.3
%																	
OM+EC	14	25	24	17	15	14	12	17	26	26	24	24	24	37	31	27	25
Mineral	47	18	25	32	20	24	25	38	23	31	37#	23	25	32	31	26	33
Marino	3	8	4	8	9	9	12	4	7	3	2	3	6	2	3	5	5
CIS	18	29	27	21	26	33	27	19	27	23	19	19	28	16	17	31	23
nmSO ₄ ²⁻	12	12	12	13	13	19	15	13	17	11	11	11	13	9	7	14	11
NO ₃ ⁻	4	10	11	5	9	8	9	5	5	7	5	6	11	4	6	12	8
NH ₄ ⁺	2	7	4	4	4	5	3	2	5	6	2	3	4	3	4	5	4
indet.	19	21	20	22	29	21	24	22	17	18	19	31	18	13	17	12	14

Tabla 2.1.2b. Composición química promedio de PM_{2.5} en Albacete, ALB durante 2011-2012, y comparación con resultados de estaciones ubicadas en diferentes comunidades autónomas españolas (Querol et al., 2012). N: número de muestras; OM+EC, materia orgánica + carbono elemental; nmSO₄²⁻, sulfato no marino, CIS: compuestos inorgánicos secundarios. ND: Sin datos. MON, Monagrega; BEM, Bemantes; MONT, Montseny; MOR, Morella; SAL, El Saler-Valencia; BU, Burgos; PM, Palma de Mallorca; CAR-SA, Cartagena Santa Ana; PONF, Ponferrada; OND, Onda; ALC, Alcobendas; BA, Badajoz; MEL, Melilla; SANT, Santander; LPM, Las Palmas de Gran Canaria; L'AL, L'Alcora; TOR, Torrelavega; BCN-CSIC, Barcelona CSIC; HUE, Huelva; ALG, Algeciras; LBAR, Los Barrios; LIN, La Línea; VLR, Vila-real; LLO, Llodio; PUE, Puertollano; BAIL, Bailén; CAR-BA, Cartagena-Bastarreche; T, Tarragona; M-99 y M-07, Madrid campaña 1999-2000 y 2007; L'H, L'Hospitalet; BCN-SAG, Barcelona Sagrera. #Cartagena-Santa Ana registra valores altos de aporte mineral debido a los trabajos de construcción próximos a la estación de medida durante el periodo de estudio.

	MON	BEM	MONT	MOR	ALB	SAL	BU	PM	CAR-SA#	PONF	OND	ALC	BA	MEL	SANT	LPM
µg/m³	Fondo rural				Fondo sub-urbano				Fondo suburbano-industrial			Fondo urbano				
PM_{2.5}	12	14	14	ND	14	ND	22	18	22	16	20	25	19	19	19	18
N	ND	45	255	ND	86	ND	98	87	98	99	137	34	95	109	104	47
OM+EC	ND	3.8	3.7	ND	6.1	ND	5.4	5.2	4.0	5.7	ND	9.3	5.0	6.8	5.3	6.6
Mineral	ND	1.5	1.3	ND	1.7	ND	2.8	2.9	3.1	2.1	ND	2.7	2.6	3	1.4	3.0
Marino	ND	1.0	0.2	ND	0.2	ND	0.8	0.9	0.6	0.6	ND	0.6	0.5	1.0	0.9	1.6
CIS	ND	4.4	5.1	ND	3.6	ND	5.0	6.4	7.0	5.1	ND	5.3	4.3	6	7	3.0
nmSO ₄ ²⁻	ND	2.9	2.8	ND	1.9	ND	2.4	3.6	3.5	2.9	ND	2.7	2.1	3.3	3.3	1.9
NO ₃ ⁻	ND	0.4	1.2	ND	0.7	ND	1.2	1.0	1.7	0.9	ND	1.3	1.0	1.0	2.0	0.4
NH ₄ ⁺	ND	1.2	1.1	ND	1.0	ND	1.4	1.9	1.9	1.3	ND	1.4	1.1	1.4	1.7	0.7
Indet	ND	3.3	3.4		2.0		8.0	2.6	7.3	1.8	ND	7.1	6.6	2	3	3.8
%				ND		ND										
OM+EC	ND	27	27	ND	45	ND	25	29	18	36	ND	37	26	36	29	37
Mineral	ND	11	12	ND	13	ND	13	16	14	13	ND	11	14	16	8	17
Marino	ND	7	2	ND	1	ND	4	5	3	4	ND	2	3	5	5	9
CIS	ND	31	36	ND	27	ND	23	36	32	32	ND	21	23	32	39	17
nmSO ₄ ²⁻	ND	21	17	ND	14	ND	11	20	16	18	ND	11	11	17	18	11
NO ₃ ⁻	ND	3	11	ND	5	ND	5	6	8	6	ND	5	5	5	11	2
NH ₄ ⁺	ND	9	8	ND	8	ND	6	11	9	8	ND	6	6	7	9	4
Indet	ND	24	22	ND	14	ND	36	14	33	11	ND	28	35	11	17	21

Tabla 2.1.2b (continuación).

	L'AL	TORR	BCN- CSIC	HUE	ALG	LBAR	LIN	VLR	LLO	PUE	STC	BAIL	CAR- BA	T	M-99	M-07	L'H	BCN- SAG
* µg/m³	Fondo urbano-industrial														Hotspots de tráfico			
PM_{2.5}	24	ND	30	19	25	ND	24	25	24	29	23	33	ND	22	34	21	35	28
N	146	ND	402	49	82	ND	85	113	44	111	92	40	ND	43	38	104	63	45
OM+EC	ND	ND	11.0	6.0	5.2	ND	4.7	ND	8.3	8.6	6.0	10.5	ND	7.8	17.3	9.8	13.4	12.2
Mineral	ND	ND	4.7	2.7	2.5	ND	2.5	ND	2.3	2.9	5.1	5.8	ND	1.9	5.6	2.5	4.2	4.2
Marino	ND	ND	0.6	0.8	0.9	ND	0.8	ND	1.2	0.7	1.4	0.5	ND	1.0	0.5	0.6	0.9	0.7
CIS	ND	ND	9.0	5.5	6.7	ND	7.5	ND	7.4	8.3	5.1	8.9	ND	7.2	6.5	5.3	13	8.3
nmSO ₄ ²⁻	ND	ND	4.4	3.6	3.9	ND	4.7	ND	4.9	3.7	3.7	5.8	ND	3.9	3.8	2.3	5.8	4.2
NO ₃ ⁻	ND	ND	3	0.5	1.2	ND	1.0	ND	0.8	2.0	0.7	1.8	ND	1.9	1.3	1.5	4	2.3
NH ₄ ⁺	ND	ND	1.7	1.4	1.5	ND	1.8	ND	1.7	2.5	0.9	1.4	ND	1.4	1.4	1.5	3.2	2
Indet	ND	ND	4.8	4.0	9.4	ND	8.5	ND	4.8	8.5	5.4	7.7	ND	4.1	4.1	2.3	3.5	2.6
%																		
OM+EC	ND	ND	33	32	21	ND	20	ND	35	30	26	32	ND	35	51	47	38	44
Mineral	ND	ND	14	14	10	ND	10	ND	10	10	22	17	ND	9	16	12	12	15
Marino	ND	ND	2	4	4	ND	3	ND	5	2	6	1	ND	5	1	3	3	3
CIS	ND	ND	31	29	27	ND	31	ND	31	29	22	27	ND	33	19	26	37	30
nmSO ₄ ²⁻	ND	ND	14	19	16	ND	20	ND	20	13	16	17	ND	18	11	11	17	15
NO ₃ ⁻	ND	ND	10	3	5	ND	4	ND	3	7	3	5	ND	9	4	7	11	8
NH ₄ ⁺	ND	ND	6	7	6	ND	8	ND	7	9	4	4	ND	6	4	7	9	7
Indet	ND	ND	21	21	38	ND	35	ND	20	29	23	23	ND	19	12	11	10	9

En las Tablas 2.1.2a y 2.1.2b se resume la composición química de PM₁₀ y PM_{2.5} en diversas ciudades españolas en las que se ha aplicado la misma metodología de muestreo y análisis (Querol et al., 2012). Al comparar la composición química del material particulado en Albacete con estos resultados, se observan los siguientes rasgos característicos:

- Los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} (21 y 14 µg/m³, respectivamente) se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo rural españolas, lo que resulta un tanto sorprendente dado el entorno de fondo urbano en el que se encuentra emplazada la estación de medida.
- Sin embargo, los niveles medios de OM+EC en PM₁₀ y PM_{2.5} (7.4 y 6.1 µg/m³, respectivamente), se encuentran en el rango de las estaciones de fondo urbano (5.9-10.4 µg/m³ y 5.0-9.3 µg/m³ para PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente). Ello implica un cierto grado de influencia de las emisiones del tráfico vehicular producidas en el entorno de la estación de medida.
- El nivel medio de materia mineral en PM₁₀ (6.8 µg/m³) también se encuentra dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano (4.3-11.6 µg/m³), mientras que el correspondiente a PM_{2.5} (1.7 µg/m³) estaría comprendido entre el rango de las estaciones de fondo rural (1.3-1.5 µg/m³) y el de las de fondo sub-urbano (2.8-2.9 µg/m³). Ello indica que los principales mecanismos de generación de materia mineral en Albacete, tanto la resuspensión de polvo de carretera generada por el tráfico de vehículos como la de polvo del entorno rural o los aportes de polvo africano, afectan esencialmente a las fracciones más gruesas del material particulado.
- Los compuestos inorgánicos secundarios (CIS, suma de SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺), trazadores del transporte atmosférico a escala regional y de emisiones industriales, presentan niveles medios muy reducidos, inferiores a los característicos del fondo rural tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5} (4.7 y 3.6 µg/m³, respectivamente). De hecho son los valores medios más bajos obtenidos para esta categoría de material particulado, en todos los emplazamientos estudiados de la Península y los archipiélagos. Los niveles de sulfato (trazador del transporte a larga distancia y de las emisiones industriales, prácticamente inexistentes en Albacete) son los más bajos obtenidos hasta ahora (2.1 y 1.9 µg/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente), sólo comparables a los registrados en Las Palmas de Gran Canaria. Los niveles de nitrato (1.4 y 0.7 µg/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente) aún siendo también muy reducidos son comparables a los de otras estaciones de fondo rural y de fondo sub urbano y urbano. Se confirma así la existencia de una cierta influencia de las emisiones del tráfico en esta estación y el bajo impacto de las emisiones industriales o de instalaciones de tipo residencial de calefacción y agua caliente alimentadas con carbón.
- Finalmente, el aerosol marino en Albacete contribuye con concentraciones muy reducidas a los niveles de PM₁₀ (0.6 µg/m³) y PM_{2.5} (0.2 µg/m³). Se trata, tal y como cabía esperar, de concentraciones representativas de estaciones ubicadas en el interior de la Península Ibérica.

En la Tabla 2.1.3 (extraída de Querol et al., 2012) se muestran los rangos medios de concentración habituales de elementos traza para estaciones de fondo urbano y fondo rural en España en PM₁₀, junto con los niveles medios registrados en estaciones bajo la influencia de actividades antropogénicas específicas (industrias tales como acerías, cerámica, metalurgia, etc.). La comparación de los resultados de Albacete (Tabla 2.1.1a) muestra que las concentraciones de elementos traza en este emplazamiento se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo rural y de fondo urbano, dependiendo del elemento. Los niveles medios de elementos traza obtenidos en Albacete son tan reducidos, que en algunos casos correspondientes a trazadores clásicos de emisiones antropogénicas como el tráfico (Ni, Zn, Sn, Sb y Pb) o la

combustión de carbón (As y Se) resultan ser inferiores a los valores correspondientes al rango mínimo de los valores obtenidos en emplazamientos de fondo rural.

Tabla 2.1.3. Rangos de concentración anual de elementos traza (ng/m³) en PM₁₀ determinados en estaciones rurales y de fondo urbano en España, así como en áreas bajo influencia de diferentes tipos de industria. Se resaltan en negrita los trazadores de los diferentes tipos de emisiones. Fuente: Modificado de Querol et al. (2008). * niveles generalmente <1.6, pero superiores en Madrid y Ponferrada por uso de carbón en calefacción. # excluido Santander (166 ng/m³, valor recomendado OMS 150 ng/m³).

ng/m ³	Fondo Rural		Fondo Urbano		Acero	Acero Inox.	Metal. Cobre	Metal. Zinc	Petroquímica		Cerámica Vidrio		Ladrilleras
	Min	max	Min	max	media	media	Media	media	min	max	min	max	media
Li	0.1	0.2	0.2	0.7	0.4	0.8	0.4	0.4	0.4	1.1	0.6	1.2	2.0
Be	0.01	0.02	0.02	0.05	0.06	0.02	0.05	0.06	0.01	0.06	0.02	0.05	0.07
Sc	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.3	0.3	0.5	0.3
Ti	7	19	18	83	25	52	71	35	22	66	33	56	99
V	2	5	2	12	8	25	6	12	8	21	4	6	138
Cr	1	1	2	8	25	35	2	3	3	5	3	7	3
Mn	5	5	4	29#	87	25	15	13	8	12	6	8	23
Co	0.1	0.1	0.2	0.5	0.5	0.7	0.3	0.4	0.2	0.8	0.4	0.7	0.6
Ni	2	3	2	7	33	24	4	7	4	9	3	4	24
Cu	2	8	7	112	33	15	67	17	20	28	4	11	66
Zn	12	26	14	97	420	103	41	492	31	56	45	194	21
Ga	0.1	0.2	0.1	0.3	0.4	0.3	0.4	0.2	0.1	0.4	0.2	0.4	1.2
Ge	0.1	0.3	0.04	0.3	0.2	0.2	0.3	0.04	0.14	0.22	0.05	0.2	0.1
As	0.3	0.4	0.3	2.8*	1.8	1.2	4.9	1.0	0.5	2.1	1.7	5.2	1.6
Se	0.3	0.5	0.3	1.3	2.8	0.7	1.3	0.6	0.5	0.7	1.0	2.4	2.2
Rb	0.5	0.6	0.5	1.8	1.1	1.0	1.5	1.0	0.7	1.6	1.2	2.5	5.6
Sr	1	5	3	10	3	7	4	8	4.7	4.8	3	4	11
Y	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1	0.3	0.3	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4
Zr	3	4	2	10	2	5	2	2	2	7	10	21	4
Nb	0.05	0.1	0.05	0.4	0.1	0.23	0.2	0.14	0.1	0.3	0.2	0.3	0.36
Mo	3	4	2	5	16	20	4	2	2	8	2	5	4
Cd	0.2	0.2	0.1	0.7	1.2	0.3	0.6	0.7	0.1	0.3	0.6	1.6	0.3
Sn	1	1	1	6	38	2	2	2	1.7	2.3	1	1	NA
Sb	0.6	0.6	1	17	2	1.6	2	3.2	1	4	1	6	NA
Cs	0.04	0.04	0.03	0.13	0.10	0.07	0.09	0.07	0.03	0.23	0.14	0.31	0.47
Ba	5	8	4	35	14	17	18	16	8	13	12	16	16
La	0.1	0.2	0.2	0.6	0.3	0.7	0.5	0.4	0.3	0.9	0.3	0.6	1.2
Ce	0.2	0.4	0.4	1.3	0.4	0.9	0.9	0.7	0.5	1.2	0.7	1.9	2.0
Pr	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3
Hf	0.2	0.2	0.1	0.5	0.2	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.4	NA
W	0.02	0.04	0.05	0.64	0.67	0.21	0.11	0.05	0.03	0.16	0.10	0.36	0.15
Tl	0.1	0.1	0.05	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.5	2.7	2.2
Pb	5	9	7	25	103	19	25	20	8	25	35	106	28
Bi	0.1	0.1	0.1	1.0	0.5	0.2	1.0	0.2	0.1	0.2	0.4	1.4	0.2
Th	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3
U	0.1	0.2	0.1	0.3	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	<0.1	0.1	0.1

2.1.2. Composición química durante episodios con altos niveles de PM

En la Figura 2.1.3 se resume la composición química de PM₁₀ y PM_{2.5} durante los días con niveles más elevados de PM₁₀ y PM_{2.5}, representativos de los principales episodios de contaminación en Albacete. Para ello se ha calculado la composición química media durante los días en los que PM₁₀>50 µg/m³ y PM_{2.5}>25 µg/m³, así como para los días en los que se detectó la influencia de aportes africanos (NAF).

En el caso de PM₁₀, se obtuvieron 21 muestras durante días con aportes africanos (PM₁₀ NAF). En tan solo una ocasión se alcanzaron niveles PM₁₀>50 µg/m³, que coincidió con uno de estos eventos, como lo demuestra el alto contenido de materia mineral (64%) obtenido durante este día. En promedio, la contribución de materia mineral a la concentración de PM₁₀ durante los días con aporte africano es bastante inferior, del 41%. En estos días, las contribuciones de OM+EC y CIS son muy similares 21-22% y mucho más reducidas con que las de la materia mineral.

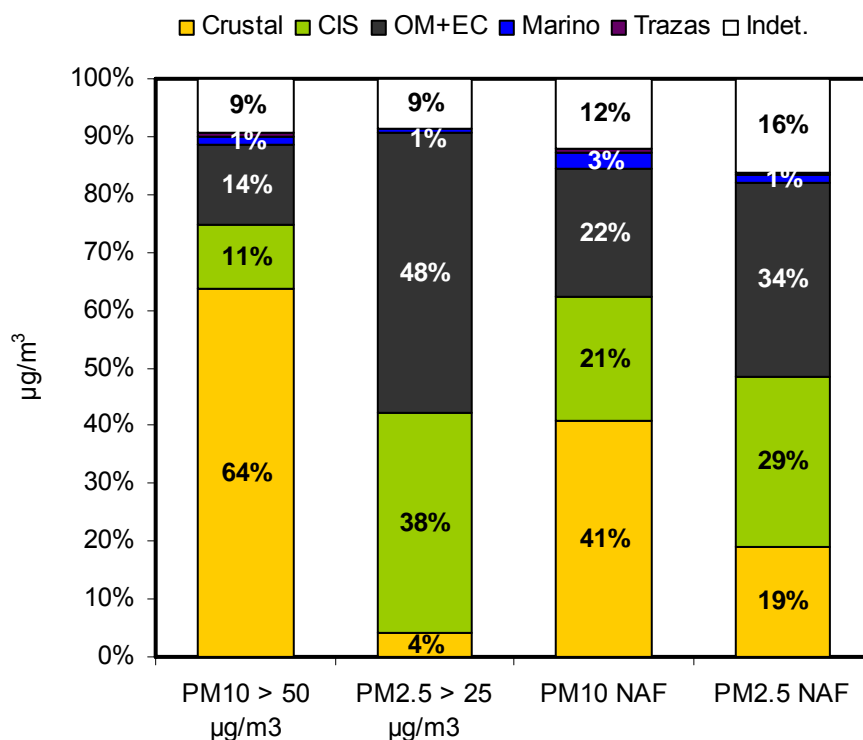


Figura 2.1.3. Composición media de PM₁₀ y PM_{2.5} en Albacete durante: días con superación del valor límite diario de PM₁₀ (50 µg/m³), días con superación del valor límite para 2015 de PM_{2.5} (25 µg/m³), y días con aportes de material particulado africano (NAF).

Para la fracción PM_{2.5} los resultados son algo diferentes. En este caso se obtuvieron 23 muestras durante días con aportes africanos (PM_{2.5} NAF) y de nuevo una única muestra diaria con niveles PM_{2.5}>25 µg/m³. Aunque de nuevo esta muestra coincidió con un episodio de aporte de polvo africano, si bien no es el mismo día en el que se produjo la superación del valor límite diario de concentración de PM₁₀, a diferencia de la fracción PM₁₀ la mayor contribución a la concentración de PM_{2.5} fue la correspondiente a OM+EC (48%) seguida de la de CIS (38%). La contribución mineral alcanzó tan solo el 4% de la masa de PM_{2.5}. Como se puede apreciar en promedio durante los días con aporte de polvo africano, la contribución mineral en PM_{2.5} no es tan elevada como en PM₁₀, alcanzando el 19%, por detrás de la de OM+EC (34%) y de la de CIS (29%). En consecuencia parece claro que los días en que se registran niveles relativamente elevados de PM_{2.5} son producto principalmente de los aerosoles carbonosos y de los CIS, por lo que deben de ser debidos a emisiones de origen local y regional fundamentalmente antropogénicos. Incluso en los días en que se ha identificado la existencia de aportes africanos de origen natural, predominan los componentes de granulometría fina y de origen mayoritariamente antropogénico a los que habría que sumar la contribución del polvo africano.

2.1.3. Cuantificación de la contribución de carbono orgánico secundario (SOC)

En este estudio junto al contenido de carbono total en las muestras analizadas, se ha determinado el de OC (carbono de compuestos orgánicos) y EC (carbono elemental o del componente gráfico derivado de procesos de combustión incompleta) en ambas fracciones de tamaño.

La razón de ello es que el ratio OC/EC constituye una herramienta útil para la interpretación del origen de los aerosoles carbonosos. Tal como se ha descrito con anterioridad, la suma OM+EC es frecuentemente utilizada como trazador de las emisiones del tráfico vehicular. Sin embargo, el análisis más detallado de ambas fracciones por separado permite obtener información acerca de: (a) las emisiones directas desde el motor de combustión de los vehículos (a través de EC), y (b) los compuestos orgánicos (OC) que pueden haber sido emitidos directamente desde el motor de combustión o bien formados en la atmósfera a partir de precursores gaseosos emitidos por el mismo motor de combustión, o procedentes de otras fuentes como las emisiones domésticas y residenciales, o la vegetación. De este modo, variaciones en el ratio OC/EC puede ser interpretado como variaciones en las fuentes de aerosoles carbonosos (Viana et al., 2006). El conjunto de compuestos orgánicos formados de esta manera en la atmósfera, a partir de precursores gaseosos tanto antropogénicos como naturales, se conoce como aerosoles orgánicos secundarios o SOA (*Secondary Organic Aerosols*). Estos se diferencian así de los aerosoles orgánicos primarios, o POA (*Primary Organic Aerosols*).

Durante el periodo de estudio en Albacete se registró un promedio anual de OC de 3.6 y de 3.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente y de 0.8 y 0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de EC, en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente.

El ratio medio OC/EC ha sido muy similar en ambas fracciones de tamaño, 5.8 en PM₁₀ y 6.0 en PM_{2.5}. Al comparar estos datos con la literatura, se observa que tanto los niveles de OC y EC como el ratio OC/EC en Albacete se encuentran dentro del rango habitual para estaciones rurales y remotas en Europa (Pío et al., 2011). De nuevo, este resultado resulta llamativo al tratarse de una estación de fondo urbano.

La Figura 2.1.4 muestra la evolución temporal desde enero de 2011 hasta enero de 2012 del ratio OC/EC en ambas fracciones de tamaño.

Según estos resultados, el ratio OC/EC es relativamente constante en torno a un valor de 4 a lo largo del periodo de estudio, con episodios puntuales en los que alcanza valores más elevados (10) y máximos de hasta 13, muy similar en ambas fracciones. Durante los meses de otoño-invierno se registraron los valores del ratio OC/EC más reducidos, mientras que en los de verano y ocasionalmente a lo largo de todo el periodo es cuando se obtuvieron los valores más elevados. Ello es debido a niveles mayores de OC y/o inferiores de EC, lo cual en ambos casos indica una menor contribución relativa de las emisiones directas del tráfico local. Este máximo relativo estival del ratio OC/EC se debe probablemente a la mayor conversión fotoquímica de COVs estival, y a las mayores emisiones de COVs biogénicos a escala regional.

La determinación cuantitativa del carbono orgánico secundario (SOC) y su discriminación del carbono primario (POC) a pesar de que presenta una serie de dificultades, suele estimarse en base a una metodología relativamente sencilla conocida como "*EC tracer method*" (Castro et al., 1999; Salma et al., 2004, entre otros). Según este método, el carbono orgánico (OC) se descompone en la suma de carbono orgánico primario (POC) y secundario (SOC), según

$$\text{OC} = \text{POC} + \text{SOC}$$

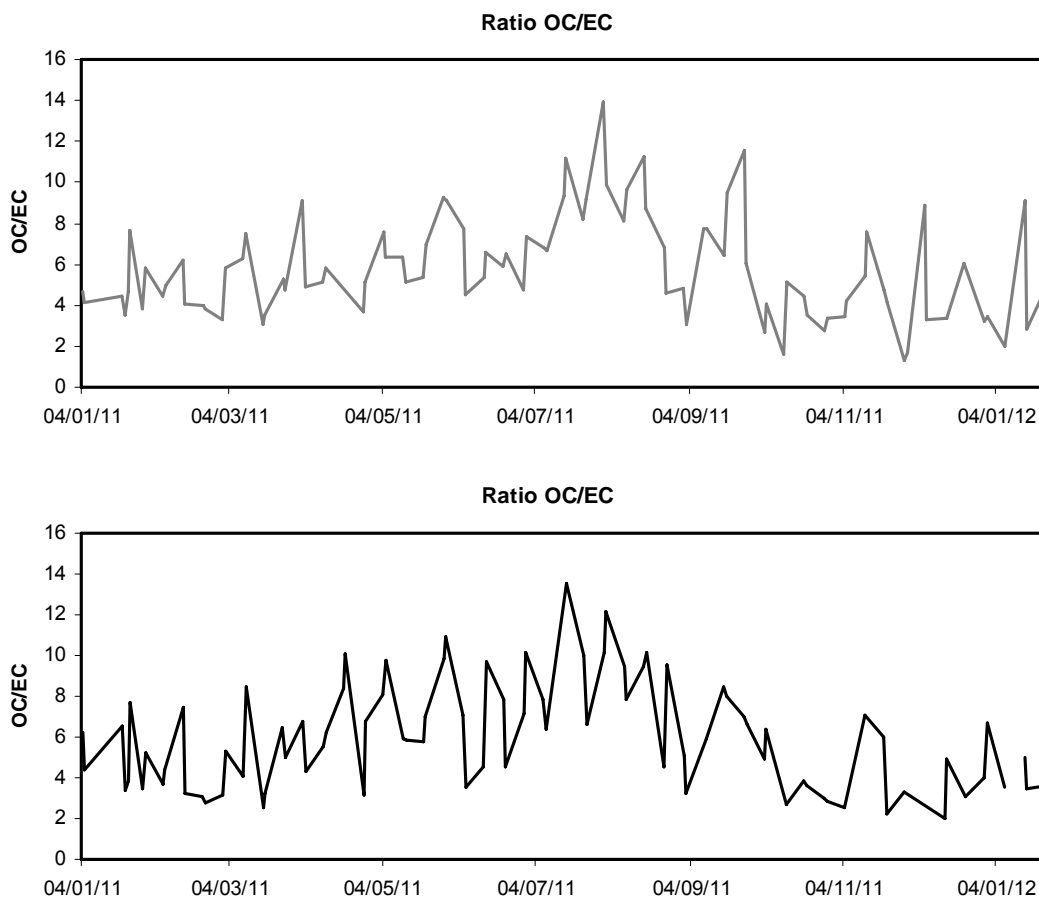


Figura 2.1.4. Evolución estacional del ratio OC/EC en Albacete durante 2011-2012 para PM₁₀ (superior) y PM_{2.5} (inferior).

Asimismo, la fracción primaria POC puede expresarse como el producto de EC y el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias, que suele corresponder con el ratio mínimo. Dicho ratio mínimo se considera representativo de las emisiones directas de los vehículos en una zona de estudio determinada, dado que las emisiones directas conllevarán valores máximos de EC, y por tanto valores mínimos del ratio OC/EC. De este modo,

$$OC = (OC/EC_{\text{prim}}) * EC + SOC$$

y por tanto

$$SOC = OC - (OC/EC_{\text{prim}}) * EC$$

Este método supone un origen común para OC y EC primarios (en este caso, el tráfico vehicular), de modo que es posible tomar un ratio OC/EC representativo de las emisiones primarias. Pueden surgir problemas en el caso de que además del tráfico, existan otras fuentes de aerosol carbonoso primario. Este puede ser el caso de la combustión de biomasa en áreas residenciales para la generación de calefacción, muy habitual aún en países europeos como Portugal o Austria, o de fuentes biogénicas de aerosol carbonoso primario, fundamentalmente en zonas rurales (Gelencser et al., 2007). En el caso de Albacete, parece razonable considerar adecuado el uso del ratio mínimo OC/EC como representativo de las emisiones primarias de aerosol carbonoso asociadas al tráfico.

Sin embargo, es importante destacar que es necesario seleccionar correctamente dicho ratio OC/EC primario, que en ocasiones puede no corresponder exactamente al mínimo ratio OC/EC de la serie de datos a analizar (debido a la presencia de *outliers*, por ejemplo, Harrison y Yin, 2008). Por ello, para determinar el ratio OC/EC primario se representan habitualmente los valores de OC frente a los de EC como en la Figura 2.1.5, y se determina de forma gráfica la recta que representa el límite inferior en promedio del ratio OC/EC. Pio et al. (2011) proponen validar el resultado así obtenido, calculando a partir de la serie de datos del ratio OC/EC, la mediana del 5% de los datos con menores valores. Dicho valor sería el que usaríamos como la mejor estimación de (OC/EC_{prim}). Si dicha serie estuviera compuesta por valores muy bajos, se seleccionarían los 3 datos con valores más bajos y se consideraría el segundo valor más bajo como el ratio OC/EC mínimo.

En el caso de Albacete, y aplicando esta metodología se han obtenido valores del ratio OC/EC mínimo del orden de 1.8 y 2.1 para PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. Son valores muy similares a los obtenidos a partir de las pendientes de las rectas calculadas sobre el límite inferior de la nube de datos (Figura 2.1.5). Estos valores representan así el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias (OC/EC_{prim}) en esta zona de estudio. Es posible comparar el ratio mínimo así obtenido para PM_{2.5}, con los calculados para distintas regiones de España y en esta misma fracción de tamaño, durante el periodo Enero 2007-Febrero 2008 (MAGRAMA, 2009). El valor correspondiente a Albacete se encuentra comprendido entre los obtenidos en entornos urbanos (Madrid-1.1 y Melilla-1.2) o de fondo urbano (Santander-1.4) y en entornos de fondo suburbano-industrial (Ponferrada-3.3). En este último emplazamiento el elevado ratio mínimo, se atribuye a la existencia de un elevado nivel de fondo de aerosoles orgánicos.

Este procedimiento ha permitido obtener valores medios de 2.2 y 1.7 µg/m³ de SOC y de 1.4 y 1.3 µg/m³ de POC en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. Estos valores son muy similares a los obtenidos por Harrison y Yin (2008) en un emplazamiento de fondo urbano.

Según estos resultados, los aerosoles orgánicos secundarios en Albacete son predominantes puesto que representan entre el 57% y el 61% del carbono orgánico contenido en PM_{2.5} y PM₁₀, respectivamente frente al 43% y al 39% de los aerosoles orgánicos primarios. La contribución de los aerosoles secundarios es muy significativa, ya que constituye aproximadamente el 50% del carbono total (TC) y el 8% de la masa total de partículas en PM₁₀ y PM_{2.5}. De este modo, queda patente la relevancia de la fracción orgánica secundaria, partículas orgánicas generadas en la atmósfera a partir de COVs de origen tanto antrópico como biogénico. Según el trabajo de Harrison & Yin (2008) el hecho de que las regresiones lineales entre EC y OC representadas en la Figura 2.1.5 para PM₁₀ y PM_{2.5} presenten ordenadas en el origen por encima de cero indica la existencia de otras fuentes de OC, distintas de las asociadas a la combustión de combustibles fósiles, principalmente el tráfico. En cualquier forma, los valores de estas contribuciones son relativamente moderadas (2.3 y 1.4 µg/m³ respectivamente).

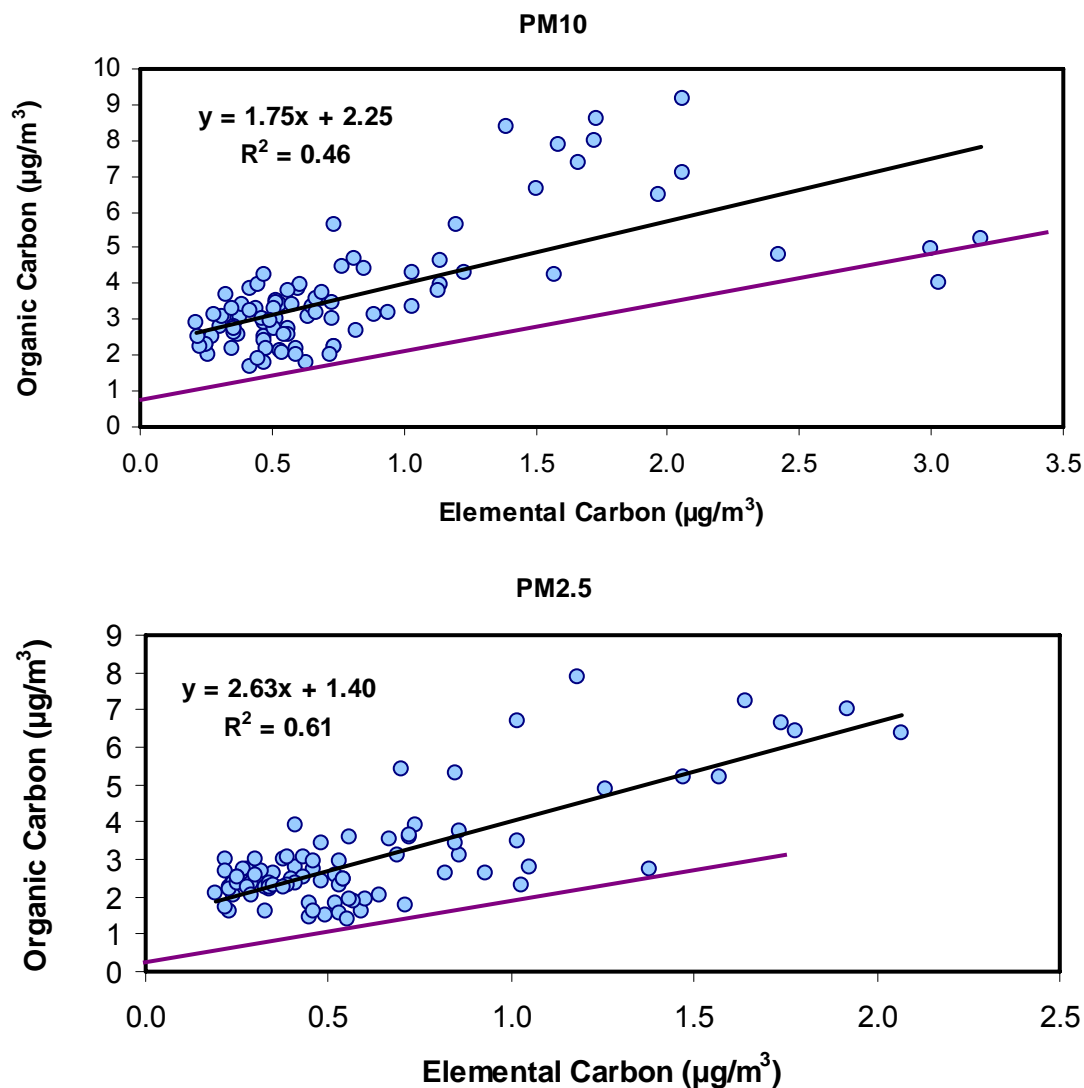


Figura 2.1.5. Correlación entre carbono orgánico (OC) y elemental (EC) en Albacete para PM₁₀ (superior) y PM_{2.5} (inferior). La pendiente de la recta morada, permite estimar gráficamente el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias (OC/EC_{prim}).

La evolución estacional a lo largo del año de las contribuciones de SOC y POC en PM₁₀ y PM_{2.5} (Figura 2.1.6) muestra claramente el aumento medio de las contribuciones de SOC en los meses de verano. Ello es debido a la mayor capacidad atmosférica durante esta época del año, para formar partículas a partir de procesos de oxidación fotoquímica de emisiones de precursores gaseosos antropogénicos o biogénicos, así como a las mayores emisiones estivales de COVs biogénicos. Durante el resto de los meses del año, especialmente en invierno, se aprecian esporádicamente máximos relativos en la contribución de SOC. Se trataría en este caso de aportes de aerosoles orgánicos transportados a escala regional o a larga distancia, o bien a situaciones de estancamiento invernal durante las que se produce la acumulación de SOA, procedente fundamentalmente de emisiones procedentes del tráfico y de instalaciones de calefacción y agua caliente.

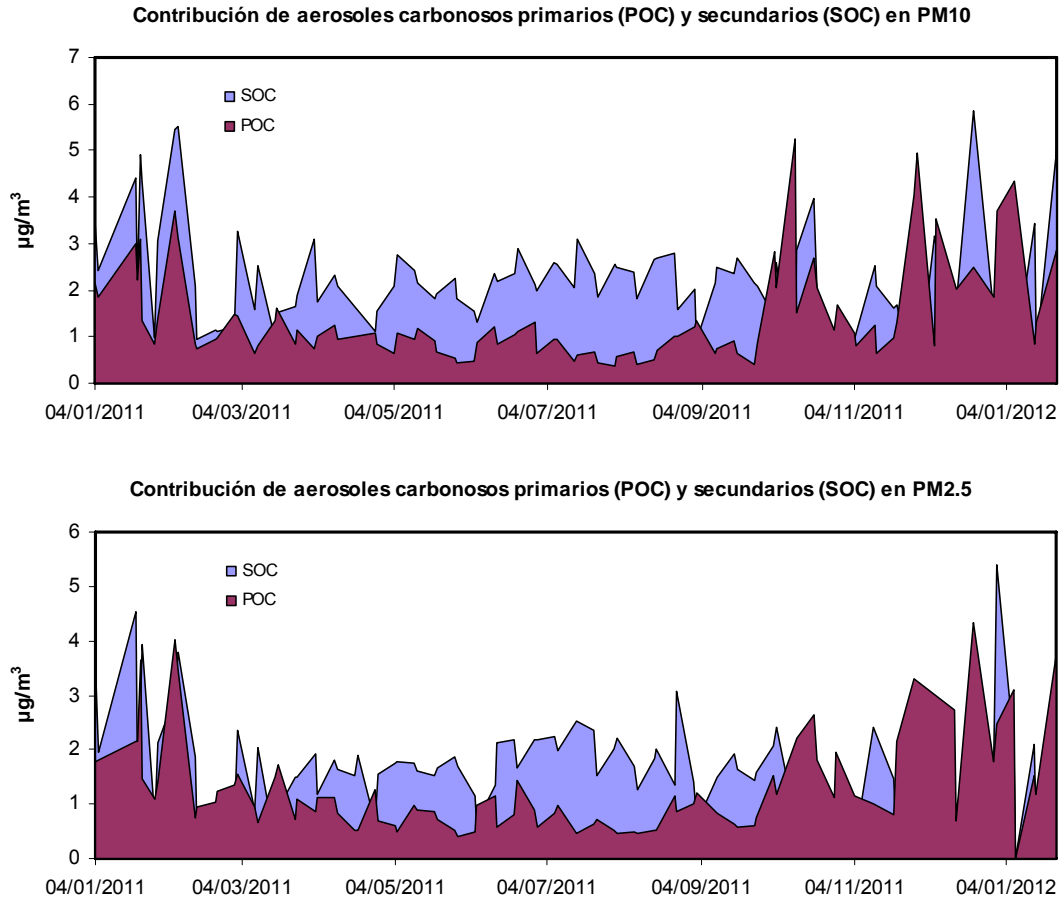


Figura 2.1.6. Contribución (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los aerosoles carbonosos primarios (POC) y secundarios (SOC) a la masa total de carbono orgánico (OC) en PM₁₀ (superior) y PM_{2.5} (inferior).

Se ha calculado también el ratio promedio EC/TC a partir de las series de datos de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidas en Albacete. Harrison & Yin (2008) han propuesto un valor de este ratio de 0.78 representativo de una flota de vehículos dominada por los diesel. En el caso de Albacete se ha obtenido un valor del ratio de 0.16-0.17, muy similar para ambas fracciones de tamaño consideradas (PM₁₀ y PM_{2.5}). Este ratio tan reducido es más característico de zonas rurales con relativamente bajos niveles de EC y mayores proporciones de OC, sobre todo OC secundario.

2.1.4. Granulometría y balance iónico

La distribución granulométrica de los diferentes elementos y compuestos analizados se muestra en la Figura 2.1.7. A partir de estos resultados es posible distinguir tres categorías:

- Componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina (>70% de su concentración en PM₁₀ presente en PM_{2.5}): Pb, Cd, SO₄²⁻, NH₄⁺, OM+EC, OC, EC, Se y V. Esta primera categoría incluye tres de los componentes mayoritarios del material particulado (OM+EC, NH₄⁺, SO₄²⁻) los cuales están relacionados con las emisiones antropogénicas y ligadas especialmente al tráfico vehicular y los procesos de transporte a escala regional y a larga distancia.

- Componentes mayoritariamente presentes en la fracción gruesa (<30% de su concentración en PM₁₀ presente en PM_{2.5}): Mn, Ti, Sr, Ga, Cr, Fe, Pr, SiO₂, Na, Al₂O₃, Mg, Ca, CO₃⁼ y Ba. Esta categoría agrupa a la mayor parte de elementos crustales y determinados componentes de origen marino (Na y Mg).
- Componentes con distribución granulométrica intermedia: Zn, As, K, Ni, Sb, Sn, NO₃⁻, Cu, Rb, Cl⁻, Co, P, Nd, Ce, Li y La. En este grupo se incluyen la mayoría de elementos metálicos, así como otro de los componentes mayoritarios (NO₃⁻). La presencia de elementos típicamente marinos, como el Cl⁻, en las granulometrías intermedias (en lugar de en la granulometría gruesa) podría ser indicativo de un origen antropogénico de este componente, relacionado principalmente con emisiones asociadas al tráfico o a la resuspensión de materia mineral altamente desagregada.

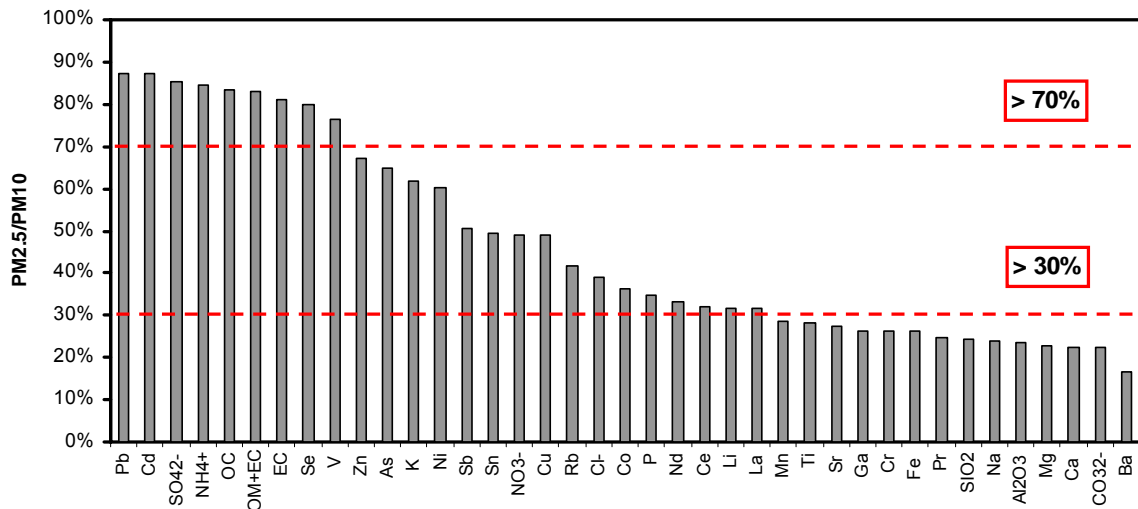


Figura 2.1.7. Relación de concentraciones en las fracciones PM_{2.5}/PM₁₀ para cada uno de los elementos determinados simultáneamente en Albacete. OM+EC: materia orgánica + carbono elemental.

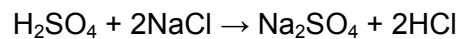
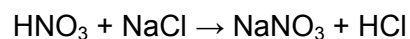
El contenido de NH₄⁺ y SO₄²⁻ en PM_{2.5} (85%) es más elevado que en PM_{10-2.5}. El sulfato amónico - (NH₄)₂SO₄ es la forma más abundante de sulfato en la fracción fina y probablemente es el compuesto secundario inorgánico más abundante y estable presente en la atmósfera. En contraste, el contenido de NO₃⁻ en PM_{2.5} respecto de PM₁₀ ha sido mucho más reducido, de un 49%. Ello es debido a que el NH₄NO₃, de granulometría fina, es menos abundante que el (NH₄)₂SO₄, ya que el amonio tiende a neutralizar antes al sulfato y a que una vez formado el nitrato amónico, se descompone rápidamente incluso por debajo de temperaturas estivales típicas de la zona de estudio (> 20-25°C). Por eso el nitrato atmosférico tiende a asociarse también a cationes como Na⁺ o Ca²⁺, de granulometría gruesa, por lo que puede encontrarse formando compuestos como NaNO₃ o Ca(NO₃)₂. Porcentajes de NO₃⁻ en PM_{2.5} del orden del 50% respecto a los de PM₁₀ se han obtenido previamente en Santander, aunque es posible encontrar porcentajes diferentes, cercanos al 70% (Ponferrada), al 60% (Madrid) o al 30% (Melilla), según se ha descrito en MAGRAMA (2009).

A continuación y con la intención de evaluar el grado de neutralización de sulfato y nitrato por amonio u otros cationes, se ha realizado el balance iónico (neq/m³) entre especies ácidas (sulfato + nitrato) y básicas (amonio, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺) en PM₁₀ y PM_{2.5} en Albacete.

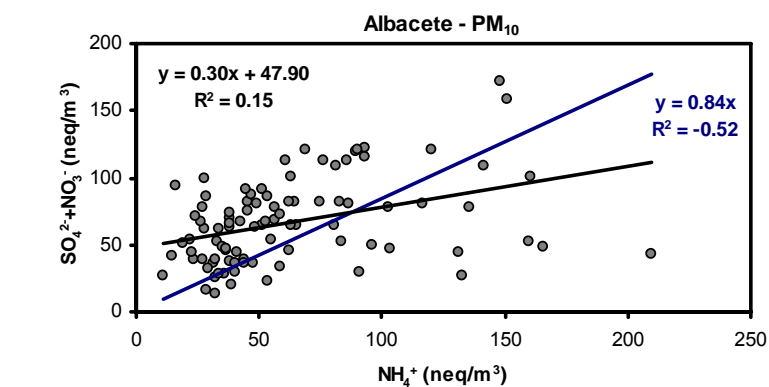
Destaca el hecho de que la correlación entre las especies ácidas sulfato y nitrato y el amonio es relativamente baja en Albacete, con un elevado grado de dispersión especialmente en PM₁₀ (Figura 2.1.8a). Dicha correlación es algo más elevada y el grado de dispersión de los datos es menor en PM_{2.5} (Figura 2.1.8b). Una vez más, ello podría ser debido a la neutralización de sulfato y nitrato por otros cationes además del amonio, lo cual estaría de acuerdo con el elevado porcentaje de materia cristal determinado en el material particulado atmosférico en esta zona. Tal como se demuestra en la Figuras 2.1.8c, la correlación entre especies ácidas y básicas mejora al incluir al Ca²⁺ y al exceso de Na⁺ respecto del asociado con Cl⁻, en el balance iónico.

Los resultados indican que en todos los casos la pendiente de la recta es inferior a la unidad, lo que indica que la totalidad del sulfato y nitrato se encontraría neutralizada. La evolución estacional del defecto de amonio (Figura 2.1.8d) muestra una clara tendencia estacional, con el típico máximo estival. Ello es producto de la conocida inestabilidad térmica de NH₄NO₃ a temperaturas típicas del verano de la zona de estudio (Seinfeld y Pandis, 1998), lo cual produce que las especies nitrogenadas particuladas no sean estables y se encuentren en forma de NH₃ (gas) y HNO₃ (gas). Sin embargo también se detecta un inusual exceso de amonio durante los meses de Marzo y Abril, de hasta 150 neq/m³. En este periodo el contenido de amonio obtenido en las muestras de Albacete, no ha podido ser compensado por el de las especies ácidas determinadas. Este resultado probablemente ha contribuido a que el grado de ajuste lineal entre sulfato + nitrato y amonio haya sido tan reducido y resulta ser bastante inusual.

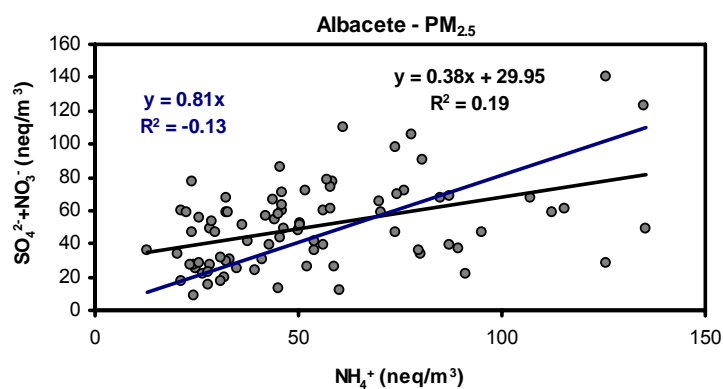
Finalmente, se ha realizado también un balance iónico entre Na⁺ y Cl⁻ (Figura 2.1.9). Los resultados evidencian el defecto existente en los niveles de Cl⁻ con respecto a Na⁺ prácticamente a lo largo de todo el periodo. Como prueba de ello la pendiente de la recta de ajuste lineal, es mucho menor que 1 (0.25). Ello indica que sólo una parte del Na existente en la atmósfera de Albacete, se encuentra formando partículas de aerosol marino, en forma de NaCl. Ello se debe posiblemente a una gran contribución de Na en forma de materia cristal. Así algunas arcillas y el feldespato sódico (albita) pueden contribuir de manera muy significativa a las medias diarias de Na en PM₁₀, especialmente en los días en los que los niveles de Cl⁻ están por debajo del límite de detección y se registran niveles elevados de Na. Además de ello, durante estos días, una pequeña parte del Na puede encontrarse en forma de sulfato y nitrato sódico a través de las reacciones:



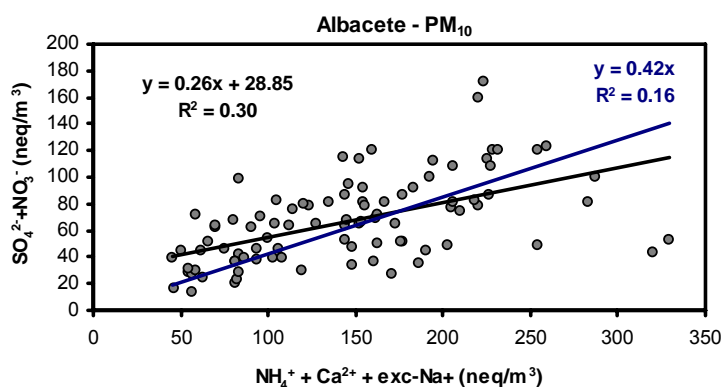
Estas reacciones llevan asociadas una reducción del Cl presente en forma de partícula, al transformarse de NaCl sólido a HCl gaseoso (Warneck, 1987). La Figura 2.1.9 muestra también la evolución estacional del defecto de Cl⁻, con un claro máximo estival. Se concluye por tanto que la volatilización de Cl⁻ en forma de HCl se produce en Albacete en mayor medida en los meses de verano, dado que las elevadas temperaturas estivales favorecen la volatilización del NH₄NO₃ particulado en NH₃ y HNO₃ gaseoso y la consecuente reacción del ácido con las partículas de NaCl según se ha descrito anteriormente.



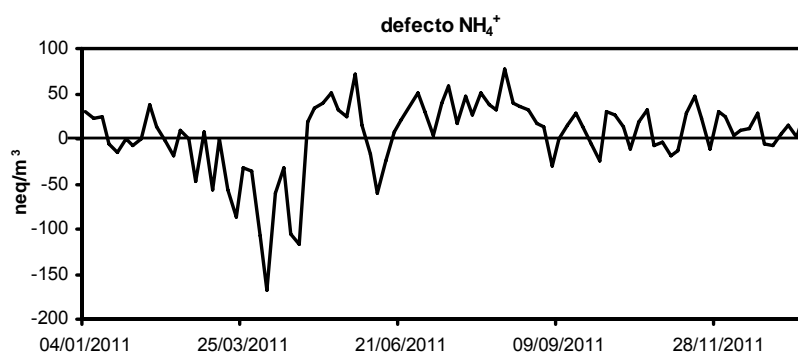
a.



b.



c.



d.

Figura 2.1.8. a) Balance iónico entre $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ y NH_4^+ en PM₁₀, b) balance iónico entre $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ y NH_4^+ en PM_{2.5}; c) balance iónico entre $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ y $\text{NH}_4^+ + \text{exceso de Na}^+ + \text{Ca}^{2+}$ en PM₁₀; d) tendencia estacional del defecto de NH_4^+ con respecto a $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ en PM₁₀.

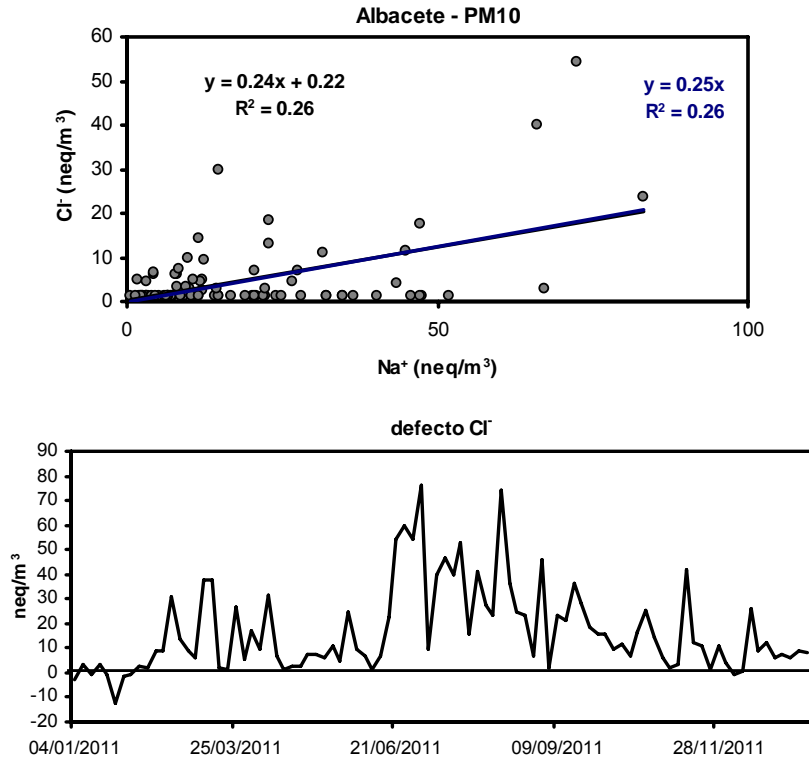


Figura 3.1.9. Balance iónico entre Na⁺ y Cl⁻ en PM₁₀ en Albacete, y evolución estacional del defecto de Cl⁻ con respecto a Na⁺.

2.1.5. Variabilidad temporal de niveles y composición química

La variación en la escala temporal de los principales componentes de PM₁₀ y PM_{2.5} permite evaluar las posibles fuentes de los aerosoles, tal como muestran las Figuras 2.1.10 y 2.1.11. En la primera, se muestra la variación a escala semanal de los cuatro grupos de componentes principales de PM₁₀ y PM_{2.5}, (Mineral, OM+EC, CIS y Marino) mientras que en la segunda se presenta la variación diaria a lo largo del periodo de medida de diferentes componentes y elementos. Con este análisis se pretende detectar variaciones en los niveles y la composición química del material particulado debidos a fluctuaciones en los patrones de emisión de origen antropogénico (por ejemplo, descensos en las emisiones del tráfico durante los fines de semana), pero también aquellos debidos a factores naturales como la meteorología (por ejemplo, el incremento de las temperaturas correspondiente a los meses estivales, o la incidencia de intrusiones africanas).

Según la Figura 2.1.10 puede inferirse que no existen patrones de variación semanal característicos. Pese a tratarse de un emplazamiento urbano, los trazadores típicos de las emisiones antropogénicas, como son los aerosoles carbonosos o incluso la materia mineral cuando es generada por resuspensión asociada al tráfico, no muestran los típicos patrones de variación semanal. Es decir, niveles mayores tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5} a lo largo de los días laborables y una disminución clara de los mismos durante el fin de semana asociado a la reducción del volumen de tráfico en las ciudades durante el sábado y el domingo. En Albacete, y en el caso de los aerosoles carbonosos, los niveles de concentración aumentan de lunes a miércoles, a continuación tienden a disminuir para volver a aumentar claramente durante el sábado. En el caso de la materia mineral, se aprecian mayores niveles medios tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5}, que durante los días laborables con excepción del miércoles.

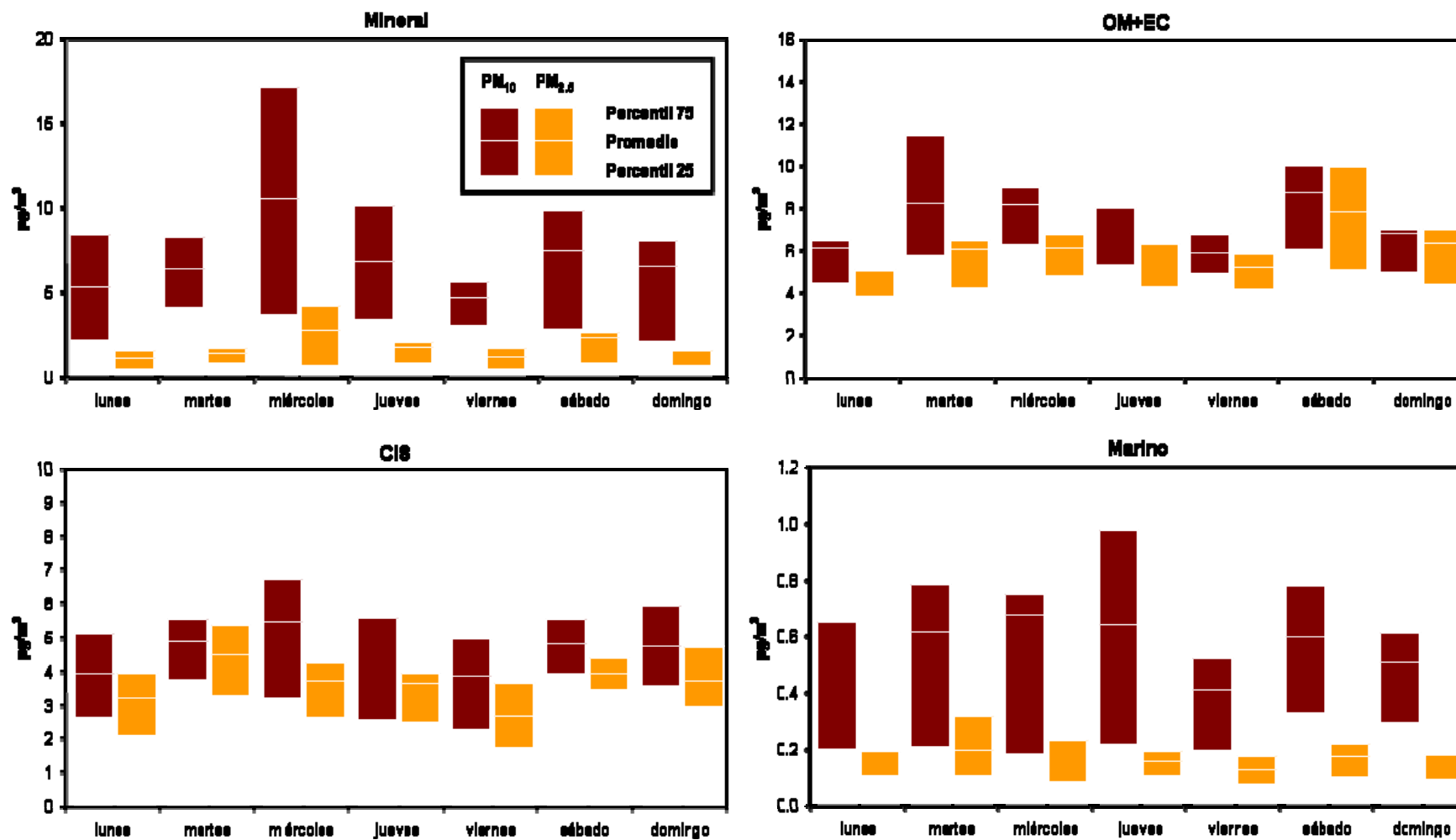


Figura 2.1.10. Variación semanal de los niveles de los componentes mayoritarios en PM₁₀ y PM_{2.5} en Albacete.

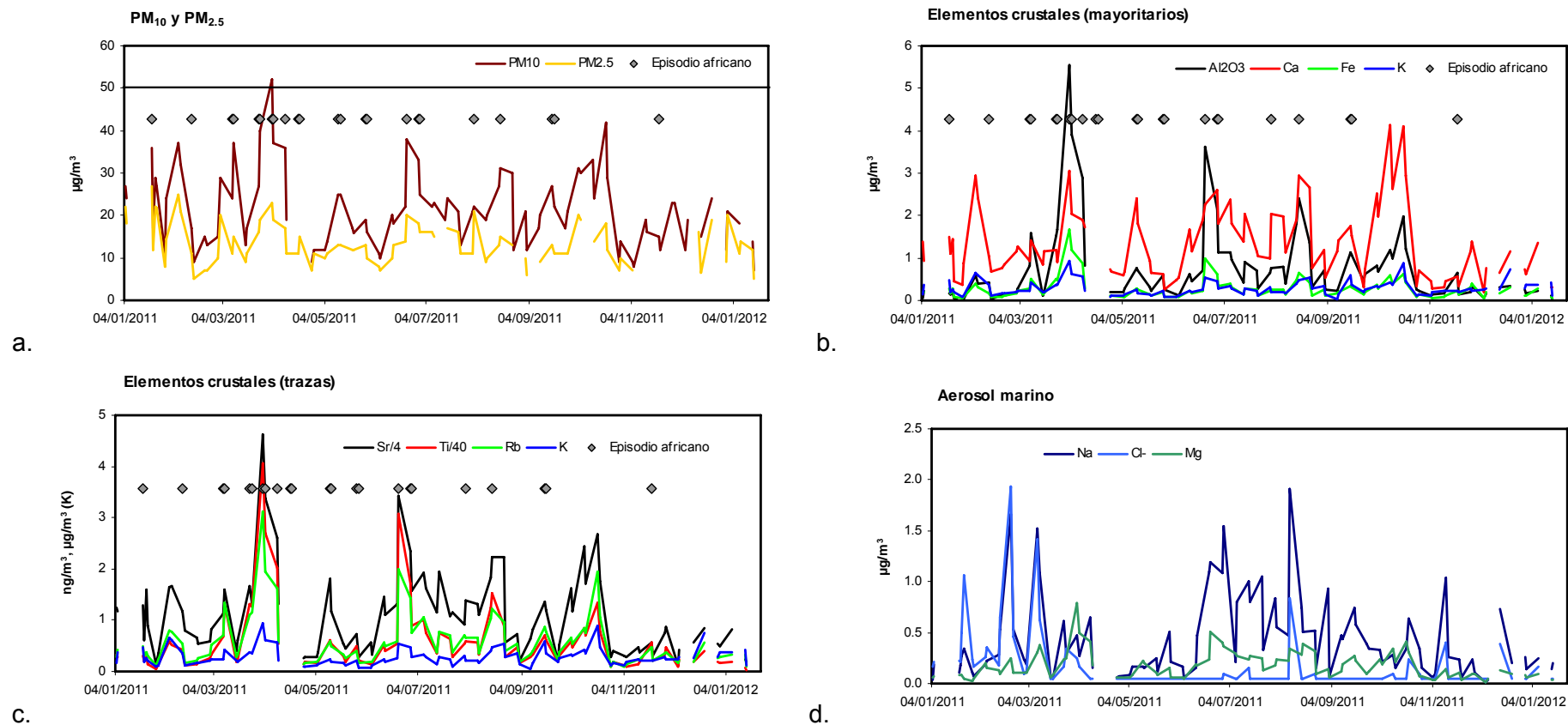


Figura 2.1.11. Evolución estacional de los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} durante 2011 y 2012 en Albacete, así como los días en los que se registraron aportes de material particulado africano. Se ha representado también la evolución estacional de los componentes mayoritarios y traza en la fracción PM₁₀.

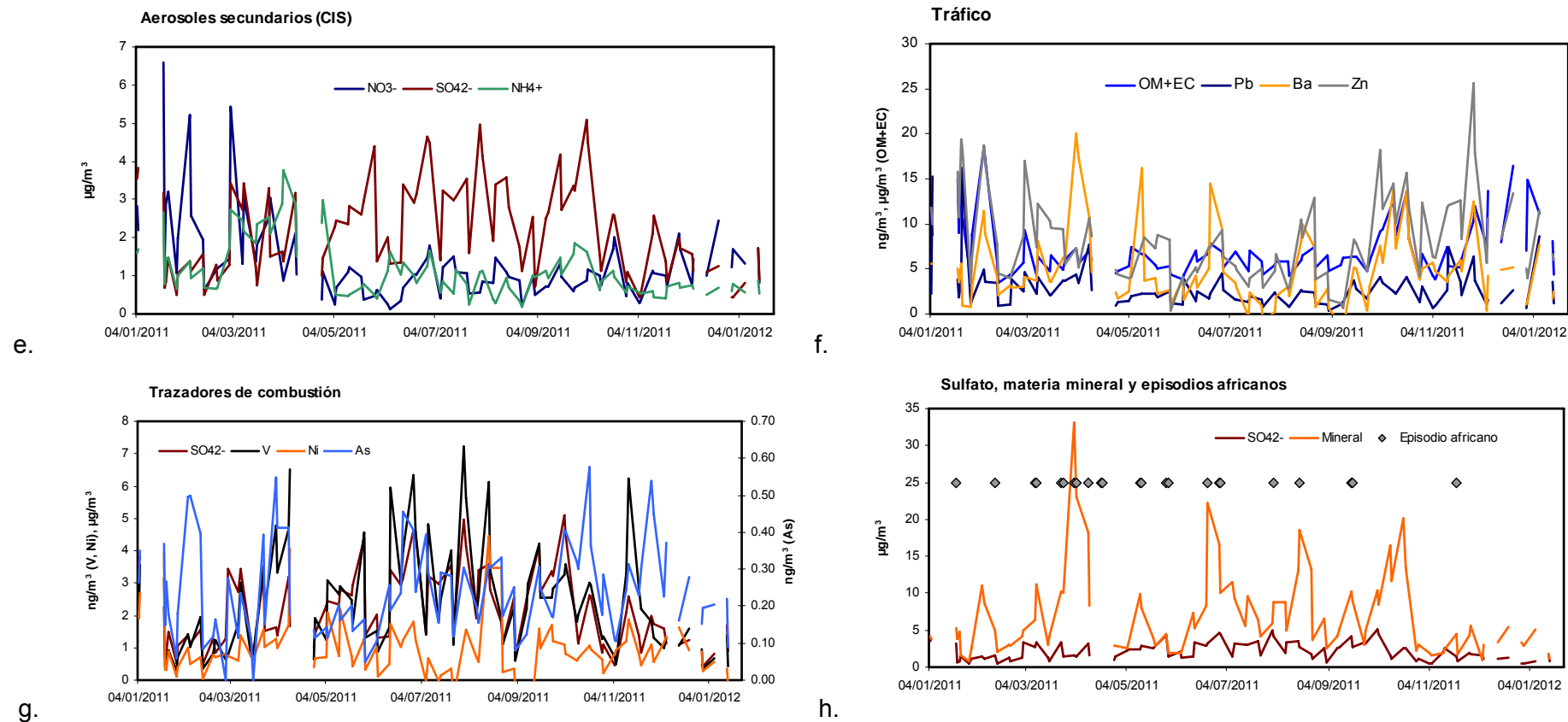


Figura 2.1.11. Continuación.

En este día se obtuvo en promedio el valor máximo aunque con un elevado grado de dispersión entre los datos correspondientes a este día. Eso quiere decir que se han obtenido algunos datos claramente más elevados que el resto, lo que ha generado un valor medio muy alto. Esto es consecuencia de haberse obtenido 4 de las 12 muestras correspondientes a los miércoles durante episodios de polvo africano. Adicionalmente se han obtenido 3 muestras en miércoles durante episodios de recirculación regional de masas de aire, en los que el contenido de materia mineral ha resultado ser relativamente elevado por efecto de la resuspensión y transporte de polvo a escala regional. Parece claro pues que en este entorno no se ve especialmente afectado, como cabía esperar dado lo reducido de sus niveles medios (Tabla 2.1.2), por las típicas emisiones locales de partículas, como son el tráfico o bien posibles actividades de construcción y demolición desarrolladas en las cercanías de la estación de medida. Parecen tener más incidencia en el patrón de evolución semanal, la coincidencia de los días de la semana con episodios de altos niveles relativos de concentración de partículas de tipo antropogénico local, transporte de polvo africano o recirculación regional de masas de aire.

De la misma manera, los niveles de compuestos inorgánicos secundarios (CIS) y el aerosol marino no presentan en promedio variaciones significativas a lo largo de la semana. En el caso de los CIS, ello es debido a su carácter esencialmente regional y a su mayor tiempo de residencia en la atmósfera, por lo que sus niveles son relativamente independientes de las emisiones directas generadas en la ciudad. En cuanto al aerosol marino, los niveles medios también son muy parecidos a lo largo de los días de semana, siendo los viernes el día en que se obtuvieron menores valores medios. Sin embargo el grado de dispersión durante gran parte de los días es muy alto lo que indica que durante días concretos, probablemente asociados al paso de masas de aire de origen atlántico se han registrado valores mucho más altos que durante el resto de los días. Estas masas de aire normalmente producen aportes de aerosol de origen marino, generando unos niveles de fondo relativamente constantes a lo largo de los días.

A lo largo del año, las concentraciones de los elementos y componentes analizados varían en función de sus fuentes de emisión y de los escenarios meteorológicos característicos de la zona de estudio.

La Figura 2.1.11a muestra la evolución de los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} desde enero de 2011 hasta enero de 2012, así como los días en los que se registraron aportes de material particulado desde los desiertos africanos. Puede apreciarse una clara simultaneidad entre gran parte de los máximos relativos de concentración de PM₁₀ y la ocurrencia de episodios de transporte de polvo africano. En el caso de PM_{2.5} los máximos relativos en ocasiones también tienen lugar aunque no tan acusados como en el de PM₁₀. La mayor frecuencia de ocurrencia de los episodios africanos se observa en los meses de Marzo y Abril, durante los cuales tuvieron lugar los episodios con mayores concentraciones registradas de PM₁₀, así como la única superación del valor límite diario de PM₁₀ registrada durante los muestreos y en el periodo de verano. Durante los meses de invierno se detectan máximos relativos simultáneos de PM₁₀ y PM_{2.5}, en este segundo caso se registraron las concentraciones más altas, y que no han tenido relación con situaciones de transporte de polvo africano y sí con periodos de alta estabilidad atmosférica y escasa renovación de masas de aire, que suelen dar lugar a episodios de contaminación antropogénica local. Otra serie de máximos relativos de PM₁₀ y PM_{2.5} no asociados a aportes de polvo africano, se pueden detectar durante los meses de verano y sobre todo entre los meses de Septiembre y Octubre. En este caso se trata de episodios de recirculación regional de masas de aire, los cuales se caracterizan por la ausencia de advección de las masas de aire a escala sinóptica, por efecto de débiles gradientes de presión o pantanos barométricos

atmosféricos según se ha descrito en Millán et al. (1996; 1997), Gangoiti et al. (2001) y Querol et al. (2004a), que dan lugar al desarrollo de flujos de viento a escala regional. El elevado grado medio de radiación solar incidente producido durante los mismos, favorece por un lado la resuspensión de materia mineral, por efecto de fenómenos convectivos y por el otro la formación de compuestos inorgánicos secundarios a través de reacciones de índole fotoquímica.

La evolución de los elementos crustales mayoritarios y traza (Figuras 2.1.11b y 2.1.11c) confirma el impacto del polvo mineral africano en los niveles de partículas atmosféricas en Albacete. Se aprecia claramente su impacto también durante los episodios de recirculación regional de Septiembre y Octubre. En este caso trazadores típicos del polvo mineral local y regional, como el Ca, tienen una incidencia mayor que los más íntimamente asociados al polvo africano, como es el caso de Al, Ti o Sr. Conviene recordar que a lo largo de los primeros 20 días del mes de Octubre, se registraron episodios de recirculación regional durante gran parte de los mismos. Por eso hay que descartar un origen en los máximos de concentración de materia mineral registrados en este periodo, atribuible al polvo africano. Dichos máximos se registraron por efecto de la resuspensión del polvo mineral de origen local y regional a través de procesos turbulentos y su posterior acumulación a lo largo de los días. La escasa renovación de las masas de aire durante los días en los que se desarrollaron los episodios regionales, dieron lugar a las elevadas concentraciones relativas de materia mineral registradas en Albacete.

Los componentes típicos del aerosol marino, por otra parte, presentan una evolución prácticamente simétrica durante ciertos periodos del año, principalmente los meses de invierno. Con toda probabilidad se trata en esos casos de periodos de advección de masas de aire atlánticas asociados al paso de sistemas frontales sobre la Península, durante los cuales se producen los aportes de aerosol marino en las zonas del interior de la misma. Por el contrario entre los meses de Mayo y Octubre, las concentraciones de Cl, Na y Mg presentan diferentes evoluciones, por lo que hay que inferir que en este periodo su origen no está relacionado con el aerosol marino. Los niveles de Na resultan ser los más elevados, presentando máximos relativos durante los meses de verano. Parece pues que pueden existir aportes de este componente de origen mineral.

En cuanto a la evolución de los niveles de aerosoles inorgánicos secundarios (sulfato, nitrato, amonio, Figura 2.1.11e) se observa la tendencia habitual caracterizada por máximos niveles de sulfato y mínimos de nitrato y amonio durante el periodo estival y máximos niveles de nitrato y moderados de sulfato durante el periodo de invierno. El origen de los mínimos valores de nitrato durante el verano se encuentra en la inestabilidad térmica de NH₄NO₃ (Seinfeld y Pandis, 1998). Por el contrario, los niveles de sulfato son máximos en verano como consecuencia de la mayor velocidad de oxidación de SO₂ (Hidy, 1994; Querol et al., 1999). Los niveles de amonio presentan los valores más elevados durante los meses de Marzo y Abril, sin que se tenga clara la razón de tal comportamiento.

Los niveles de los trazadores de las emisiones del tráfico (OM+EC, Pb, Ba, Zn, Figura 2.1.11f) presentan un incremento durante los meses de otoño e invierno, lo cual es un comportamiento esperable en estaciones urbanas (Querol et al., 2003). Este incremento responde a la mayor concentración de contaminantes emitidos por actividades antropogénicas (principalmente, el tráfico vehicular) durante periodos en los que habitualmente la capa de mezcla desarrolla un menor espesor. El elevado grado de correlación de los niveles de OM+EC con los de Pb (trazador de gases de escape), Ba (trazador del desgaste de frenos) y Zn (trazador del desgaste de

neumáticos) durante periodos específicos confirma que tienen su origen en el tráfico rodado.

En la figura 2.1.11g se ha representado la evolución de los niveles de trazadores típicos de combustión. La combustión de fuel-oil se caracteriza por generar elevados niveles relativos de V, Ni y sulfato, mientras que la de carbón lo hace de As y sulfato. Al contrario de lo observado para los trazadores de las emisiones de tráfico, los trazadores de la combustión no presentan una correlación significativa durante la mayor parte del periodo de medida. Únicamente se registran evoluciones similares en los niveles de sulfato y de V. La ausencia de una correlación marcada entre V y Ni, junto con la correlación entre sulfato y V, detectada por Viana et al. (2008) como representativa del transporte de aerosoles a escala regional, demuestran que la evolución estacional de los trazadores de combustión no refleja la existencia de emisiones locales antropogénicas de combustión de fuel-oil ni de carbón.

Por último, se ha representado en la Figura 2.1.11h la variación estacional de los niveles de materia mineral y sulfato. El objetivo ha sido evaluar la posible sulfatación del material particulado durante los episodios de transporte de polvo africano, tal como se describe en Alastuey et al. (2005). Según estos autores, durante este tipo de episodios puede verse favorecida la formación de sulfato cálcico por la reacción entre los precursores gaseosos de origen local y las partículas minerales transportadas en altas concentraciones. Ello daría lugar presumiblemente a un incremento de la correlación entre los niveles de sulfato y de materia mineral. Sin embargo y a pesar de que este proceso ya ha sido detectado en diversas ciudades españolas, en el caso de Albacete no se aprecian indicios de que llegue a tener lugar.

2.1.6. Relación entre niveles y componentes de PM₁₀, PM_{2.5} y la dirección del viento

Con objeto de evaluar la relación existente entre los niveles de determinados elementos y las emisiones locales y regionales en el entorno de Albacete, se ha llevado a cabo un análisis a partir de la correlación existente entre los valores diarios de concentración de estos elementos y las medias vectoriales diarias de la dirección del viento, calculadas a partir de datos horarios (Figuras 2.1.12a y b).

Como consecuencia de las representaciones gráficas de dichas correlaciones, se puede deducir que en Albacete los sectores con mayor frecuencia de procedencia del viento, han sido S y NW. Las características geográficas del entorno de Albacete, dan lugar a flujos de viento a escala regional con estas características y hay que destacar que no siempre han tenido asociados los valores de concentración más elevados.

Puesto que la estación de medida se encuentra muy cerca del límite S del área metropolitana de Albacete, los valores más altos de concentración de las emisiones de elementos asociados al tráfico o a procesos de combustión relacionados con instalaciones de calefacción y agua caliente, proceden del SW-WSW y NW. Este es el caso de OM, EC, As, Sb o Zn.

El aerosol mineral, presenta sus valores más elevados regularmente distribuidos entre los sectores del tercer y cuarto cuadrante, lo que indica su origen mixto entre la resuspensión local producto del tráfico y de actividades antropogénicas urbanas (construcción, demolición,...) y el transporte a escala regional de materia mineral resuspendida por el viento y fenómenos de naturaleza convectiva en el entorno rural de la ciudad.

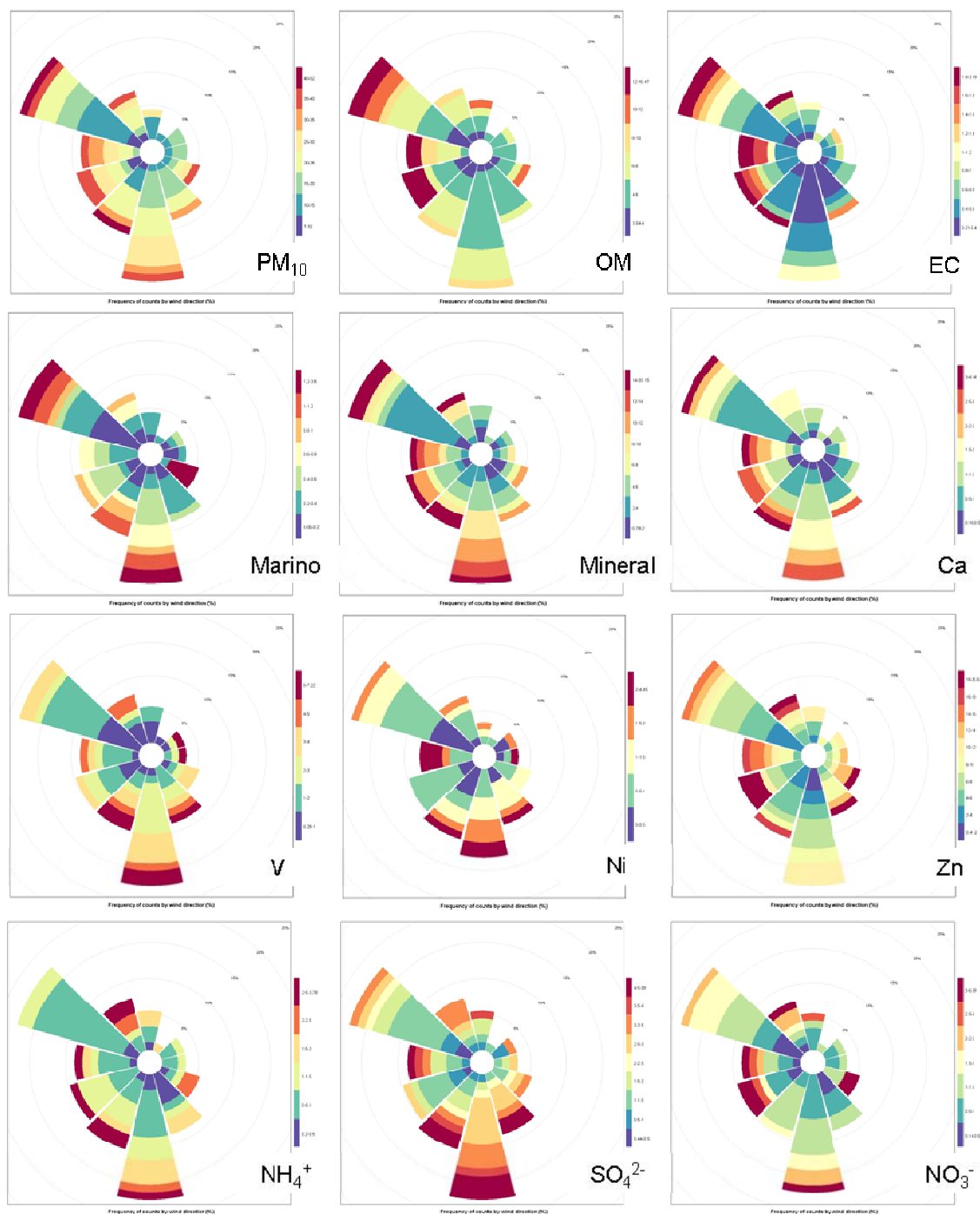


Figura 2.1.12a. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las concentraciones de diferentes elementos trazadores de emisiones específicas de PM₁₀. Unidades: $\mu\text{g}/\text{m}^3$, excepto V, Ni y Zn (ng/m^3).

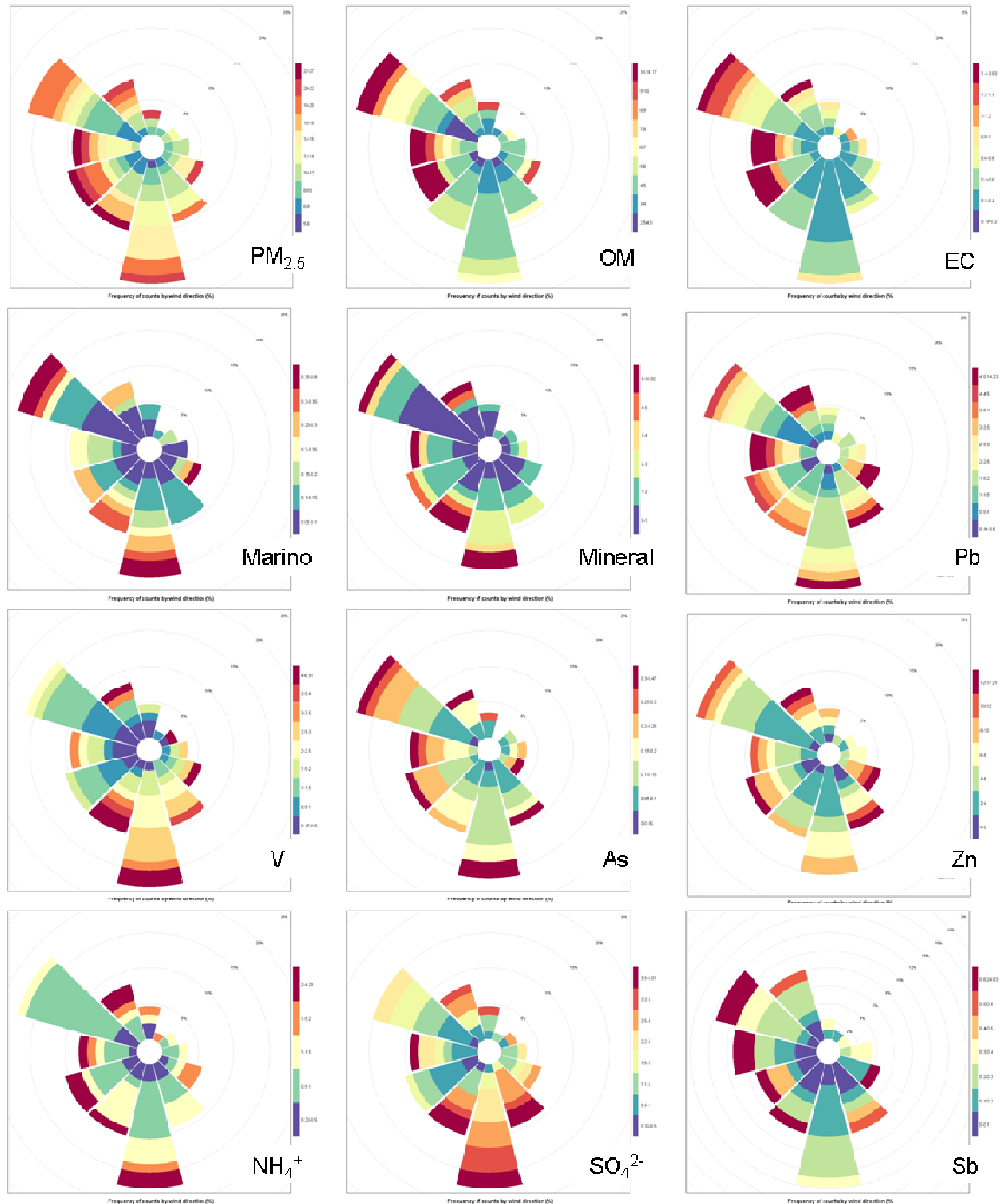


Figura 2.1.12b. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las concentraciones de diferentes elementos trazadores de emisiones específicas de PM_{2.5}. Unidades: $\mu\text{g}/\text{m}^3$, excepto V, As, Zn y Sb (ng/m^3).

Los máximos valores de aerosol marino, están asociados a flujos de viento procedentes tanto del NW, como del S y SE. Ello es probablemente debido a que la presencia de este tipo de partículas en zonas del interior de la Península, está relacionada con el transporte de masas de aire de origen atlántico y en este caso por razones de cercanía, a masas de aire procedentes de la cuenca mediterránea.

Por su parte los mayores valores de SO_4^{2-} , en ambas fracciones de tamaño, están claramente asociados con viento del sector SSE-SSW. En este caso se trata

probablemente de procesos de transporte a escala regional de partículas de sulfato amónico procedentes de este sector. Puesto que los niveles medios de SO₄²⁻, en Albacete son bastante reducidos, debido a la ausencia de fuentes locales de relevancia de SO₂, los valores máximos se registrarán cuando se produzcan aportes externos que incrementen los niveles de fondo existentes. Es interesante reseñar que otros elementos como V y Ni también registran valores máximos asociados a los sectores S, SW y SE, como el SO₄²⁻. Este resultado podría ser indicativo de un transporte de las emisiones generadas por el transporte marítimo (shipping) a través del Mediterráneo. El sector occidental de la cuenca mediterránea, ya ha sido identificado en otros estudios como una región fuente potencial de SO₄²⁻, formado en parte a partir de las emisiones del tráfico marítimo, que a través de procesos de transporte a larga distancia, producidos durante los meses más calidos del año, afectan a los niveles registrados en estaciones de fondo rural del centro de Europa (Salvador et al., 2010). Puesto que las circulaciones de viento a escala regional, que pueden dar lugar al transporte de las masas de aire desde la costa mediterránea hasta zonas del interior, se producen durante estos meses (Millán et al., 1996; 1997) el sulfato así transportado podría llegar a Albacete, al menos en parte, como sulfato sódico. Eso explicaría los incrementos registrados en las concentraciones de Na durante el verano no vinculados a aumentos de Cl⁻ (Figura 2.1.11). Las emisiones generadas en las actividades de carácter industrial desarrolladas en Escombreras en el entorno de Cartagena (Querol et al, 2008) también han podido contribuir a los niveles de concentración de SO₄²⁻ y de ciertos metales, registrados en Albacete.

2.1.7. Identificación y cuantificación de fuentes

La identificación y cuantificación de las fuentes que contribuyen a los niveles de partículas atmosféricas en una determinada zona de estudio es posible a través de la aplicación de modelos receptores (Bruinen de Bruin et al., 2006). En el presente estudio, se aplica el modelo PMF (Positive Matrix Factorization, Paatero y Tapper, 1994), que consta de dos fases: la identificación de las fuentes y la posterior cuantificación de sus contribuciones a la masa de PM₁₀ o PM_{2.5}. El modelo PMF es una técnica de factor analítico que permite una estimación fiable de las fuentes que contribuyen a los niveles de PM medidos. El PMF organiza los datos experimentales mediante el método de mínimos cuadrados, calculando el peso de cada dato de acuerdo a su incertidumbre analítica.

La incertidumbre analítica de las variables fue calculada según el método desarrollado por Polissar et al. (1998), modificado para incluir también la incertidumbre derivada de la variabilidad de los filtros blancos.

En el caso de Albacete, se utilizó una matriz compuesta por 89 muestras y 20 variables en PM₁₀ y de 86 muestras y 18 variables en PM_{2.5}.

Se eliminaron variables bien porque presentaran un alto porcentaje de valores por debajo del límite de detección y/o porque tuvieran asociado un reducido valor del parámetro ratio señal/ruido (Signal to Noise Ratio). Este parámetro permite estimar para cada variable si la variabilidad de sus concentraciones es real o está dominada por el ruido de la serie temporal, en cuyo caso la incertidumbre que van a llevar asociada es muy elevada. Los resultados de esta modelización se muestran a continuación.

La precisión de los resultados del modelo puede ser comprobada al reconstruir la masa de PM₁₀ por medio de la suma de las contribuciones individuales de los factores, y comparándola con la masa de PM₁₀ y PM_{2.5} determinada por gravimetría. La Figura

2.1.13 muestra el elevado grado de correlación entre ambos parámetros y la proximidad de la pendiente de la recta a la unidad en los dos casos analizados. Los resultados del análisis, con una dispersión de los datos R^2 de 0.88 y de 0.72 para las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5}, son moderadamente satisfactorios. Ello que es debido en gran parte a que importantes trazadores de fuentes de partículas, como el NO₃⁻ o el Al₂O₃ en PM_{2.5} y el Cl⁻ en PM₁₀ y PM_{2.5}, presentaron un alto porcentaje de los valores por debajo del límite de detección. Por otro parte el NH₄⁺, presentó en ambas fracciones de tamaño una evolución inesperada, como ya se comentó en el apartado 2.1.4, debido probablemente a problemas con las determinaciones analíticas. Por eso su uso como un trazador fiable de fuentes de compuestos inorgánicos secundarios, en este caso no ha sido tal y prueba de ello es que la suma de su masa asociada a los factores identificados ha sido más baja de lo normal (62% en ambas fracciones de tamaño).

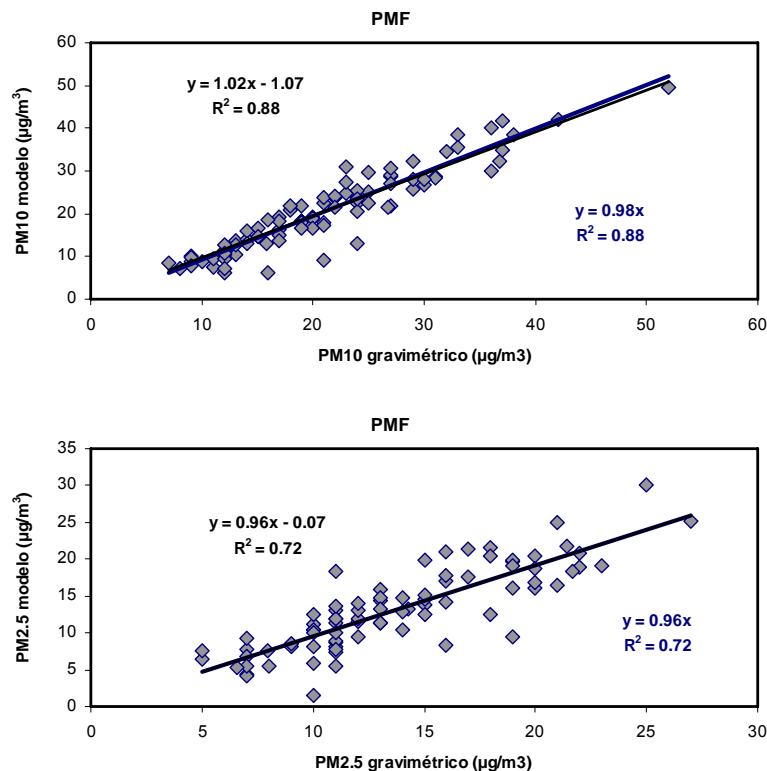


Figura 2.1.13. Correlación entre los valores diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} determinados por gravimetría y los obtenidos a partir de la suma de las contribuciones de las fuentes identificadas con PMF en Albacete.

2.1.7.1. Fuentes de PM₁₀

Después de varias pruebas variando el número de factores posibles, los resultados de la aplicación del modelo de *Positive Matrix Factorization* a los datos de PM₁₀ en Albacete han permitido identificar de forma sistemática 6 factores, caracterizados por los siguientes trazadores:

- Tráfico vehicular: OC+EC, Cu, Zn, As, K, Fe (19% de PM₁₀)
- Materia mineral 1: Al₂O₃, Li, Ti, Mn, Sr (18% de PM₁₀)
- Materia mineral 2: Ca, Sr, Mg, Fe (18% de PM₁₀)
- Compuestos de Na: Na, Mg, SO₄²⁻, NO₃⁻ (7% de PM₁₀)
- Nitrato: NO₃⁻, NH₄⁺, Zn, Pb (21% de PM₁₀)
- Sulfato : SO₄²⁻, NH₄⁺, V (14% de PM₁₀)

Los perfiles químicos de los factores obtenidos en la solución de 6 factores, así como su contribución a la masa de PM₁₀, se resumen en la Figura 2.1.14. En esta figura se representa por un lado la masa de cada componente asociada a la de cada fuente, expresada en g de componente por g de masa de fuente, y por el otro el porcentaje de la masa total de cada componente asociada a cada una de las fuentes.

El primero de los factores identificados representa de media el 19% de la masa del PM₁₀ analizado (4.0 µg/m³) y su perfil químico contiene principalmente trazadores de tráfico, incluyendo el aerosol carbonoso y elementos como Cu, Zn, As, K y Fe, los cuales están relacionados con diferentes aspectos del tráfico rodado como emisiones del desgaste de frenos, ruedas, tubo de escape, etc. (Amato et al., 2009a y b).

El segundo factor se identifica como una fuente de materia mineral, debido a la presencia mayoritaria de elementos crustales presentes en las arcillas, como es el caso de Al, Li, Ti, Mn o Sr. Representa un 18% de la masa total de PM₁₀ (3.8 µg/m³) y su evolución estacional hace pensar que puede representar exclusivamente a la contribución del polvo africano, durante los episodios de transporte de masas de aire africanas. La Figura 2.1.15 muestra como la ocurrencia de estos episodios se corresponde con máximos relativos en la serie temporal de las contribuciones de esta fuente. Además se ha calculado el grado de ajuste entre dichos valores y los datos estimados de carga de polvo africano transportado, calculados a partir de la metodología descrita en Escudero et al. (2007) y en MAGRAMA (2010) y de referencia a nivel europeo para la cuantificación de este tipo de aporte. Tal y como se aprecia en la Figura 2.1.15 existe un alto grado de correlación entre los dos grupos de datos.

La identificación de los aportes africanos como una fuente independiente constituye un resultado de especial interés, ya que en general y por razones de colinearidad entre los aportes minerales locales-regionales y los africanos, no es frecuente identificarla como un factor independiente (Viana et al., 2010). Hasta ahora, únicamente se había identificado en el mismo emplazamiento de Escuelas Aguirre en el periodo 2007-2008, de todas las estaciones de medida españolas a las que se había aplicado la presente metodología (Querol et al., 2004b y 2008).

Sin embargo según los resultados obtenidos con PMF y según puede apreciarse en la Figura 2.1.15, sí que se produce una sobreestimación en promedio de los aportes de polvo africano ya que como ha apuntado Viana et al. (2010), este tipo de metodología estadística, tiende a obtener para todos los días de la serie de datos un valor de contribución de todas las fuentes. Al ser la de polvo africano una fuente de emisión temporalmente discontinua, el modelo estima contribuciones en días en que no se han producido transporte de polvo africano, si bien suelen ser contribuciones reducidas. Las estimaciones de carga neta de polvo africano en PM₁₀ realizadas para series temporales de varios años de duración (MAGRAMA, 2010; Querol et al., 2009) indican que normalmente la contribución del polvo africano a la media anual de PM₁₀ en zonas del interior de la Península varía entre 2 y 3 µg/m³. Esto representa una diferencia de entre 0.8 y 1.8 µg/m³ con respecto de la contribución media de polvo africano obtenida a partir del PMF. Sin embargo la diferencia entre los valores simultáneos de contribución de polvo africano obtenida a partir de PMF y de la metodología MAGRAMA es de sólo 0.7 µg/m³. En consecuencia puede deducirse que este reproduce bastante bien los aportes de polvo africano en los días en los que tienen lugar, si bien tiende a sobreestimar dicha contribución en los días en que no se han identificado dichos aportes.

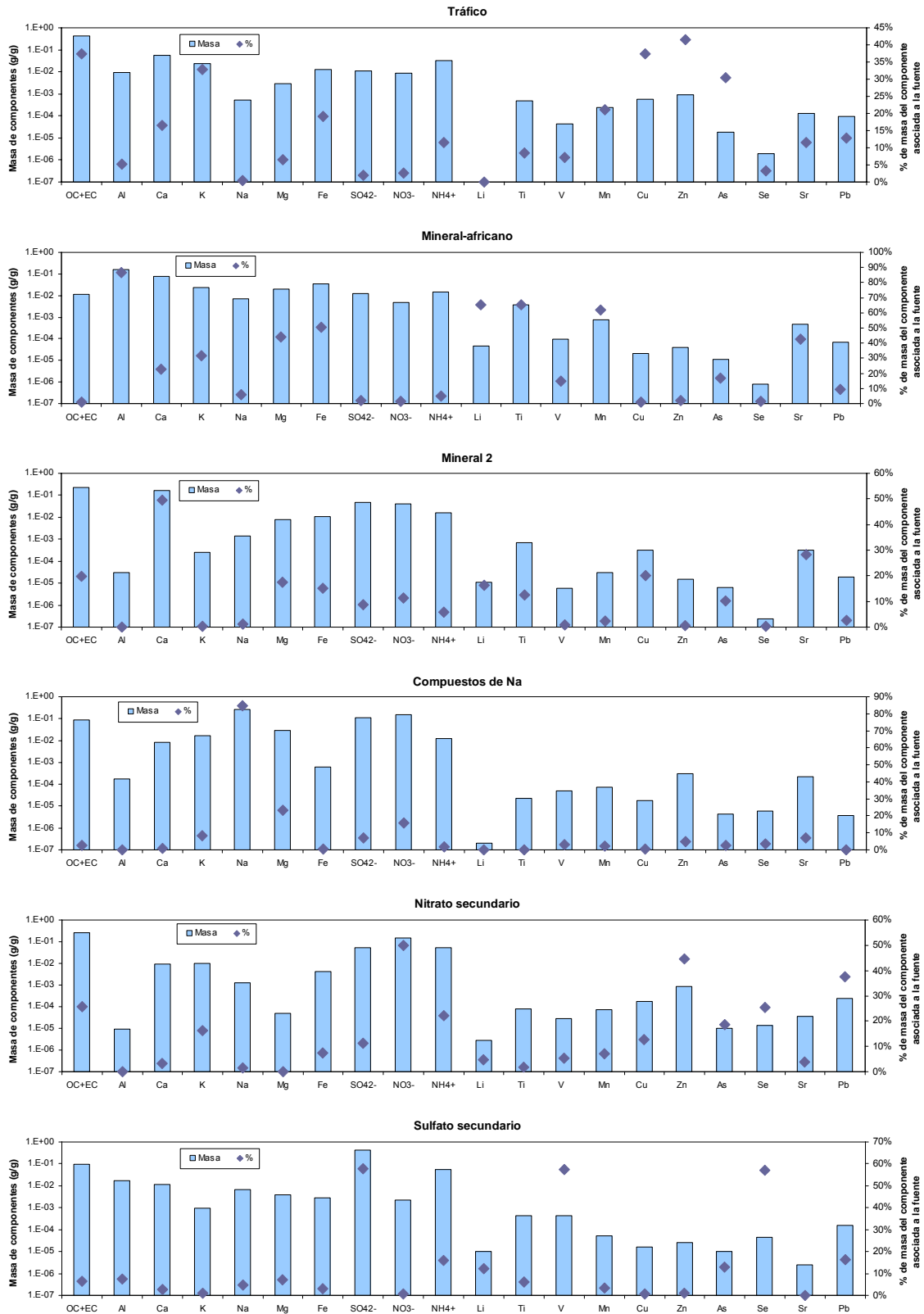


Figura 2.1.14. Perfil químico de los 6 factores identificados en PM₁₀ en Albacete, tras el análisis con PMF.

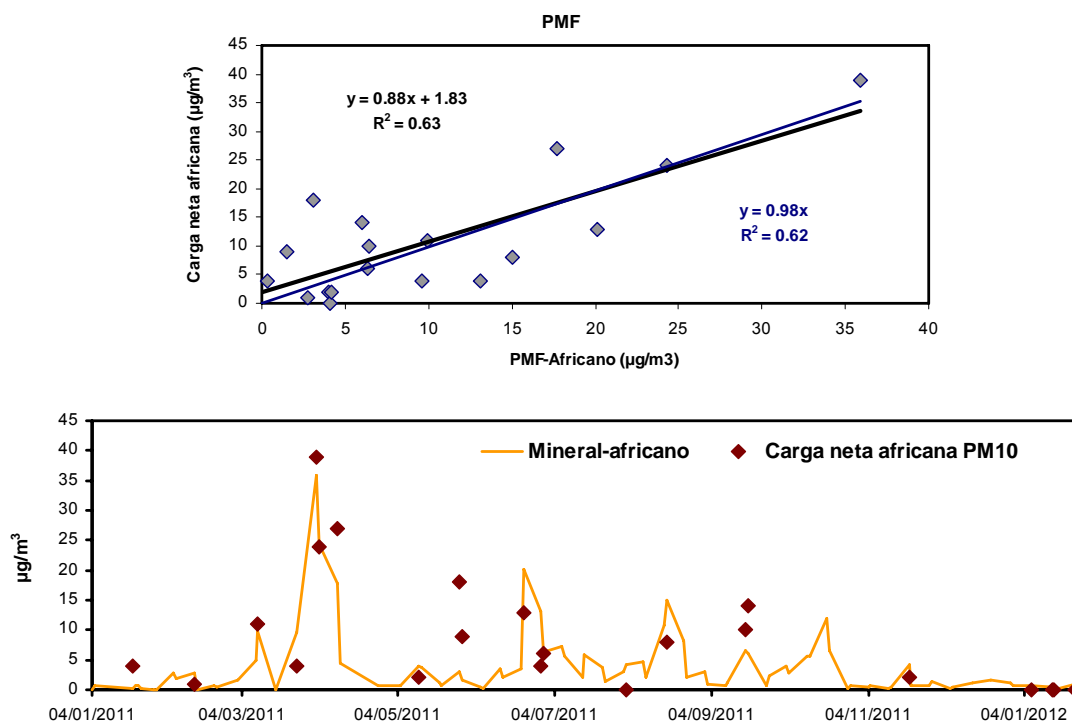


Figura 2.1.15. Superior: correlación entre la contribución diaria del factor Mineral-africano en PM₁₀ y la carga neta africana en Albacete calculada según la metodología descrita por Escudero et al. (2007) y MAGRAMA (2010) tomando como estación de fondo rural de referencia a Zarra. Inferior: serie temporal de contribuciones diarias del factor Mineral-africano en PM₁₀ y la carga neta africana para el mismo periodo (enero 2011-enero 2012).

A continuación se ha obtenido un nuevo factor denominado Mineral 2 caracterizado también por trazadores crustales, como Ca, Sr, Mg y Fe el cual representa en promedio el 18% de la masa de PM₁₀ (3.9 µg/m³). Se ha identificado con aportes de materia mineral producidos a escala local y regional. Teniendo en cuenta que OC+EC, ha tenido una contribución estimable en este factor, cabe pensar que parte de esta materia mineral puede tener su origen en la resuspensión del polvo depositado en el firme de rodadura, debido a la actividad del tráfico. En el caso de Albacete, es muy posible que existan aportes a escala regional generados en el entorno rural del área metropolitana.

El perfil del cuarto factor está dominado por la presencia de Na y en menor medida de Mg, SO₄²⁻ y NO₃⁻. Se ha interpretado que puede corresponder a compuestos de Na, incluyendo tanto al aerosol marino, como a nitrato y sulfato sódico. La ausencia del Cl⁻ en el análisis multivariante, motivada por la inestabilidad que generaba en los resultados del modelo, probablemente ha impedido que se pudiera identificar con mayor facilidad al aerosol marino como una fuente independiente. Esta fuente representa en promedio sólo el 7% de media de la masa total de las muestras (1.4 µg/m³).

El quinto factor está caracterizado por la contribución de NO₃⁻ y NH₄⁺, por lo que se ha definido como nitrato. Su contribución ha sido en promedio la más elevada a la masa total de PM₁₀ (21%), lo que representa una media de 4.6 µg/m³. Es necesario resaltar que trazadores típicos de las emisiones de tráfico como Zn y Pb, han tenido contribuciones relevantes. Por ello parece claro que parte del NO₃⁻ registrado, procede de las emisiones de NO_x generadas por el tráfico rodado.

El último factor constituye en promedio el 14% de la masa de PM₁₀ (3.1 µg/m³) y se identifica con SO₄²⁻, NH₄⁺, V y Se. Por ello se le ha identificado como sulfato, producido a partir de la oxidación fotoquímica de óxidos de azufre emitidos inicialmente como gases por emisiones de tipo local originadas posiblemente por las instalaciones de agua caliente y calefacción residencial que utilizan fuel-oil como combustible (V), pero también las alimentadas por carbón (Se) sin olvidar las producidas por el tráfico rodado.

Las contribuciones de cada uno de estos factores a los niveles de PM₁₀ en Albacete, así como la comparación entre dichas contribuciones los días en los que se excedió el valor límite diario (50 µg/m³) y los días en que se registraron los valores más reducidos (por debajo del percentil 25, en este caso 15 µg/m³) se muestran en la Figura 2.1.16.

En promedio la mayor contribución a la masa de PM₁₀ ha sido la del nitrato amónico, 21%, aunque la misma ha sido muy similar a la de los factores de tráfico, materia mineral y polvo africano (18-19%). En mucha menor medida han contribuido los compuestos de Na (7%) como NaCl, Na₂SO₄ y NaNO₃.

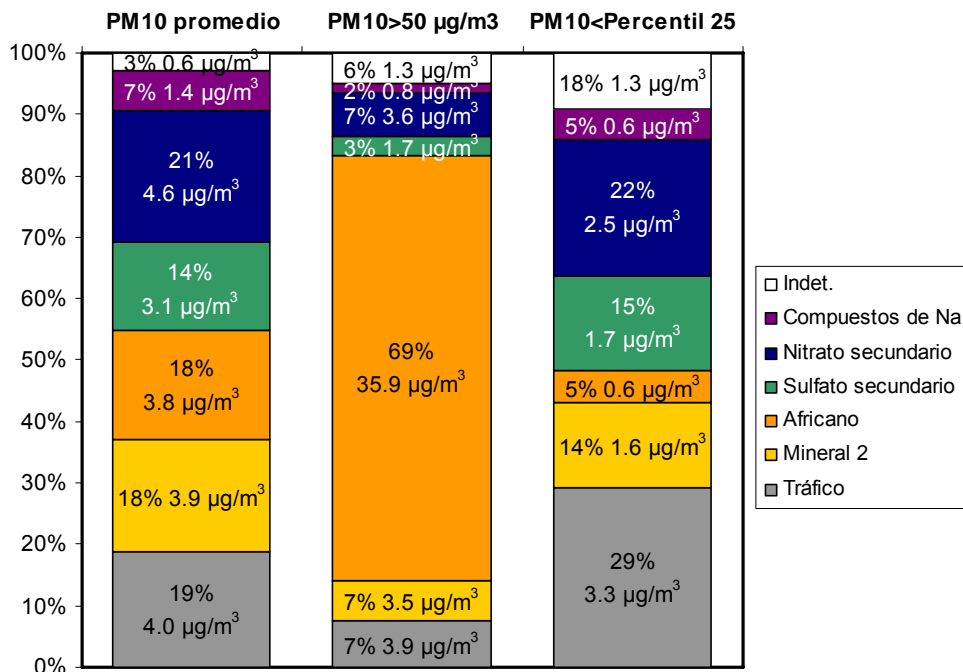


Figura 2.1.16. Contribución de fuentes para los niveles de PM₁₀ en la estación de Albacete durante el periodo enero 2011-enero 2012: Contribución a la media anual, a los días con superación del valor límite diario de la directiva 2008/50/CE (50 µg/m³) y a los días con PM₁₀<percentil 25 (15 µg/m³).

En este emplazamiento en particular y durante el periodo de estudio sólo se ha obtenido la composición química para una muestra de PM₁₀, cuya concentración ha superado el valor límite diario de 50 µg/m³. En este caso la contribución de las fuentes identificadas difiere de la obtenida en promedio para todas las muestras, estando dominada por el polvo africano. Es evidente que esta superación del valor límite diario de PM₁₀ se produjo durante un episodio de intrusión de polvo africano, durante el cual se produjo una contribución estimada neta de polvo de 36 µg/m³. Hay que destacar que las contribuciones en valores absolutos de la mayor parte del resto de las fuentes, en especial del tráfico, la materia mineral y el nitrato ha sido muy similar a la

media de todo el periodo. Es decir en los días en los que supera el valor límite diario de PM₁₀ en Albacete, las contribuciones de las fuentes locales apenas sufren variación, siendo los aumentos acusados de materia mineral de origen africano, los que dan lugar a la superación.

Por otro lado cuando las concentraciones de PM₁₀ fueron más reducidas (< percentil 25-15 µg/m³; 22 casos) la mayor reducción en términos relativos respecto del promedio de todas las muestras ha sido la de la contribución del polvo africano (del 18% al 5%) si bien en términos absolutos, tanto la del tráfico, como la de la materia mineral y en especial la de los compuestos inorgánicos secundarios (sulfato y nitrato amónico) y de Na también se han reducido sensiblemente.

Para finalizar el análisis de contribución de fuentes, es posible alcanzar un mayor nivel de detalle al incluir dos consideraciones finales:

- Según los inventarios de emisiones, se estima que el 70% de los nitratos de origen secundario son producto de las emisiones del tráfico, y por lo tanto su contribución debería añadirse a la del factor tráfico.
- Una proporción variable de la materia mineral de origen local se encuentra asociada al tráfico a través de los procesos de resuspensión del polvo de carretera. En la ciudad de Barcelona, Amato et al., (2009a) estimaron esta proporción en un 22%. Por ello se ha optado por añadir una proporción estimativa de la materia mineral de este orden, a la contribución del tráfico vehicular.

Al aplicar estas consideraciones finales, se obtiene la contribución de fuentes en promedio anual para PM₁₀ que se muestra en la Figura 2.1.17.

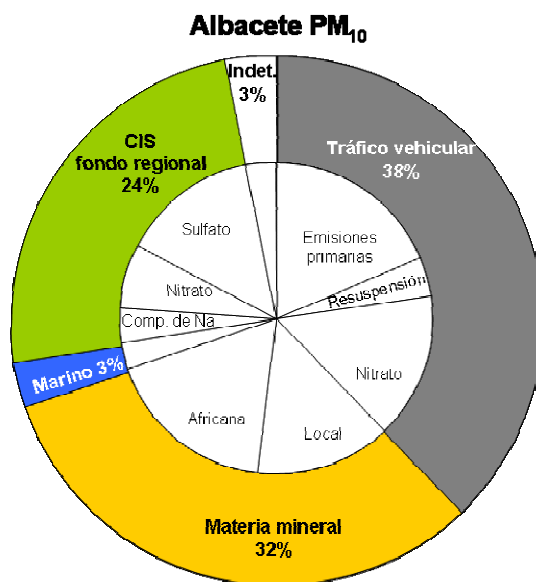


Figura 2.1.17. Contribución de fuentes definitiva al promedio anual de PM₁₀, aplicando consideraciones específicas. Resultados expresados en % de la masa de partículas.

Se observa de este modo que la contribución final del tráfico (incorporando parte de la materia mineral resuspendida y del nitrato) alcanza el 38% de PM₁₀, siendo de esta manera la más elevada. La de la materia mineral por su parte, es ligeramente más pequeña ya que representa el 32% de la masa de PM₁₀ en promedio (18% polvo africano; 14% materia mineral de origen local-regional). Los compuestos inorgánicos

secundarios que constituyen el fondo regional (excluyendo la parte relacionada con el tráfico) representan el 24% (14%-sulfato amónico, 6%-nitrato amónico y 4%-sulfato y nitrato de Na %) de la masa de PM₁₀. Hay que tener en cuenta que una parte de la contribución del Na, incluida en la categoría de los compuestos de Na, corresponde a NaCl de origen marino. Dicha contribución se ha estimado que como máximo puede alcanzar un valor medio de 0.6 µg/m³, (3% de la masa de PM₁₀) a partir del análisis de suma de elementos mostrado en la Figura 2.1.1. El resto de la masa de esta categoría, se ha considerado que representa la contribución de sulfato y nitrato sódico a la masa de PM₁₀ en Albacete y se ha incluido en el fondo regional de CIS.

A continuación se han representado las rosas de vientos para los seis factores identificados en la fracción de PM₁₀ en Albacete, con el fin de evidenciar la posible relación existente entre determinadas direcciones de viento y la contribución de las distintas fuentes de partículas (Figura 2.1.18).

En general casi todas las fuentes identificadas presentan concentraciones elevadas asociadas a los sectores de viento más frecuentes. En este caso los de componente S y NW, que son las predominantes en la cuenca aérea de Albacete. Sin embargo en el caso de algunas fuentes, se aprecian algunos detalles relevantes.

El factor tráfico presenta valores más altos con viento del NW y del W, lo que se asocia con la situación del área metropolitana respecto de la estación de medida. El nitrato amónico, también tiene valores máximos procedentes del W y del NW-N, aunque no del NW, lo que indica que probablemente tienen su origen en las fuentes locales urbanas.

El polvo africano tiene los valores máximos uniformemente distribuidos a lo largo de distintos sectores de viento. Ello es debido a que los transportes de masas de aire africano, están dominados por los flujos de viento a escala sinóptica. Por ello no tienen una relación clara con las direcciones de viento dominantes a escala regional.

Merece la pena destacar que los vientos de componente S, están asociados a los máximos valores de Sulfato, lo que parece indicar que pueden estar relacionados con los flujos de viento a escala regional que se desarrollan en la costa mediterránea durante los meses cálidos del año y que como se ha comentado anteriormente pueden transportar emisiones procedentes del tráfico marino y/o de los polígonos industriales localizados en la zona de Cartagena. Ello indicaría que las fuentes locales tienen una contribución reducida a los niveles de sulfato amónico registrados en Albacete y que tendrían más importancia los procesos de transporte a escala regional desde fuentes lejanas a Albacete. Los compuestos de Na también presentan un comportamiento similar, lo que indicaría su relación con estos flujos de viento regionales, que producirían aportes de sulfato sódico, pero también con viento del NW, lo que podría explicarse por los aportes de aerosol típico marino de NaCl asociados al transporte de masas de aire de origen atlántico.

Por último, la materia mineral presenta los valores máximos asociados tanto a viento del cuarto cuadrante, lo que indicaría su origen en el área metropolitana (resuspensión asociada al tráfico, actividades de obra o demolición,...) como a viento del S, lo que puede estar relacionado con el transporte de polvo mineral resuspendido desde el entorno rural de la ciudad, por los flujos de viento regionales.

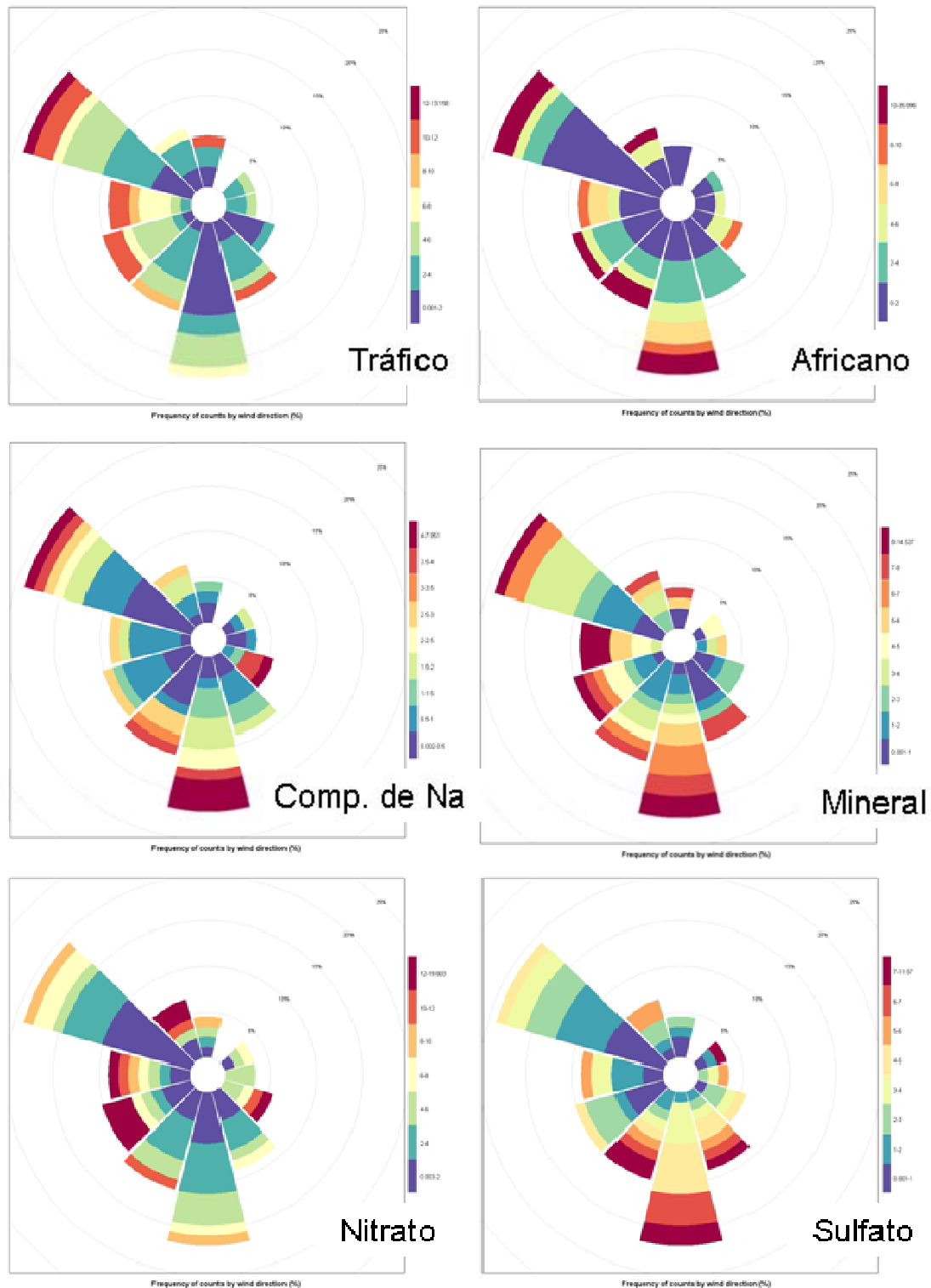


Figura 2.1.18. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las contribuciones de los factores de PM₁₀ identificados en Albacete.

Análisis estacional de la contribución de los factores de PM₁₀

Los resultados del análisis de contribución de fuentes con PMF permiten obtener estimaciones de las contribuciones diarias de los factores obtenidos, a los niveles registrados de PM₁₀. En consecuencia es posible analizar la evolución estacional de

cada uno de los seis factores identificados en Albacete (Figura 2.1.19) y caracterizar posibles patrones de emisión.

De este modo, se observan los patrones clásicos para los aerosoles secundarios. En el caso del Nitrato, presenta claros máximos invernales debido a su origen en las emisiones del tráfico y en las instalaciones residenciales de calefacción y agua caliente. Durante los meses de Primavera y Verano, las contribuciones de nitrato amónico son mínimas, debido a los menores niveles de emisión de los gases precursores y a la inestabilidad térmica de este aerosol a temperaturas relativamente elevadas. Sin embargo en este periodo es posible encontrar contribuciones de nitrato sódico, a partir de la reacción presentada en el apartado 2.1.4 (página 21). Por eso la evolución del factor asociado a los compuestos de Na, presenta mayores valores en Primavera y Verano, aunque también durante episodios específicos a lo largo del año. En ese caso se trata probablemente de aportes de NaCl producidos durante el paso de frentes de origen atlántico. De la misma manera en el caso del sulfato, se aprecian valores más altos en los meses de verano, cuando la actividad fotoquímica es mayor y el SO₂ se oxida más rápidamente y especialmente entre los meses de Septiembre y Octubre, durante un largo periodo dominado por la estabilidad atmosférica, la ausencia de precipitación y las circulaciones de viento a escala regional, las cuales pueden generar aportes de sulfato sódico a partir de procesos atmosféricos de transporte a esta escala.

La evolución temporal del aerosol mineral 2 (local-regional) muestra altos valores relativos en el periodo Junio-Agosto, debido al aumento de la resuspensión de polvo terrestre por efecto de fenómenos convectivos activados por los mayores niveles de radiación solar incidente y a la ausencia de precipitación y de renovación continuada de las masas de aire. Sin embargo los valores máximos se registraron entre Septiembre y Octubre en un periodo en el que estas condiciones favorables para la generación de polvo mineral, se mantuvieron estables durante varias semanas seguidas.

Las emisiones asociadas al tráfico se mantienen a lo largo de todo el año, si bien tienden a maximizar en los meses de invierno, cuando las condiciones atmosféricas son menos favorables para la dispersión de los contaminantes emitidos por esta fuente, y a reducirse ligeramente en los de Julio y Agosto por efecto de los menores flujos de tráfico existentes en la ciudad en el periodo vacacional. Al igual que en el caso del aerosol mineral, se registraron altos valores relativos en el periodo Septiembre-Octubre, debido a las condiciones de estabilidad atmosférica, que inhibían la dispersión de las emisiones contaminantes en el entorno de Albacete.

Por último en el caso de la fuente de aerosol mineral africano, no presenta una tendencia estacional definida. Los máximos valores aparecen durante situaciones episódicas de transporte de masas de aire africanas, las cuales tuvieron lugar con mayor frecuencia en los meses de primavera y verano. Merece la pena destacar los numerosos episodios que tuvieron lugar en el periodo comprendido entre el día 6 de Marzo y el 10 de Abril del año 2011. Durante 18 de los 36 del mismo, se registró transporte de polvo africano a la región de Albacete, con una elevada carga de polvo mineral asociado sobre todo entre los días 2-6 y 9-10 de Abril. Ello se ve claramente reflejado en la gráfica de evolución temporal de este factor, que presenta valores máximos durante este periodo con valores en torno a 35 µg/m³.

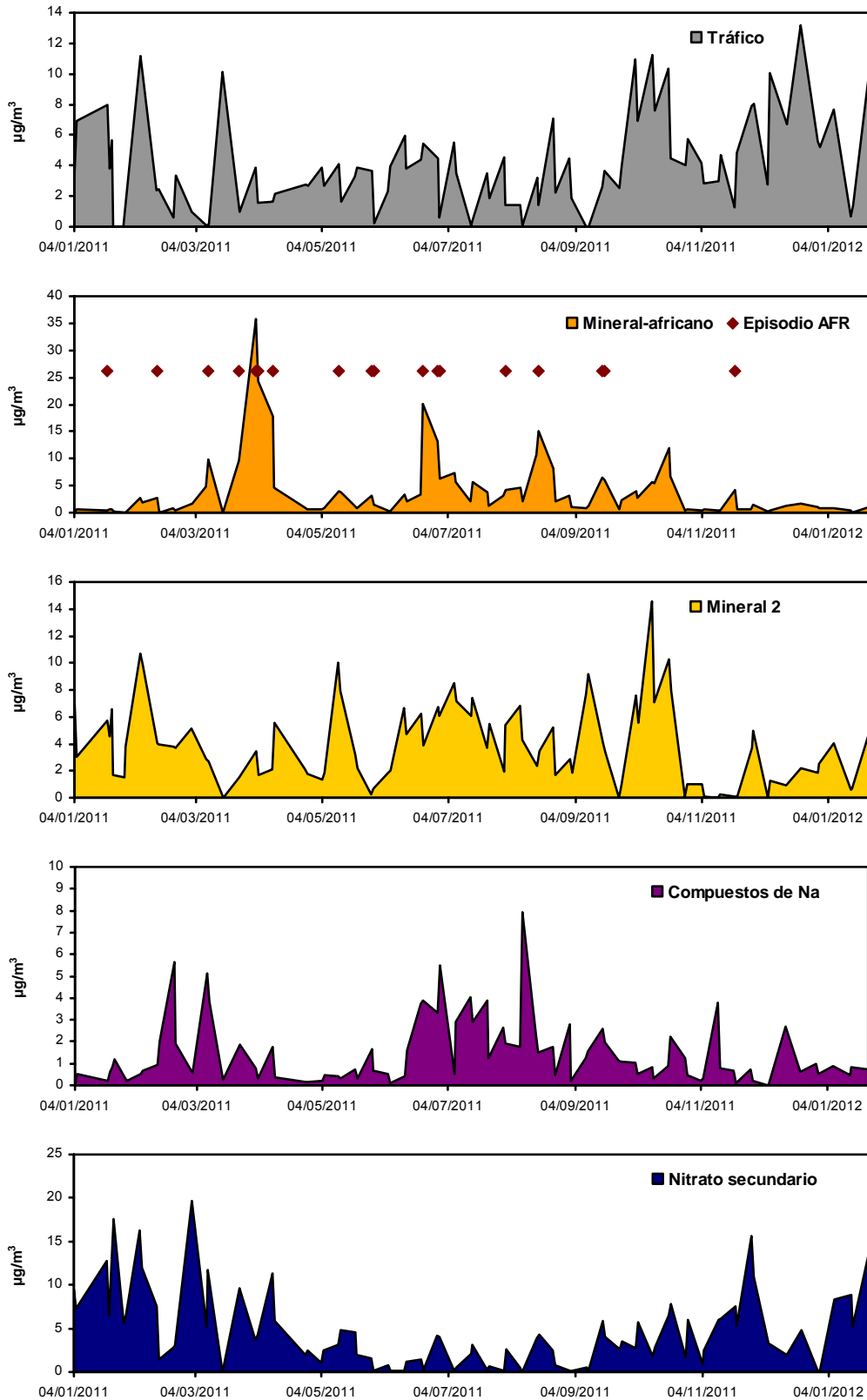


Figura 2.1.19. Evolución estacional de las contribuciones de las seis fuentes de PM₁₀ identificadas en Albacete.

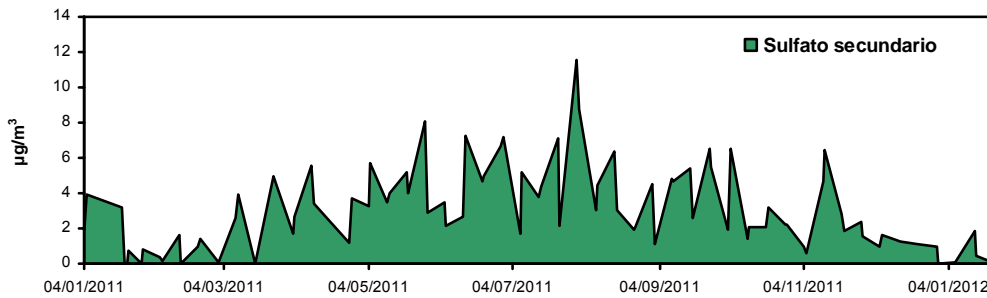


Figura 2.1.19. Continuación.

2.1.7.2. Fuentes de PM_{2.5}

El análisis mediante PMF de la fracción fina en Escuelas Aguirre ha permitido la identificación de 5 factores, caracterizados por los siguientes trazadores:

- Tráfico vehicular: OC+EC, As, K, SO₄²⁻ (27% de PM_{2.5})
- Materia mineral: Ca, Ti, Mg, Fe, Rb, Sr (9% de PM_{2.5})
- Resuspensión: Ca, Fe, Mn, Zn, Se, Pb (8% de PM_{2.5})
- Nitrato: NO₃⁻, NH₄⁺, OC+ EC, K, Zn, Pb (29% de PM_{2.5})
- Sulfato: SO₄²⁻, NH₄⁺, V, Se (22% de PM_{2.5})

Los perfiles químicos de los factores obtenidos en la solución de 5 factores, así como su contribución a la masa de PM_{2.5}, se resumen en la Figura 2.1.20. En relación con los resultados obtenidos para PM₁₀, se han apreciado semejanzas y algunas diferencias. Este sería el caso de los compuestos de Na, que incluían al aerosol marino y a las partículas de sulfato y nitrato sódico. Debido a la granulometría gruesa, característica de este tipo de partículas, no han aparecido como una fuente de PM_{2.5}, a partir de este análisis. El polvo mineral africano tampoco ha sido identificado en la fracción fina, probablemente por la misma causa.

La reconstrucción de la masa de PM_{2.5} a partir de la suma de los factores identificados permite simular en promedio el 94% de la masa de partículas (Figura 2.1.13), con una correlación aceptablemente buena ($R^2=0.71$) entre los valores diarios modelizados y los obtenidos por gravimetría. Al igual que en PM₁₀, se considera que la solución final obtenida es válida a efectos de identificación de fuentes y de estimación de la masa asociada.

El primer factor identificado que ha contribuido a la masa de PM_{2.5} en Albacete, ha sido el correspondiente a las emisiones primarias del tráfico vehicular, el cual ha constituido el 27% de la misma (3.7 µg/m³). Esta contribución ha sido prácticamente del mismo orden (4.0 µg/m³) que la estimada para este factor en PM₁₀. En comparación con los resultados obtenidos en la fracción PM₁₀, hay que destacar el factor identificado como resuspensión o polvo de rodadura del tráfico, el cual además de contener a trazadores típicos de materia mineral (Ca, Fe, Mn) incluye a componentes asociados con las emisiones de tráfico como es el caso de metales como Zn Se, Pb y en menor proporción al material carbonoso OC+EC. Es normal que en entornos urbanos, el polvo depositado en la calzada, adquiera trazas de estos componentes residuales procedentes de los vehículos a motor (Amato et al., 2009b). La contribución media a la masa de PM_{2.5} de este factor ha sido de 1.1 µg/m³, lo que constituye el 8% de la misma. Destacar que en este caso, prácticamente coincide con la estimación de la materia mineral asociada al tráfico (22% de la materia mineral-0.9 µg/m³) realizada para los datos correspondientes a PM₁₀ (Figura 2.1.17)

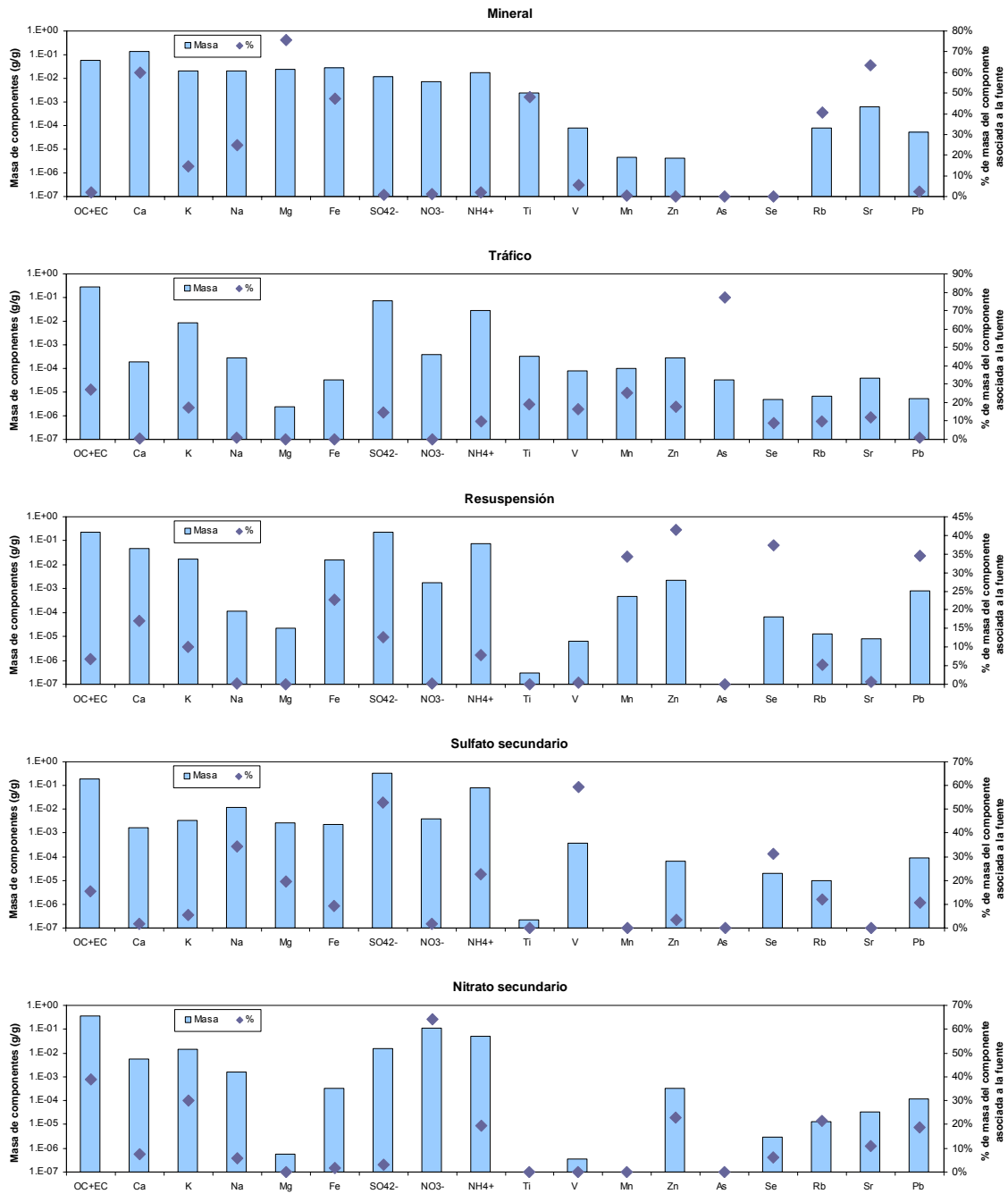


Figura 2.1.20. Perfil químico de los 5 factores identificados en PM_{2.5} en Albacete, tras el análisis con PMF.

En este caso el factor de **materia mineral**, representa las contribuciones locales y regionales unidas a los aportes de polvo africano, cuya contribución a las fracciones finas es generalmente mucho más reducida. En promedio representa el 9% de la masa de PM_{2.5}, siendo del mismo orden ($1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) que la suma de componentes minerales obtenida en la fracción fina ($1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Tabla 2.1.1b).

Por último, en la fracción PM_{2.5} los factores correspondientes a los compuestos inorgánicos **sulfato** (con SO₄²⁻, NH₄⁺, V y Se como trazadores) y **nitrato** (con NO₃⁻ y NH₄⁺) **secundarios** han presentado contribuciones medias del 22 y 29%

respectivamente a la masa de PM_{2.5} lo que constituye valores medios de 2.9 y 3.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, frente a los 3.1 y 4.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ obtenidos en PM₁₀ para estas categorías.

A la vista de la Figura 2.1.21 se puede decir que las contribuciones de partículas asociadas al tráfico, tanto las emisiones primarias como al nitrato secundario, son las más relevantes a la hora de que los niveles de PM_{2.5} en Albacete registren valores elevados (superiores al percentil 75 de la serie de datos, en este caso 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Sobre todo hay que destacar el aumento en la contribución del nitrato secundario, que representa en promedio el 42% de la masa de PM_{2.5} durante estos días, con valores en ocasiones superiores a los 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ello se explica por el hecho de que gran parte de los días (más de 10 casos) en los que se registraron valores de PM_{2.5} por encima de 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, correspondieron a episodios de contaminación local producidos durante los meses de Enero, Febrero y Diciembre. Estos episodios se generan en condiciones de alta estabilidad atmosférica, que favorecen la acumulación de las emisiones generadas por las fuentes locales. En los meses de invierno además se dan las condiciones adecuadas para la formación de nitrato amónico, como son altos niveles de NO_x y bajas temperaturas.

En los días en los que los niveles de material particulado fueron más reducidos (inferiores al percentil 25; 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) la mayor reducción en términos relativos correspondió a la materia mineral cuya contribución disminuyó en un 77% respecto de sus valores medios normales. Tanto la contribución del tráfico, como la de la resuspensión de polvo y la de sulfato secundario sufrieron también reducciones elevadas, por encima del 50% en relación con sus valores medios para el total de las muestras obtenidas. Por el contrario la reducción correspondiente al nitrato secundario, fue la menos intensa, siendo del orden del 37% respecto de los valores medios.

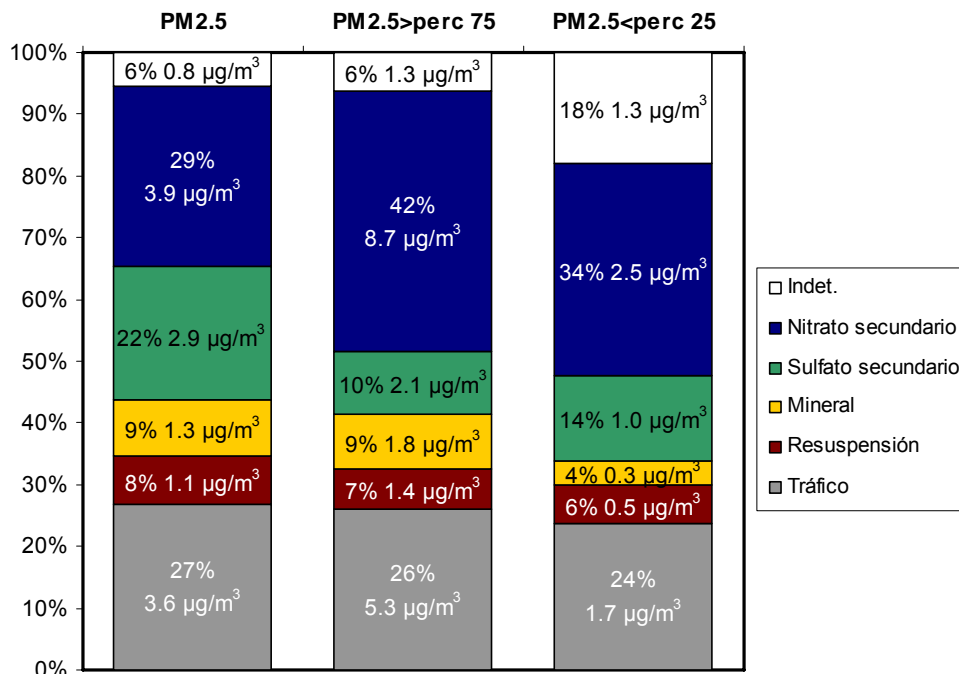


Figura 2.1.21. Contribución de fuentes para los niveles de PM_{2.5} en la estación de Albacete durante el periodo enero 2011-enero 2012: Contribución a la media anual, a los días con PM_{2.5}>percentil 75 (17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y a los días con PM_{2.5}<percentil 25 (10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Al aplicar para PM_{2.5} las mismas consideraciones finales especificadas para PM₁₀, es decir:

- descomponer en este caso la materia mineral en aportes locales o regionales y aportes de polvo africano (1.0-1.5 µgPM_{2.5}/m³ en la zona centro; MAGRAMA, 2010).
- Estimar que el 70% de los nitratos de origen secundario son producto de las emisiones del tráfico y por lo tanto añadir esta contribución a la del factor tráfico.
- Incluir la contribución del factor de resuspensión del polvo de carretera a la del factor tráfico.

se obtiene el resultado descrito en la Figura 2.1.22.

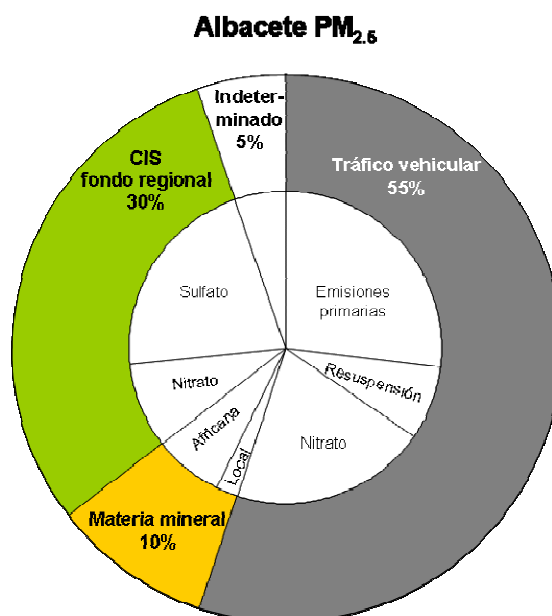


Figura 2.1.22. Contribución de fuentes definitiva al promedio anual de PM_{2.5}, aplicando consideraciones específicas. Resultados expresados en % de la masa de partículas.

La contribución final del tráfico a los niveles de PM_{2.5} asciende al 55% de la masa, un porcentaje menor que el obtenido en otras áreas urbanas de la península Ibérica, como Madrid (apartado 2.3.7.2 de la presente memoria) pero que aun así evidencia la elevada influencia del tráfico rodado en los niveles de partículas finas, registrados en Albacete. El fondo regional de compuestos inorgánicos secundarios (sulfato y nitrato amónico principalmente) atribuidos a otras fuentes, es en conjunto más reducido, representando en promedio el 30% de la masa de PM_{2.5}. La contribución de materia mineral, tanto la asociada a actividades naturales y antropogénicas a escala local y regional, como la atribuida al polvo africano, es bastante más reducida, por debajo del 10%.

La representación de las rosas de vientos para los cinco factores identificados en Albacete en la fracción de PM_{2.5}, se ha llevado también a cabo con el fin de evidenciar posibles relaciones entre determinadas direcciones de viento y el emplazamiento de fuentes antropogénicas de emisión.

Como ocurría en la fracción de PM₁₀ es posible identificar algunas de estas relaciones.

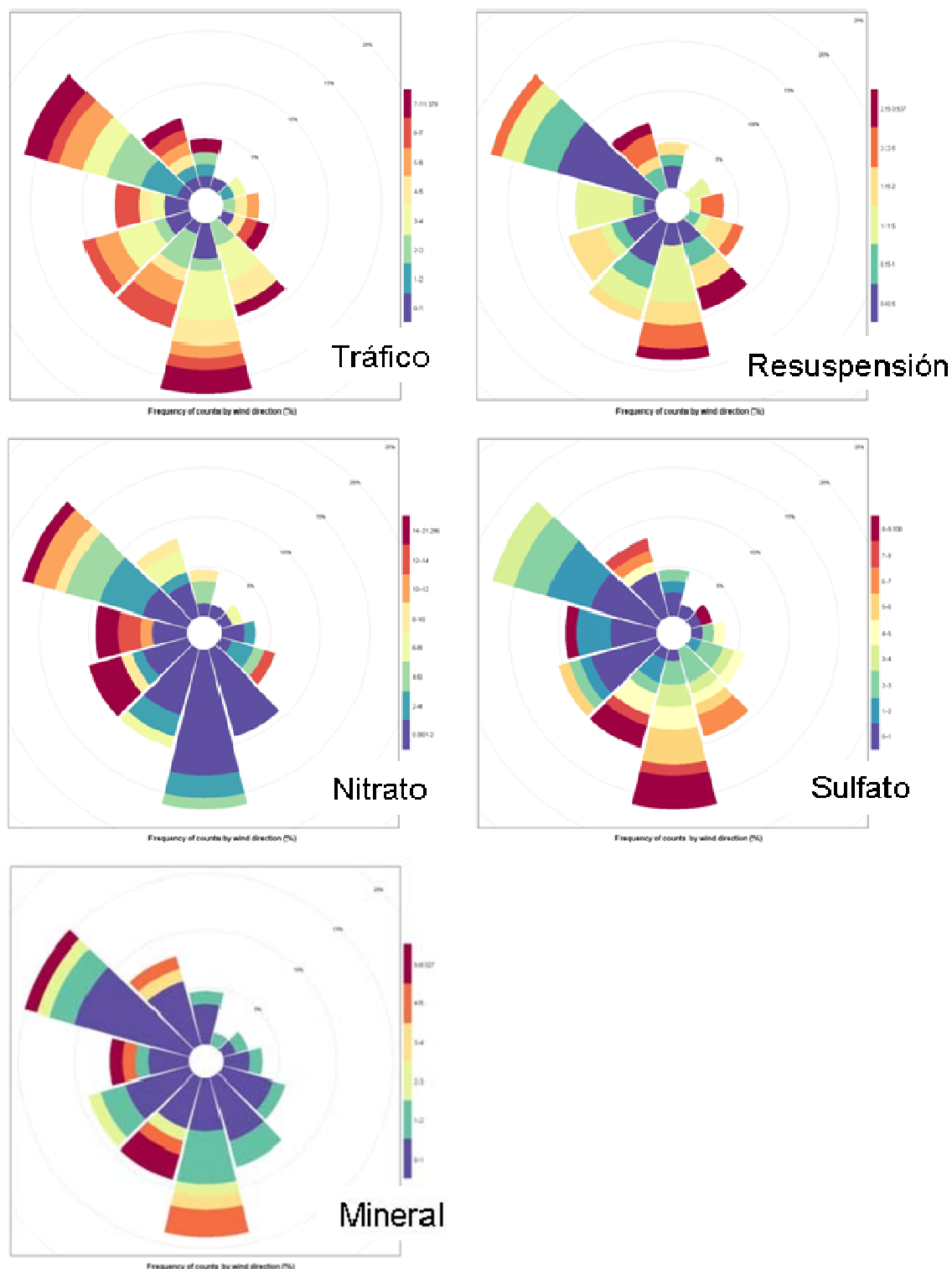


Figura 2.1.23. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las contribuciones de los factores de PM_{2.5} identificados en Albacete.

De nuevo los máximos valores de Sulfato secundario aparecen asociados a vientos de componente S, lo que indica que los procesos de transporte a escala regional tendrían una contribución mayor que las propias fuentes locales, a los niveles registrados en Albacete. Por el contrario y al igual que en la fracción gruesa, el nitrato amónico, presenta valores más altos con viento del W y del NW, lo que se asocia con la mayor

incidencia de las emisiones de los gases precursores generadas en el área metropolitana.

El factor tráfico y el de la resuspensión, presentan los valores máximos con direcciones de viento procedentes de prácticamente todos los sectores de origen, lo que indica que tienen su origen principalmente en el tráfico producido en el entorno de la misma estación.

La materia mineral por su parte presenta los valores máximos asociados tanto a viento del cuarto cuadrante, lo que indicaría su origen en el área metropolitana (resuspensión asociada al tráfico, actividades de obra o demolición,...) como a viento del S y SW, lo que puede estar relacionado con el transporte de polvo mineral resuspendido desde el entorno rural de la ciudad, por los flujos de viento a escala regional.

Análisis estacional de la contribución de los factores de PM_{2.5}

La evolución estacional de las contribuciones de los cinco factores identificados en Albacete para la fracción PM_{2.5} se muestra en la Figura 2.1.24.

En esta Figura se aprecian las mismas tendencias estacionales que en PM₁₀.

El factor de materia mineral presenta mayores valores en los meses de primavera y verano, durante episodios específicos de transporte de polvo africano.

Los factores de tráfico y resuspensión de polvo, presentan valores prácticamente constantes de 6 y 1.5 µg/m³ a lo largo de todo el periodo, si bien se aprecian valores más elevados en el periodo Octubre-Diciembre por causa de los periodos de estancamiento atmosférico típicos de estos meses.

El factor de nitrato secundario presenta valores máximos entre Noviembre y Febrero, por efecto de los mayores niveles de emisión de NO_x asociados al tráfico y a las instalaciones de calefacción y agua caliente. Durante el resto del año, dichos niveles se reducen enormemente sobre todo en los meses de verano, por los menores niveles de emisión de los gases precursores y por la inestabilidad térmica del nitrato amónico a temperaturas superiores a los 20 °C.

Por el contrario en el caso del sulfato secundario, se observan valores gradualmente más elevados entre los meses de Marzo y Octubre por los mayores niveles de radiación solar incidente, que favorecen el desarrollo de las reacciones fotoquímicas que dan lugar a la formación de sulfato, así como por los procesos de recirculación y transporte de masas de aire a escala regional.

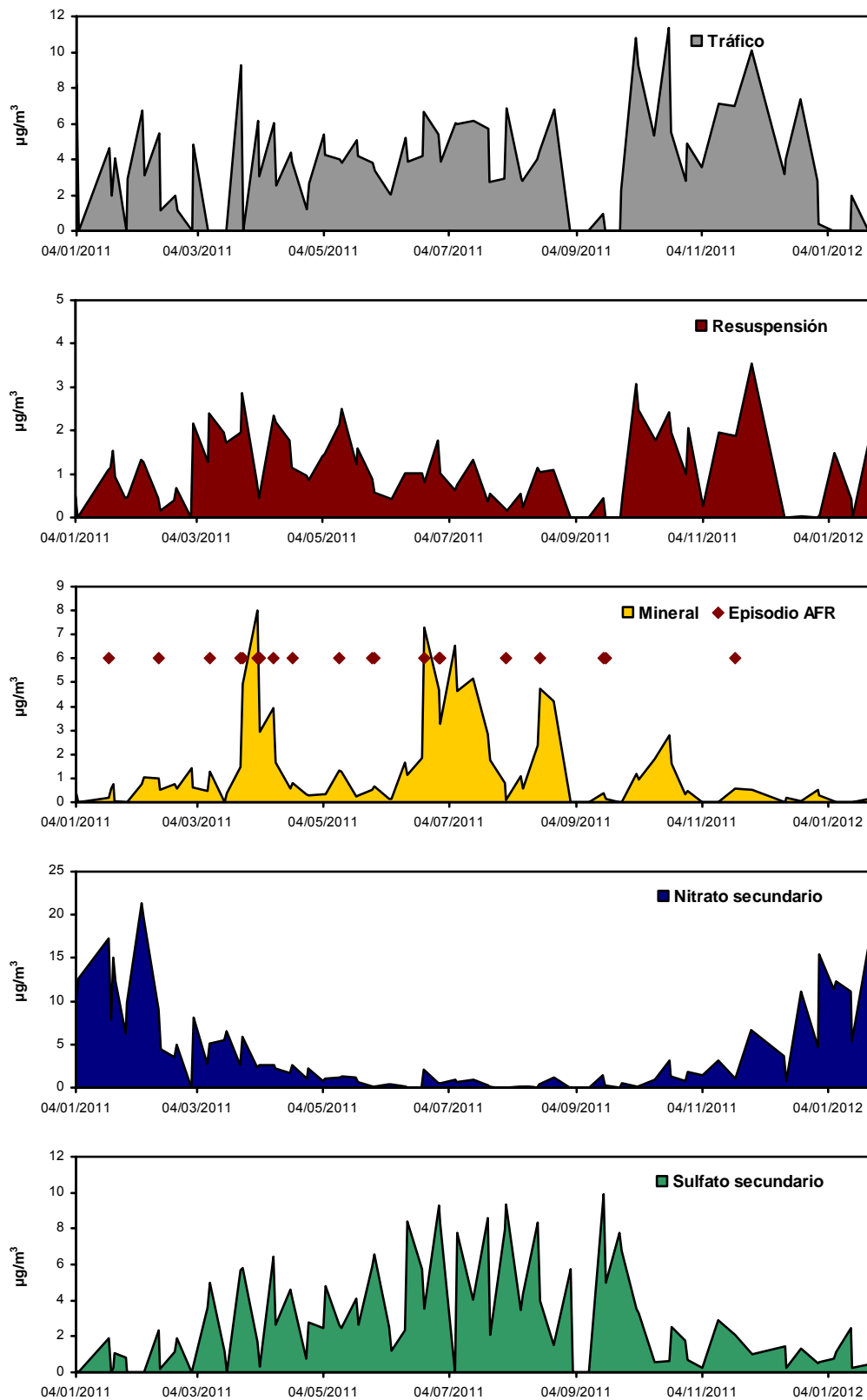


Figura 2.2.24. Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de PM_{2.5} identificadas en Albacete.

2.1.8. Conclusiones

La caracterización físico-química de PM₁₀ y PM_{2.5} (niveles medidos durante 98 días) en Albacete se realizó en el periodo entre el 04/01/2011 y el 24/01/2012, obteniéndose valores medios para el año 2011 de 21 µgPM₁₀/m³ y 14 µgPM_{2.5}/m³. Las medidas del material particulado se realizaron en el entorno de la estación de muestreo de Albacete (38°58'45"N, 01°57'07"W, 686 m snm) considerada como de fondo urbano, si bien los niveles medios registrados en la misma corresponderían a una estación de fondo rural según los rangos de variación de concentración de partículas en distintos entornos y regiones de España presentados en Querol et al. (2012).

En promedio, la suma de los componentes analizados representa el 91% de la masa de PM₁₀ y el 86% de PM_{2.5}. Los componentes mayoritarios de PM₁₀ han sido la suma de materia orgánica y carbono elemental (OM+EC = 7.4 µg/m³, 34% de PM₁₀) y la de ciertos elementos minerales como el cuarzo, los carbonatos y el Ca (CO₃²⁻ = 2.0 µg/m³, SiO₂ = 2.1 µg/m³ y Ca = 1.3 µg/m³, en total 32% de PM₁₀). Dentro de la fracción mineral, se ha estimado una contribución de 2 µg/m³ (29% de la fracción mineral y 9.5% de PM₁₀) correspondiente a aportes recibidos desde el continente africano. Los compuestos inorgánicos secundarios presentan también una contribución a PM₁₀ importante (CIS, 22%, SO₄²⁻ = 2.1 µg/m³, NO₃⁻ = 1.4 µg/m³ y NH₄⁺ = 1.1 µg/m³). En la fracción PM_{2.5} los componentes más abundantes corresponden a OM+EC y CIS que suponen un 48 y un 38 % respectivamente de la masa de PM_{2.5} (OM+EC = 6.1 µg/m³, SO₄²⁻ = 1.9 µg/m³, NH₄⁺ = 1.0 µg/m³ y NO₃⁻ = 0.71 µg/m³). El contenido de componentes minerales se ha reducido considerablemente en un 75%, ya que en su mayor parte está incluido en la fracción de partículas de tamaño grueso (PM_{2.5-10}).

Los niveles medios de OM+EC en PM₁₀ y PM_{2.5}, se encuentran en el rango de las estaciones de fondo urbano (5.9-10.4 µg/m³ y 5.0-9.3 µg/m³ para PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente). Ello implica un cierto grado de influencia de las emisiones del tráfico vehicular producidas en el entorno de la estación de medida. El nivel medio de materia mineral en PM₁₀ (6.8 µg/m³) también se encuentra dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano (4.3-11.6 µg/m³), mientras que el correspondiente a PM_{2.5} (1.7 µg/m³) estaría comprendido entre el rango de las estaciones de fondo rural (1.3-1.5 µg/m³) y el de las de fondo sub-urbano (2.8-2.9 µg/m³). Ello indica que los principales mecanismos de generación de materia mineral en Albacete, tanto la resuspensión de polvo de carretera generada por el tráfico de vehículos como la de polvo del entorno rural o los aportes de polvo africano, afectan esencialmente a las fracciones más gruesas del material particulado. Los compuestos inorgánicos secundarios (CIS, suma de SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺), trazadores del transporte atmosférico a escala regional y de emisiones industriales, presentan niveles medios muy reducidos, inferiores a los característicos del fondo rural tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5} (4.7 y 3.6 µg/m³, respectivamente). De hecho son los valores medios más bajos obtenidos para esta categoría de material particulado, en todos los emplazamientos estudiados de la Península y los archipiélagos. Se confirma así la existencia de una cierta influencia de las emisiones del tráfico en esta estación y el nulo impacto de las emisiones industriales o de instalaciones residencial de calefacción y agua caliente alimentadas por carbón. Por último, el aerosol marino en Albacete contribuye con concentraciones muy reducidas a los niveles de PM₁₀ (0.6 µg/m³) y PM_{2.5} (0.2 µg/m³).

Los niveles medios de elementos traza obtenidos en Albacete son tan reducidos, que en algunos casos correspondientes a trazadores clásicos de emisiones antropogénicas como el tráfico (Ni, Zn, Sn, Sb y Pb) o la combustión de carbón (As y Se) resultan ser inferiores a los valores correspondientes al rango mínimo de los valores obtenidos en emplazamientos de fondo rural.

De acuerdo con los valores límite establecidos a partir de 2005 por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011, la concentración media anual de PM₁₀ registrada en Albacete no superaría el valor límite anual (40 µg/m³). Por otro lado y tal y como establece el R.D. 102/2011 en el primer apartado del Anexo V, relativo a los objetivos de calidad de los datos “Si se efectúan mediciones aleatorias para evaluar los requisitos del valor límite de las partículas PM₁₀, debería evaluarse el percentil 90.4, que deberá ser inferior o igual a 50 µg/m³, en lugar del número de superaciones, que está muy influenciado por la cobertura de los datos”. En el caso de Albacete, el percentil 90.4 corresponde a 32 µg/m³, y por lo tanto se cumple la normativa en lo referente al valor límite diario. En el caso de los niveles de concentración de PM_{2.5}, el nivel medio anual registrado en la estación de Albacete ha sido de 14 µgPM_{2.5}/m³, por lo que no se superarían ni el valor límite anual para el año 2015 de 25 µgPM_{2.5}/m³, ni el valor objetivo para 2015 de 20 µgPM_{2.5}/m³, ambos establecidos por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011. Estos bajos niveles de PM contrastan con los elevados niveles registrados en esta estación en el periodo 2000-2006, en los que se han llegado a registrar valores medios anuales superiores a 50 µg/m³ y numerosas superaciones del valor límite diario (139 de promedio 2001-2003; Moreno et al., 2005).

En el caso de PM₁₀, se obtuvo una única muestra diaria con niveles PM₁₀>50 µg/m³, que coincidió con un episodio africano. Prueba de ello es el alto contenido de materia mineral (64%) obtenido durante este día. Por otro lado durante los días en que se registran niveles relativamente elevados de PM_{2.5}, son producto principalmente de los aerosoles carbonosos y de los CIS, por lo que deben de ser debidos a emisiones de origen local y regional fundamentalmente antropogénicos. Incluso en los días en que se ha identificado la existencia de aportes africanos de origen natural, predominan los componentes de granulometría fina y de origen mayoritariamente antropogénico.

En relación con la materia carbonosa obtenida en el periodo de estudio en Albacete, se registró un promedio anual de OC de 3.6 y de 3.0 µg/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente y de 0.8 y 0.7 µg/m³ de EC, en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. Como puede apreciarse, prácticamente todo el EC y el 83% del OC están presentes en el rango de tamaños de las partículas finas. El ratio medio OC/EC ha sido muy similar en ambas fracciones de tamaño, 5.8 en PM₁₀ y 6.0 en PM_{2.5}. Al comparar estos datos con la literatura, se observa que tanto los niveles de OC y EC como el ratio OC/EC en Albacete se encuentran dentro del rango habitual para estaciones rurales y remotas en Europa. Aplicando la metodología del “*EC tracer Method*” se han podido estimar valores medios de 2.2 y 1.7 µg/m³ de aerosoles carbonosos secundarios (SOC) y de 1.4 y 1.3 µg/m³ de primarios (POC) en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. Así el contenido de SOC en Albacete representa una media del 57 y 61% de las concentraciones de OC en PM₁₀ y PM_{2.5}.

La distribución granulométrica de los diferentes elementos y compuestos analizados ha permitido distinguir tres categorías. Los componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina (>70% de su concentración en PM₁₀ presente en PM_{2.5}) incluyen a ambas fracciones del aerosol carbonoso, OC y EC, al SO₄²⁻ y NH₄⁺, y a trazadores de la combustión de carbón (Se) y de fuel-oil (V). Los componentes mayoritariamente presentes en la fracción gruesa (<30% de su concentración en PM₁₀ presente en PM_{2.5}) agrupan a la mayor parte de elementos crustales, a componentes de origen marino y a un grupo de elementos metálicos. Por último los componentes con distribución granulométrica intermedia incluyen a la mayoría de elementos metálicos, así como al NO₃⁻ y al Cl⁻.

La correlación entre las especies ácidas sulfato y nitrato y el amonio, es relativamente baja en Albacete, con un elevado grado de dispersión especialmente en PM₁₀. Dicha correlación es algo más elevada y el grado de dispersión de los datos es menor en

PM_{2.5} lo que podría ser debido a la neutralización de sulfato y nitrato por otros cationes además del amonio, lo cual estaría de acuerdo con el elevado porcentaje de materia crustal determinado en el material particulado atmosférico en esta zona. La correlación entre especies ácidas y básicas mejora al incluir al Ca²⁺ y al exceso de Na⁺ respecto del asociado con Cl⁻, en el balance iónico. La evolución estacional del defecto de amonio muestra una clara tendencia estacional, con el típico máximo estival, producto de la conocida inestabilidad térmica de NH₄NO₃ en verano, si bien también se detecta un inusual exceso de amonio en PM₁₀ y PM_{2.5} durante los meses de Marzo y Abril, de hasta 150 neq/m³. En este periodo el contenido de amonio obtenido en las muestras de Albacete, no ha podido ser compensado por el de las especies ácidas determinadas. Este resultado probablemente ha contribuido a que el grado de ajuste lineal entre sulfato + nitrato y amonio haya sido tan reducido y podría deberse a deficiencias en las determinaciones analíticas del contenido de amonio. El balance iónico entre Na⁺ y Cl⁻ evidencian el defecto existente en los niveles de Cl⁻ con respecto a Na⁺ prácticamente a lo largo de todo el periodo, aunque más acusado en los meses de verano. Ello indica que sólo una parte del Na existente en la atmósfera de Albacete, se encuentra formando partículas de aerosol marino, en forma de NaCl. En consecuencia debe de encontrarse en mayor medida en forma de materia mineral y en menor grado de sulfato y nitrato sódico y cálcico en PM₁₀.

Pese a tratarse de un emplazamiento urbano, no existen patrones de variación semanal característicos para los distintos grupos de componentes. Parece claro pues que en este entorno no se ve especialmente afectado, como cabía esperar dado lo reducido de sus niveles medios, por las típicas emisiones locales de partículas, como son el tráfico o bien posibles actividades de construcción y demolición desarrolladas en las cercanías de la estación de medida. Parecen tener más incidencia en el patrón de evolución semanal, la coincidencia de los días de la semana con episodios de altos niveles relativos de concentración de partículas de tipo antropogénico local, transporte de polvo africano o recirculación regional de masas de aire.

A nivel estacional los elementos típicamente crustales muestran una clara simultaneidad durante la ocurrencia de episodios de transporte de polvo africano. Estos tuvieron lugar con mayor frecuencia e intensidad en los meses de Marzo y Abril, y en el periodo de verano. Los componentes típicos del aerosol marino, por otra parte, presentan una evolución prácticamente simétrica durante ciertos periodos del año, principalmente los meses de invierno, durante periodos de advección de masas de aire atlánticas asociados al paso de sistemas frontales sobre la Península. Por el contrario entre los meses de Mayo y Octubre, las concentraciones de Cl, Na y Mg presentan diferentes evoluciones, por lo que hay que inferir que en este periodo su origen no está relacionado con el aerosol marino. En cuanto a la evolución de los niveles de aerosoles inorgánicos secundarios (sulfato, nitrato, amonio) se observa la tendencia habitual caracterizada por máximos niveles de sulfato y mínimos de nitrato y amonio durante el periodo estival y máximos niveles de nitrato y moderados de sulfato durante el periodo de invierno. El origen de los mínimos valores de nitrato durante el verano se encuentra en la inestabilidad térmica de NH₄NO₃. Por el contrario, los niveles de sulfato son máximos en verano como consecuencia de la mayor velocidad de oxidación de SO₂. Los niveles de amonio presentan los valores más elevados durante los meses de Marzo y Abril, sin que se tenga clara la razón de tal comportamiento. Los niveles de los trazadores de las emisiones del tráfico (OM+EC, Pb, Ba, Zn) presentan un incremento durante los meses de otoño e invierno, lo cual responde a la mayor concentración de contaminantes emitidos por actividades antropogénicas (principalmente, el tráfico vehicular) durante periodos en los que habitualmente la capa de mezcla desarrolla un menor espesor. Por el contrario, los trazadores de la combustión de fuel-oil y carbón no presentan una correlación significativa durante la mayor parte del periodo de medida.

El análisis de la correlación existente entre los valores diarios de concentración de los componentes analizados y las medias vectoriales diarias de la dirección del viento, permite deducir que en Albacete los vientos más frecuentes han sido de dirección S y NW. Las características geográficas del entorno, dan lugar a flujos de viento a escala regional con estas características y hay que destacar que no siempre han tenido asociados los valores de concentración más elevados. Este es el caso del aerosol mineral, que presenta valores más elevados regularmente distribuidos entre los sectores del tercer y cuarto cuadrante, indicando un origen mixto entre la resuspensión local producto del tráfico y actividades antropogénicas urbanas (construcción, demolición,...) y el transporte a escala regional de materia mineral resuspendida por el viento y fenómenos de naturaleza convectiva en el entorno rural de la ciudad. Destacar también que los mayores valores de SO₄²⁻, en ambas fracciones de tamaño, están claramente asociados con viento del sector SSE-SSW. Ello parece indicar que pueden estar relacionados con flujos de viento a escala regional que se desarrollan en la costa mediterránea en los meses cálidos del año y que pueden dar lugar a procesos de transporte a escala regional de partículas de sulfato amónico y sódico, generadas a partir de las emisiones procedentes tanto del tráfico marino producido en el Mar Mediterráneo, como de los polígonos industriales localizados en la zona de Cartagena. Puesto que los niveles medios de SO₄²⁻ son bastante reducidos, debido a la ausencia de fuentes locales de relevancia de SO₂, los valores máximos se registrarán cuando se produzcan estos aportes externos, que incrementen los niveles de fondo existentes.

Los resultados de la identificación y cuantificación de las fuentes utilizando el modelo PMF se muestran en la Tabla 2.1.5.

Tabla 2.1.5. Principales factores identificados con PMF en Albacete. NI: No identificado.

		PM ₁₀		PM _{2.5}	
		Trazador	% contrib	Trazador	% contrib.
MINERAL	Materia mineral	Ca, Sr, Mg, Fe	18	Ca, Ti, Mg, Fe, Rb, Sr	9
	Polvo africano	Al ₂ O ₃ , Li, Ti, Mn, Sr	18	NI	-
TRAFICO	Tráfico vehicular	OC+EC, Cu, Zn, As, K, Fe	19	OC+EC, As, K, SO ₄ ²⁻	27
	Resuspensión	NI	-	Ca, Fe, Mn, Zn, Se, Pb	8
CIS	Sulfato secundario	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V	14	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V, Se	22
	Nitrato secundario	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , Zn, Pb	21	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , OC+EC, K, Zn, Pb	29
CIS/MARI NO	Compuestos de Na	Na, Mg, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	7	NI	-

Esta tabla incluye tráfico vehicular con trazadores relacionados con diferentes aspectos del tráfico rodado como emisiones del desgaste de frenos, ruedas o tubo de escape, sulfato resultado de la oxidación fotoquímica de óxidos de azufre emitidos inicialmente como gases por emisiones de tipo local que han podido ser transportados a media/larga distancia, nitrato cuyos trazadores indican su relación con las emisiones de NO_x procedentes del tráfico rodado, mineral con elementos crustales característicos del entorno local y regional. De manera independiente se ha identificado en PM₁₀ a los aportes de polvo africano, y a los compuestos de Na que agruparían a las partículas de NaCl de origen marino y a las de sulfato y nitrato sódico. En PM_{2.5} se han identificado de manera independiente los procesos de resuspensión de polvo por efecto del tráfico. Aplicando correcciones específicas se ha podido determinar que en la fracción de tamaño gruesa, la contribución en masa más elevada corresponde a la del tráfico (38%) como suma de las emisiones primarias, el nitrato secundario con origen en las emisiones del tráfico y el polvo resuspendido por el mismo, seguida de la

materia mineral como suma de las contribuciones locales y regionales y del polvo africano (32%). En el caso de la fracción fina, la mayor contribución es de nuevo y en mayor medida la del tráfico (55%), cobrando importancia en términos relativos la de los compuestos inorgánicos secundarios (31%) en detrimento de la materia mineral (9%).

2.2. Avilés

2.2.1. Composición y fuentes del material particulado (PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{2.5-10})

Las muestras analizadas para la caracterización físico-química de material particulado en Avilés se tomaron durante el periodo comprendido entre el 4 de Enero del 2011 y el 24 de Enero del 2012 en la estación de Plaza de la Guitarra. Durante dicho periodo se muestrearon PM₁₀ y PM_{2.5} con captadores MCV CAV-A. Se utilizaron para el muestreo filtros de fibra de cuarzo Pallflex circulares (150 mm de diámetro), suministrados por el Instituto de Salud Carlos III. El número de muestras totales, a razón de una media de 2 por semana, fue de 98 muestras de PM₁₀ y otras tantas de PM_{2.5}, lo que supuso una cobertura de datos respecto al muestreo planteado del 87% para ambas fracciones. Como resultado de su posterior análisis se obtuvieron niveles medios para el año 2011 de 33 µgPM₁₀/m³ y 20 µgPM_{2.5}/m³. El nivel promedio de concentración en aire de PM₁₀ es muy similar al valor automático corregido obtenido con un equipo Beta (34 µgPM₁₀/m³) confirmando la representatividad del muestreo.

La estación de muestreo de Plaza de la Guitarra (43°33'36"N - 5°55'34"O, 14 m snm) en Avilés es una de las diecinueve presentes en el Principado de Asturias. Se considera una estación de fondo urbano en zona industrial, y ha sido seleccionada por su representatividad como indicativa de calidad del aire en el municipio de Avilés. La estación está influenciada no solo por el tráfico local (49.652 vehículos en 2010, de los cuales el 80% eran turismos, una cifra superior al 72% mostrado a nivel nacional), pero también por diversas actividades industriales localizadas en los alrededores, y que incluyen, entre otras, empresas como Cristalería Española, Asturiana de Zn, Aleastur, Alcoa, Arcelor y Fertiberia. Además de estas actividades otra posible fuente de contaminación atmosférica son las actividades del puerto industrial y pesquero.

La metodología analítica aplicada a los filtros (Querol et al., 2001) se encuentra descrita en secciones anteriores. Los resultados de los análisis químicos de las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} en la estación de muestreo de Avilés aparecen reflejados en la Tabla 2.2.1, donde se recogen los valores medios, máximos y mínimos de los componentes mayoritarios y trazas.

En promedio, la suma de los componentes analizados representa el 86% de la masa de PM₁₀, y el 92% de PM_{2.5}. Es importante resaltar que la mayor parte de la masa indeterminada se debe a moléculas de agua de formación fijadas durante el muestreo y no eliminadas durante la estabilización de humedad de los filtros con el sistema convencional adoptado como referencia (Andrews et al., 2000). Los resultados muestran que en Avilés los componentes mayoritarios de PM₁₀ son la materia orgánica y el carbono elemental (este último siendo carbono grafitico, OM+EC= 12.1 µg/m³), sulfato (SO₄²⁻= 4 µg/m³), y nitrato (NO₃⁻ = 2.2 µg/m³), lo cual refleja una composición dominada por componentes carbonaceos y compuestos inorgánicos secundarios, mayormente de origen antropogénico. Después de este primer grupo de componentes destacan por orden de abundancia Na⁺, NH₄⁺, Cl⁻, CO₃²⁻ y SiO₂, todos ellos en concentraciones superiores a 1 µg/m³. En lo referente a los elementos traza, el valor medio de la suma del conjunto de elementos traza analizados es de 0.3 µg/m³. Los valores más elevados corresponden por orden de máxima concentración a Zn, Mn, P, Pb, Ti y Cu, encontrándose éstos en un rango entre 15-154 ng/m³ y estando el resto de elementos traza en concentraciones medias inferiores a 15 ng/m³. De esta manera ninguno de los elementos regulados por una legislación específica (Pb, Cd, As y Ni) sobrepasa los niveles límite anuales establecidos para el 2010 por la directiva 2008/50/CE para Pb (500 ng/m³), u objetivo para 2013 de la directiva 2004/107/CE para Cd, As y Ni (5, 6 y 20 ng/m³ respectivamente).

Tabla 2.2.1.a Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en PM₁₀. N, n° de muestras, OM, materia orgánica (OC*1.8), TC, carbono total, CIS, compuestos inorgánicos secundarios. % det, porcentaje de determinación. >LD: por debajo del límite de detección.

Avilés PM ₁₀								
µg/m ³	Promedio	Min.	Max.		ng/m ³	Promedio	Min.	Max.
N	84				Ni	2.6	<LD	80
PM ₁₀	32.6	11.0	83.0		Cu	16	2.2	70
OC	4.8	1.1	12.5		Zn	154	15	658
EC	3.5	0.5	14.5		Ga	0.4	<0.01	3.1
TC	8.3	1.6	23.3		Ge	<LD	<LD	<LD
SiO ₂	1.4	<LD	5.4		As	1.2	0.1	3.4
CO ₃ ²⁻	1.4	<0.01	3.8		Se	0.7	<0.01	2.8
Al ₂ O ₃	0.5	<0.01	1.8		Rb	0.7	0.1	3.7
Ca	0.9	0.2	2.5		Sr	3.7	0.8	9.1
Fe	0.7	0.1	2.7		Y	0.1	<LD	0.6
K	0.2	0.1	0.7		Zr	5.3	<LD	11
Mg	0.3	0.1	0.5		Nb	0.2	<LD	0.9
Na	1.6	0.4	3.8		Mo	1.4	<LD	7.7
SO ₄ ²⁻	4.0	0.6	15.2		Cd	0.4	<0.01	2.3
NO ₃ ⁻	2.2	0.2	12.1		Sn	2.9	0.4	11
Cl ⁻	1.4	<0.01	5.3		Sb	2.1	0.1	11
NH ₄ ⁺	1.5	0.2	7.6		Cs	0.1	<0.01	1.1
					Ba	10	<LD	40
					La	0.25	0.02	0.8
Mineral	5.4	<0.01	15.0		Ce	0.43	<0.01	1.3
CIS	7.2	0.9	33.8		Pr	0.03	<LD	0.1
OM	8.6	2.0	22.5		Nd	0.13	<LD	0.4
EC	3.5	0.5	14.5		Sm	0.03	<LD	0.1
Marino	2.8	0.1	8.8		Eu	0.01	<LD	0.04
Trazas	0.3	<0.01	0.8		Gd	0.03	<LD	0.1
Indet.	4.5	<0.01	28.4		Tb	<0.01	<LD	0.02
% det.	86	54	136		Dy	0.03	<LD	0.1
OC/EC	1.7	0.6	4.3		Ho	<0.01	<LD	0.02
					Er	0.01	<LD	0.1
					Tm	<0.01	<0.01	<0.01
					Yb	<0.01	<LD	0.05
					Lu	<0.01	<0.01	<0.01
					Hf	0.11	<LD	0.4
					Ta	<LD	<LD	<LD
					W	<LD	<LD	<LD
					Tl	0.17	<0.01	0.8
					Pb	20	1.2	76
					Bi	0.2	<0.01	0.8
					Th	<LD	<LD	<LD
					U	0.08	<LD	0.4

ng/m ³	Promedio	Min.	Max.
Li	0.4	<0.01	2.4
Be	<0.01	<0.01	0.1
P	25	<0.01	174
B	<LD	<LD	<LD
Sc	<0.01	<0.01	0.1
Ti	16	1.1	59
V	2.4	0.3	9.7
Cr	2.0	<LD	15
Mn	25	1.2	111
Co	0.2	<0.01	0.5

Tabla 2.2.1.b Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en PM_{2.5}. N, n° de muestras, OM, materia orgánica (OC*1.8), TC, carbono total, CIS, compuestos inorgánicos secundarios. % det, porcentaje de determinación. >LD: por debajo del límite de detección.

Avilés PM _{2.5}								
µg/m ³	Promedio	Min.	Max.		ng/m ³	Promedio	Min.	Max.
N	85				Ni	1.2	<LD	5.5
PM _{2.5}	19.4	3.0	45.0		Cu	6.6	0.9	43
OC	3.9	1.4	11.2		Zn	62	14	210
EC	2.9	0.6	17.2		Ga	0.2	<LD	1.0
TC	6.8	2.1	19.7		Ge	<LD	<LD	<LD
SiO ₂	0.5	<LD	2.6		As	0.9	0.1	3.2
CO ₃ ²⁻	0.6	0.1	1.9		Se	0.4	<0.01	1.6
Al ₂ O ₃	0.2	<LD	0.9		Rb	0.5	<0.01	3.0
Ca	0.4	0.1	1.3		Sr	1.1	<0.01	4.1
Fe	0.3	<0.01	1.5		Y	<LD	<LD	<LD
K	0.1	<0.01	0.5		Zr	4.7	<LD	15
Mg	0.1	<0.01	0.2		Nb	<0.01	<LD	0.3
Na	0.3	<0.01	1.3		Mo	<LD	<LD	<LD
SO ₄ ²⁻	2.9	0.5	10.0		Cd	0.2	<0.01	1.0
NO ₃ ⁻	0.9	<0.01	5.8		Sn	1.1	0.1	4.7
Cl ⁻	0.2	<0.01	1.6		Sb	0.9	<LD	11
NH ₄ ⁺	1.3	0.2	6.9		Cs	0.1	<0.01	0.9
					Ba	2.6	<LD	11
					La	0.10	<LD	0.3
Mineral	2.1	0.4	6.5		Ce	0.19	<LD	0.6
CIS	5.2	1.4	21.3		Pr	<0.01	<LD	0.1
OM	7.1	2.5	20.1		Nd	0.04	<LD	0.1
EC	2.9	0.6	17.2		Sm	0.01	<LD	0.1
Marino	0.5	0.1	2.9		Eu	<0.01	<0.01	0.03
Trazas	0.1	<0.01	0.4		Gd	0.01	<LD	0.1
Indet.	1.6	<0.01	11.4		Tb	<0.01	<LD	0.02
% det.	92	68	147		Dy	0.01	<LD	0.1
OC/EC	2.0	0.1	7.1		Ho	<0.01	<LD	0.02
					Er	<0.01	<LD	0.04
					Tm	<0.01	<0.01	<0.01
					Yb	<0.01	<LD	0.03
					Lu	<0.01	<0.01	<0.01
					Hf	0.10	<LD	0.5
					Ta	<LD	<LD	<LD
					W	<LD	<LD	<LD
					Tl	0.15	<0.01	0.7
					Pb	13	0.8	63
					Bi	0.14	<LD	0.5
					Th	<LD	<LD	<LD
					U	<LD	<LD	<LD
ng/m ³	Promedio	Min.	Max.		ng/m ³	Promedio	Min.	Max.
Li	0.2	<0.01	1.4					
Be	<0.01	<0.01	<0.01					
P	9.5	<LD	59					
B	<LD	<LD	<LD					
Sc	<0.01	<0.01	<0.01					
Ti	4.5	<LD	18					
V	1.7	0.3	7.8					
Cr	0.8	<LD	11					
Mn	11	0.5	52					
Co	0.2	<0.01	2.7					

En lo que respecta a los componentes mayoritarios de la fracción fina PM_{2.5} de nuevo la composición está dominada por el contenido en materia orgánica y el carbono elemental (OM+EC= 10 µg/m³), sulfato (SO₄²⁻= 2.9 µg/m³) y en mucha menor proporción amonio (NH₄⁺= 1.3 µg/m³) y nitrato (NO₃⁻= 0.9 µg/m³), mostrando un

predominio más claro de las fases carbonaceas e inorgánicas secundarias respecto a la fases marina y mineral que la muestra de PM₁₀, como cabía esperar al tratarse de partículas de menor tamaño. De nuevo los elementos traza se encuentran en muy bajas concentraciones, sumando de media un total de 0.1 µg/m³, de ellos los elementos más abundantes son Zn, Pb, Mn, P y Cu, en un rango entre 7 y 62 ng/m³.

La composición de material particulado en Avilés se muestra en la Figura 2.2.1, y se puede resumir de la siguiente forma: PM₁₀ 37% materia orgánica + carbono elemental (OM+EC, 12 µg/m³ de media), 22% CIS (compuestos inorgánicos secundarios, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, 7 µg/m³ de media), 17% material cristal (suma de Ca, Fe, Al₂O₃, SiO₂, etc., con una media de 5 µg/m³), 9% aerosol marino (Na⁺+Cl⁻, 3 µg/m³ media), 1% trazas (<1 µg/m³ de media) y un 14% no determinado con un valor de 4 µg/m³ de media. Dentro de la materia mineral se ha calculado, tal como se describió previamente, que la proporción relacionada con intrusioniones de masas de aire del continente africano en esta zona alcanza un valor de 1 µg/m³. La fracción fina, PM_{2.5}, está compuesta por: 51% materia orgánica + carbono elemental (10 µg/m³ de media), 26% CIS (5 µg/m³ de media), 11% cristal (con una media de 2 µg/m³), 3% marino (<1 µg/m³ media), 1% trazas (<1 µg/m³ de media) y un 8% no determinado (2 µg/m³ de media).

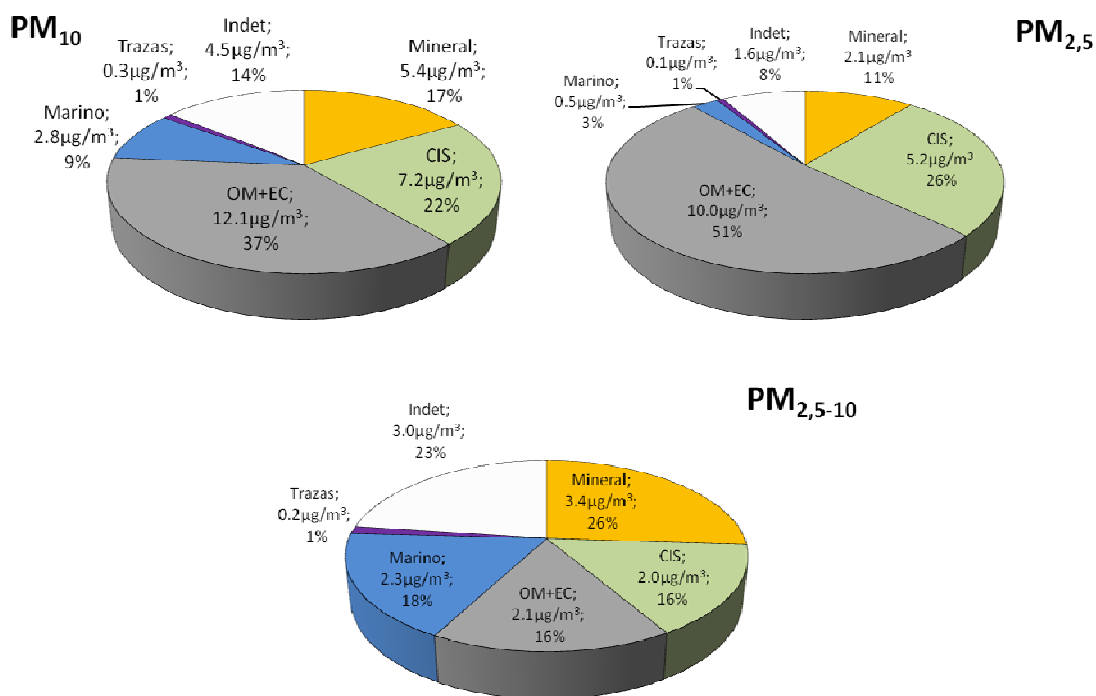


Figura 2.2.1. Composición media de PM₁₀, PM_{2.5} y PM_{2.5-10} en Avilés durante el periodo de Enero 2011- Enero 2012. CIS: compuestos inorgánicos secundarios. OM+EC: materia orgánica y carbono elemental. Indet.: indeterminado.

La Figura 2.2.1 también muestra la diferencia química entre las fracciones gruesa (PM_{2.5-10}) y fina (PM_{2.5}). La fracción más gruesa muestra una composición muy heterogénea que, aunque dominada por la materia mineral (3 µg/m³), tiene concentraciones muy similares de aerosol marino, compuestos inorgánicos secundarios y OM+EC (todos entorno a un valor de 2 µg/m³). En contraste la fracción más fina como se ha visto está claramente dominada por OM+EC (10 µg/m³), y compuestos inorgánicos secundarios (5 µg/m³). El dominio de compuestos carbonosos

y secundarios implica una clara influencia de actividades antropogénicas en la calidad del aire de la zona, el estudio de las posibles fuentes de estos contaminantes se explicará en detalle a lo largo de este informe.

La variabilidad del porcentaje de la masa indeterminada (14-8% en promedio anual) con respecto a las concentraciones diarias de PM₁₀ y PM_{2.5} se muestra en la Figura 2.2.2. El objeto de este estudio es interpretar el origen de la fracción indeterminada, en función de su posible estacionalidad o dependencia de factores como la masa total de partículas o de alguno de sus componentes químicos. En el caso de Avilés, los resultados muestran que, en promedio, no se detecta una dependencia con las concentraciones elevadas de PM, con la excepción de valores puntuales en la fracción gruesa, de tal modo que el porcentaje de indeterminación se mantiene mayormente dentro del rango 0-20% en el caso de las muestras de PM₁₀. Además, el porcentaje de indeterminación es mayoritariamente positivo (>0), lo que implica que existe un porcentaje de masa cuyo origen no se ha determinado y que está probablemente relacionado con la absorción de moléculas de agua por parte del filtro o las partículas recogidas sobre él, así como por agua de formación y cristalización de componentes del material particulado. No se detecta ninguna tendencia estacional de la masa indeterminada en PM₁₀, si bien los valores negativos se obtuvieron en filtros muestreados durante Noviembre 2011- Enero 2012. Estos valores coinciden con concentraciones más elevadas que la media de materia orgánica, mientras que los niveles más elevados de masa indeterminada coinciden en general, y especialmente en primavera, con niveles elevados de CIS.

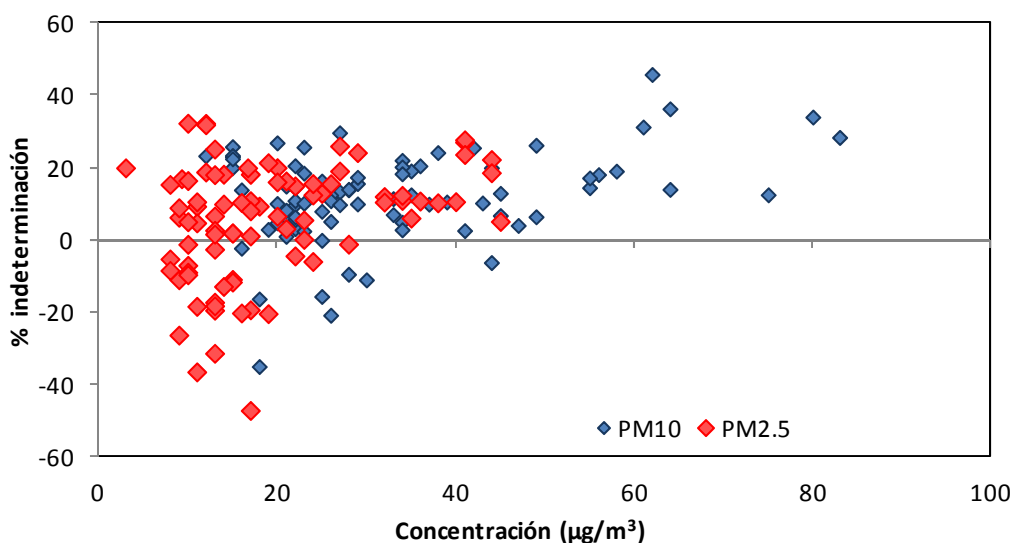


Figura 2.2.2. Relación entre la concentración media diaria de PM₁₀ y PM_{2.5} en Avilés y el porcentaje de masa indeterminada según los análisis químicos.

En el caso de las muestras de PM_{2.5} se observa que si bien no hay una tendencia estacional los niveles de indeterminación siguen la misma pauta que en las muestras de PM₁₀, esto es, valores negativos para las muestras recogidas durante el periodo Noviembre 2011 – Enero 2012, coincidiendo de nuevo con elevadas concentraciones de materia orgánica y carbono elemental. Así mismo, sí que se aprecia una correlación entre los valores de indeterminación positivos elevados y las concentraciones de CIS. Además en el caso de PM_{2.5}, se observa que el porcentaje de indeterminación incrementa de forma muy marcada, alcanzando valores especialmente de signo negativo, para concentraciones de PM_{2.5} < 20 µg/m³. Este resultado indica que en este caso se produce una sub-estimación de la masa de partículas, lo cual implica

probables errores en la pesada de los filtros, y/o mayores incertidumbres en las determinaciones analíticas debido a las bajas concentraciones (tanto en la pesada como en los análisis químicos). Estos errores son mucho más frecuentes en Avilés en PM_{2.5} que en PM₁₀, y se producen durante los días con menores concentraciones de partículas atmosféricas.

En base a los niveles y la composición química presentada en las Tablas 2.2.1.a y 2.2.1.b, es posible comparar los resultados con los valores límite establecidos por las directivas 2004/107/CE, 2008/50/CE y R.D. 102/2011. Según los resultados, la concentración media anual de PM₁₀ registrada en Avilés no superaría el valor límite anual (40 µg/m³) pero sí el valor límite diario (no superar más de 35 días al año la concentración diaria de 50 µg/m³). Esta es una de las pocas estaciones españolas que incumplen esta norma. El promedio anual de PM_{2.5} es inferior al valor límite anual de 25 µg/m³ establecido para 2015. Finalmente, del conjunto de elementos traza analizados el único sometido a legislación específica es el Pb, con un nivel límite anual de 500 ng/m³. Se contemplan también niveles objetivo para 2013 de Cd (5 ng/m³), As (6 ng/m³) y Ni (20 ng/m³). Los niveles medios anuales de estos elementos en Avilés (Pb=20 ng/m³, con un máximo diario de 76 ng/m³, Cd= 0.4 ng/m³, con un máximo diario de 2.3 ng/m³, As=1.2 ng/m³, con un máximo diario de 3.4 ng/m³ y Ni=2.6 ng/m³, con un máximo diario de 78 ng/m³) se encuentran por debajo de dichos valores límite y objetivo, en promedio anual. Destaca únicamente el valor máximo diario alcanzado por el Ni (78 ng/m³), que aunque en promedio anual no sobrepasa el valor objetivo, puede ser considerado elevado.

En la Tabla 2.2.2 se muestra la composición química media de Avilés en relación con otras localidades españolas previamente estudiadas de fondo rural, urbano y de tráfico. Observando esta comparación se aprecia que los valores medios de PM₁₀ y PM_{2.5} mostrados se enmarcan dentro del grupo de estaciones tanto de fondo urbano, como de fondo urbano con influencia industrial. En cuanto a los diferentes componentes químicos, los niveles de OM+EC son superiores a los registrados en otras estaciones similares, y se encuentran más próximos al rango mostrado por estaciones de hotspot de tráfico. La materia mineral es sin embargo mucho más baja del resto de estaciones de este tipo, aunque es similar a los niveles analizados por ejemplo en Santander. Considerando la localización de Avilés, y la influencia de la Ría, el aporte marino se encuentra en el rango de otras localidades próximas a la costa como Torrelavega o Huelva. Por último los CIS (suma de SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺) son similares al resto de estaciones de fondo urbano/industrial como Villareal y Huelva.

En la fracción fina de PM_{2.5} sin embargo las concentraciones de OM+EC sí son similares a otras estaciones de fondo urbano/industrial y equivalentes a las analizadas en Barcelona o Bailén, y la carga mineral se sitúa en el rango inferior de estaciones similares. El aerosol marino en esta fracción es ligeramente bajo para una estación tan próxima a la costa. Los CIS por su parte no son en general muy elevados en comparación con estaciones del mismo tipo, especialmente en el caso del sulfato (2.9 µg/m³).

Asimismo, en la Tabla 2.2.3 (extraída de Querol et al., 2007) se muestran los rangos medios de concentración habituales de elementos traza para estaciones de fondo urbano y fondo rural en España en PM₁₀, junto con los niveles medios registrados en estaciones bajo la influencia de actividades antropogénicas específicas (industrias tales como acerías, cerámica, metalurgia, etc.). La comparación de los resultados de Avilés muestra que las concentraciones de elementos traza en esta estación se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano (Tabla 2.2.3).

Tabla 2.2.2a. Composición química promedio de PM₁₀ en Avilés (AVL) durante 2011-2012, y comparación con resultados de estaciones ubicadas en diferentes comunidades autónomas españolas (Querol et al., 2012). N, n^o de muestras, OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, CIS, compuestos inorgánicos secundarios. Indet.: indeterminado. NmSO₄²⁻: sulfato no marino. ND: Sin datos. MON, Monagrega; BEM, Bemantes; MONT, Montseny; BU, Burgos; PM, Palma de Mallorca; CAR-SA, Cartagena Santa Ana; PONF, Ponferrada; OND, Onda; ALC, Alcobendas; BA, Badajoz; MEL, Melilla; SANT, Santander; LPM, Las Palmas de Gran Canaria; L'AL, L'Alcora; TOR, Torrelavega; BCN-CSIC, Barcelona CSIC; HUE, Huelva; ALG, Algeciras; LBAR, Los Barrios; LIN, La Línea; VLR, Vila-real; LLO, Llodio; PUE, Puertollano; BAIL, Bailén; CAR-BA, Cartagena-Bastarreche; T, Tarragona; M-99 y M-07, Madrid campaña 1999-2000 y 2007; L'H, L'Hospitalet; BCN-SAG, Barcelona Sagrera. #Cartagena-Santa Ana registra valores altos de aporte mineral debido a los trabajos de construcción próximos a la estación de medida durante el periodo de estudio.

	MON	BEM	MONT	BU	PM	CAR-SA#	PONF	OND	ALC	BA	MEL	SANT	LPM
µg/m³	Fondo rural			Fondo sub-urbano		Fondo suburbano-industrial			Fondo urbano				
PM₁₀	21	19	19	29	28	45*	23	28	32	32	39	35	44
N	132	87	157	98	86	92	100	270	84	89	105	113	88
OM+EC	2.8	5.5	3.8	7.8	5.1	4.7	7.1	3.9	10.4	6.7	8.7	5.9	7.9
Mineral	5.2	2.5	4.8	6.0	7.8	16.7#	6.8	9.4	8.6	9.0	11	4.3	11.6
Marino	0.7	2.6	0.5	1.1	3.1	2.3	1	0.9	1.2	1.7	5	4.8	11.5
CIS	7.5	5.2	6.0	6.4	7.6	9.9	5.8	6.1	6.4	5.7	9	10	4.9
nmSO ₄ ²⁻	3.7	3.0	2.8	3.0	3.8	4.6	3.3	4.3	2.9	2.4	4.2	4.2	2.7
NO ₃ ⁻	2.5	0.9	2.0	1.9	2.3	3.6	1.3	1.1	2.0	2.2	3.2	3.7	1.6
NH ₄ ⁺	1.3	1.3	1.2	1.6	1.5	1.7	1.2	0.8	1.5	1.1	1.4	2.1	0.8
indet.	4.8	3.2	3.9	7.7	4.4	11.4	2.0	7.7	5.4	8.9	5	8.0	8.1
%													
OM+EC	13	29	20	27	18	10	31	14	33	21	22	17	18
Mineral	25	13	25	21	28	37#	30	34	27	28	28	13	26
Marino	3	14	3	4	11	5	4	3	4	5	13	14	26
CIS	36	27	32	22	27	22	25	22	20	18	23	29	11
nmSO ₄ ²⁻	18	16	15	10	14	10	14	15	9	8	11	12	6
NO ₃ ⁻	12	5	11	7	8	8	6	4	6	7	8	11	4
NH ₄ ⁺	6	7	6	6	5	4	5	3	5	3	4	6	2
indet.	23	17	21	27	16	25	9	28	17	28	13	24	18

Tabla 2.2.2a (continuación).

	L'AL	TOR	BCN- CSIC	HUE	ALG	LBAR	LIN	VLR	LLO	PUE	BAIL	CAR- BA	T	AVL	M-99	M-07	L'H	BCN- SAG
µg/m³	Fondo urbano-industrial														Hotspots de tráfico			
PM₁₀	35	36	45	37	38	28	42	37	32	43	62	47	37	33	48	41	50	46
N	327	114	379	91	79	72	90	318	85	110	41	98	88	84	69	95	115	90
OM+EC	4.9	8.4	11.2	6.4	5.8	3.9	5.1	6.2	8.2	11.0	15	11.3	8.8	12.1	17.9	12.7	13.3	11.3
Mineral	16.4	6.0	13.8	11.8	7.6	6.6	10.5	14.1	7.3	13.2	23#	10.7	9.2	5.4	15.2	12.8	12.9	15.2
Marino	1.1	2.7	1.8	2.8	3.5	2.5	4.9	1.5	2.3	1.1	1.2	1.5	2.3	2.8	0.8	1.2	2.3	2.4
CIS	6.2	10	11.6	7.9	10.0	9.2	11.4	7.2	8.7	10.0	11.5	9.1	10.2	7.2	7.7	7.0	15.3	10.8
nmSO ₄ ²⁻	4.2	4.2	5.1	4.7	5.0	5.5	6.5	4.7	5.4	4.7	6.8	5.1	4.9	4.0	4.4	3.1	6.8	4.9
NO ₃ ⁻	1.3	3.5	5.1	1.8	3.5	2.4	3.6	1.8	1.5	2.9	3.2	2.7	3.9	2.2	2.1	2.4	5.8	3.9
NH ₄ ⁺	0.7	2.3	1.4	1.5	1.4	1.4	1.3	0.7	1.6	2.4	1.5	1.3	1.5	1.5	1.2	1.5	2.7	2.0
indet.	6.6	7	6.5	8.1	10.8	6.0	10.1	8.3	5.5	7.7	11.5	14.4	6.5	4.5	6.4	7.2	6.2	6.3
%																		
OM+EC	14	25	24	17	15	14	12	17	26	26	24	24	24	37	37	31	27	25
Mineral	47	18	25	32	20	24	25	38	23	31	37#	23	25	17	32	31	26	33
Marino	3	8	4	8	9	9	12	4	7	3	2	3	6	9	2	3	5	5
CIS	18	29	27	21	26	33	27	19	27	23	19	19	28	22	16	17	31	23
nmSO ₄ ²⁻	12	12	12	13	13	19	15	13	17	11	11	11	13	12	9	7	14	11
NO ₃ ⁻	4	10	11	5	9	8	9	5	5	7	5	6	11	6	4	6	12	8
NH ₄ ⁺	2	7	4	4	4	5	3	2	5	6	2	3	4	4	3	4	5	4
indet.	19	21	20	22	29	21	24	22	17	18	19	31	18	14	13	17	12	14

Tabla 2.2.2b. Composición química promedio de PM_{2.5} en Avilés (AVL) durante 2011-2012, y comparación con resultados de estaciones ubicadas en diferentes comunidades autónomas españolas (Querol et al., 2012). N: número de muestras; OM+EC, materia orgánica + carbono elemental; nmSO₄²⁻, sulfato no marino, CIS: compuestos inorgánicos secundarios. ND: Sin datos. MON, Monagrega; BEM, Bemantes; MONT, Montseny; BU, Burgos; PM, Palma de Mallorca; CAR-SA, Cartagena Santa Ana; PONF, Ponferrada; OND, Onda; ALC, Alcobendas; BA, Badajoz; MEL, Melilla; SANT, Santander; LPM, Las Palmas de Gran Canaria; L'AL, L'Alcora; TOR, Torrelavega; BCN-CSIC, Barcelona CSIC; HUE, Huelva; ALG, Algeciras; LBAR, Los Barrios; LIN, La Línea; VLR, Vila-real; LLO, Llodio; PUE, Puertollano; BAIL, Bailén; CAR-BA, Cartagena-Bastarreche; T, Tarragona; M-99 y M-07, Madrid campaña 1999-2000 y 2007; L'H, L'Hospitalet; BCN-SAG, Barcelona Sagrera. #Cartagena-Santa Ana registra valores altos de aporte mineral debido a los trabajos de construcción próximos a la estación de medida durante el periodo de estudio.

	MON	BEM	MONT	BU	PM	CAR-SA#	PONF	OND	ALC	BA	MEL	SANT	LPM
µg/m³	Fondo rural			Fondo sub-urbano		Fondo suburbano-industrial			Fondo urbano				
PM_{2.5}	12	14	14	22	18	22	16	20	25	19	19	19	18
N	ND	45	255	98	87	98	99	137	34	95	109	104	47
OM+EC	ND	3.8	3.7	5.4	5.2	4.0	5.7	ND	9.3	5.0	6.8	5.3	6.6
Mineral	ND	1.5	1.3	2.8	2.9	3.1	2.1	ND	2.7	2.6	3	1.4	3.0
Marino	ND	1.0	0.2	0.8	0.9	0.6	0.6	ND	0.6	0.5	1.0	0.9	1.6
CIS	ND	4.4	5.1	5.0	6.4	7.0	5.1	ND	5.3	4.3	6	7	3.0
nmSO ₄ ²⁻	ND	2.9	2.8	2.4	3.6	3.5	2.9	ND	2.7	2.1	3.3	3.3	1.9
NO ₃ ⁻	ND	0.4	1.2	1.2	1.0	1.7	0.9	ND	1.3	1.0	1.0	2.0	0.4
NH ₄ ⁺	ND	1.2	1.1	1.4	1.9	1.9	1.3	ND	1.4	1.1	1.4	1.7	0.7
Indet	ND	3.3	3.4	8.0	2.6	7.3	1.8	ND	7.1	6.6	2	3	3.8
%													
OM+EC	ND	27	27	25	29	18	36	ND	37	26	36	29	37
Mineral	ND	11	12	13	16	14	13	ND	11	14	16	8	17
Marino	ND	7	2	4	5	3	4	ND	2	3	5	5	9
CIS	ND	31	36	23	36	32	32	ND	21	23	32	39	17
nmSO ₄ ²⁻	ND	21	17	11	20	16	18	ND	11	11	17	18	11
NO ₃ ⁻	ND	3	11	5	6	8	6	ND	5	5	5	11	2
NH ₄ ⁺	ND	9	8	6	11	9	8	ND	6	6	7	9	4
Indet	ND	24	22	36	14	33	11	ND	28	35	11	17	21

Tabla 2.2.2b. (continuación).

	L'AL	TOR	BCN-CSIC	HUE	ALG	LBAR	LIN	VLR	LLO	PUE	STC	BAIL	CAR-BA	T	AVL	M-99	M-07	L'H	BCN-SAG
µg/m³	Fondo urbano-industrial															Hotspots de tráfico			
PM_{2.5}	24	ND	30	19	25	ND	24	25	24	29	23	33	ND	22	19	34	21	35	28
N	146	ND	402	49	82	ND	85	113	44	111	92	40	ND	43	85	38	104	63	45
OM+EC	ND	ND	11.0	6.0	5.2	ND	4.7	ND	8.3	8.6	6.0	10.5	ND	7.8	10.0	17.3	9.8	13.4	12.2
Mineral	ND	ND	4.7	2.7	2.5	ND	2.5	ND	2.3	2.9	5.1	5.8	ND	1.9	2.1	5.6	2.5	4.2	4.2
Marino	ND	ND	0.6	0.8	0.9	ND	0.8	ND	1.2	0.7	1.4	0.5	ND	1.0	0.5	0.5	0.6	0.9	0.7
CIS	ND	ND	9.0	5.5	6.7	ND	7.5	ND	7.4	8.3	5.1	8.9	ND	7.2	5.2	6.5	5.3	13	8.3
nmSO ₄ ²⁻	ND	ND	4.4	3.6	3.9	ND	4.7	ND	4.9	3.7	3.7	5.8	ND	3.9	2.9	3.8	2.3	5.8	4.2
NO ₃ ⁻	ND	ND	3	0.5	1.2	ND	1.0	ND	0.8	2.0	0.7	1.8	ND	1.9	0.9	1.3	1.5	4	2.3
NH ₄ ⁺	ND	ND	1.7	1.4	1.5	ND	1.8	ND	1.7	2.5	0.9	1.4	ND	1.4	1.3	1.4	1.5	3.2	2
Indet	ND	ND	4.8	4.0	9.4	ND	8.5	ND	4.8	8.5	5.4	7.7	ND	4.1	1.6	4.1	2.3	3.5	2.6
%																			
OM+EC	ND	ND	33	32	21	ND	20	ND	35	30	26	32	ND	35	51	51	47	38	44
Mineral	ND	ND	14	14	10	ND	10	ND	10	10	22	17	ND	9	11	16	12	12	15
Marino	ND	ND	2	4	4	ND	3	ND	5	2	6	1	ND	5	3	1	3	3	3
CIS	ND	ND	31	29	27	ND	31	ND	31	29	22	27	ND	33	26	19	26	37	30
nmSO ₄ ²⁻	ND	ND	14	19	16	ND	20	ND	20	13	16	17	ND	18	14	11	11	17	15
NO ₃ ⁻	ND	ND	10	3	5	ND	4	ND	3	7	3	5	ND	9	5	4	7	11	8
NH ₄ ⁺	ND	ND	6	7	6	ND	8	ND	7	9	4	4	ND	6	7	4	7	9	7
Indet	ND	ND	21	21	38	ND	35	ND	20	29	23	23	ND	19	8	12	11	10	9

Tabla 2.2.3. Rangos medios de concentración de elementos traza en Avilés en comparación con las habituales para estaciones de fondo urbano y fondo rural en España en PM₁₀, junto con los niveles medios registrados en estaciones bajo la influencia de actividades antropogénicas específicas. Se resaltan en negrita los trazadores de los diferentes tipos de emisiones. Fuente: Modificado de Querol et al. (2007). * niveles generalmente <1.6, pero superiores en Madrid y Ponferrada por uso de carbón en calefacción. # excluido Santander (166 ng/m³, valor recomendado OMS 150 ng/m³). Metal.: metalurgia.

ng/m ³	Fondo rural		Fondo urbano		Acería	Acero inoxidable	Metal (cobre)	Metal (zinc)	Petroquímica		Cerámica Vidrio		Ladrillera	AVILES
	min	max	min	max	media	media	media	media	min	max	min	max	media	media
Li	0.1	0.2	0.2	0.7	0.4	0.8	0.4	0.4	0.4	1.1	0.6	1.2	2.0	0.4
Be	0.01	0.02	0.02	0.05	0.06	0.02	0.05	0.06	0.01	0.06	0.02	0.05	0.07	0.01
Sc	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.3	0.3	0.5	0.3	<0.01
Ti	7	19	18	83	25	52	71	35	22	66	33	56	99	16
V	2	5	2	12	8	25	6	12	8	21	4	6	138	2
Cr	1	1	2	8	25	35	2	3	3	5	3	7	3	2
Mn	5	5	4	29#	87	25	15	13	8	12	6	8	23	25
Co	0.1	0.1	0.2	0.5	0.5	0.7	0.3	0.4	0.2	0.8	0.4	0.7	0.6	0.2
Ni	2	3	2	7	33	24	4	7	4	9	3	4	24	3
Cu	2	8	7	112	33	15	67	17	20	28	4	11	66	16
Zn	12	26	14	97	420	103	41	492	31	56	45	194	21	154
Ga	0.1	0.2	0.1	0.3	0.4	0.3	0.4	0.2	0.1	0.4	0.2	0.4	1.2	0.4
Ge	0.1	0.3	0.04	0.3	0.2	0.2	0.3	0.04	0.14	0.22	0.05	0.2	0.1	<0.05
As	0.3	0.4	0.3	2.8*	1.8	1.2	4.9	1.0	0.5	2.1	1.7	5.2	1.6	1.2
Se	0.3	0.5	0.3	1.3	2.8	0.7	1.3	0.6	0.5	0.7	1.0	2.4	2.2	0.7
Rb	0.5	0.6	0.5	1.8	1.1	1.0	1.5	1.0	0.7	1.6	1.2	2.5	5.6	0.7
Sr	1	5	3	10	3	7	4	8	4.7	4.8	3	4	11	4
Y	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1	0.3	0.3	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	0.1
Zr	3	4	2	10	2	5	2	2	2	7	10	21	4	5
Nb	0.05	0.1	0.05	0.4	0.1	0.23	0.2	0.14	0.1	0.3	0.2	0.3	0.36	0.2
Mo	3	4	2	5	16	20	4	2	2	8	2	5	4	<2
Cd	0.2	0.2	0.1	0.7	1.2	0.3	0.6	0.7	0.1	0.3	0.6	1.6	0.3	0.4
Sn	1	1	1	6	38	2	2	2	1.7	2.3	1	1	NA	3
Sb	0.6	0.6	1	17	2	1.6	2	3.2	1	4	1	6	NA	2
Cs	0.04	0.04	0.03	0.13	0.10	0.07	0.09	0.07	0.03	0.23	0.14	0.31	0.47	0.15
Ba	5	8	4	35	14	17	18	16	8	13	12	16	16	10
La	0.1	0.2	0.2	0.6	0.3	0.7	0.5	0.4	0.3	0.9	0.3	0.6	1.2	0.2
Ce	0.2	0.4	0.4	1.3	0.4	0.9	0.9	0.7	0.5	1.2	0.7	1.9	2.0	0.4
Pr	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3	0.0
Hf	0.2	0.2	0.1	0.5	0.2	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.4	NA	0.1
W	0.02	0.04	0.05	0.64	0.67	0.21	0.11	0.05	0.03	0.16	0.10	0.36	0.15	0.1
Tl	0.1	0.1	0.05	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.5	2.7	2.2	0.2
Pb	5	9	7	25	103	19	25	20	8	25	35	106	28	20
Bi	0.1	0.1	0.1	1.0	0.5	0.2	1.0	0.2	0.1	0.2	0.4	1.4	0.2	0.2
Th	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3	<0.1
U	0.1	0.2	0.1	0.3	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	<0.1	0.1	0.1	0.1

Destacan únicamente los niveles de Zn, que pueden estar relacionados con las emisiones de las industrias tanto de vidrio como metalurgia presentes en Avilés dando lugar a una concentración media anual de 154 ngZn/m³. También son superiores a la media, pero en mucha menor proporción, las concentraciones de Ga y Cs. Por otro

lado los niveles medios anuales de Be, Sc, Ti y Ge en Avilés son inferiores a los niveles mínimos observados en otras estaciones de fondo urbano.

2.2.2. Composición química durante episodios con altos niveles de PM

Las directivas 2004/107/CE, 2008/50/CE, y RD 102/2011, establecen desde el año 2005 cumplimiento del valor límite diario de PM₁₀ (no superar 50 µg/m³ más de 35 días al año, o lo que es lo mismo, no superar 50 µg/m³ como percentil 90.4 de las medias diarias de un año). La aplicación de la metodología aprobada por la Comisión Europea (http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/Directrices_Comisi%C3%B3n-SEC_208_final-en_tcm7-152574.pdf) a los niveles medios diarios de concentración de PM₁₀ registrados en Avilés a lo largo del año 2011, ha permitido estimar que únicamente 6 de las superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ son atribuibles a dichos aportes de polvo africano. Es decir, a causas naturales. Las medias de las proporciones relativas de los diferentes componentes químicos distinguidos para estos días en los que los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} fueron superiores a 50 y 25 µg/m³ respectivamente en la estación de Avilés se muestran en la Figura 3.2.3.

Dichas proporciones difieren ligeramente de las mostradas en la Figura 2.2.1 para todos los días analizados, con un porcentaje similar o ligeramente inferior en PM₁₀ de metales, componentes crustales y aerosol marino (1-3% menor), y claramente inferior de materia orgánica más carbono elemental (10% menor), como valores medios para los días durante el año 2011 en que sobrepasaron los 50 µgPM₁₀/m³, mientras que los componentes inorgánicos secundarios fueron un 9% más elevados esos mismos días. En el caso de PM_{2.5} la composición química durante los días en que se sobrepasaron los 25 µgPM_{2.5}/m³ (nivel medio anual objetivo para 2010 y valor límite para el 2015 según 2004/107/CE, 2008/50/CE, y RD 102/2011) sigue, comparada con la composición media total de la Figura 3.2.1, las mismas pautas que las descritas para PM₁₀ aunque las diferencias en porcentajes son inferiores.

Durante los días en el año 2011 en los que se registró en la zona de estudio la llegada de masas de aire de origen africano con alta carga de material crustal la composición media de PM₁₀ fue muy similar a la mostrada los días en que se superó el valor límite diario (Figura 2.2.3). La materia crustal es en porcentaje relativo un 8% superior a los días con >50 µgPM₁₀/m³, mientras que en el caso de la fracción de PM_{2.5} el porcentaje fue de un 5% superior. Si bien en términos absolutos la concentración de materia mineral descendió 2 y 1 µg/m³ en las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente los días con intrusiones de masas de aire en el continente africano respecto al total de días que se excedió el valor límite diario. Estas pautas ponen de manifiesto la baja influencia que en Avilés tuvieron las intrusiones de masas de aire del continente africano en la composición del material particulado durante el 2011.

Otro tipo de episodios de contaminación frecuente en Avilés durante los cuales se alcanzaron los niveles más elevados de material particulado son los episodios denominados locales, que reflejan el impacto sobre los niveles de partículas de las emisiones en los alrededores de Avilés, tanto las ligadas al tráfico rodado y marítimo, como las de origen industrial (importantes en esta zona). Dicho impacto es especialmente apreciable bajo situaciones de estancamiento atmosférico en las que se favorece la acumulación de contaminantes a escala local. Durante los días de contaminación local en los que se excedió el valor límite diario de PM₁₀ el porcentaje de materia mineral y aerosol marino fue similar al resto de días bajo otro tipo de episodios, mientras que los CIS fueron un 16% inferiores y la OM+EC fue un 24% superior (Figura 2.2.3). Estas variaciones se observan igualmente en la fracción de

PM_{2.5}, aunque en este caso durante los episodios locales las diferencias porcentuales fueron menores (9% inferior de CIS, y 15% superior de OM+EC) en comparación con la composición el total de días de excedencias del valor límite diario.

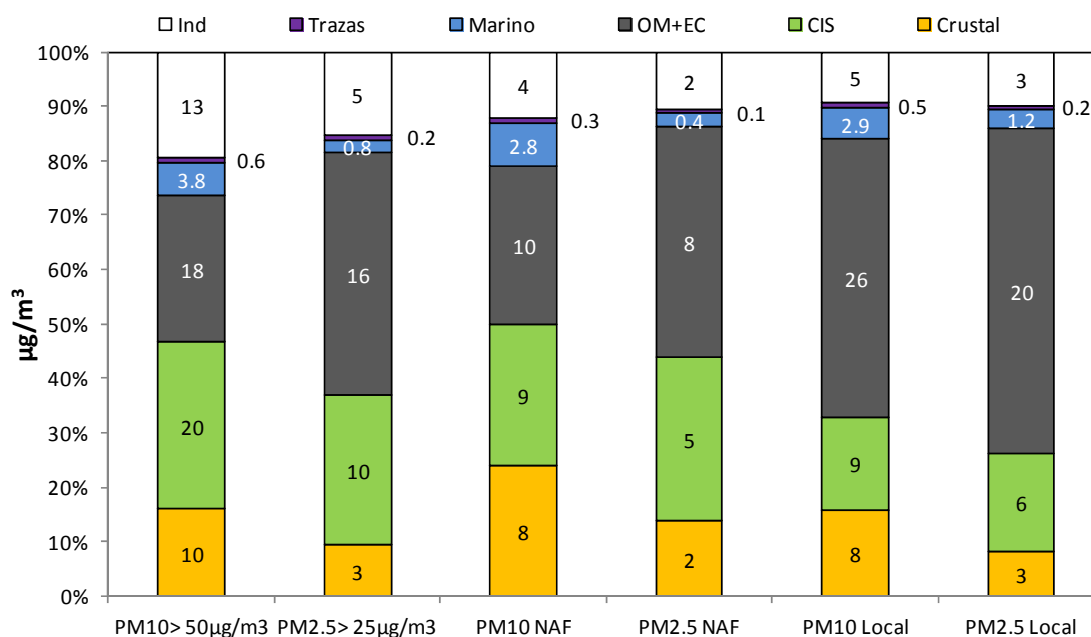


Figura 2.2.3. Composición media de PM₁₀ y PM_{2.5} en Avilés durante: días con superación del valor límite diario de PM₁₀ (50 µg/m³), días con superación del valor límite para 2015 de PM_{2.5} (25 µg/m³), días con aportes de material particulado africano (NAF) y días de contaminación local. Los valores dentro de cada celda corresponden a concentraciones absolutas en µg/m³.

2.2.3. Cuantificación de la contribución de carbono orgánico secundario (SOC)

Las partículas carbonosas primarias en ambientes urbanos e industriales están compuestas por carbono elemental (EC, o carbono granítico no quemado) emitido por el tráfico rodado, centrales eléctricas, combustión de biomasa y emisiones domésticas. Además una fracción muy importante del material carbonoso está formada por compuestos orgánicos (OC) de origen primario y secundario emitidos por fuentes similares. La quema de combustibles fósiles y biomasa, y en menor proporción las zonas agrícolas y boscosas son fuentes de compuestos orgánicos volátiles, que son precursores de los aerosoles orgánicos secundarios (SOA). En ambientes urbanos los hidrocarburos aromáticos emitidos por la evaporación de la gasolina pueden ser también importantes precursores de los aerosoles orgánicos. Si se considera las concentraciones de estos compuestos, el OC/EC ratio incrementa a medida que nos alejamos del núcleo urbano, mostrando valores medios inferiores a 2 en hot-spots de tráfico, y pudiendo llegar a ser superiores a 10 en zonas rurales. Además en general se suelen observar valores de OC/EC más elevados durante el verano debido a las mayores temperaturas, la mayor volatilización de especies orgánicas vegetales y la mayor formación de SOA a partir de compuestos volátiles orgánicos de origen biológico y antropogénico (Viana et al., 2006).

La importancia del estudio de los aerosoles secundarios deriva de su relación con la implantación de planes y programas para la reducción de los niveles de contaminación a los que está expuesta la población. Generalmente, dichos planes y programas se enfocan únicamente hacia las emisiones primarias (por ejemplo, emisiones primarias de la industria, emisiones directas del tubo de escape de los vehículos, emisiones

fugitivas de actividades como la construcción o demolición, etc.). Sin embargo, la aplicación de este tipo de medidas ha tenido un impacto limitado en la reducción de los niveles de contaminación atmosférica (Harrison et al., 2008). Al mismo tiempo estudios recientes (Robinson, 2007; Volkamer et al., 2008) han demostrado que los niveles de partículas secundarias se encuentran infravalorados de forma generalizada en los estudios y por los modelos actuales, y que su contribución a los niveles de partículas es mayor del esperado. Asimismo, estudios (de Gouw y Jiménez, 2009) demuestran que la formación de aerosoles secundarios se ve favorecida en atmósferas contaminadas, por lo que su presencia en entornos urbanos es también mayor de la esperada. Como resultado, dada la mayor contribución de las partículas secundarias a los niveles de contaminación atmosférica, los planes de mejora de la calidad del aire deben contemplar también este tipo de partículas si pretenden alcanzar una mayor efectividad. El estudio en detalle de la proporción de aerosoles primarios y secundarios en la atmósfera urbana permitirá así determinar qué fracción y por tanto qué tipo de medidas es necesario aplicar para reducir la contaminación.

En el caso de Avilés la materia carbonosa está compuesta principalmente por OC, con valores medios de 4.8 µg/m³ (rango 1.1-12.5 µg/m³) en PM₁₀ y 3.9 µg/m³ (1.4-11.2 µg/m³) en PM_{2.5}; y de 3.5 µgEC/m³ (rango 0.5-14.5 µg/m³) en PM₁₀ y 2.9 µgEC/m³ (rango 0.6-17.2 µg/m³) en PM_{2.5}. Las concentraciones de EC analizadas en Avilés se encuentran dentro de las más elevadas a nivel nacional, únicamente Madrid presenta mayores concentraciones, posiblemente influenciadas por el uso de carbón (en descenso) en las calderas de calefacción. En Avilés se observa una tendencia estacional a lo largo del año 2011, con valores de tanto EC como OC ligeramente superiores en media durante los meses de invierno. Esta tendencia es similar a la mostrada en otras localidades urbanas europeas (Viana et al., 2006) aunque parece que dicha variación está más relacionada con las principales fuentes de emisión de cada estación de estudio que con la situación geográfica.

El ratio OC/EC (Figura 2.2.4) no muestra una tendencia estacional a lo largo del año de muestreo (2011), así aunque se observan los valores más elevados en meses de verano se trata más bien de valores puntuales que de una clara tendencia. El valor medio analizado para ese año en la fracción de PM₁₀ fue de OC/EC = 1.7, con un rango de entre 0.5-4.3, siendo el valor medio en los meses de invierno de 3.8 y en los de verano 4.9. En el caso de PM_{2.5} el ratio medio OC/EC fue de 2.0, con un rango de entre 0.2-7, siendo el valor medio en los meses de invierno de 1.5 y en los de verano 2.4. Estos valores se sitúan en un rango bajo para lo esperado en estaciones de fondo de tipo urbano e influencia de tráfico, de manera que aunque presenta valores esporádicamente más elevados en días específicos (OC/EC=4.3 en PM₁₀ y 7.1 en PM_{2.5} el 30 de Julio y 9 de Agosto respectivamente, Figura 2.2.4), en general presenta un valor medio bajo similar al observado en Madrid (con valores de EC similares, como se ha dicho anteriormente).

La contribución de fuentes primarias y secundarias de OC a la materia orgánica de una muestra puede estimarse utilizando el EC como trazador de las emisiones primarias de OC (Salma et al., 2004). Según este método, el OC se descompone en la suma de carbono orgánico primario (POC) y secundario (SOC), según

$$OC = POC + SOC$$

Asimismo, la fracción primaria POC puede expresarse como el producto de EC y el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias, que suele corresponder con el ratio mínimo. Dicho ratio mínimo se considera representativo de las emisiones directas de los vehículos en una zona de estudio determinada, dado que las emisiones directas conllevarán valores máximos de EC, y por tanto valores mínimos del ratio OC/EC.

De este modo,

$$OC = (OC/EC_{\text{prim}}) * EC + SOC$$

y por tanto

$$SOC = OC - (OC/EC_{\text{prim}}) * EC$$

Este método supone un origen común para OC y EC primarios (en este caso, el tráfico vehicular), de modo que es posible tomar un ratio OC/EC representativo de las emisiones primarias.

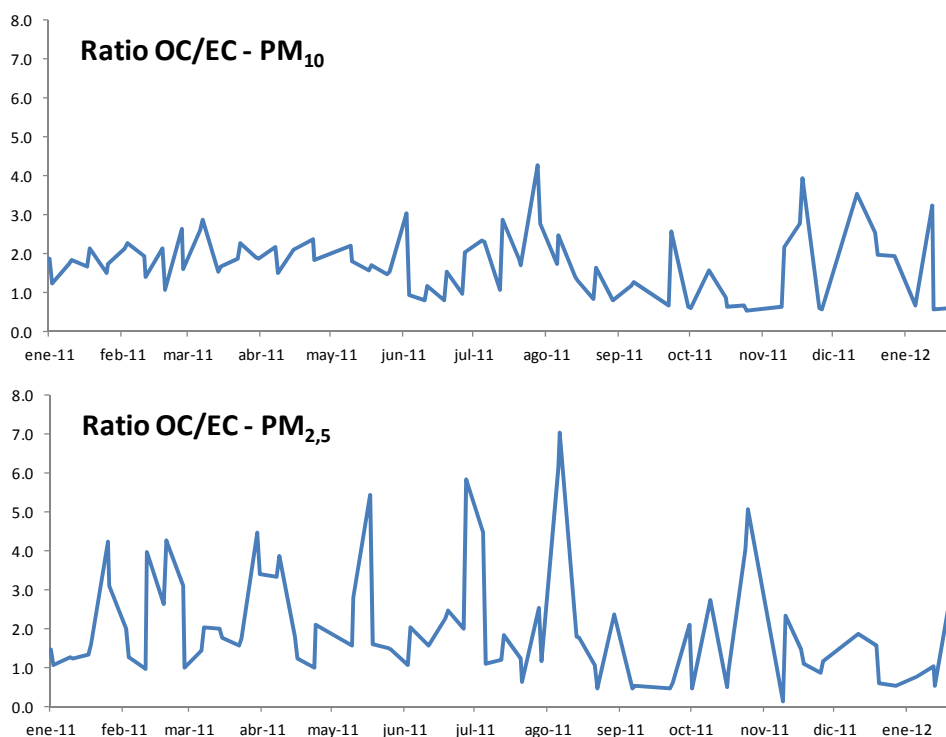


Figura 2.2.4. Evolución estacional del ratio OC/EC en Avilés durante 2011.

Sin embargo, es importante destacar que es necesario seleccionar correctamente dicho ratio OC/EC primario, que en ocasiones puede no corresponder exactamente al mínimo ratio OC/EC de la serie de datos a analizar (debido a la presencia de por ejemplo *outliers*, Harrison y Yin, 2008). Por ello, para determinar el ratio OC/EC primario se representan habitualmente los valores de OC frente a los de EC como en la Figura 2.2.5, y se determina de forma gráfica la recta que representa el límite inferior en promedio del ratio OC/EC. Dicho ratio mínimo se puede así mismo corroborar calculándolo como la mediana del 5% de los datos OC/EC con menores valores (Pio et al., 2011). Los valores que aparecen en la parte superior de la línea que representa el ratio mínimo contienen OC adicional, que se interpreta como secundario (Harrison y Yin, 2008). En el caso de Avilés, esta recta presenta una pendiente de 0.55 y 0.45 (PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente) que representa así el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias (OC/EC_{prim}) en esta zona de estudio, excluyendo un solo valor en la fracción de PM_{2.5} considerado como un *outlier*. Este ratio se encuentra por debajo del rango habitual para estaciones urbanas según estudios europeos, tales como los de Salma et al. (2004, $OC/EC=1.20$, estación urbana en Hungría), Harrison et al.

(2006, OC/EC=1.0, estación urbana en Inglaterra) o Harrison & Yin (2008, OC/EC=0.65, estación urbana en Inglaterra). Un rango menor indica una mayor presencia de carbono elemental primario derivado por fuentes de combustión próximas a la estación de muestreo. Se observa además en la Figura 2.2.5 que la línea de mínimo ratio OC/EC corta el eje de ordenadas en un valor ligeramente superior al cero (alrededor de 1) indicando una posible fuente adicional de OC además de la combustión.

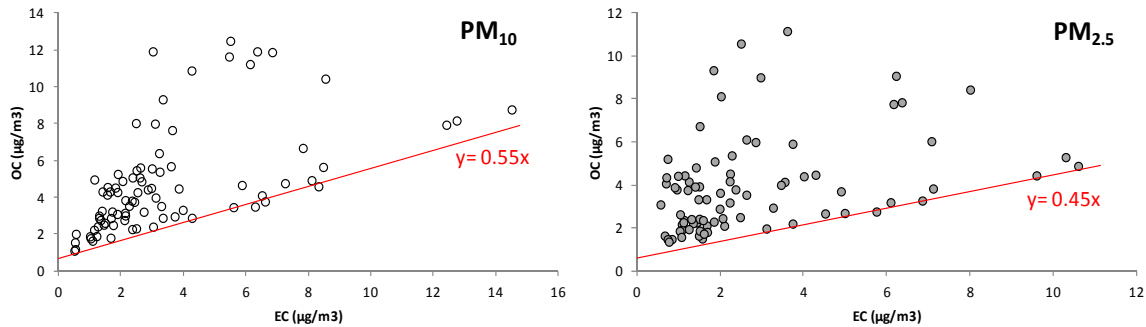


Figura 2.2.5. Correlación entre carbono orgánico (OC) y elemental (EC) en Avilés en PM₁₀ y PM_{2.5}. La recta determina gráficamente el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias (OC/EC_{prim}).

La determinación del ratio OC/EC_{prim} permite así cuantificar la contribución de los aerosoles carbonosos primarios y secundarios al aerosol orgánico total. En Avilés, los aerosoles orgánicos secundarios son de este modo predominantes con un 58% del carbono orgánico, frente al 42% de los aerosoles orgánicos primarios. Los aerosoles carbonosos secundarios constituyen así el 34% del carbono total (TC), y el 9% de la masa de PM₁₀. En el caso de la fracción fina, PM_{2.5}, los aerosoles orgánicos secundarios son aún más predominantes, representando un 69% del carbono orgánico, frente al 31% de los aerosoles orgánicos primarios, un 40% del carbono total (TC), y el 14% de la masa de PM_{2.5}.

La evolución estacional de los aerosoles carbonosos secundarios (SOC) y los primarios (POC) muestra un predominio de los SOC con un factor promedio de 2 y 3.4 para PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente (Figura 2.2.6). Los rangos fueron muy variables, con valores de POC entre 0.3-8.2 µg/m³ y 0.3-4.9 µg/m³ (PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente), lo que representa una media del 42 y 32% de las concentraciones de OC en PM₁₀ y PM_{2.5}; y 0.1-10.2 µg/m³ y 0.1-9.5 µg/m³ (PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente) de SOC, representando el 58 y 68% en valor medio de las concentraciones de OC en PM₁₀ y PM_{2.5}. El predominio de la fracción orgánica secundaria, especialmente en PM_{2.5}, pone de manifiesto su importancia a la hora de diseñar planes de mejora de la calidad del aire efectivos para la ciudad de Avilés ya que las concentraciones de los SOA no están considerados en el inventario de emisiones.

Su evolución estacional a lo largo del año (Figura 2.2.6) confirma el hecho de que los episodios en los que el ratio OC/EC se distanció del promedio anual fueron debidos a incrementos en la contribución de fuentes no vehiculares, es decir de carbono de origen secundario (por ejemplo en los episodios de 31/07 y 21/11 del 2011). Se observa también un número reducido de días, especialmente en las muestras de otoño de la fracción de PM₁₀, cuando la concentración de POC fue superior a la de SOC, incluyendo días como el 1 de Septiembre, 3 y 4 de Octubre y 12 y 28 de Noviembre (días con retro trayectorias sugiriendo contaminantes regionales, los tres primeros casos, o locales en Noviembre).

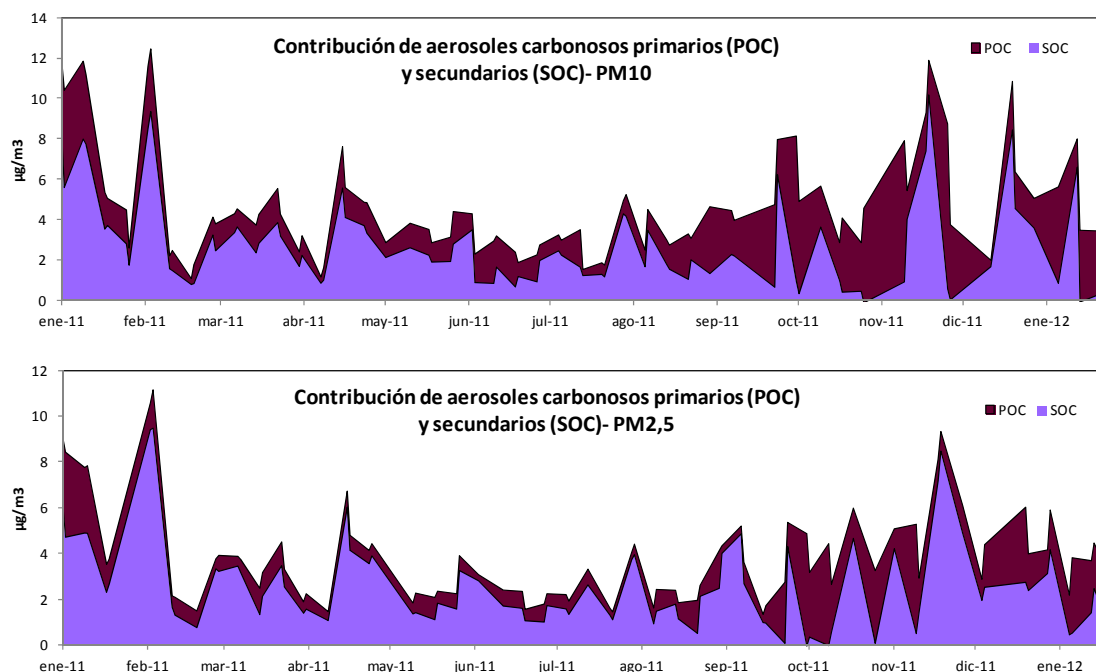


Figura 2.2.6. Contribución (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los aerosoles carbonosos primarios (POC) y secundarios (SOC) a la masa total de carbono orgánico (OC).

Por último la relación entre el EC y el carbono total (TC) puede ser un indicador de la dieselización de la flota de vehículos en una localización. Así la USEPA (2002) explica valores de $\text{EC}/\text{TC} = 0.78$ para partículas derivadas de vehículos pesados de diesel, valor que desciende a medida que aumenta la proporción de vehículos de gasolina ($\text{EC}/\text{TC} = 0.70$ en la ciudad de Birmingham, Harrison y Yin 2008). En el caso de Avilés se obtiene un ratio promedio EC/TC de 0.4 para ambas fracciones PM₁₀ y PM_{2.5}, lo que indicaría por tanto una elevada contribución de vehículos de gasolina (tráfico ligero) en el entorno de la estación de Plaza de la Guitarra.

2.2.4. Granulometría y balance iónico

En cuanto a la distribución de los componentes mayoritarios en las diferentes fracciones en la estación de Avilés, se observa que la proporción relativa de sulfato respecto al total de la masa es mayor en la fracción fina que en PM₁₀, al igual que sucede con el amonio (NH_4^+), ya que la forma mayoritaria de estos compuestos en la atmósfera es el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, de granulometría fina. Los niveles de CaSO_4 , de granulometría gruesa, son en general más reducidos en la atmósfera. Así mismo la presencia de nitrato es más heterogénea con un ratio $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ de 0.4, estando presente en la fracción fina como NH_4NO_3 , mientras que en PM₁₀ predominan otras fases de granulometría típicamente gruesa (NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) (e.g. Harrison y Sturges, 1984; Pakkanen, 1996; Wilson y Suh 1997). La distribución del nitrato a lo largo del año muestra, una preferencia mayor a granulometría fina en los meses de invierno, y gruesa en los meses de verano (únicamente para este compuesto). Los compuestos orgánicos (OC y EC) presentan preferentemente una granulometría fina.

En general la fracción fina muestra una mayor proporción de la mayoría de los elementos como V, Cr, Co, Ni, As, Cd y Pb entre otros, mientras que otros como Ti, Mn, Cu, Zn, Sr, Sn y Sb están presentes con una granulometría intermedia

(PM_{2.5}/PM₁₀=0.3-0.5). Los elementos característicamente crustales (Ca, Fe, CO₃²⁻) y marinos (Cl y Na) se presentan mayoritariamente en la fracción gruesa. La distribución granulométrica del conjunto de elementos analizados se resume en la Figura 2.2.7, de la que se deducen los siguientes grupos:

1. Componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina (>70% de su concentración en PM₁₀ presente en PM_{2.5}): U, Gd, Dy, Y, Hf, NH₄⁺, Zr, Er, Tl, Co, Ho, Tb, OC, Eu, OM+EC, EC, Yb, As, Ni, Cs y SO₄²⁻. Este grupo incluye algunos metales, sulfato y amonio, y los compuestos orgánicos y carbono elemental. Un componente que suele aparecer concentrado preferentemente en esta fracción granulométrica pero que no lo hace en este caso es el nitrato, por lo que se deduce que éste puede estar presente parcialmente como nitrato sódico o cálcico de granulometría más gruesa.

2. Los componentes mayoritariamente presentes en la fracción gruesa (>70% en la fracción gruesa de PM₁₀) son muy escasos en las muestras de Avilés, incluyendo solo Sr, Ti, Cl⁻, Mg y Na. En este grupo se sitúan elementos asociados principalmente a silicatos (Ti), carbonatos (Sr) y aerosol marino.

3. Componentes con distribución granulométrica intermedia entre las dos anteriores: V, Se, Be, Pb, Rb, Sm, Ga, Cd, Bi, Cr, Pr, K, Nb, Zn, Nd, Li, Ce, Mn, carbonatos, Ca, Al₂O₃, La, Ba, Cu, P, NO₃⁻, Sn, Sb, Fe y Sc. Esta lista incluye elementos típicamente crustales que normalmente se concentran en la fracción más gruesa formado arcillas u otros aluminosilicatos (Al, Rb, Li, Mn, Tierras Raras), algunos metales que suelen estar relacionados con las emisiones de abrasión mecánica del tráfico rodado (frenos, etc.) (Sn, Sb) y los nitratos. Es interesante que incluya también otros metales como el V, Cu y Zn que generalmente suelen tener en otras localidades un tamaño de grano menor.

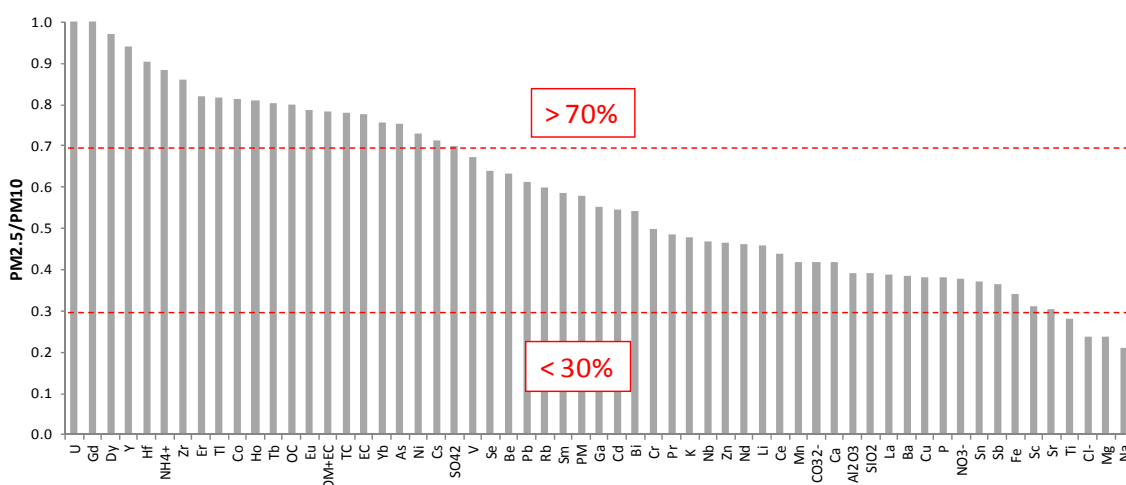


Figura 2.2.7. Relación de concentraciones en las fracciones PM_{2.5}/PM₁₀ para cada uno de los elementos determinados simultáneamente en Avilés. OM+EC: materia orgánica + carbono elemental.

Con objeto de evaluar el grado de neutralización de sulfato y nitrato por amonio u otros cationes, la Figura 2.2.8 muestra el balance iónico (neq/m³) entre especies ácidas (sulfato + nitrato) y básicas (amonio, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺) en PM₁₀ y PM_{2.5} en Avilés. Se observa que ambas fracciones (PM₁₀ y PM_{2.5}) presentan una correlación elevada (R²=0.69 y 0.68 respectivamente) entre sulfato más nitrato y amonio, lo que indica que una elevada proporción del sulfato y nitrato se encuentran neutralizados como sulfato y nitrato amónico, pero como se demuestra en las Figuras 3.2.8b, c y d, la correlación entre especies ácidas y básicas mejora de forma significativa al incluir Cl⁻, Na⁺ y Ca²⁺ en el balance iónico, obteniéndose en este caso una correlación ligeramente superior

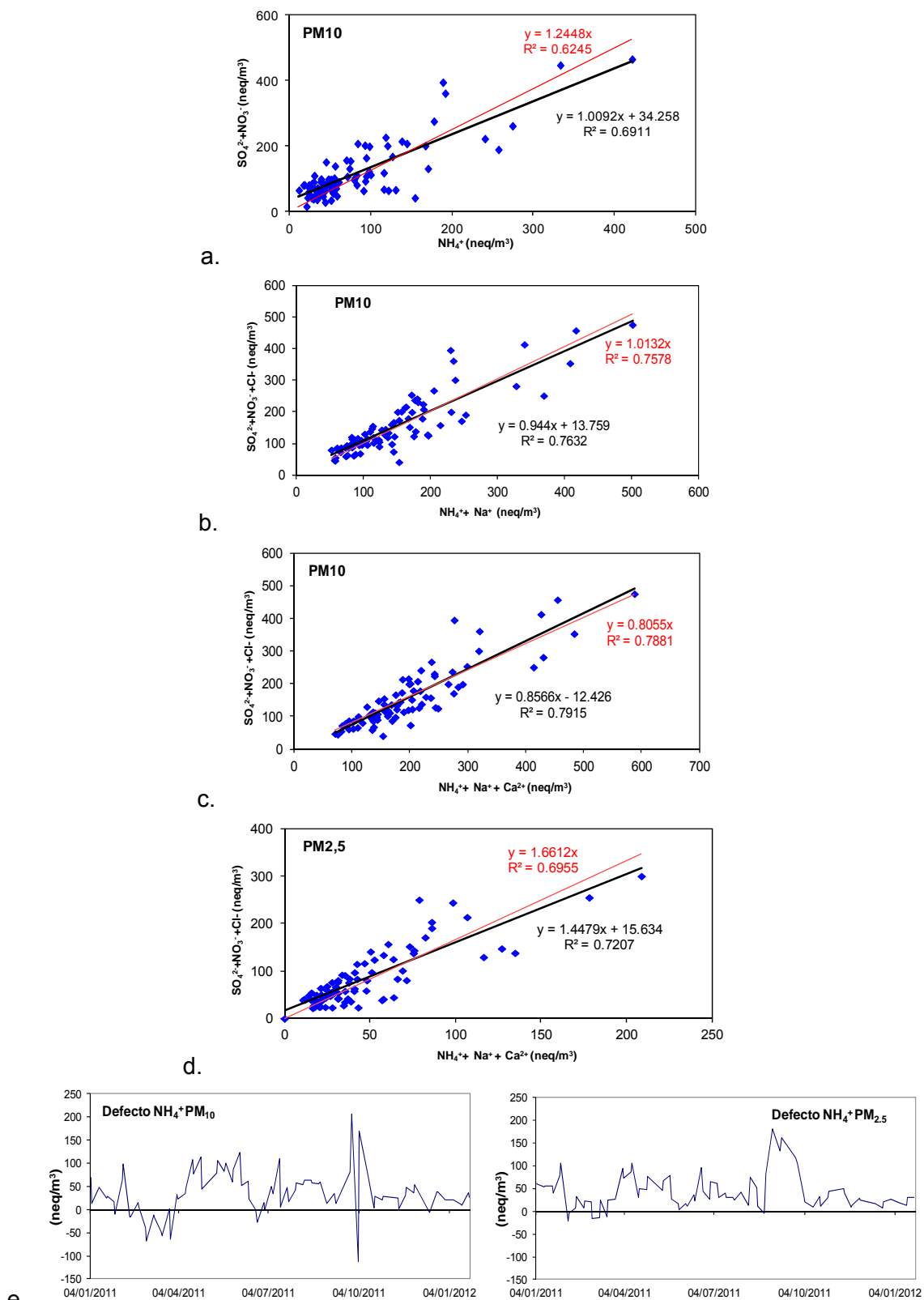


Figura 2.2.8. a) Balance iónico entre $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ y NH_4^+ en PM₁₀, b) balance iónico entre $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$ y $\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+$ en PM₁₀, c) balance iónico entre $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$ y $\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}$ en PM₁₀ y en PM_{2.5} (d); e) tendencia estacional del defecto de NH_4^+ con respecto a $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ en PM₁₀ y PM_{2.5}.

a la mostrada utilizando el amonio únicamente ($R^2 = 0.79$, pendiente inferior a la unidad para PM₁₀, y 0.72 para PM_{2.5}, Figuras 2.2.8c y d respectivamente), especialmente en el

caso de PM₁₀, aunque en ambas fracciones es posible que otros cationes sean necesarios para la neutralización de sulfato y nitrato, ya que se detecta un defecto de amonio en la neutralización de las especies ácidas tanto para PM₁₀ como PM_{2.5}, como puede verse en la Figura 2.2.8e. Este defecto presenta una evolución estacional alternante aunque puede observarse una ligera tendencia con máximos a finales del periodo estival y en Mayo/Junio. En general el amonio muestra máximos en los meses de verano resultado de la inestabilidad térmica de NH₄NO₃ en esa época del año (Seinfeld y Pandis, 1998). Así a temperaturas superiores a 25°C NH₄NO₃ (fase PM) no es estable y se descompone en NH₃ (gas) y HNO₃ (gas). Sin embargo en Avilés esta inestabilidad no es clara.

Finalmente, se ha realizado también un balance iónico entre Na⁺ y Cl⁻ cuyo resultado se muestra en la Figura 2.2.9. La presencia de estos iones en el material particulado (preferentemente en la muestra de PM₁₀) es atribuible generalmente a las emisiones marinas de NaCl, aunque pueden detectarse contribuciones antropogénicas, sobretudo en el caso de Cl. Este análisis está relacionado con el proceso descrito anteriormente según el cual la inestabilidad térmica de NH₄NO₃ en verano (Seinfeld y Pandis, 1998) produce que las especies nitrogenadas particuladas no sean estables y estén en forma de NH₃ (gas) y HNO₃ (gas). La reacción entre HNO₃ y NaCl genera la formación de NaNO₃ y la pérdida de Cl⁻ en forma de HCl, en la atmósfera. Esta reacción puede también producirse de forma puntual sobre los filtros de PM₁₀ (en cuyo caso se trata de un artefacto de muestreo, Querol et al., 2001, 2004a; Alastuey et al., 2004), aunque su importancia en términos de masa en el promedio anual es menor que la de la reacción producida en la atmósfera.

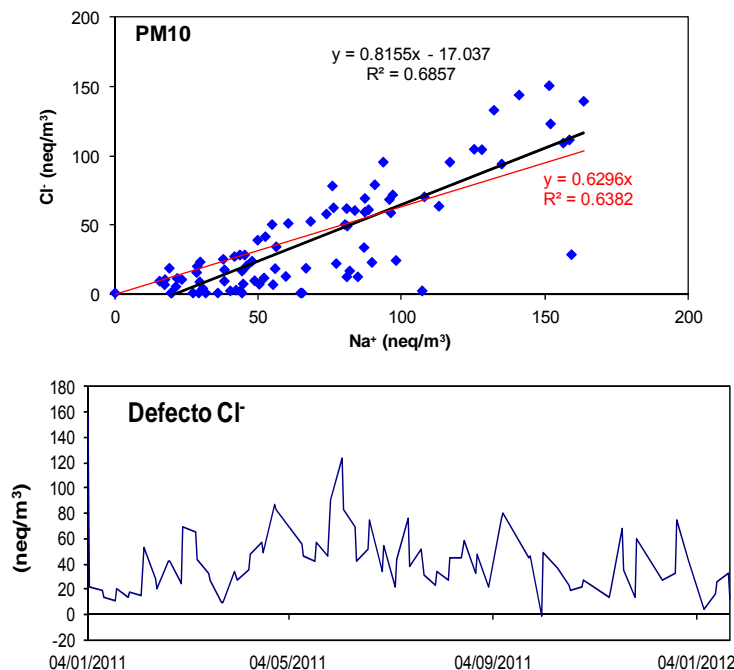


Figura 2.2.9. Balance iónico entre Na⁺ y Cl⁻ en PM₁₀ en Avilés, y evolución estacional del defecto de Cl⁻ con respecto a Na⁺.

Tal como se aprecia en la Figura 2.2.9 la correlación entre ambos iones es buena ($R^2=0.69$) aunque la dispersión es elevada, lo que indica la presencia de otras fuentes además de la marina en el origen de estos iones en la estación de Avilés. El déficit de Cl⁻ a lo largo del año de muestreo, calculado a partir de la diferencia entre el cloruro teórico (basado en la relación con el sodio marino) y el cloruro analizado, muestra los valores más elevados en los meses de verano, lo que coincide con condiciones

favorables a altas temperaturas para la formación de NaNO₃ a partir de la reacción entre NaCl y HNO₃, sin ser este proceso tan marcado como en otras regiones españolas (Querol et al., 2008).

2.2.5. Variabilidad temporal de la composición química

La variación a escala semanal de los componentes mineral, CIS, OC+EC, marino, y de los metales traza no muestra tendencias claras. La fracción de PM₁₀ muestra valores medios ligeramente inferiores de materia mineral y metales traza durante el fin de semana (Figura 2.2.10), hecho que podría relacionarse con el descenso en el tráfico rodado y la consiguiente resuspensión del polvo de carretera, así como un posible descenso en las emisiones de las actividades industriales. Sin embargo los niveles de OC+EC, influenciados por la actividad del tráfico no muestran esta tendencia. Los niveles de PM_{2.5} muestran este mismo comportamiento indicando que la distribución semanal de los componentes químicos del PM está más influenciada por otros factores (meteorológicos, régimen de brisas, ...) que por las variaciones en las fuentes de emisión diarias.

Los componentes de PM₁₀ y PM_{2.5} analizados presentan por tanto diferentes tendencias estacionales en función de las fuentes emisoras, de sus características termodinámicas y de la dinámica atmosférica reinante en las estaciones del año. Así, generalmente es posible diferenciar de forma clara los grupos de elementos que presentan una determinada tendencia estacional de aquellos que no la presentan. En el caso de Avilés en el primer grupo se encuentran únicamente los aportes de tipo tráfico-local (más intensos en invierno), mientras que al segundo pertenecen los aportes marinos, crustales y de tipo secundario (Figura 2.2.11). En general se analizaron valores máximos de componente crustal, secundario y metales traza en los primeros cinco meses del año. A continuación se describe en más detalle esta variabilidad.

En Avilés el **material particulado** PM₁₀ y PM_{2.5} no muestra ningún tipo de tendencia estacional, y aunque está ligeramente influenciado por la presencia de intrusiones de masas de aire del continente africano (señalados con rombos naranjas en la Figura 2.2.11), hay días en los que bajo este escenario no se superaron los 25 µg/m³ de PM₁₀. También hay que considerar que no siempre los niveles más elevados de PM coinciden con este tipo de intrusiones (Figura 2.2.11a), en general parecen ser máximos en los meses de invierno/primavera, pero se trata más de valores puntuales que de una tendencia clara.

Los elementos típicamente **crustales** (Fe, Al₂O₃, Rb, Sr, Ca, Li y K) presentan una buena correlación entre ellos pero de nuevo no muestran una tendencia estacional y solo una correlación parcial con la presencia de intrusiones africanas, de manera que sus niveles se deben encontrar relacionados con dos fuentes, primero la resuspensión de material particulado local o los aportes de fuentes primarias de elementos crustales, y segundo la llegada a la zona de estudio de masas de aire de origen africano cargadas con altos niveles de elementos crustales (Figura 2.2.11b y c). En el caso del Ca se observan incrementos puntuales (Figura 2.2.11b) como el caso del 13 de Mayo (concentración analizada más elevada) que posiblemente estén relacionados con otras actividades del tipo construcción/demolición. Parece por tanto que en la zona norte de la península la presencia de material particulado crustal, aunque influenciado por la intrusión de masas de aire del continente africano, está más relacionada con fenómenos de emisión de materia mineral de tipo local.

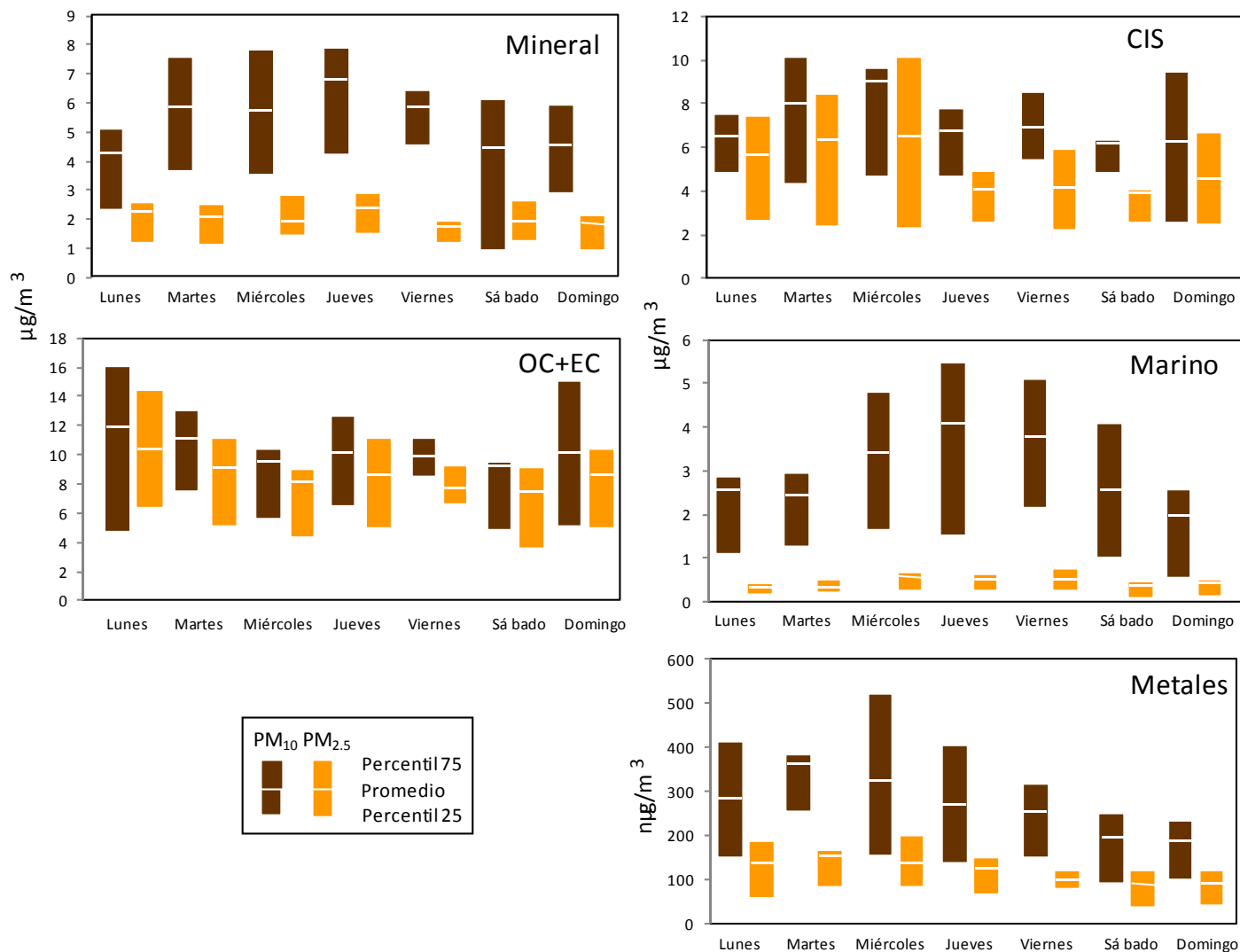


Figura 2.2.10. Variación semanal de los niveles de los componentes mayoritarios en PM₁₀ y PM_{2.5} en Avilés.

Los aportes de **CIS**, predominantemente de origen industrial, del tráfico rodado y de los buques en la zona de estudio, contribuyen a cerca del 22% de la masa de PM₁₀ y un 26% de la masa de PM_{2.5} en Avilés (Figura 2.2.1) y están representados en gran medida por los niveles de sulfato y nitrato, y en menor proporción de amonio. Estos niveles indican cierta estacionalidad aunque no muy marcada (Figura 2.2.11d) para amonio y nitrato, con niveles mínimos en verano, y a partir de noviembre de 2011. El sulfato por otro lado presenta concentraciones elevadas puntuales durante todo el año, especialmente en primavera y otoño. Aún así los tres componentes siguen en general pautas similares. Este incremento en los meses de invierno está relacionado con la mayor estabilidad y la menor capacidad dispersiva de la atmósfera durante esa época del año, y que concuerda con la evolución característica de NO₃⁻ en entornos urbanos con máximos invernales, y con NH₄NO₃ como componente nitrado mayoritario, ya que al no ser térmicamente estable en verano (cuando las especies predominantes son NH₃ (g) y HNO₃ (g), en vez de NH₄NO₃ (s)) los niveles de NO₃⁻ en invierno son marcadamente superiores, como se ha descrito en diversas áreas de la Península Ibérica (Querol et al., 2001). La ocurrencia de picos de contaminación de CIS se debe probablemente al estancamiento atmosférico y desarrollo de episodios anticiclónicos que reducen la dispersión de contaminantes. Las altas humedades presentes favorecen la conversión rápida de NO₂ y SO₂ a CIS y por tanto al ascenso de los niveles de PM, especialmente PM_{2.5}. La fracción de PM_{2.5} en Avilés muestra también una muy buena correlación entre los CIS, y la misma estacionalidad, con valores más bajos durante el verano para nitratos y amonio. El hecho de que en la distribución del sulfato no se observe un máximo en verano, como ocurre en otras zonas de la Península, debido a la mayor velocidad de oxidación de SO₂ a SO₄²⁻ en los meses estivales, indica que los niveles máximos registrados esporádicamente están fuertemente ligados a emisiones antropogénicas (industriales, calefacciones, buques...) bien puntuales y cercanas a la estación de muestreo, o a escala regional, relacionados con fenómenos de fumigación en superficie de masas de aire muy contaminadas acumuladas bajo niveles de inversiones térmicas. En el caso de PM_{2.5} además las concentraciones de amonio fueron en general superiores a las de nitrato.

El aerosol **marino** puede presentar en determinadas zonas una marcada tendencia estacional, sin embargo en la estación de Avilés no muestra una distribución marcada (Figura 2.2.11e). En este caso se observan máximos aislados a lo largo de todo el año, con concentraciones en general similares o más elevadas de Cl⁻ que Na⁺, con la excepción del mes de Abril cuando el Na⁺ fue más abundante. De esta manera la distribución relativa del sodio y el cloro difiere en Avilés a la presente en otras zonas de España, donde se observa en los meses de verano niveles menores de cloro siendo la concentración de Na⁺ superior, mientras que para el resto de meses el ratio Na⁺/Cl⁻ es similar debido a reacciones entre ácido nítrico y cloruro sódico que conllevan la pérdida de Cl⁻ particulado (Harrison y Pio, 1983; Harrison y Kito, 1990; Wakamatsu et al., 1996; Pio y Lopes, 1998).

Los aportes de tipo local ligados a las emisiones industriales y en menor proporción al **tráfico** local se reflejan en los niveles de OM+EC. Se han elegido además otros dos trazadores de estas emisiones (Cu y Sb, componentes mayoritarios de las pastillas de frenos) para observar la estacionalidad de las posibles emisiones de tráfico (Figura 2.2.11f). Se observa una correlación muy buena en ambas fracciones de PM entre los tres componentes, con valores que parecen ser mínimos en primavera-verano, con la excepción de episodios puntuales como el 20 de Noviembre cuando si bien los tres componentes fueron elevados, el Sb alcanzó su máxima concentración (11 ng/m³ en PM₁₀). En general los valores más elevados se registraron durante Enero-Febrero y Octubre-Diciembre. Como se ha explicado anteriormente este incremento se debe a la concentración de este contaminante relacionada con la mayor estabilidad y la menor capacidad dispersiva de la atmósfera durante los meses de invierno.

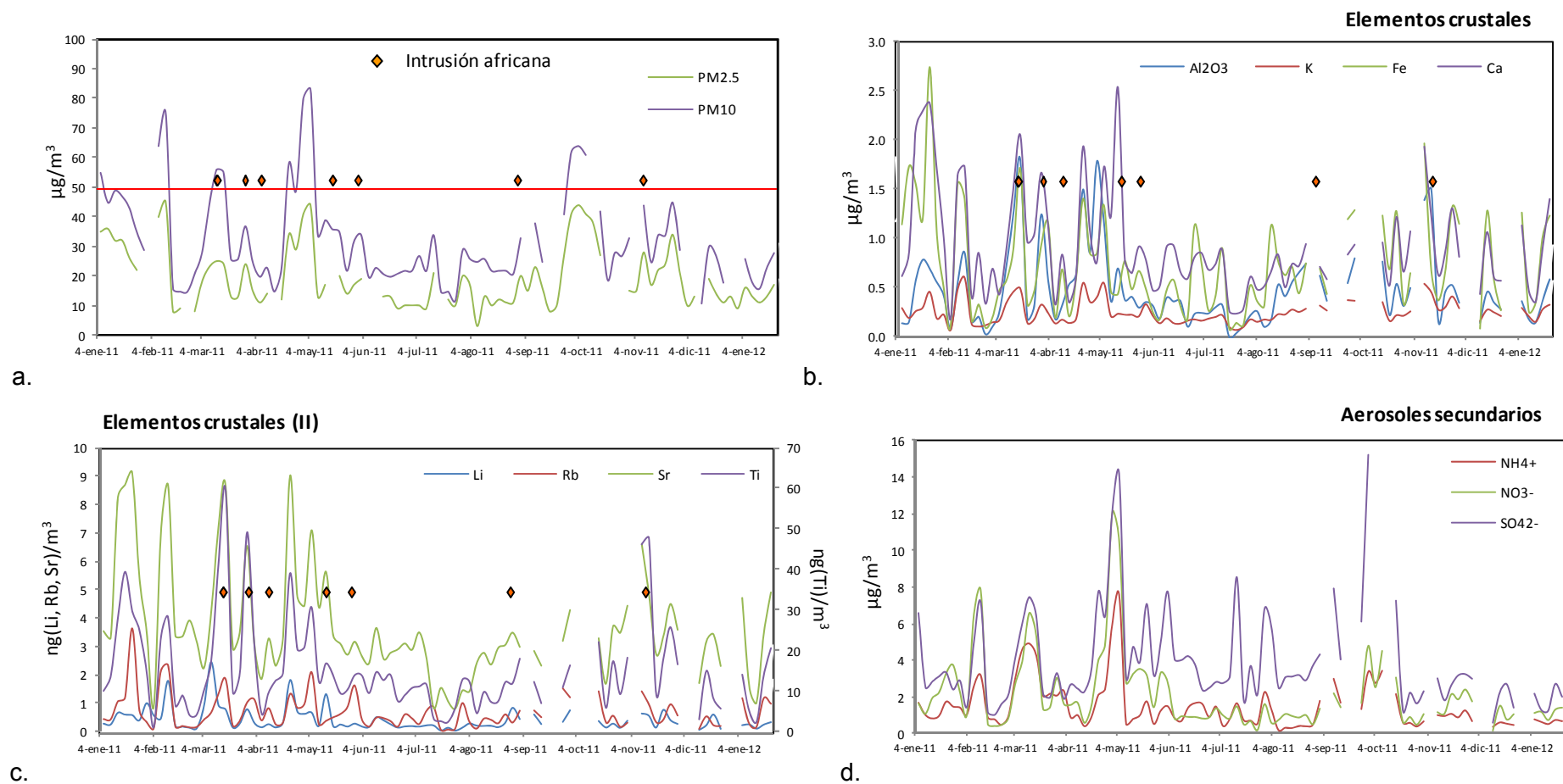


Figura 2.2.11. Evolución estacional de los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} durante 2011 en Avilés, así como los días en los que se registraron aportes de material particulado africano en la zona de estudio. Se ha representado también la evolución estacional de los componentes mayoritarios y traza en la fracción PM₁₀.

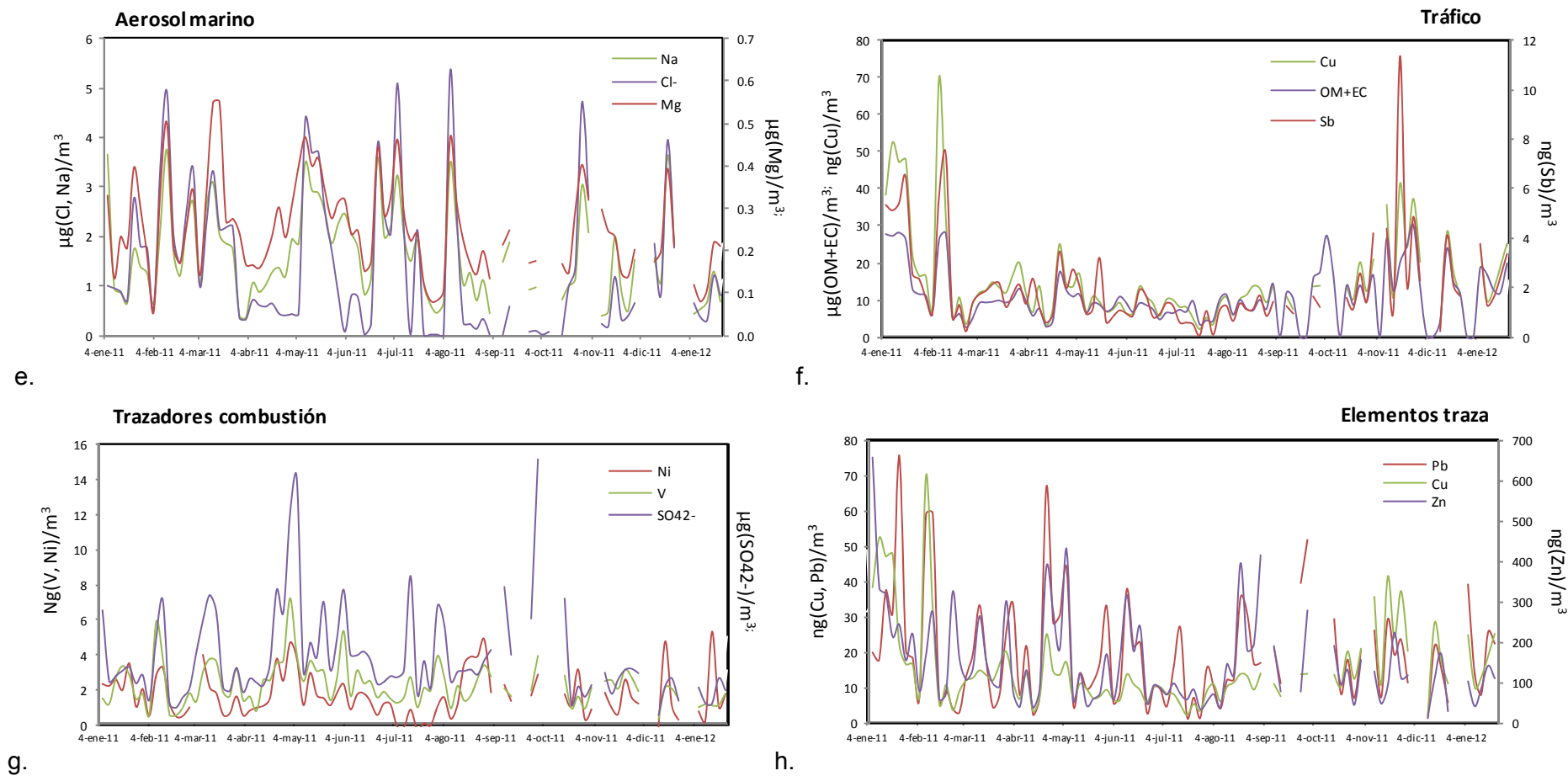


Figura 2.2.11. Continuación.

En cuanto a los niveles de elementos traza en general, se observa también que oscilan en general sin presentar evoluciones paralelas a lo largo del año, aunque sin tendencias estacionales definidas. En relación con los aportes de CIS antes descritos se observa una buena correlación entre los niveles de sulfato y especialmente V, mientras que el Ni muestra una correlación menor (Figura 2.2.11g), lo cual podría atribuir al sulfato un origen relacionado con la **combustión** de fuel-oil y/o petróleo, o con el refinado de derivados de petróleo (Pacyna, 1998). Ambos metales no muestran una estacionalidad definida, pero sí una buena correlación entre sí la mayor parte del año, aunque se observan diferencias especialmente en episodios durante Agosto y Diciembre del 2011, y Enero del 2012 cuando el Ni muestra elevadas concentraciones no imitadas por V o sulfato. En cualquier caso se trata por tanto de episodios específicos sin estacionalidad marcada.

Del resto de **elementos traza** se muestran en la Figura 2.2.11h aquellos que presentan una mayor correlación con el Zn, que es el metal con niveles excepcionalmente más elevados en Avilés. De nuevo no se observa una estacionalidad en los niveles de Zn, Cu y Pb, aunque sí se aprecia una tendencia mínima en verano, si bien en general se trata de episodios, en los que en muchos casos coinciden niveles elevados de todos los metales indicando más un escenario atmosférico determinado que facilita su concentración (por ejemplo un episodio local el 05-06/02/11) que un episodio específico relacionado claramente con una determinada fuente de polución. Sí se identifican máximos aislados de algunos de los metales que indican una fuente emisora diferente como es el caso del Ni y el As.

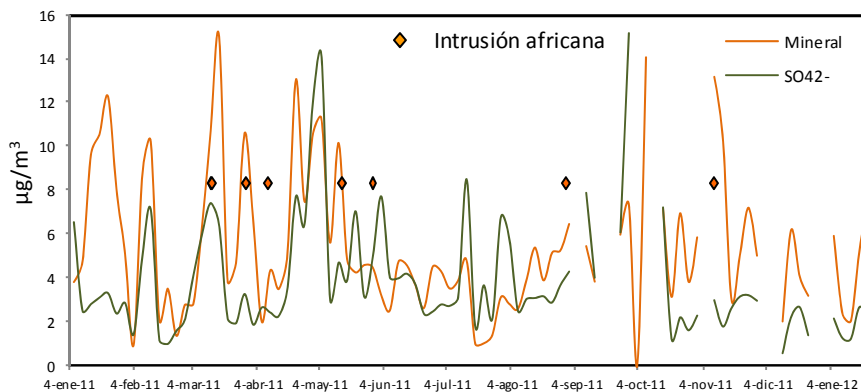


Figura 2.2.12. Evolución estacional de los niveles medios diarios en PM₁₀ de materia mineral y sulfato durante 2011 en Avilés, así como los días en los que se registraron aportes de material particulado africano.

La Figura 2.2.12 muestra la relación entre las concentraciones de sulfato y de materia mineral, con el fin de estudiar si existe una correlación entre ambos componentes y la presencia de intrusiones de masas de aire del continente africano, ya que se ha observado en estudios previos (Alastuey et al., 2005) que el material mineral africano favorece la formación de partículas a partir de gases precursores. En las estaciones de la cornisa cantábrica, donde la influencia en masa de los portes africanos no es tan obvia como en otras zonas de la Península Ibérica, no se observa una correlación definitiva de este tipo (p.ej. Santander). Sin embargo en el caso de Avilés esta correlación se observa en algunos de los casos, de manera que si bien no hay una buena correlación entre niveles de mineral/sulfato, sí que se observa que las concentraciones de sulfato ascendieron comparativamente algunos de los días en que se registró la llegada de masas de aire del continente africano. Hay que considerar que también se observa esta correlación en otros días en los que no hubo influencia

de masas de aire africanas. Por lo tanto es más probable que la presencia de sulfato esté relacionada con emisiones de SO₂ locales (industriales, sistemas de calefacción o emisiones de buques). La alta humedad presente en esta zona favorece la formación de H₂SO₄ que reacciona fácilmente con los niveles elevados de NH₃ relacionados con actividades agropecuarias en la región y que se traduce en niveles elevados de NH₄SO₄.

2.2.6. Relación entre niveles y componentes de PM₁₀, PM_{2.5} y la dirección del viento

Con objeto de evaluar la relación existente entre los niveles de determinados elementos y las emisiones locales se ha realizado una correlación entre los valores diarios de concentración de estos elementos y las medias diarias vectoriales de la dirección del viento (Figuras 2.2.13a y b). A partir de dichas correlaciones se puede deducir que en Avilés los niveles más elevados de determinados elementos se han analizado con vientos en general del cuadrante este, con ligeras variaciones. Así los vientos del NE (dirección donde se ubican varias industrias y el puerto) coinciden con concentraciones elevadas del aerosol marino, compuestos secundarios, V, Zn y Cd; los vientos del este con materia mineral, Fe, Pb y As (en esta dirección se encuentran localizadas diversas industrias y las vías de comunicación más importantes), y los vientos del SE-SO (coincidente con la ubicación del núcleo urbano de Avilés) con elevadas concentraciones de OM, EC, Sn, Sb y Cu (Figura 2.2.13a). Otros componentes que no muestran una correlación con una dirección de viento determinada son por ejemplo el Ni y Mn. Este mismo comportamiento se observa también en las muestras de PM_{2.5} (Figura 2.2.13b) aunque en este caso varios compuestos mostraron concentraciones elevadas también con vientos de dirección norte (EC, Sn, Cu, Zn, Fe, Pb y Cd). Hay que tener en cuenta que los vientos registrados en Avilés durante el muestreo tuvieron direcciones muy variables, aunque con una influencia clara del régimen de brisas, de manera que durante la noche los vientos son muy constantes de dirección sur y velocidades suaves (0.6 m/s media) y a partir de las 8:00h el régimen de brisas cambia y los vientos rolan a dirección NE coincidiendo con un aumento claro en su velocidad (con una racha máxima de brisa alrededor de las 13-15:00h). Esta dirección se mantiene hasta las 19:00h cuando de nuevo rige la brisa de tierra con vientos suaves del sur. La mezcla de aerosoles que la brisa provoca es tal que en casos como el aerosol marino se llegan a observar valores elevados con vientos del sur. Esta situación influye también en la mezcla de contaminantes locales, ya sean bien provenientes del puerto (V) o de las industrias localizadas en el extremo norte de la Ría (por ejemplo Zn).

Es importante considerar que las composiciones químicas corresponden a periodos diarios y que consecuentemente se han calculado las medias vectoriales de las direcciones de viento para ese mismo periodo pudiendo oscurecerse la relación a escala horaria entre la dirección del viento y episodios de emisión puntuales de contaminantes específicos.

Tal como se ha observado en otras estaciones de muestreo, las emisiones de las embarcaciones del puerto podrían constituir una fuente importante de partículas atmosféricas en la zona de estudio. Sin embargo, la detección y cuantificación de este tipo de aportes presenta una elevada complejidad, debido a la dispersión de las emisiones de los barcos en la atmósfera, al hecho de que las emisiones primarias de los barcos representan generalmente un porcentaje reducido de la masa de PM₁₀ y PM_{2.5}, y de que las emisiones secundarias son trazadas principalmente por sulfato el cual procede también de otras numerosas fuentes de partículas. Así, en Avilés se ha

llevado a cabo un estudio del ratio entre V y Ni (principales trazadores de las emisiones de los barcos) en función de la dirección del viento, distinguiendo tres sectores principales que pueden influir en dicho ratio: industria + puerto (dirección norte: 330-40°), industria (dirección este: 70-125°), y urbano (120-330°, Figura 2.2.14).

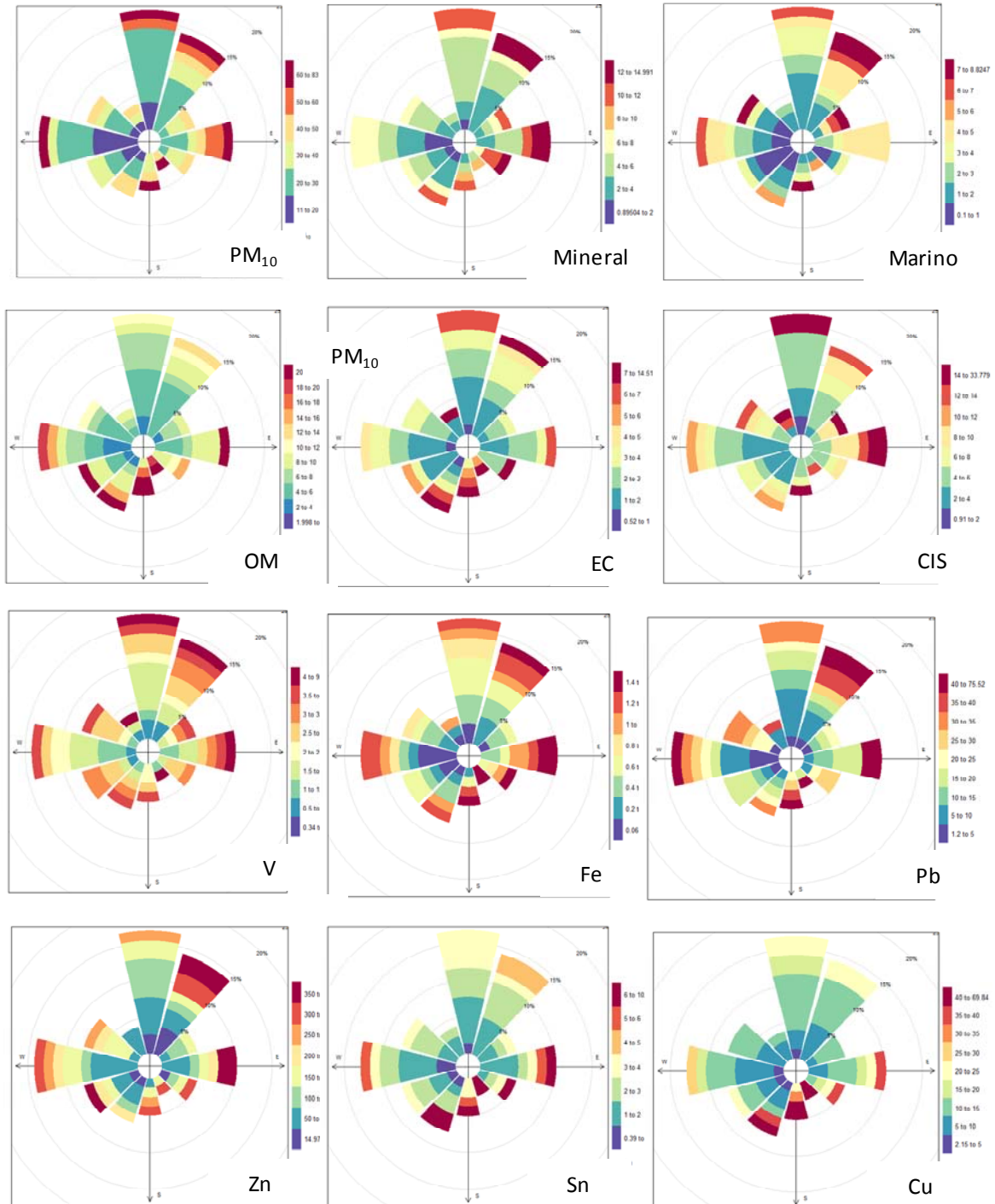


Figura 2.2.13a. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las concentraciones de diferentes elementos trazadores de emisiones específicas de PM₁₀. Unidades: µg/m³, excepto V, Pb, Zn, Sn y Cu (ng/m³).

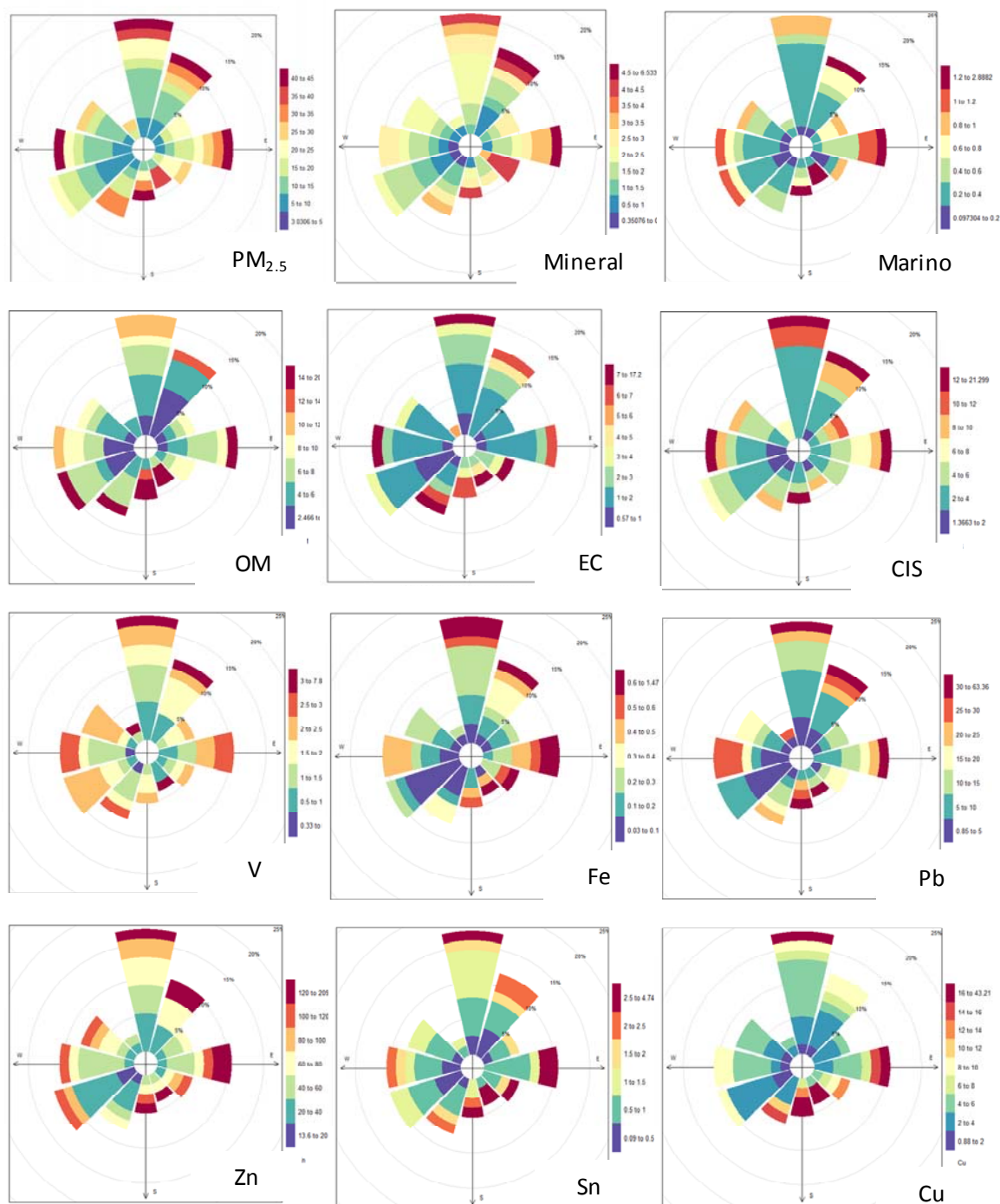


Figura 2.2.13b. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las concentraciones de diferentes elementos trazadores de emisiones específicas de PM_{2.5}. Unidades: µg/m³, excepto V, Pb, Zn, Sn y Cu (ng/m³).

El sector delimitado entre 40-70°, corresponde a la zona más rural, pero durante el muestreo del año 2011 completo no se obtuvo ningún filtro en el que la dirección predominante fuera de este sector, indicando su baja representatividad a lo largo del año. El primer sector además de las emisiones del puerto incorpora también emisiones de industrias de la metalurgia y fabricación de vidrio, mientras que las industrias del sector de dirección este presentan actividades relacionadas con la obtención de acero, coquerías, fertilizantes y una central térmica. Para cada uno de estos sectores, se

calculó el ratio V/Ni promedio, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 2.2.4. Según estos resultados, se observa que la concentración de V fue ligeramente superior en las emisiones recibidas del sector del puerto, pero no ocurrió lo mismo con las concentraciones de Ni que fueron ligeramente superiores en emisiones del sector industria (siempre considerando que el rango de diferencias fue muy bajo entre los tres sectores). Parece por tanto que las emisiones de Ni pueden provenir, además de los barcos, de otras actividades industriales en la zona como pueden ser la fabricación de vidrio, pero también las acerías y la central térmica. Esto explicaría que el valor del ratio V/Ni en las emisiones de la zona portuaria fuera del orden de 2 (Tabla 2.2.4), un valor relativamente inferior al observado en otras zonas con influencia de este tipo de emisiones con un ratio próximo a 2.5-3.

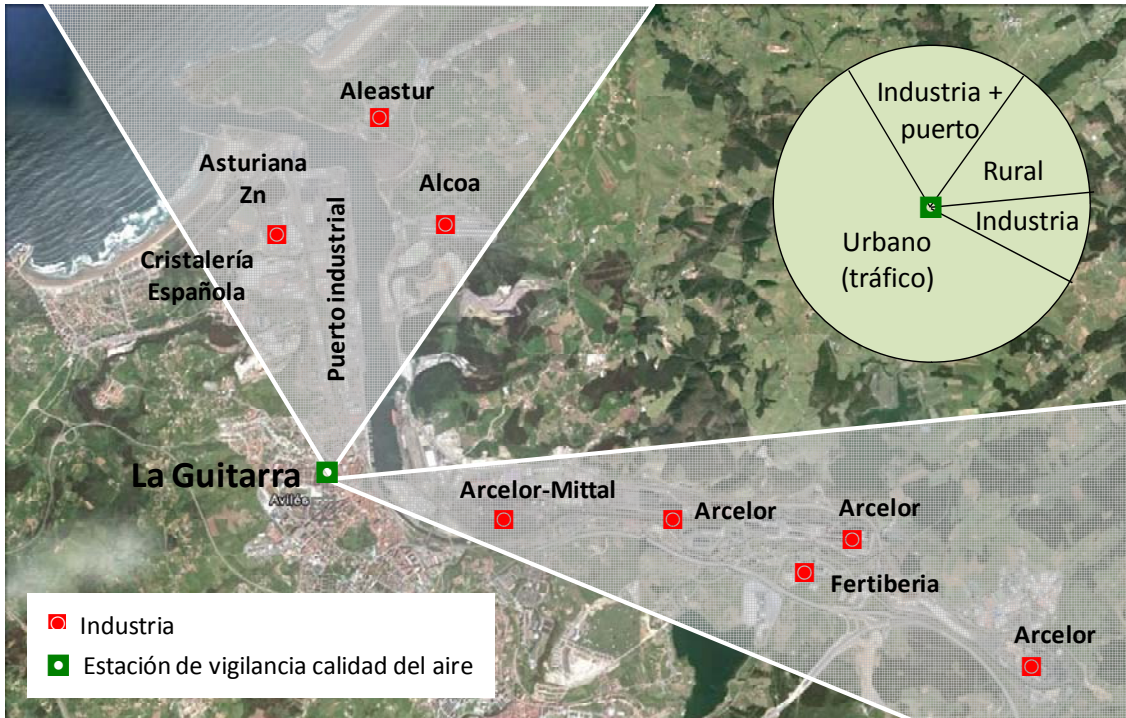


Figura 2.2.14. Sectores de viento seleccionados para el análisis de contaminantes: industria + puerto, rural, industria y urbano (tráfico).

Tabla 2.2.4. Promedio de V, anual y durante episodios con aporte de polvo mineral desde los desiertos africanos. Ratio V/Ni y La/Ce en función de la dirección del viento (ver Figura 3.2.14). N: número de muestras. Todas las concentraciones en muestras de PM_{2.5}.

	Promedio anual					Promedio durante episodios africanos			
	V (ng/m ³)	Ni (ng/m ³)	V/Ni	La/Ce	N	V (ng/m ³)	V/Ni	La/Ce	N
Puerto+Industria (330°-40°)	2.1	1.4	2.0	0.9	23 (30%)	2.2	1.8	0.6	2
Industria (70°-120°)	1.6	1.5	1.6	0.8	14 (18%)	1.9	2.7	0.7	4
Urbano (120°-330°)	1.7	1.2	3.4	0.5	40 (52%)	1.6	2.3	0.5	3

Se ha observado también el ratio La/Ce como trazador de emisiones de combustión de fuel-oil, bien como emisiones de centrales térmicas que utilicen petróleo refinado o emisiones de barcos, ya que el petróleo refinado presenta concentraciones elevadas de La que resultan en un ratio La/Ce superior a 0.5-0.6 (ratio típico de emisiones de tipo natural, Moreno et al., 2008). En el caso de Avilés el ratio de origen natural se obtuvo para las emisiones del sector urbano, lo que indica que posiblemente se deben a la resuspensión de polvo depositado en el firme, mientras que el ratio La/Ce fue más elevado pero similar para las emisiones procedentes de los otros dos sectores, alcanzando el valor de 0.9 cuando las emisiones provienen del sector norte (industria + puerto).

La influencia de la llegada de masas de aire con elevada carga mineral procedente del desierto del Sahara no se aprecia especialmente en las concentraciones de V, aunque hay que tener en cuenta que el número de días en los que se detectaron episodios africanos fue muy bajo en esta zona, por lo que los resultados no pueden considerarse representativos. Sin embargo si se produjo una homogeneización del ratio La/Ce para todos los sectores, con un valor en el rango 0.5-0.7, más próximo al característico de emisiones naturales que durante el resto de días del año (Tabla 2.2.4).

2.2.7. Identificación y cuantificación de fuentes

La identificación y cuantificación de las fuentes que contribuyen a los niveles de partículas atmosféricas en una determinada zona de estudio es posible a través de la aplicación de modelos receptores (Bruinen de Bruin et al., 2006). En el presente estudio, se aplica el modelo PMF (Positive Matrix Factorization, Paatero y Tapper, 1994), que consta de dos fases: la identificación de las fuentes y la posterior cuantificación de sus contribuciones a la masa de PM₁₀ o PM_{2.5}. El modelo PMF es una técnica de factor analítico que permite una estimación fiable de las fuentes que contribuyen a los niveles de PM medidos. El PMF organiza los datos experimentales mediante el método de mínimos cuadrados, calculando el peso de cada dato de acuerdo a su incertidumbre analítica. La incertidumbre de dichas variables fue calculada según el método desarrollado por Polissar et al. (1998):

$$\sigma_{ij} = DL/3 + c \cdot x_{ij}$$

donde σ_{ij} = incertidumbre y DL = límite de detección, x_{ij} = variable, y c = constante (0.1 si $x_{ij} > 3 \cdot DL$, 0.2 si $x_{ij} < 3 \cdot DL$) modificado para incluir también la incertidumbre derivada de la variabilidad de los filtros blancos.

Para este estudio antes de emplear el PMF se comprobó la base de datos, eliminando aquellos cuyo valor estaba por debajo del límite de detección y se sustituyeron con la media geométrica de la serie de datos, determinándose sus incertidumbres por un valor cuatro veces la media. De esta manera se consideraron un total de 83 y 82 días para PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente. Los resultados de esta modelización se muestran a continuación.

La precisión de los resultados del modelo puede ser comprobada al reconstruir la masa de PM₁₀ por medio de la suma de las contribuciones individuales de los factores, y comparándola con la masa de PM₁₀ y PM_{2.5} determinada por gravimetría. La Figura 2.2.15 muestra el elevado grado de correlación entre ambos parámetros y la proximidad de la pendiente de la recta a la unidad en los tres casos analizados. Los resultados del análisis son así altamente satisfactorios, con una dispersión de los datos R² de 0.88 para las dos fracciones de PM₁₀ y PM_{2.5} en Avilés.

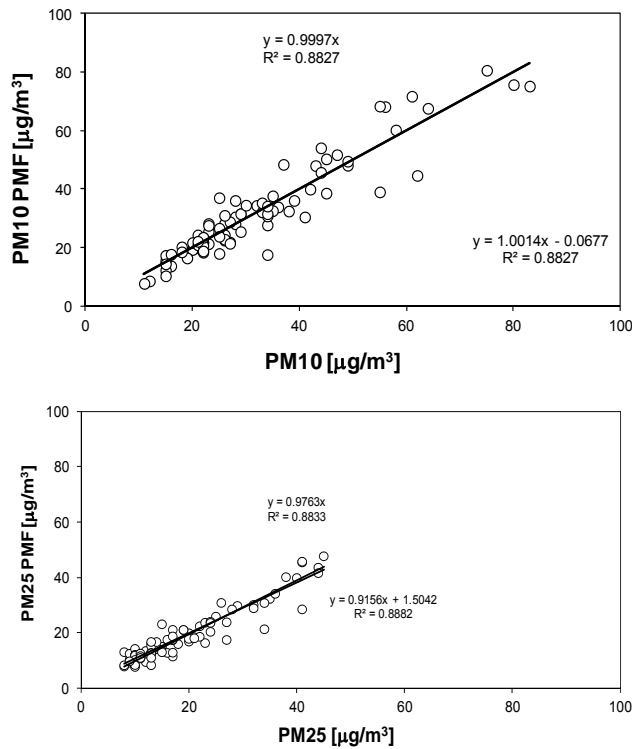


Figura 2.2.15. Correlación entre los valores diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} determinados por gravimetría y aquellos modelizados en Avilés.

2.2.7.1. Fuentes de PM₁₀

Después de varias pruebas variando el número de factores posibles, los resultados de la aplicación del modelo de *Positive Matrix Factorization* a los datos de PM₁₀ en Avilés han permitido identificar de forma sistemática 7 factores, caracterizados por los siguientes trazadores:

- Nitrato secundario: NO₃⁻, NH₄⁺
- Tráfico vehicular (emisiones de PM primarios): OC, EC, Cu, Sn, Sb
- Materia mineral (crystal): Al₂O₃, Ca, K, Ti, Sr
- Sulfato secundario: SO₄²⁻, NH₄⁺, V
- Aerosol marino: Cl⁻, Na, Mg
- Industrial 1: Fe, Mn, As, Rb, Se
- Industrial 2: EC, OC, Zn, Ni, Cd, As, Pb, Li

Los perfiles químicos de los factores obtenidos en la solución de 7 factores, así como su contribución a la masa de PM₁₀, se resumen en la Figura 2.2.16.

El primero de los factores identificados está caracterizado por la contribución de NO₃⁻ y NH₄⁺, por lo que se ha definido como nitrato secundario. Contribuye en un 23% a la masa total de PM₁₀, lo que representa una media de 7.5 μg/m³. Estos componentes químicos son trazadores de masas de aire envejecidas que provienen de áreas industriales/urbanas más o menos cercanas, cabe destacar que el NH₄⁺ está posiblemente relacionado con emisiones agropecuarias de NH₃, mientras que NO₃⁻ procede de la oxidación de emisiones de NO_x de la industria (30%) y del tráfico (70%). Por tanto parte de este nitrato es industrial, parte proveniente del tráfico y parte de origen agropecuario.

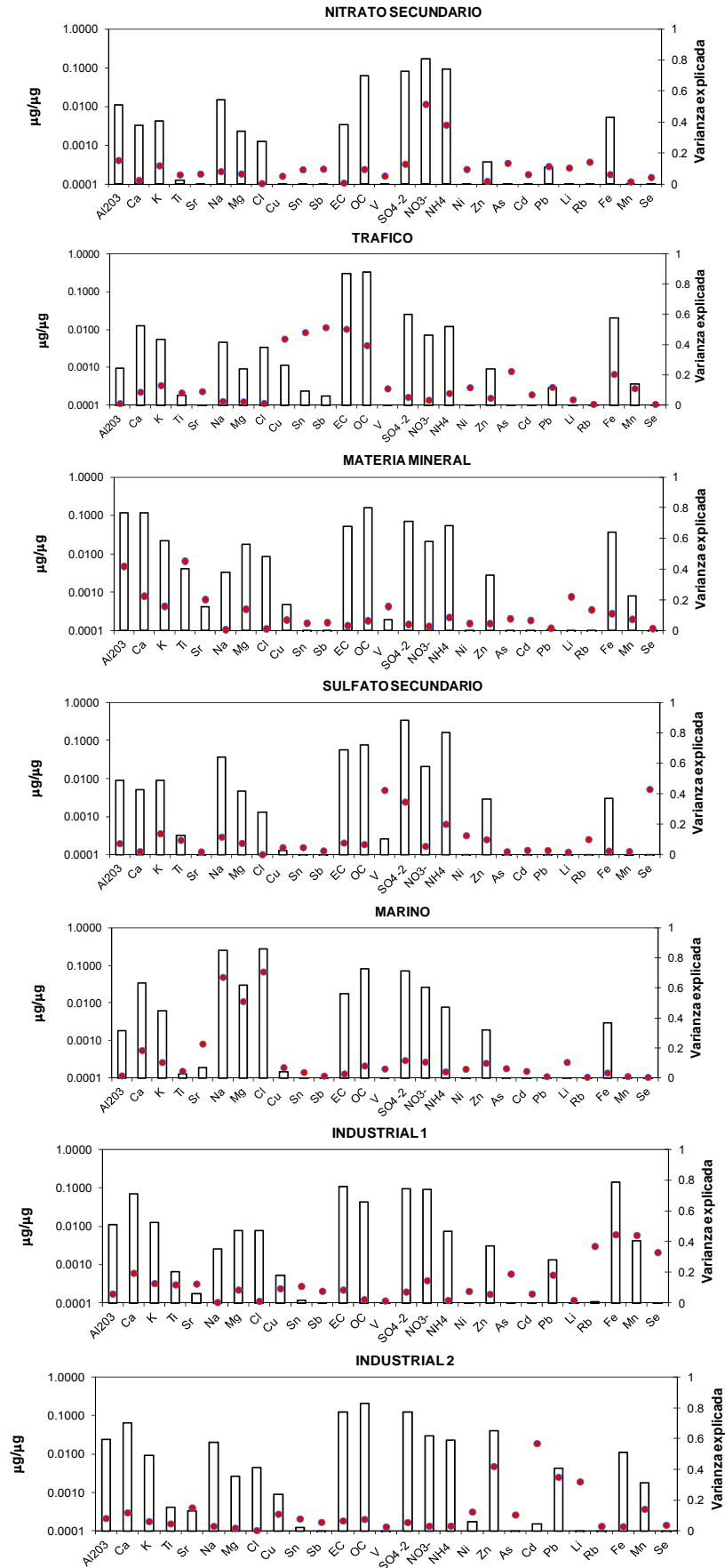


Figura 2.2.16. Perfil químico de los 7 factores identificados en PM₁₀ en Avilés, tras el análisis con PMF.

El siguiente factor representa de media el 20% de la masa del PM₁₀ analizado (6.5 µg/m³), y su perfil químico incluye principalmente trazadores de tráfico, incluyendo OC, EC, Cu, Sn y Sb elementos típicamente relacionados con diferentes aspectos del tráfico rodado como emisiones del desgaste de frenos, ruedas, tubo de escape, etc. (Amato et al., 2009a y b).

El factor número tres está presenta en su mayoría elementos y compuestos de origen crustal y por lo tanto se ha identificado como mineral. Se observan así elementos naturales característicos tanto del entorno local como de posibles aportes típicamente africanos (Al, Ca, Ti), aunque considerando la importancia de las emisiones de tráfico en la estación de muestreo parte de esta materia mineral debe estar relacionada con la resuspensión del polvo rodado de carretera debido a la actividad del tráfico. Hay que recordar que como se dijo en secciones anteriores la carga neta de materia crustal de origen africano en la zona norte peninsular fue durante el periodo de muestreo de 1 µg/m³, por lo que se puede deducir que 4.2 µg/m³ de la materia crustal en Avilés son de origen local.

El cuarto factor representa una media del 14% de la masa de PM₁₀ (4.4 µg/m³) y se identifica con SO₄²⁻, NH₄⁺ y V. Este factor definido como sulfato secundario es el resultado de la oxidación fotoquímica de óxidos de azufre emitidos inicialmente como gases por emisiones de tipo local (generalmente industrias petroquímicas, centrales térmicas, o buques que utilizan fuel-oil o coque de petróleo como combustible (Pacyna, 1998; Moreno et al., 2008)) y que han sido transportados a media/larga distancia indicando así un componente secundaria.

El perfil del factor quinto se corresponde con el del aerosol marino, ya que se compone esencialmente de Cl⁻ y Na⁺, con Mg presentando una contribución más moderada. Esta fuente representa el 12% de media de la masa total de las muestras (valor medio de 3.7 µg/m³) indicando porcentajes similares a los obtenidos en otras estaciones costeras a nivel nacional (Querol et al., 2008).

Los dos últimos factores identificados corresponden con emisiones industriales. El factor número seis (con una media del 8% de la masa de material particulado, 2.7 µg/m³) presenta un perfil industrial (industrial 1) con Fe como trazador principal, seguidos en menor medida de Mn, As, Rb y Se. Este factor puede ser indicativo de una actividad industrial puntual a la vista de los elementos trazadores específicos, como pueden ser acerías (Fe, Mn) y la quema de carbón (As, Se). Finalmente, los principales trazadores del séptimo factor son también principalmente de origen industrial (industrial 2), incluyendo OC, EC, Zn, Ni, As, Cd, Pb y Li. Este factor representa de media el 6% de la masa del PM₁₀ analizado (2 µg/m³) y podría estar relacionado con actividades de coquerías presentes en la zona.

Las contribuciones de cada uno de estos factores a los niveles de PM₁₀ en la ciudad de Avilés, así como la comparación entre dichas contribuciones los días en los que se excedió el valor límite diario (50 µg/m³) y los días que registraron los valores más inferiores (por debajo del percentil 25: 22 µg/m³) se muestran en la Figura 2.2.17. Aquí se aprecia que en comparación con la media, los días en los que se sobrepasó el valor límite diario de PM₁₀ la contribución de todos los factores con excepción del marino fue superior. En los casos del sulfato secundario, mineral y los factores industriales la contribución fue de al menos el doble, pero este valor fue casi cuatro veces mayor en el caso del nitrato secundario. Por otro lado cuando las concentraciones de PM₁₀ fueron más bajas (< percentil 25) las contribuciones de los factores sulfato secundario y marino fueron similares al promedio, mientras que los factores de nitrato secundario,

mineral e industrial 2 fueron menos de la mitad, y el factor industrial 1 fue mucho menor ($< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

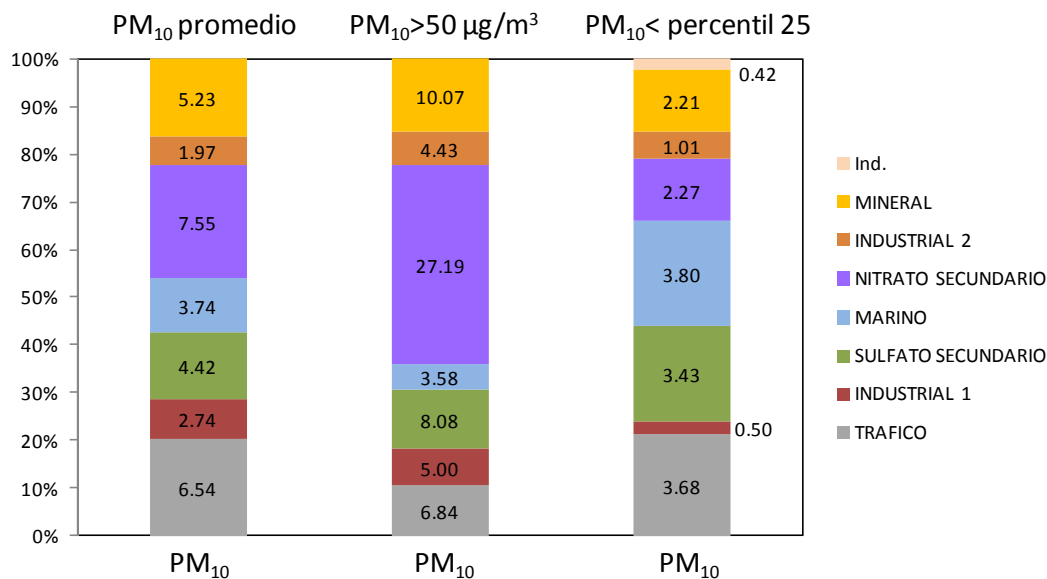


Figura 2.2.17. Contribución de fuentes para los niveles de PM₁₀ en la estación de Avilés durante el año 2011: Contribución a la media anual, a los días con superación del valor límite diario de la directiva 2008/50/CE ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$), y a los días con $\text{PM}_{10} < \text{percentil } 25$. Los valores dentro de las celdas son concentraciones absolutas en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Para finalizar el análisis de contribución de fuentes, es posible alcanzar un mayor nivel de detalle al incluir dos consideraciones finales:

- Es posible descomponer la materia mineral en aportes locales o regionales y aportes de materia mineral procedente de los desiertos africanos.
- Según los inventarios de emisiones, se estima que el 70% de los nitratos de origen secundario son producto de las emisiones del tráfico, y por lo tanto su contribución debería añadirse a la del factor tráfico.
- Una proporción variable de la materia mineral de origen local se encuentra asociada al tráfico a través de los procesos de resuspensión del polvo de carretera, una proporción calculada en un 22% en la ciudad de Barcelona (Amato et al., 2009a). De este modo, sería correcto añadir dicha proporción (aunque estimativa) a la contribución del tráfico vehicular.

Al aplicar estas consideraciones finales, se obtiene la contribución de fuentes en promedio anual para PM₁₀ que se muestra en la Figura 2.2.18. Se observa de este modo que la contribución final del tráfico (incorporando parte de la materia mineral resuspendida y del nitrato secundario) alcanza el 40% de PM₁₀, mientras que el sulfato secundario representa el 14%, el nitrato secundario (excluyendo la parte relacionada con el tráfico) el 7% y las dos fuentes industriales representan en suma un 14% y del PM₁₀. Podemos decir por tanto que las emisiones industriales (suma de las dos fuentes industriales identificadas, más nitrato y sulfato secundarios) en Avilés representan un total del 35% de la masa de PM₁₀. La materia mineral de origen exclusivamente africano contribuye únicamente con un 3% de la masa de PM₁₀, frente al 10% de la materia mineral de origen antropogénico local y regional (construcción/demolición, extracción de mineral) y el aerosol marino el 12%.

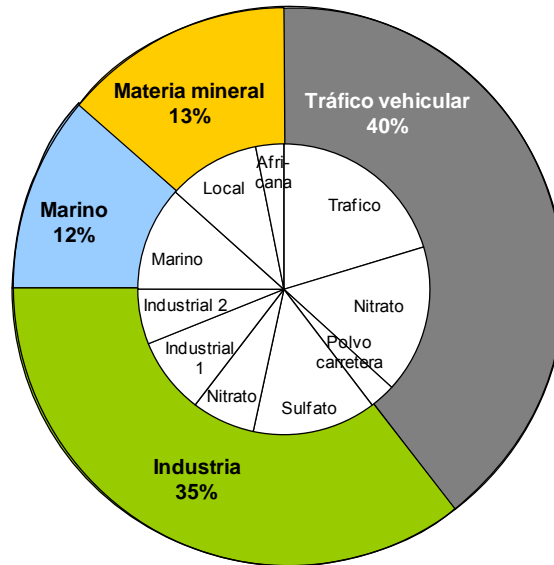


Figura 2.2.18. Contribución de fuentes definitiva al promedio anual de PM₁₀, aplicando consideraciones específicas.

Se han representado las rosas de vientos para los siete factores identificados en la fracción de PM₁₀ de Avilés con el fin de evidenciar la relación entre determinadas direcciones de viento y el emplazamiento de fuentes antropogénicas de emisión. En este caso se observa de nuevo la influencia del régimen de brisas marina/terrestre en la Ría de Avilés, que junto a la orografía del terreno dificultan la posible identificación de fuentes utilizando este método (Figura 2.2.19). En general casi todas las fuentes identificadas presentan concentraciones más elevadas con vientos de componente NE-E, con algunas excepciones. Así el aerosol marino es más importante con masas vientos del oeste y del N-NE (este último coincidente con la dirección de la Ría, Figura 2.2.14), mientras que el factor mineral presenta contribuciones mayores con direcciones diversas que incluyen el N (Ría), el E-SE (localización de las vías de comunicación más importantes) y O-SO (núcleo urbano) lo que implicaría una fuerte correlación con fenómenos de resuspensión debida al tráfico rodado de la materia crustal depositada en el firme de carretera. Esta correlación se observa también al comparar con la distribución espacial del factor tráfico, también más importante con vientos de las mismas direcciones. Los factores industriales presentan diferentes aéreas fuente, el factor industrial 1 (caracterizado por Fe y Mn principalmente) es bimodal, siendo más importante con vientos de dirección N y dirección E, con los valores más elevados analizados con vientos de esta última dirección (14.7 µg/m³, viento de dirección 101°). Los trazadores de esta fuente indican un origen relacionado con aceras presentes al este de Avilés. El factor industrial 2 (OC, EC, Zn) por otro lado no presenta una distribución clara de acuerdo a la dirección del viento, con concentraciones similares con vientos de dirección N, E ó SE, aunque únicamente se observa un valor máximo con vientos del cuadrante SE (18/04/2011, 12.7 µg/m³, viento de dirección 149°). Este último comportamiento se observa también para los factores de nitrato y sulfato secundarios, que aunque con valores máximos con vientos del N, mostraron concentraciones bastante similares para el resto de vientos, de acuerdo a su origen secundario. La composición química de este factor industrial 2 es muy heterogénea, y considerando las industrias presentes en la zona podría estar relacionada bien con emisiones de coquerías (al este-sureste de Avilés), y también con industrias de Zn (al norte de la ciudad, Figura 2.2.14).

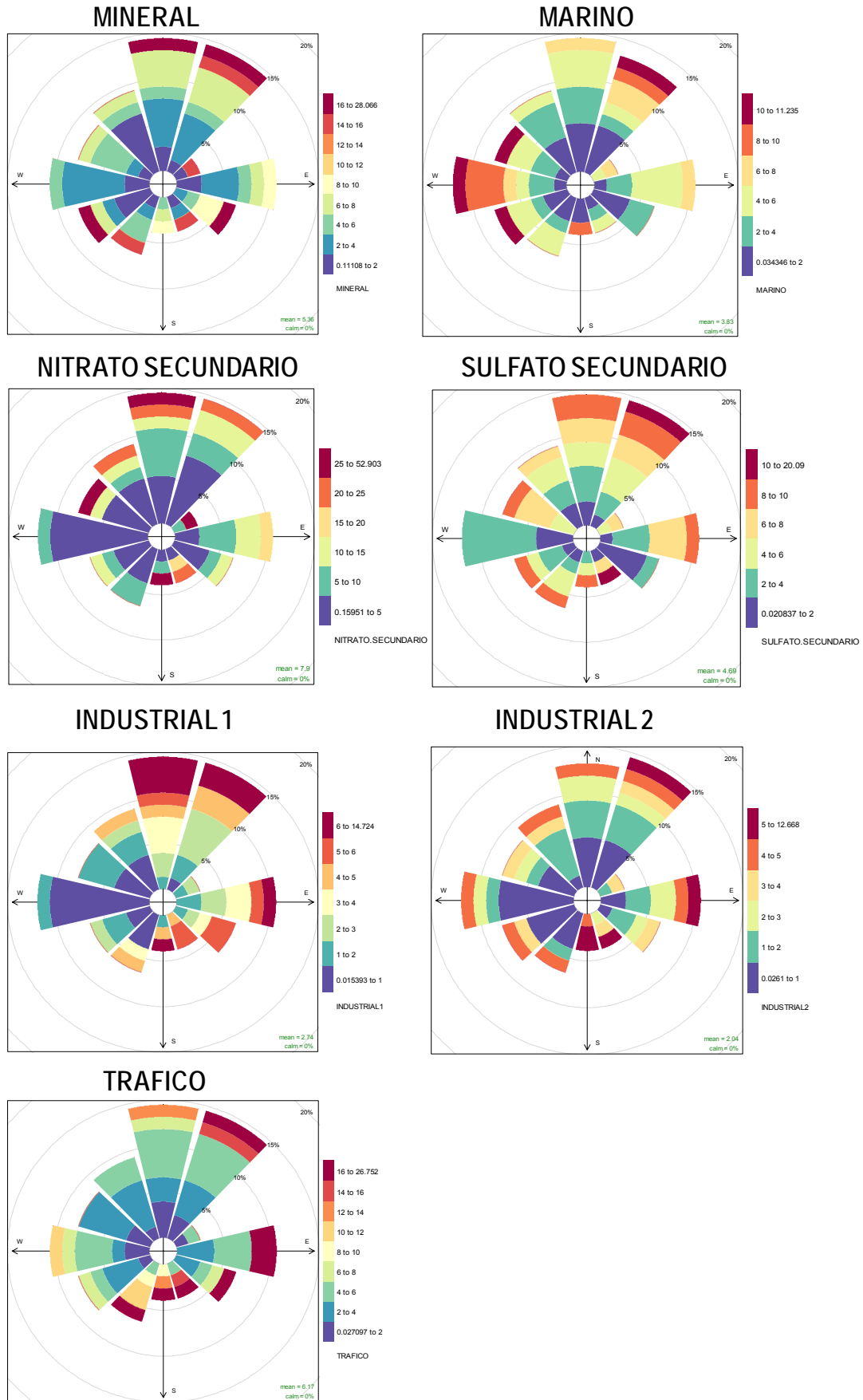


Figura 2.2.19. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las contribuciones de los factores de PM₁₀ identificados.

Análisis estacional de la contribución de los factores de PM₁₀

La evolución estacional de cada uno de los siete factores identificados en Avilés se muestra en la Figura 2.2.20. En esta Figura se aprecia como únicamente los factores de tráfico y materia mineral muestran una tendencia estacional clara, mientras que los otros cinco factores presentan variaciones. Tanto el tráfico como la materia mineral presentan contribuciones máximas en los meses de invierno, cuando el espesor de la capa de mezcla es menor y la dispersión de contaminantes menor, indicando de nuevo una relación entre los dos factores en Avilés, donde la llegada de masas de aire del continente africano no repercuten de manera importante.

El factor de nitrato secundario muestra concentraciones más elevadas durante los meses de invierno, aunque durante la segunda mitad del año los valores fueron comparativamente más reducidos. Este comportamiento está ligado a las bajas temperaturas y la alta humedad relativa que ayudan a la formación de partículas de nitrato durante los meses fríos del año, mientras que en verano desciende debido a la inestabilidad térmica del nitrato amónico (Harrison and Pio, 1983, Querol et al., 2004a). Por otro lado el factor de sulfato secundario muestra en general en otras estaciones una tendencia estacional inversa, siendo máximo en verano cuando la actividad fotoquímica es mayor, y el SO₂ se oxida más rápidamente. Sin embargo en Avilés, aunque la tendencia general sigue este comportamiento, se observan claramente incrementos puntuales importantes en los meses de invierno, e incluso un máximo aislado en el mes de Septiembre, relacionados con emisiones importantes de sulfato y amonio muy específicas durante un episodio de tipo local.

El resto de factores no muestra una tendencia clara. Tanto la fuente marina como la fuente mineral y las dos de carácter industrial, alcanzan valores máximos de manera intermitente a lo largo del año, estando ligados estos máximos a determinadas actividades o escenarios puntuales, como pueden ser advecciones atlánticas (marino), llegada de masas de aire del continente africano con elevada carga mineral (Figura 2.2.20), o episodios locales de contaminación que pueden generar emisiones en función de la demanda del sector (fuente industrial). Es importante considerar que las contribuciones de ambos factores industriales difieren en el tiempo, de manera que se trata de industrias diferentes en cada caso.

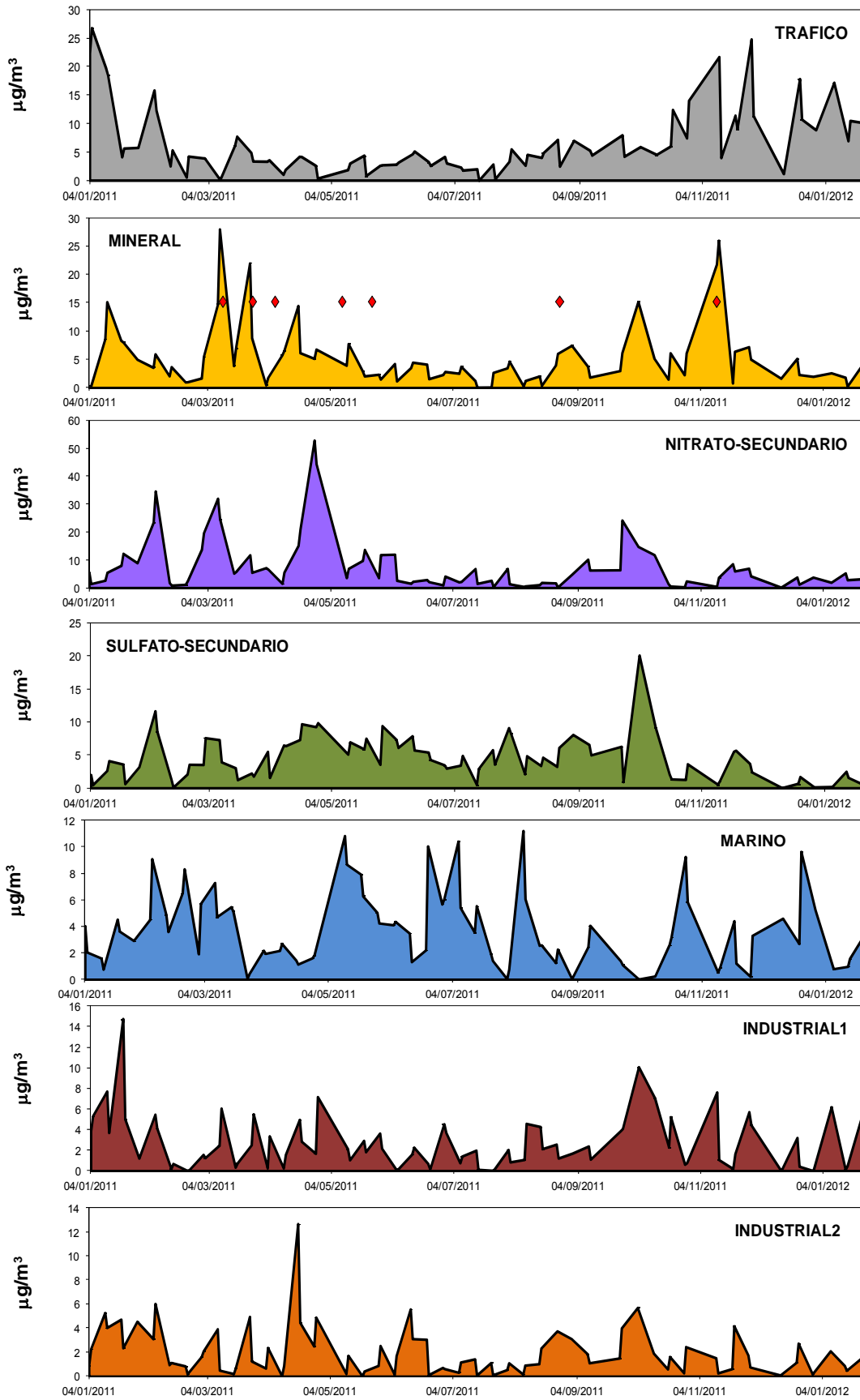


Figura 2.2.20. Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de PM₁₀ identificadas en Avilés. En el diagrama mineral se muestran en rombos los días con llegada de masas de aire del continente africano con elevada carga mineral.

2.2.7.2. Fuentes de PM_{2.5}

El análisis mediante PMF de la fracción fina en Avilés ha permitido la identificación de nuevo de siete factores, los mismos que los identificados en la fracción gruesa de PM₁₀ pero con diferencias en las contribuciones de cada factor caracterizados por los siguientes trazadores:

- Sulfato secundario: SO₄²⁻, NH₄⁺, V
- Nitrato secundario: NO₃⁻, NH₄⁺
- Tráfico vehicular (emisiones primarias): OC, EC, Sb
- Materia mineral (crystal): Al₂O₃, Ca, Ti, Se
- Aerosol marino (con contaminación regional): Cl⁻, Na, OC, Zn
- Industrial 1: Fe, Mn, Cu, Zn, As, (Ti)
- Industrial 2: Cd, Sn, Pb (K, Rb, Cl)

Los perfiles químicos de los factores obtenidos en la solución de 7 factores, así como su contribución a la masa de PM_{2.5}, se resumen en la Figura 2.2.21. Así en la fracción PM_{2.5} los factores **sulfato** (con SO₄²⁻, NH₄⁺ y V como trazadores) y **nitrato** (con NO₃⁻ y NH₄⁺) **secundarios** son los que presentan una mayor contribución a la masa del material particulado, con un porcentaje del 23 y 22% respectivamente y una concentración media de 4.3 y 4.6 µg/m³. Estas concentraciones son en porcentaje similares a la contribución en PM₁₀ en el caso del nitrato secundario, pero más elevadas para el sulfato secundario, que representaba el 14% en la fracción gruesa.

El factor del **tráfico** es el tercero en importancia, suponiendo una media de 3.8 µg/m³ de aportación a la masa total analizada. Este factor se caracteriza por trazadores como el OC, EC y Sb, que suelen concentrarse preferentemente en la fracción fina, sin embargo en este caso su contribución supone un 19% del porcentaje medio de masa de materia particulado, un número muy similar al 20% estimado para PM₁₀. Los siguientes factores en importancia de acuerdo al porcentaje de contribución son el **aerosol marino** con contaminación regional y el factor **mineral**, que representan un 16 % y 12% respectivamente. El descenso del factor mineral en las muestras de PM_{2.5} es lógico considerando que estas partículas tienden a concentrarse en la fracción más gruesa, pero no es así en el factor marino que también suele identificarse en otras estaciones únicamente en la fracción de PM₁₀, indicando la influencia en masa de la contaminación regional de otros compuestos como el OC y el Zn. Los otros dos factores identificados no alcanzan de media una contribución del 5% al PM_{2.5} de Avilés. Ambos son factores de origen industrial, como en la fracción gruesa, sin embargo presentan diferencias con los allí identificados, no solo en los porcentajes de contribución (mucho menores en este caso) pero también en los trazadores químicos de cada factor. Así, el factor definido como **industrial 1** presenta un perfil con elementos como el Fe, Mn y en menor proporción Cu, Zn y As, su contribución a la masa de PM_{2.5} es del 4%, con un aporte medio de 0.8 µg/m³. El factor **industrial 2** por su parte, tiene una contribución similar a la masa del material particulado, pero sus trazadores son Cd, Sn, Pb y Rb principalmente. Parece en este caso, en comparación con la fracción de PM₁₀ que el Zn, que antes definía claramente uno de los factores industriales, en la fracción fina aparece ligado a varios factores identificados (incluso el factor marino), no siendo tan clara su fuente emisora.

En la Figura 2.2.22 podemos ver que la contribución de las fuentes de nitrato y sulfato secundario, y tráfico son las más determinantes a la hora de que los niveles de PM_{2.5} en Avilés excedan el valor límite diario de PM_{2.5} de 25 µg/m³. Estos mismos factores son los que disminuyen más claramente los días en los que los niveles de material particulado fueron más bajos (<percentil 25), provocando el incremento porcentual del factor marino que no son típicos de esta fracción fina. Los aportes de los factores industriales son muy similares (en %) en los dos casos que se muestran y comparados con la media anual.

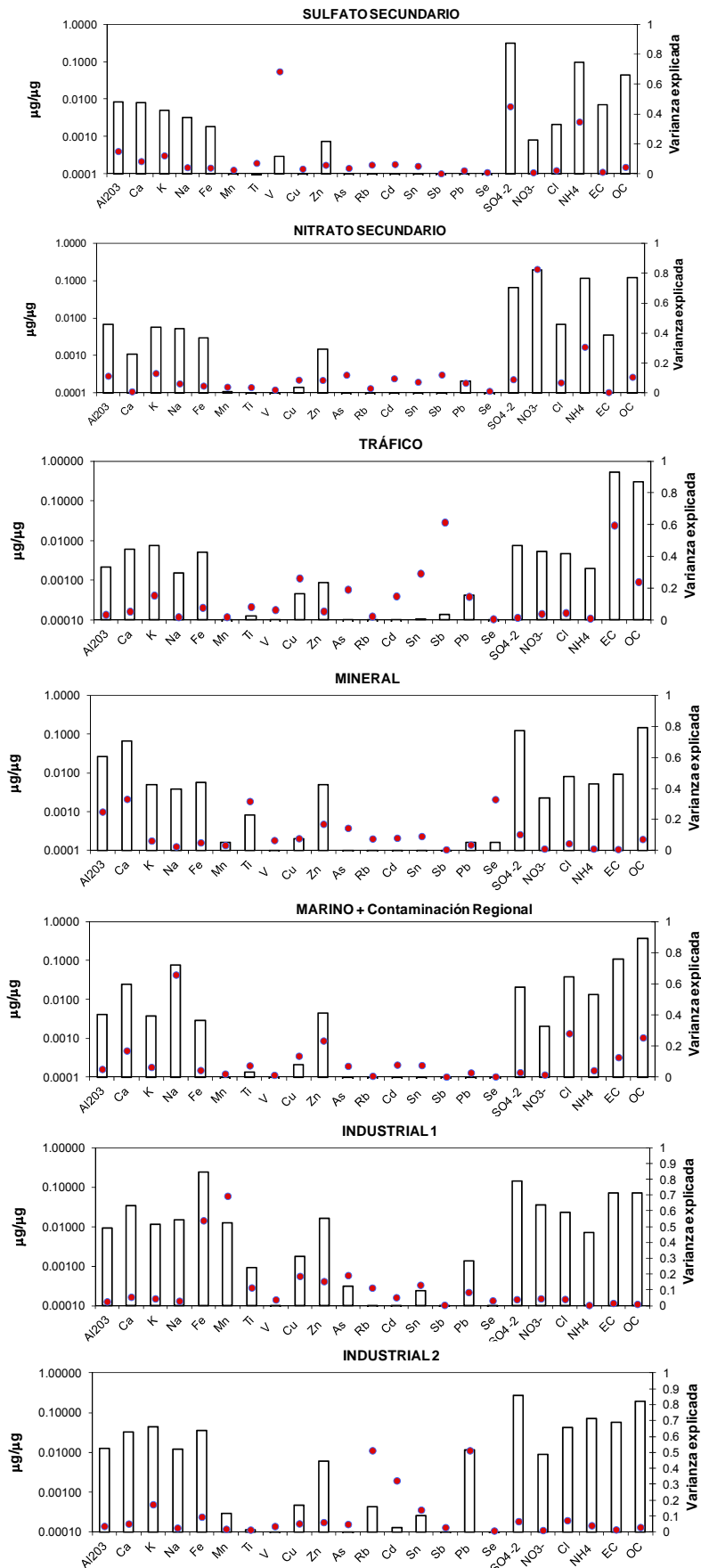


Figura 2.2.21. Perfil químico de los 7 factores identificados en PM_{2.5} en Avilés, tras el análisis con PMF.

Al aplicar para PM_{2.5} las mismas consideraciones finales especificadas para PM₁₀, se obtiene el resultado descrito en la Figura 2.2.23: la contribución final del tráfico a los niveles de PM_{2.5} asciende al 37% de la masa, un porcentaje que evidencia que el tráfico de vehículos es una de las fuentes más importantes de partículas finas en Avilés. Este mismo valor (37%) es el que representa la actividad industrial de la zona, sumando las contribuciones de sulfatos (23%) y nitratos secundario (6%) y los dos factores definidos como industriales (4% cada uno). El aerosol marino es el 16%, un valor elevado para la fracción inferior a 2.5 µm lo que puede indicar la importancia de este componente en esta ciudad, aunque en este caso hay que tener en cuenta que este factor en la fracción fina presenta una importante contribución de componentes antropogénicos (contaminación regional) que incrementa claramente la masa de este factor en esta fracción (considérese el 3% de contribución en masa de acuerdo a las concentraciones de componentes químicos, Figura 2.2.1). Respecto a la materia mineral llega hasta el 9% de la masa del PM_{2.5}. En comparación con los resultados obtenidos para PM₁₀, las principales fuentes emisoras son similares en porcentaje de masa en ambas fracciones (tráfico e industria), la diferencia más importante es un aumento claro del porcentaje de contribución de sulfato secundario (14 a 23%) y un descenso en la contribución de las dos fuentes identificadas como industriales (la mitad que en la fracción gruesa). Adicionalmente al tráfico de vehículos, otras actividades que puedan generar aerosoles secundarios deberán ser objeto de los planes de mejora de la calidad del aire si se pretende reducir los niveles de contaminantes particulados en Avilés con una clara influencia industrial.

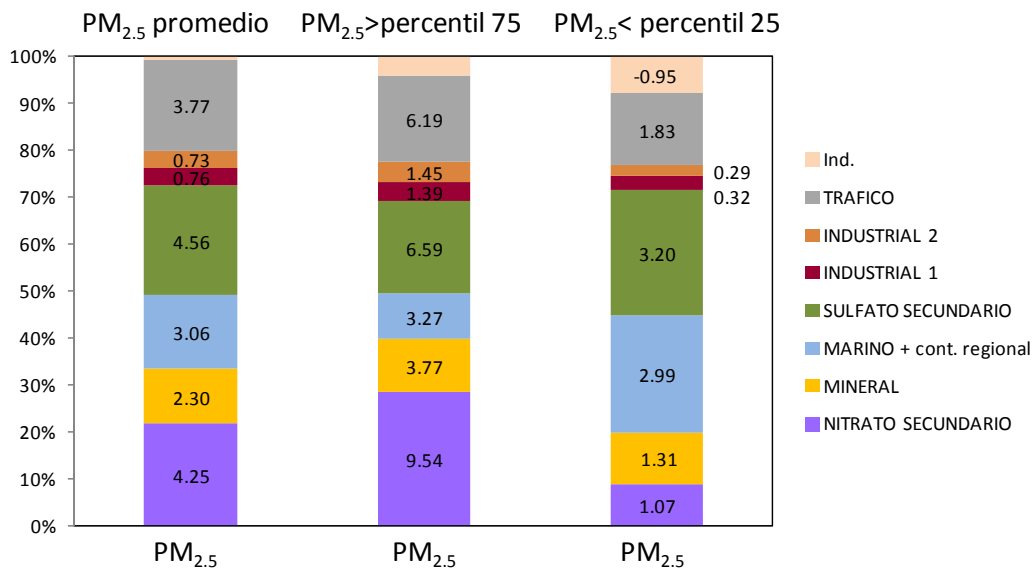


Figura 2.2.22. Contribución de fuentes para los niveles de PM_{2.5} en la estación de Avilés durante el año 2011: Contribución a la media anual, a los días con PM_{2.5}>percentil 75, y a los días con PM_{2.5}<percentil 25. Los valores dentro de las celdas son concentraciones absolutas en µg/m³.

La representación de las rosas de vientos para los siete factores identificados en la fracción de PM_{2.5} de Avilés se ha realizado de nuevo con el fin de evidenciar posibles relaciones entre determinadas direcciones de viento y el emplazamiento de fuentes antropogénicas de emisión. Como ocurría en la fracción de PM₁₀ parece que la influencia de la brisa marina/terrestre es importante en la mezcla de contaminantes haciendo difícil la posible identificación de fuentes emisoras (Figura 2.2.24). Esto se aprecia en la distribución del factor marino, que presenta concentraciones superiores a 4 µg/m³ en direcciones dispersas, aunque más frecuentes en la dirección N-S (coincidente con la Ría). Un comportamiento similar se observa para el factor mineral.

Por su parte las emisiones del tráfico parecen más elevadas en la fracción fina con vientos de componente este y sobre todo suroeste (donde está el núcleo urbano). Los factores de nitrato y sulfato secundario son más heterogéneos, y presentan concentraciones elevadas con vientos de varios componentes, aunque las concentraciones más elevadas pueden estar favorecidas por vientos del N-NO, y también del este en el caso del sulfato. Por último los factores industriales no son tan precisos como en la fracción de PM₁₀, y ambos presentan las concentraciones más elevadas con vientos de dirección E-SE, y a veces de componente O-NO. En general el factor industrial 2 (Pb, Cd, Sn) es mas disperso que el industrial 1 (Fe, Mn), este último más definido por vientos del este (Figura 2.2.24).

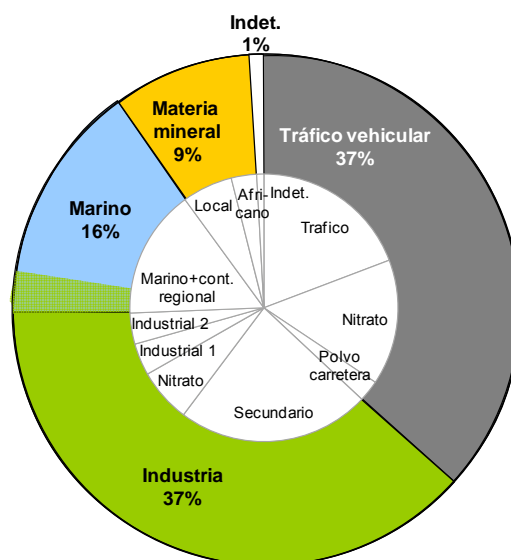


Figura 2.2.23. Contribución de fuentes definitiva al promedio anual de PM_{2.5}, aplicando consideraciones específicas.

Análisis estacional de la contribución de los factores de PM_{2.5}

La evolución estacional de las contribuciones de los siete factores identificados en Avilés para la fracción PM_{2.5} se muestra en la Figura 2.2.25. En esta Figura se aprecia que al igual que en PM₁₀ los únicos factores que muestran una clara tendencia estacional, con máximos en invierno y mínimos en verano son los factores de tráfico y polvo mineral, indicando una relación entre ellos (resuspensión del polvo de carretera por el tráfico rodado). El factor de nitrato secundario muestra valores menores durante el verano, aunque el resto del año más que altas concentraciones generales muestra máximos puntuales relacionados con episodios específicos. Un comportamiento opuesto puede observarse en el caso del sulfato secundario, con valores en general más elevados en primavera/verano por la mayor insolación que favorece la formación de sulfato, aunque este comportamiento no se observaba en la fracción de PM₁₀, lo que sí es similar en ambas fracciones es el máximo puntual del 9 de septiembre (episodio de origen local de acuerdo al estudio de retrotrayectorias). Por último los factores de tipo industrial no presentan tendencias estacionales ya que están ligados a emisiones puntuales a lo largo del año, de manera que se observan máximos de concentración, más elevados comparativamente en los meses de invierno, en el caso del factor industrial 1 (Fe, Mn) y muy dispersos en el caso del factor industrial 2 (Pb, Cd, Sn).

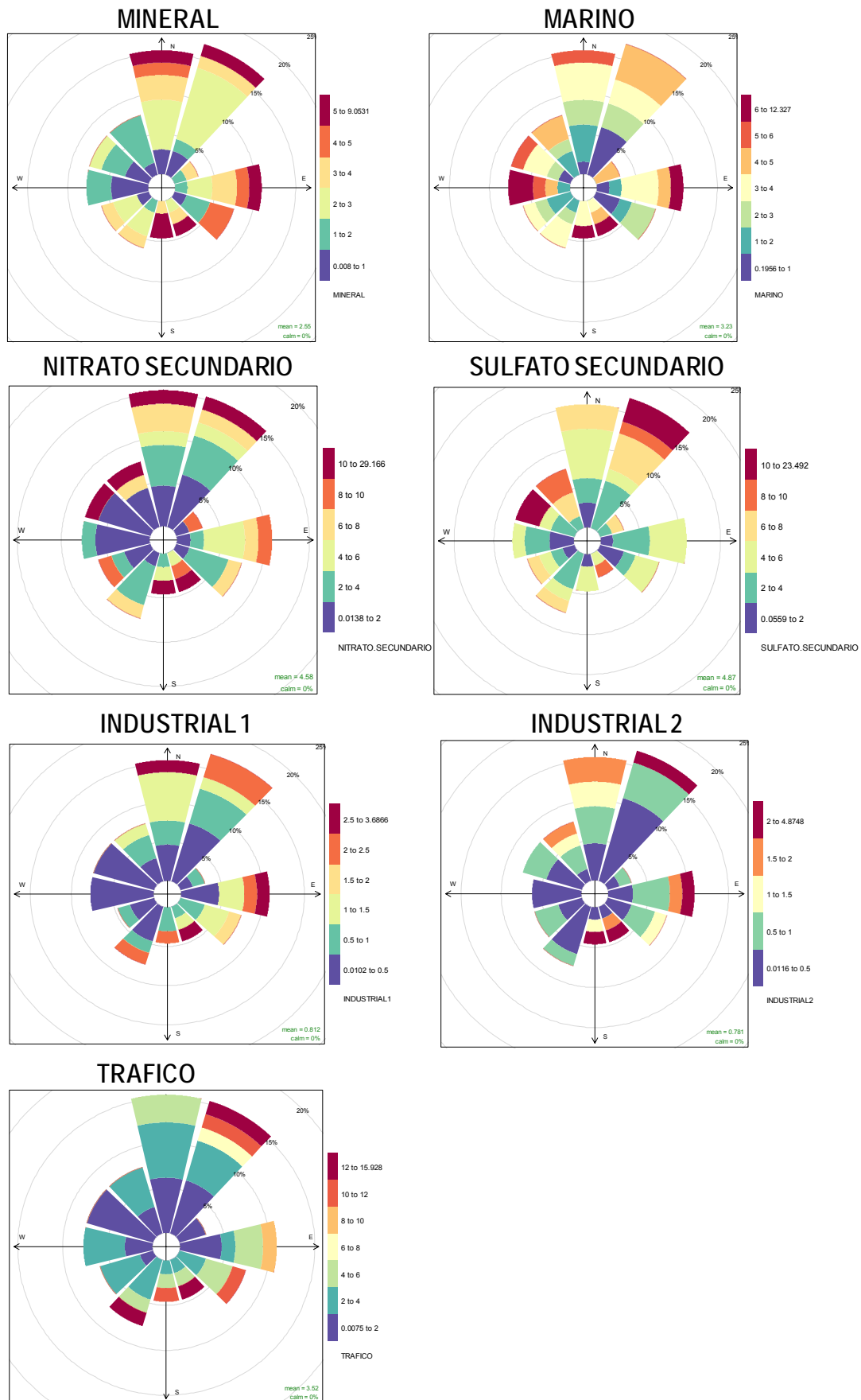


Figura 2.2.24. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las contribuciones de los factores de PM_{2.5} identificados.

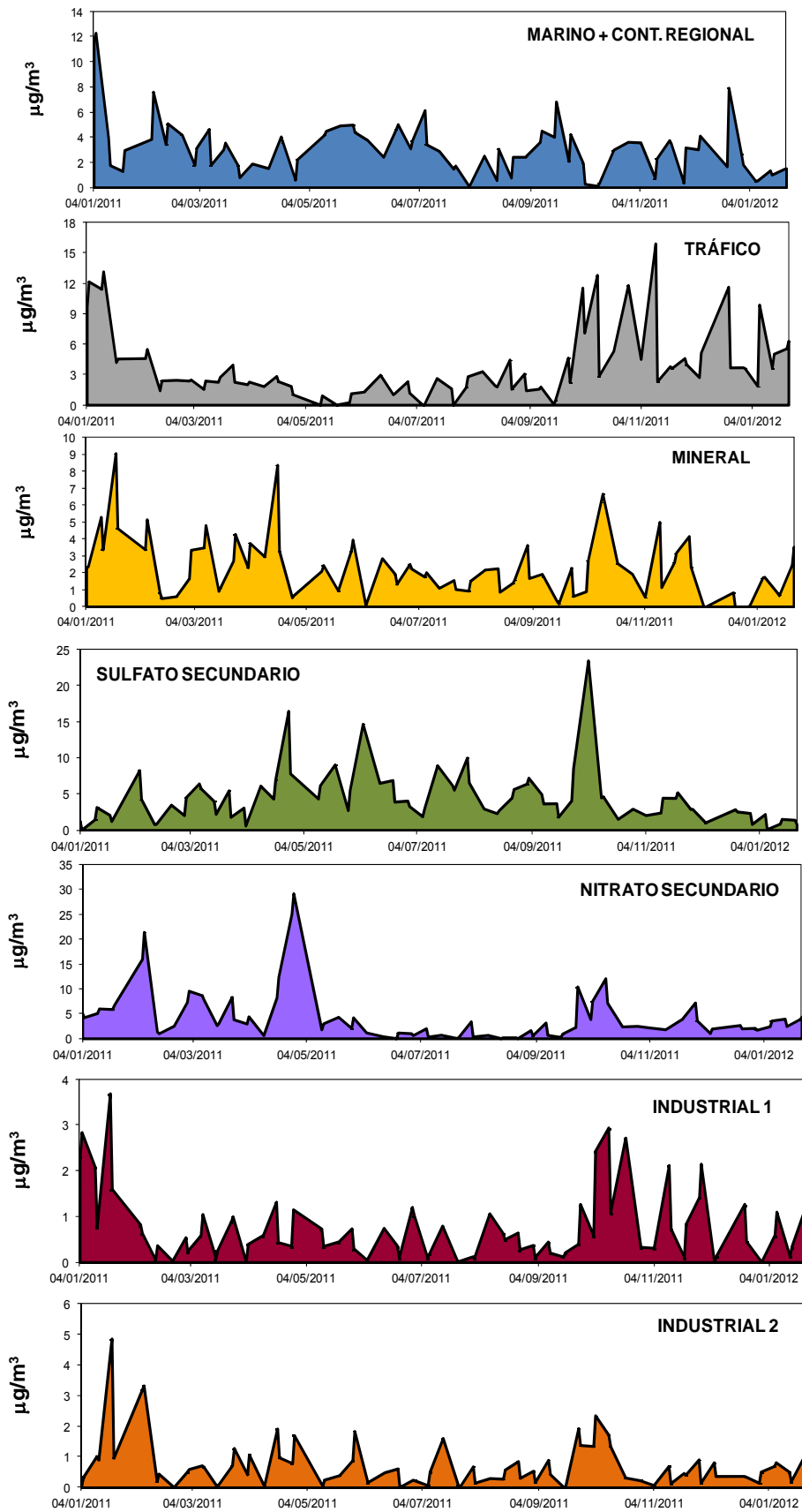


Figura 2.2.25. Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de PM_{2.5} identificadas en Avilés. Al igual que en PM₁₀, no se muestra la contribución a escala diaria de la contribución neta africana a los niveles de materia mineral en PM_{2.5}.

2.2.8. Conclusiones

La caracterización físico-química de PM₁₀ y PM_{2.5} (niveles medidos para cada fracción durante 98 días) en Avilés se realizó entre el 04/01/2011 y el 24/01/2012, obteniéndose valores medios para el año 2011 de 33 µgPM₁₀/m³ y 20 µgPM_{2.5}/m³. La estación de muestreo de Plaza de la Guitarra (43°33'36"N - 5°55'34"O, 14 m snm) se considera de fondo urbano en zona industrial, estando influenciada por, además del tráfico local, diversas actividades industriales localizadas en los alrededores, que incluyen metalurgia, fabricación de vidrio, acero, coquerías, fertilizantes y una central térmica. En promedio la suma de los componentes analizados representa el 86% de la masa de PM₁₀, y 92% de PM_{2.5}. El PM₁₀ está compuesto por: 37% materia orgánica + carbono elemental (OM+EC, 12 µg/m³ de media), 22% CIS (NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, 7 µg/m³), 17% material cristal (suma de Ca, Fe, Al₂O₃, SiO₂, etc., 5 µg/m³), 9% aerosol marino (Na⁺+Cl⁻, 3 µg/m³), 1% trazas (<1 µg/m³) y un 14% no determinado (4 µg/m³). La proporción de materia mineral relacionada con intrusiones de masas de aire del continente africano se ha calculado para esta zona en 1 µg/m³. La fracción PM_{2.5} está compuesta por: 52% OM+EC (10 µg/m³ de media), 26% CIS (5 µg/m³), 11% cristal (2 µg/m³), 3% marino (<1 µg/m³), 1% trazas (<1 µg/m³) y un 8% no determinado (3 µg/m³). El dominio de compuestos carbonosos y secundarios implica una clara influencia de actividades antropogénicas en la calidad del aire de la zona. Según los resultados, la concentración media anual de PM₁₀ registrada en Avilés no superaría el valor límite anual (40 µg/m³) pero sí el valor límite diario (no superar más de 35 días al año la concentración diaria de 50 µg/m³). Esta es una de las pocas estaciones españolas que incumplen esta norma. El promedio anual de PM_{2.5} es inferior al valor límite anual de 25 µg/m³ establecido para 2015. Finalmente, los niveles medios anuales en Avilés de elementos sometidos a legislación (Pb=20 ng/m³, Cd= 0.4 ng/m³, As=1.2 ng/m³ y Ni=2.6 ng/m³) se encuentran por debajo de dichos valores límite y objetivo, en promedio anual.

En comparación con otras localidades españolas los valores medios de PM₁₀ y PM_{2.5} en Avilés se enmarcan dentro del grupo de estaciones de fondo urbano y de fondo urbano con influencia industrial. En detalle los niveles de OM+EC son superiores a los registrados en otras estaciones similares, y se encuentran en el rango mostrado por estaciones de hotspot de tráfico, considerando que las concentraciones de EC en Avilés son de las más elevadas a nivel nacional, únicamente Madrid presenta mayores concentraciones, posiblemente influenciadas por el uso de carbón (en descenso) en las calderas de calefacción. La materia mineral es sin embargo más baja del resto de estaciones de este tipo aunque similar a los niveles analizados por ejemplo en Santander. El aporte marino está en el rango de otras localidades próximas a la costa como Torrelavega, y por último los CIS son similares a otras estaciones de fondo urbano/industrial como Villareal y Huelva. En la fracción de PM_{2.5} las concentraciones de OM+EC son similares a otras estaciones de fondo urbano/industrial y equivalentes a las analizadas en Barcelona o Bailén, y la carga mineral se encuentra en el rango inferior de concentraciones en estaciones similares. El aerosol marino es bajo para una estación próxima a la costa, mientras que los CIS no son elevados en comparación con estaciones similares, especialmente en el caso del sulfato (2.9 µg/m³). Las concentraciones de elementos traza se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano, destacando únicamente los niveles de Zn, relacionados con las emisiones de las industrias tanto de vidrio como metalurgia presentes en Avilés que dan lugar a una concentración media anual de 154 ngZn/m³.

De las superaciones del valor límite diario (50 µgPM₁₀/m³), registradas durante el año 2011, 6 serían atribuibles a aportes de polvo africano, es decir a causas naturales. En términos absolutos la concentración de materia mineral descendió 2 y 1 µg/m³ (PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente) los días de episodio africano respecto al total de días que se

excedió el valor límite diario, poniendo de manifiesto la baja influencia que en Avilés tuvieron este tipo de intrusiones en la composición del PM durante el 2011. Los días que se sobrepasó este valor límite se analizaron concentraciones más elevadas de todos los componentes químicos, especialmente en el caso de OM+EC y la materia mineral (el doble), mientras que los CIS fueron casi tres veces más elevados. En el caso de PM_{2.5} la composición química durante los días en que se sobrepasaron 25 µgPM_{2.5}/m³ sigue las mismas pautas que las descritas para PM₁₀.

La materia carbonosa está compuesta principalmente por carbono orgánico (OC=1.1-12.5 µg/m³ en PM₁₀ y 1.4-11.2 µg/m³ en PM_{2.5}, EC=0.5-14.5 µg/m³ en PM₁₀ y 0.6-17.2 µg/m³ en PM_{2.5}). El valor medio del ratio OC/EC en la fracción de PM₁₀ fue de 1.7 (3.8 en invierno y 4.9 en verano). En el caso de PM_{2.5} el ratio medio OC/EC fue de 2.0 (1.5 en invierno y 2.4 en verano), valores que se sitúan en un rango bajo dentro del esperado en estaciones de fondo de tipo urbano (similar a Madrid) Los aerosoles carbonosos secundarios (SOC) son predominantes sobre los primarios (POC) con un factor promedio de 2 y 3.4 para PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente. Los rangos fueron muy variables, con valores de POC representando una media del 42 y 32% de las concentraciones de OC en PM₁₀ y PM_{2.5}.

La granulometría de las muestras indica que el sulfato y el amonio están concentrados preferentemente en la fracción fina, mientras que el nitrato tiene una granulometría fina en invierno, y gruesa en los meses de verano. También OC y EC presentan una granulometría fina. En general la fracción fina presenta una mayor proporción de metales traza como V, Cr, Co, Ni, As, Cd y Pb, y los elementos característicamente crustales y marinos se presentan mayoritariamente en la fracción gruesa. El balance iónico entre especies ácidas y básicas en PM₁₀ y PM_{2.5} en Avilés muestra la correlación más elevada al incluir Cl⁻, Na⁺ y Ca²⁺ en el balance iónico, aunque se detecta un defecto de amonio tanto en PM₁₀ como PM_{2.5} que indica que en las muestras no hay una neutralización total. El balance iónico entre Na⁺ y Cl⁻ sí muestra una buena correlación entre ambos iones aunque la dispersión es elevada, lo que indica la presencia de otras fuentes además de la marina en el origen de estos iones (Cl⁻) en Avilés.

La distribución semanal de los componentes químicos del PM no muestra tendencias claras estando más influenciada por otros factores (meteorológicos, régimen de brisas) que por las variaciones en las fuentes de emisión diarias. Este comportamiento también se observa a nivel estacional aunque las concentraciones alcanzaron los niveles más elevados puntualmente en los meses de invierno/primavera. Lo mismo ocurre para los elementos típicamente **crustales**, que aunque presentan una buena correlación entre ellos es solo parcial con la presencia de intrusiones africanas, el aerosol **marino**, con máximos aislados a lo largo del año, y la mayoría de metales traza indicando que sus concentraciones dependen de episodios específicos relacionados con una determinada fuente de polución. Las emisiones del **tráfico** reflejadas en los niveles de OM+EC y trazadores como Cu y Sb, muestran los valores más elevados durante el invierno, debido a la mayor estabilidad y la menor capacidad dispersiva de la atmósfera durante esos meses. Por último los aportes de **CIS** (predominantemente de origen industrial y tráfico rodado), indican cierta estacionalidad para amonio y nitrato, con niveles mínimos en verano. El sulfato en cambio presenta concentraciones elevadas durante todo el año (especialmente primavera y otoño). Los niveles más elevados de la mayoría de componentes químicos se han analizado con vientos del cuadrante E (especialmente NE-E), con ligeras variaciones. Así los vientos del NE (dirección donde se ubican varias industrias y el puerto) coinciden con concentraciones elevadas del aerosol marino, CIS, V, Zn y Cd; los vientos del E con materia mineral, Fe, Pb y As (en esta dirección se encuentran localizadas diversas industrias y las vías de comunicación más importantes), y los vientos del SE-SO

(ubicación del núcleo urbano de Avilés) con elevadas concentraciones de OM, EC, Sn, Sb y Cu. Otros componentes que no muestran una correlación con una dirección de viento determinada son por ejemplo Ni y Mn. Este mismo comportamiento se observa también en las muestras de PM_{2.5} aunque en este caso varios compuestos mostraron concentraciones elevadas también con vientos de dirección N (EC, Sn, Cu, Zn, Fe, Pb y Cd). Hay que tener en cuenta que el fuerte régimen de brisas influye en la mezcla de contaminantes locales, ya sean bien provenientes del puerto (V) o de las industrias localizadas en el extremo norte de la Ría (por ejemplo Zn).

Los resultados de la identificación y cuantificación de las fuentes utilizando el modelo PMF se muestran en la Tabla 2.2.5. Esta tabla incluye tráfico vehicular con trazadores relacionados con diferentes aspectos del tráfico rodado como emisiones del desgaste de frenos, ruedas o tubo de escape, sulfato secundario resultado de la oxidación fotoquímica de óxidos de azufre emitidos inicialmente como gases por emisiones de tipo local y que han podido ser transportados a media/larga distancia, crustal con elementos naturales característicos tanto del entorno local como de posibles aportes típicamente africanos), aerosol marino con valores muy superiores a los obtenidos en otras estaciones costeras a nivel nacional (especialmente en el caso de PM_{2.5} debido a la contaminación con otros compuestos regionales), nitrato secundario cuyos trazadores indican masas de aire envejecidas que provienen de áreas industriales/urbanas más o menos cercanas, y de la oxidación de NO_x procedente del tráfico rodado, y dos factores industriales con elementos trazadores muy específicos como Fe, Mn (posiblemente acerías) o Zn, Pb y Cd provenientes de las industrias al norte de la Ría de Avilés. Las contribuciones de cada uno de estos factores a los niveles de PM fueron más elevadas cuando se incrementaron también los del factor nitrato secundario (emisiones de actividades de tráfico, industrial y agropecuario) favorecido por condiciones anticiclónicas y altas humedades relativas del aire. La relación entre vientos y contribuciones de cada factor de emisión identificado es complicada debido a la influencia del régimen de brisas en la Ría de Avilés, que producen una homogeneización de las fuentes. En ambas fracciones la contribución en masa más elevada corresponde al tráfico, representado 40 y 37% en PM₁₀ y PM_{2.5}, y la industria (suma de las dos fuentes industriales identificadas, más nitrato y sulfato secundarios), 35 y 37% en masa respectivamente. Respecto a la materia mineral de origen africano contribuye únicamente con 3% a la masa de ambas fracciones, frente al 10 y 6% (PM₁₀ y PM_{2.5}) de la materia mineral de origen antropogénico local y regional (construcción/demolición, extracción de mineral). Por último el aerosol marino en la fracción fina es especialmente elevado (16%), debido a la importante contribución de componentes antropogénicos de contaminación regional (3% de acuerdo a las concentraciones de componentes químicos, Figura 3.2.1).

Tabla 2.2.5. Principales factores identificados con el modelo PMF en la zona de Avilés.

		PM ₁₀		PM _{2.5}	
		Trazador	% contrib.	Trazador	% contrib.
TRAFICO	Tráfico vehicular	OC, EC, Cu, Sn, Sb	40	OC, EC, Sb	37
	Sulfato secundario*	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V	14	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V	23
INDUSTRIA	Nitrato secundario**	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	7	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	6
	Industrial 1	Fe, Mn (Rb, As, Se)	8	Fe, Mn (Cu, Zn, As)	4
	Industrial 2	EC, OC, Zn, Ni, Cd, As, Pb	6	Cd, Sn, Pb	4
MINERAL	Materia mineral	Ca, Al ₂ O ₃ , Ti, K, Sr	10	Ca, Al ₂ O ₃ , Ti, Se	6
	Polvo africano	Ca, Al ₂ O ₃ , Ti, K, Sr	3	Ca, Al ₂ O ₃ , Ti	3
MARINO	Aerosol marino	Cl ⁻ , Na ⁺ , Mg	12	Cl ⁻ , Na, OC	16***

*Mayoritariamente industrial y de buques; **Mayoritariamente industrial; ***Con alta contaminación regional (3% en proporción de componentes químicos, Figura 3.2.1).

2.3. Madrid

2.3.1. Composición y fuentes del material particulado (PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{2.5-10})

Durante el periodo de estudio comprendido entre el 04/01/11 y el 24/01/12, se llevó a cabo un muestreo de PM₁₀ y PM_{2.5} junto a la estación automática de medida de Escuelas Aguirre, perteneciente a la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire del Ayuntamiento de Madrid.

La medida por el método gravimétrico de los niveles de PM₁₀ y de PM_{2.5} en esta estación, ha consistido en un muestreo móvil realizado dos días por semana para ambas fracciones de tamaño con captadores de alto volumen. Para PM₁₀ se ha utilizado un captador MCZ-16 a 68 m³/h. El cabezal es el de referencia para la medida de PM₁₀ según la norma UNE-EN 12341:1999. Para PM_{2.5} se ha usado un captador DIGITEL DHA-80 a 30 m³/h, equipado con un cabezal específico para PM_{2.5} también DIGITEL. Este captador cumple los requisitos de la Norma UNE-EN 14907, aunque hay que apuntar que el captador es secuencial mientras que la Norma está referida a muestreos individuales. En estos muestreos se han utilizado filtros de fibra de cuarzo de 150 mm de diámetro de la marca PALL modelo QAO-UP2500.

El número final de muestras totales válidas fue de 83 de PM₁₀ y de 74 de PM_{2.5}, lo que supuso una disponibilidad de datos respecto al muestreo planteado del 85 y el 76% respectivamente.

Como resultado de este muestreo se obtuvieron niveles medios de 31 µgPM₁₀/m³ y 18 µgPM_{2.5}/m³. Llama así la atención el descenso de los niveles medios registrado en esta estación, ya que durante el periodo 2007-2008 durante un estudio de las mismas características que este, realizado en el mismo emplazamiento se obtuvieron promedios de 41 µgPM₁₀/m³ y 21 µgPM_{2.5}/m³ (Salvador et al., 2012). Tal reducción en los niveles de concentración de partículas, es más notable si cabe al tener en cuenta que en un primer estudio llevado a cabo durante el periodo 1999-2000 en Escuelas Aguirre, se obtuvieron promedios de 48 µgPM₁₀/m³ y 34 µgPM_{2.5}/m³ (Querol et al., 2008). La explicación a este descenso en los niveles de material particulado en Madrid entre 1999 y 2008, se ha relacionado con la reducción del número de instalaciones de calefacción y agua caliente residencial alimentadas por carbón, y en consecuencia en el consumo anual de este combustible fósil, y el aumento en la proporción de vehículos diesel frente a los de gasolina en la flota de vehículos de Madrid, los cuales incorporan nuevos sistemas de filtrado de partículas en su interior (Salvador et al., 2012). Sin embargo también hay que destacar que los niveles medios de materia mineral, apenas sufrieron variación a lo largo de este periodo.

De acuerdo con los valores límite establecidos a partir de 2005 por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011, la concentración media anual de PM₁₀ registrada en Madrid no superaría el valor límite anual (40 µg/m³). Por otro lado y tal y como establece el R.D. 102/2011 en el primer apartado del Anexo V, relativo a los objetivos de calidad de los datos "Si se efectúan mediciones aleatorias para evaluar los requisitos del valor límite de las partículas PM₁₀, debería evaluarse el percentil 90,4, que deberá ser inferior o igual a 50 µg/m³, en lugar del número de superaciones, que está muy influenciado por la cobertura de los datos". En el caso de Escuelas Aguirre, el percentil 90.4 corresponde a 53 µg/m³, y por lo tanto se incumple la normativa en lo referente al valor límite diario. En el caso de los niveles de concentración de PM_{2.5}, el nivel medio anual registrado en la estación de Escuelas Aguirre ha sido de 18 µgPM_{2.5}/m³, por lo que no se superarían ni el valor límite anual para el año 2015 de 25 µgPM_{2.5}/m³, ni el valor objetivo para 2015 de 20 µgPM_{2.5}/m³, ambos establecidos por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011.

Teniendo en cuenta los rangos de variación de concentración de partículas en distintos entornos y regiones de España presentados en Querol et al. (2012) los niveles medios de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidos en el entorno de Escuelas Aguirre entre el mes de enero de 2011 y el de enero de 2012 corresponderían a estaciones de fondo urbano (28-42 µgPM₁₀/m³ y 18-28 µgPM_{2.5}/m³). Es necesario tener en cuenta de nuevo que estos rangos son inferiores a los característicos de años anteriores (Querol et al., 2004a; 2008) y ello es posiblemente debido a diversos factores como mejoras ambientales, meteorología favorable, o al periodo de recesión económica actual, entre otros.

Los resultados del análisis químico de las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} aparecen reflejados en las Tablas 2.3.1a y 2.3.1b respectivamente, donde se muestran los valores medios, máximos y mínimos de los componentes mayoritarios y trazas. En promedio, la suma de los componentes analizados ha representado el 92% de la masa de PM₁₀ y el 89% de la de PM_{2.5}. La composición por grupos de componentes de PM₁₀, PM_{2.5} y de la fracción gruesa PM_{2.5-10} en Escuelas Aguirre, se resume en la Figura 2.3.1.

Los resultados demuestran que en este emplazamiento de Madrid, los componentes mayoritarios de PM₁₀ han sido a partes prácticamente iguales, la suma de materia orgánica y carbono elemental (OM+EC = 12.0 µg/m³, 38% de PM₁₀) y la de elementos minerales (en total 38% de PM₁₀) de los cuales los más abundantes han sido el cuarzo, los carbonatos y el Ca (SiO₂ = 4.0 µg/m³, CO₃²⁻ = 2.6 µg/m³ y Ca = 1,7 µg/m³). Los aportes africanos han supuesto una contribución de 3.0 µg/m³, lo que supone un 25.9% y un 9.7% del total de la masa de la fracción mineral y de la de PM₁₀, respectivamente. Los compuestos inorgánicos secundarios (CIS) presentan también concentraciones relativas medias elevadas (SO₄²⁻ = 1.7 µg/m³, NO₃⁻ = 1.3 µg/m³ y NH₄⁺ = 0.8 µg/m³) respecto al valor medio de la masa de PM₁₀, aunque hay que destacar que se ha producido una reducción considerable de los niveles de estos compuestos entre el periodo 2007-2008 y el 2011-2012 (45%, 54% y 46% en el caso de SO₄²⁻, NO₃⁻ y NH₄⁺ respectivamente).

En la fracción PM_{2.5} los componentes más abundantes corresponden principalmente a OM+EC y en menor medida a CIS (OM+EC = 11.1 µg/m³, SO₄²⁻ = 1.5 µg/m³, NH₄⁺ = 0.9 µg/m³ y NO₃⁻ = 0.86 µg/m³). En este caso la reducción de su contenido respecto del periodo 2007-2008 ha sido también considerable (35%, 39% y 43% en el caso de SO₄²⁻, NO₃⁻ y NH₄⁺ respectivamente). El contenido de componentes minerales en PM_{2.5} se ha reducido considerablemente en un 88% respecto del de PM₁₀, ya que en su mayor parte está incluido en la fracción de partículas de tamaño grueso (2.5-10), tal y como se puede apreciar en la Figura 2.3.1. Con respecto al estudio realizado en el periodo 2007-2008, se ha producido una reducción de 1.1 µg/m³ de materia mineral en la fracción fina (2.5 µg/m³ en 2007-2008 y 1.4 µg/m³ en 2011-2012), manteniéndose el contenido de la misma en la fracción gruesa (10.3 µg/m³ en 2007-2008 y 10.2 µg/m³ en 2011-2012). No se trata de una reducción considerable, si bien en términos relativos resulta más llamativa, al haberse producido un descenso en los niveles medios de PM_{2.5-10} entre ambos periodos del 35% (20 µg/m³ en 2007-2008 y 13 µg/m³ en 2011-2012).

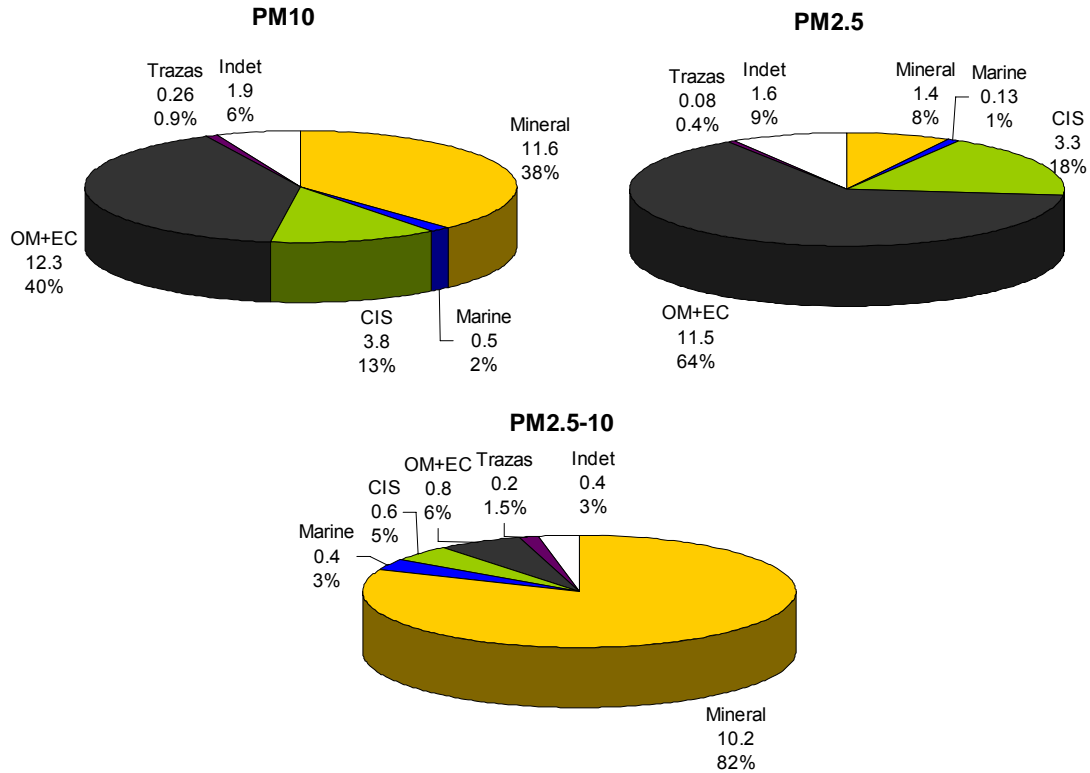


Figura 2.3.1. Composición media de PM₁₀, PM_{2.5} y PM_{2.5-10} en Madrid durante 2011-2012. CIS: compuestos inorgánicos secundarios. OM+EC: materia orgánica y carbono elemental. Indet.: indeterminado.

Se observa así que el tráfico vehicular y los sistemas de calefacción y agua caliente residencial, constituyen la principal fuente de PM₁₀ y PM_{2.5} en la estación de Escuelas Aguirre, dado que OM+EC, junto a los compuestos inorgánicos, principalmente nitratos, son el principal trazador de este tipo de emisión, en ausencia de fuentes industriales, como es el caso de Madrid. Los elevados niveles de materia mineral presentes en la fracción gruesa, provienen tanto de fuentes antropogénicas, resuspensión de polvo de carretera por el tráfico o actividades de construcción y demolición, como naturales, resuspensión de polvo del entorno rural por efecto del viento y de fenómenos convectivos de origen térmico o aportes de polvo mineral africano.

La suma del conjunto de elementos traza analizados alcanza un valor medio de 0.26 y 0.08 µg/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente. Del conjunto de elementos traza, el único para el que se ha establecido un nivel límite anual es el Pb (500 ng/m³ desde el año 2005). Por otra parte, se han establecido niveles objetivo de Cd (5 ng/m³), As (6 ng/m³) y Ni (20 ng/m³) en vigor desde 2013 según la directiva 2004/107/CE. Los niveles medios de estos elementos detectados en Escuelas Aguirre han sido: 6 ngPb/m³, 1.3 ngNi/m³, 0.9 ngAs/m³ y 0.12 ngCd/m³ en PM₁₀ y 5 ngPb/m³, 0.8 ngAs/m³, 0.1 ngCd/m³ y 0.6 ngNi/m³ en PM_{2.5}. Son valores realmente reducidos si se comparan con dichos valores límite y objetivo.

Sin embargo, es necesario destacar que con respecto a los niveles registrados en el periodo 2007-2008, se observa un descenso acusado en los niveles de estos elementos. Así, en PM₁₀ se han reducido los niveles de Pb, Ni, As y Cd en un 60%, 24%, 55% y 40%, respectivamente. Si bien los niveles de As se han reducido

sensiblemente respecto del anterior periodo de estudio y en ausencia de otras fuentes industriales, parecen tener su origen en las emisiones derivadas de la combustión de carbón en los sistemas de calefacción a escala residencial. Su tendencia estacional reflejada en la Figura 2.3.2, parece confirmar este hecho, al detectarse los niveles más elevados (máximos diarios de 3.5 ng/m³) entre los meses de Noviembre y Marzo. Ello parece indicar que pese a que el Ayuntamiento de Madrid lleva varios años impulsando un plan para la sustitución de los sistemas de calefacción domésticos, especialmente de aquellos que utilizan calderas comunitarias de carbón, aún permanece en activo un pequeño parque de este tipo de instalaciones en Madrid.

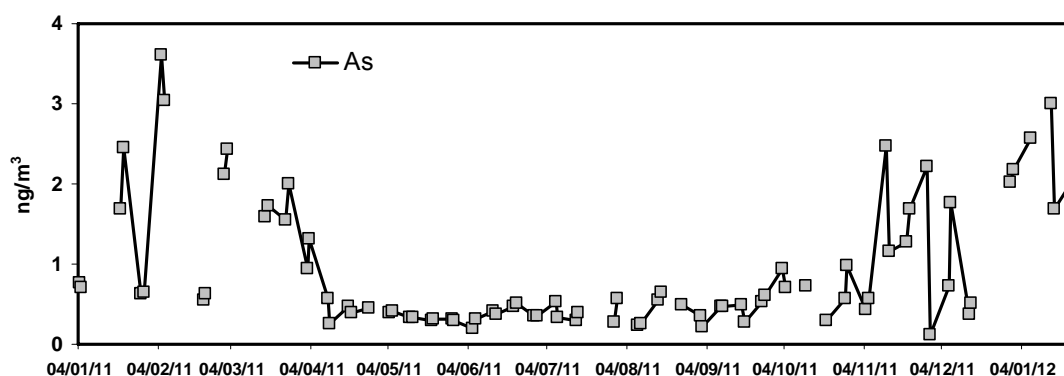


Figura 2.3.2. Evolución temporal de los niveles de As (ng/m³) en la estación de Escuelas Aguirre (Madrid).

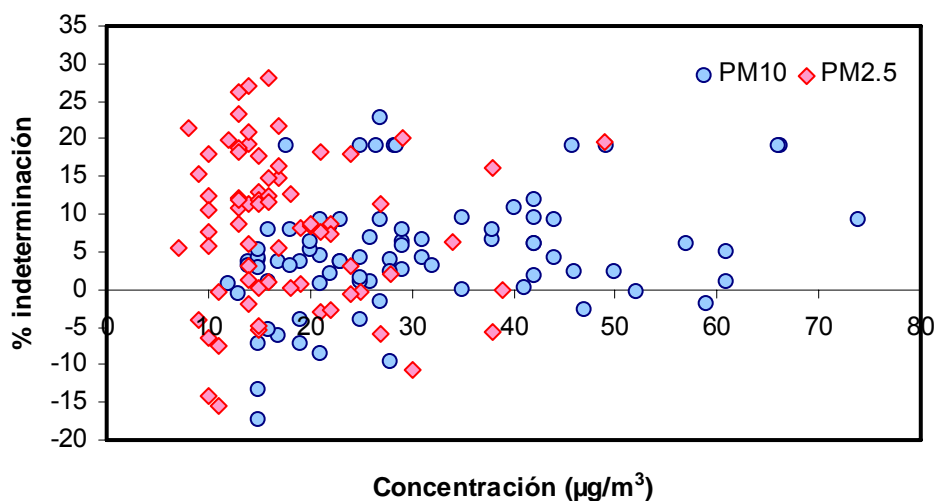


Figura 2.3.3. Relación entre la concentración media diaria de PM₁₀ y PM_{2.5} en Madrid y el % de masa indeterminada según los análisis químicos.

Se ha llevado a cabo también el estudio del porcentaje de la masa indeterminada en las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5} en Madrid, que representa el 6% y el 9% en promedio anual de la masa respectivamente, y su variabilidad con respecto a las concentraciones diarias de PM₁₀ y PM_{2.5} (Figura 2.3.3). El objeto de este estudio es interpretar el origen de la fracción indeterminada, en función de su posible estacionalidad o dependencia de factores como la masa total de partículas o de alguno de sus componentes químicos.

Tabla 2.3.1.a Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en PM₁₀. N, n^o de muestras, OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, CIS, compuestos inorgánicos secundarios. % det, porcentaje de determinación.

Madrid PM ₁₀								
µg/m ³	Promedio	Min.	Max.		ng/m ³	Promedio	Min.	Max.
N	83				Cu	57	0.7	119
PM ₁₀	31	12	74		Zn	39	3	144
OM+EC	12	6	28		Ga	0.3	0.02	0.9
OC	4.6	1.6	13.5		Ge	0.08	<0.01	0.2
EC	4.1	0.9	11.6		As	0.9	0.1	4
SiO ₂	4.0	0.2	19.7		Se	0.3	0.06	2
CO ₃ ²⁻	2.6	0.1	10.3		Rb	1.4	0.05	5
Al ₂ O ₃	1.3	0.08	6.6		Sr	4	0.4	16
Ca	1.7	0.06	6.9		Y	0.3	<0.01	1.2
Fe	1.4	0.02	3.0		Zr	5	<0.01	13
K	0.4	0.08	1.3		Nb	0.85	<0.01	3.05
Na	0.3	<0.01	1.3		Mo	3	<0.01	6
Mg	0.2	<0.01	0.9		Cd	0.12	0.03	0.42
SO ₄ ²⁻	1.7	0.7	4.8		Sn	11	0.2	21
NO ₃ ⁻	1.3	0.2	9.7		Sb	9	0.1	21
Cl	0.2	0.04	1.7		Cs	0.09	<0.01	0.36
NH ₄ ⁺	0.8	0.1	2.7		Ba	32	2	67
					La	0.40	0.05	2.21
Mineral	11.6	0.6	41.1		Ce	0.88	0.12	4.18
CIS	3.8	1.1	16.6		Pr	0.08	<0.01	0.54
OM	8.2	2.8	24.3		Nd	0.29	0.03	1.66
EC	4.1	0.9	11.6		Sm	0.06	<0.01	0.34
Marino	0.52	0.08	2.96		Eu	0.02	<0.01	0.08
Trazas	0.26	0.02	0.62		Gd	0.06	<0.01	0.34
Indet.	1.9	<0.01	18.1		Tb	0.01	<0.01	0.05
% det.	95	66	117		Dy	0.05	<0.01	0.26
OC/EC	1.3	0.3	5.5		Ho	0.01	<0.01	0.06
					Er	0.02	<0.01	0.14
					Tm	<LD		
					Yb	0.02	<0.01	0.13
					Lu	<LD		
					Hf	0.12	<0.01	0.39
					Ta	0.26	<0.01	1.81
					W	0.53	<0.01	2.20
					Tl	0.05	<0.01	0.18
					Pb	6	0.9	18
					Bi	0.53	0.10	1.13
					Th	0.12	<0.01	0.59
					U	0.07	<0.01	0.28
ng/m ³	Promedio	Min.	Max.					
Li	0.6	0.02	2.3					
Be	0.03	<0.01	0.13					
P	24	<0.01	86					
B	<LD							
Sc	<LD							
Ti	38	1.3	195					
V	1.5	0.3	6.9					
Cr	6	0.5	12					
Mn	18	0.7	41					
Co	0.23	0.03	0.79					
Ni	1.3	0.4	2.8					

Tabla 2.3.1.b Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en PM_{2.5}. N, n° de muestras, OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, CIS, compuestos inorgánicos secundarios. % det, porcentaje de determinación.

Madrid PM _{2.5}								
µg/m ³	Promedio	Min.	Max.		ng/m ³	Promedio	Min.	Max.
N	74				Cu	14	2.1	48
PM _{2.5}	18	7	49		Zn	21	1.9	201
OM+EC	12	5	30		Ga	0.1	<0.01	0.4
OC	4.1	1.9	14.9		Ge	<LD		
EC	4.1	0.7	13.5		As	0.8	0.05	3.5
SiO ₂	0.45	<0.01	2.68		Se	0.2	<0.01	0.6
CO ₃ ²⁻	0.24	<0.01	0.95		Rb	0.2	0.06	0.6
Al ₂ O ₃	0.15	<0.01	0.89		Sr	0.8	<0.01	3.3
Ca	0.16	<0.01	0.64		Y	<LD		
Fe	0.25	0.05	0.59		Zr	3	<0.01	9
K	0.14	0.02	0.65		Nb	0.09	<0.01	0.4
Na	0.06	<0.01	0.20		Mo	<LD		
Mg	0.02	<0.01	0.12		Cd	0.1	<0.01	0.4
SO ₄ ²⁻	1.5	0.4	4.6		Sn	2	0.6	7
NO ₃ ⁻	0.92	0.05	10.30		Sb	2	0.2	6
Cl	0.06	0.05	0.43		Cs	<LD		
NH ₄ ⁺	0.86	0.10	2.36		Ba	5	<0.01	17
					La	0.09	<0.01	0.3
Mineral	1.4	<0.01	6		Ce	0.2	<0.01	0.7
CIS	3.3	0.6	16		Pr	<0.01	<0.01	0.08
OM	7.4	3.5	27		Nd	0.04	<0.01	0.2
EC	4.1	0.7	14		Sm	<LD		
Marino	0.13	0.04	0.5		Eu	<LD		
Trazas	0.08	0.01	0.3		Gd	<LD		
Indet.	1.6	<0.01	13		Tb	<LD		
% det.	91	63	115		Dy	<LD		
OC/EC	1.2	0.4	4.1		Ho	<LD		
					Er	<LD		
					Tm	<LD		
					Yb	<LD		
					Lu	<LD		
					Hf	<LD		
					Ta	<LD		
					W	<LD		
					Tl	<LD		
					Pb	5	0.5	39
					Bi	0.14	<0.01	0.4
					Th	<LD		
					U	<LD		
ng/m ³	Promedio	Min.	Max.					
Li	0.2	<0.01	4.5					
Be	<LD							
P	9	<0.01	72					
B	<LD							
Sc	<LD							
Ti	4	<0.01	23					
V	0.8	0.12	3					
Cr	1.2	<0.01	4					
Mn	4.2	0.81	25					
Co	0.05	<0.01	0.14					
Ni	0.6	<0.01	4					

Tabla 2.3.2a. Composición química promedio de PM₁₀ en Madrid (Escuelas Aguirre) durante 2011-2012; M-11 y comparación con resultados de estaciones ubicadas en diferentes comunidades autónomas españolas (Querol et al., 2012). N: número de muestras; OM+EC, materia orgánica + carbono elemental; CIS: compuestos inorgánicos secundarios; nmSO₄²⁻, sulfato no marino. ND: Sin datos. * Valor en días laborables, entre paréntesis valor promedio incluyendo fines de semana. MON, Monagrega; BEM, Bemantes; MONT, Montseny; MOR, Morella; SAL, El Saler-Valencia; BU, Burgos; PM, Palma de Mallorca; CAR-SA, Cartagena Santa Ana; PONF, Ponferrada; OND, Onda; ALC, Alcobendas; BA, Badajoz; MEL, Melilla; SANT, Santander; LPM, Las Palmas de Gran Canaria; L'AL, L'Alcora; TOR, Torrelavega; BCN-CSIC, Barcelona CSIC; HUE, Huelva; ALG, Algeciras; LBAR, Los Barrios; LIN, La Línea; VLR, Vila-real; LLO, Llodio; PUE, Puertollano; BAIL, Bailén; CAR-BA, Cartagena-Bastarrece; T, Tarragona; M-99 y M-07, Madrid (Escuelas Aguirre) campaña 1999-2000 y 2007; L'H, L'Hospitalet; BCN-SAG, Barcelona Sagrera. #Cartagena-Santa Ana registra valores altos de aporte mineral debido a los trabajos de construcción próximos a la estación de medida durante el periodo de estudio.

	MON	BEM	MONT	MOR (TSP)	SAL (TSP)	BU	PM	CAR- SA#	PONF	OND	M-11	ALC	BA	MEL	SANT	LPM
µg/m³	Fondo rural				Fondo sub-urbano						Fondo urbano					
PM₁₀	21	19	19	24	ND	29	28	45*	23	28	31	32	32	39	35	44
N	132	87	157	10	77	98	86	92	100	270	83	84	89	105	113	88
OM+EC	2.8	5.5	3.8	2.2	9.2	7.8	5.1	4.7	7.1	3.9	12.3	10.4	6.7	8.7	5.9	7.9
Mineral	5.2	2.5	4.8	4.5	ND	6.0	7.8	16.7#	6.8	9.4	11.6	8.6	9.0	11	4.3	11.6
Marino	0.7	2.6	0.5	1.7	4.5	1.1	3.1	2.3	1	0.9	0.5	1.2	1.7	5	4.8	11.5
CIS	7.5	5.2	6.0	6.8	9.6	6.4	7.6	9.9	5.8	6.1	3.8	6.4	5.7	9	10	4.9
nmSO ₄ ²⁻	3.7	3.0	2.8	3.4	4.1	3.0	3.8	4.6	3.3	4.3	1.7	2.9	2.4	4.2	4.2	2.7
NO ₃ ⁻	2.5	0.9	2.0	3.1	4.6	1.9	2.3	3.6	1.3	1.1	1.3	2.0	2.2	3.2	3.7	1.6
NH ₄ ⁺	1.3	1.3	1.2	0.4	0.9	1.6	1.5	1.7	1.2	0.8	0.8	1.5	1.1	1.4	2.1	0.8
indet.	4.8	3.2	3.9	7.0	ND	7.7	4.4	11.4	2.0	7.7	1.9	5.4	8.9	5	8.0	8.1
%																
OM+EC	13	29	20	12	ND	27	18	10	31	14	40	33	21	22	17	18
Mineral	25	13	25	19	ND	21	28	37#	30	34	38	27	28	28	13	26
Marino	3	14	3	7	ND	4	11	5	4	3	2	4	5	13	14	26
CIS	36	27	32	28	ND	22	27	22	25	22	13	20	18	23	29	11
nmSO ₄ ²⁻	18	16	15	14	ND	10	14	10	14	15	6	9	8	11	12	6
NO ₃ ⁻	12	5	11	13	ND	7	8	8	6	4	4	6	7	8	11	4
NH ₄ ⁺	6	7	6	2	ND	6	5	4	5	3	3	5	3	4	6	2
indet.	23	17	21	8	ND	27	16	25	9	28	6	17	28	13	24	18

Tabla 2.3.2a (continuación).

	L'AL	TOR	BCN-CSIC	HUE	ALG	LBAR	LIN	VLR	LLO	PUE	BAIL	CAR-BA	T	M-99	M-07	L'H	BCN-SAG
µg/m³	Fondo urbano-industrial													Hotspots de tráfico			
PM₁₀	35	36	45	37	38	28	42	37	32	43	62	47	37	48	41	50	46
N	327	114	379	91	79	72	90	318	85	110	41	98	88	69	95	115	90
OM+EC	4.9	8.4	11.2	6.4	5.8	3.9	5.1	6.2	8.2	11.0	15	11.3	8.8	17.9	12.7	13.3	11.3
Mineral	16.4	6.0	13.8	11.8	7.6	6.6	10.5	14.1	7.3	13.2	23#	10.7	9.2	15.2	12.8	12.9	15.2
Marino	1.1	2.7	1.8	2.8	3.5	2.5	4.9	1.5	2.3	1.1	1.2	1.5	2.3	0.8	1.2	2.3	2.4
CIS	6.2	10	11.6	7.9	10.0	9.2	11.4	7.2	8.7	10.0	11.5	9.1	10.2	7.7	7.0	15.3	10.8
nmSO ₄ ²⁻	4.2	4.2	5.1	4.7	5.0	5.5	6.5	4.7	5.4	4.7	6.8	5.1	4.9	4.4	3.1	6.8	4.9
NO ₃ ⁻	1.3	3.5	5.1	1.8	3.5	2.4	3.6	1.8	1.5	2.9	3.2	2.7	3.9	2.1	2.4	5.8	3.9
NH ₄ ⁺	0.7	2.3	1.4	1.5	1.4	1.4	1.3	0.7	1.6	2.4	1.5	1.3	1.5	1.2	1.5	2.7	2.0
indet.	6.6	7	6.5	8.1	10.8	6.0	10.1	8.3	5.5	7.7	11.5	14.4	6.5	6.4	7.2	6.2	6.3
%																	
OM+EC	14	25	24	17	15	14	12	17	26	26	24	24	24	37	31	27	25
Mineral	47	18	25	32	20	24	25	38	23	31	37#	23	25	32	31	26	33
Marino	3	8	4	8	9	9	12	4	7	3	2	3	6	2	3	5	5
CIS	18	29	27	21	26	33	27	19	27	23	19	19	28	16	17	31	23
nmSO ₄ ²⁻	12	12	12	13	13	19	15	13	17	11	11	11	13	9	7	14	11
NO ₃ ⁻	4	10	11	5	9	8	9	5	5	7	5	6	11	4	6	12	8
NH ₄ ⁺	2	7	4	4	4	5	3	2	5	6	2	3	4	3	4	5	4
indet.	19	21	20	22	29	21	24	22	17	18	19	31	18	13	17	12	14

Tabla 2.3.2b. Composición química promedio de PM_{2.5} en Madrid (Escuelas Aguirre) durante 2011-2012; M-11 y comparación con resultados de estaciones ubicadas en diferentes comunidades autónomas españolas (Querol et al., 2012). N: número de muestras; OM+EC, materia orgánica + carbono elemental; nmSO₄²⁻, sulfato no marino, CIS: compuestos inorgánicos secundarios. ND: Sin datos. MON, Monagrega; BEM, Bemantes; MONT, Montseny; MOR, Morella; SAL, El Saler-Valencia; BU, Burgos; PM, Palma de Mallorca; CAR-SA, Cartagena Santa Ana; PONF, Ponferrada; OND, Onda; ALC, Alcobendas; BA, Badajoz; MEL, Melilla; SANT, Santander; LPM, Las Palmas de Gran Canaria; L'AL, L'Alcora; TOR, Torrelavega; BCN-CSIC, Barcelona CSIC; HUE, Huelva; ALG, Algeciras; LBAR, Los Barrios; LIN, La Línea; VLR, Vila-real; LLO, Llodio; PUE, Puertollano; BAIL, Bailén; CAR-BA, Cartagena-Bastarreche; T, Tarragona; M-99 y M-07, Madrid campaña 1999-2000 y 2007; L'H, L'Hospitalet; BCN-SAG, Barcelona Sagrera. #Cartagena-Santa Ana registra valores altos de aporte mineral debido a los trabajos de construcción próximos a la estación de medida durante el periodo de estudio.

	MON	BEM	MONT	MOR	SAL	BU	PM	CAR-SA#	PONF	OND	M-11	ALC	BA	MEL	SANT	LPM
µg/m³	Fondo rural				Fondo sub-urbano			Fondo suburbano-industrial			Fondo urbano					
PM_{2.5}	12	14	14	ND	ND	22	18	22	16	20	18	25	19	19	19	18
N	ND	45	255	ND	ND	98	87	98	99	137	74	34	95	109	104	47
OM+EC	ND	3.8	3.7	ND	ND	5.4	5.2	4.0	5.7	ND	11.5	9.3	5.0	6.8	5.3	6.6
Mineral	ND	1.5	1.3	ND	ND	2.8	2.9	3.1	2.1	ND	1.4	2.7	2.6	3	1.4	3.0
Marino	ND	1.0	0.2	ND	ND	0.8	0.9	0.6	0.6	ND	0.1	0.6	0.5	1.0	0.9	1.6
CIS	ND	4.4	5.1	ND	ND	5.0	6.4	7.0	5.1	ND	3.3	5.3	4.3	6	7	3.0
nmSO ₄ ²⁻	ND	2.9	2.8	ND	ND	2.4	3.6	3.5	2.9	ND	1.5	2.7	2.1	3.3	3.3	1.9
NO ₃ ⁻	ND	0.4	1.2	ND	ND	1.2	1.0	1.7	0.9	ND	0.9	1.3	1.0	1.0	2.0	0.4
NH ₄ ⁺	ND	1.2	1.1	ND	ND	1.4	1.9	1.9	1.3	ND	0.9	1.4	1.1	1.4	1.7	0.7
indet.	ND	3.3	3.4			8.0	2.6	7.3	1.8	ND	1.6	7.1	6.6	2	3	3.8
%																
OM+EC	ND	27	27	ND	ND	25	29	18	36	ND	64	37	26	36	29	37
Mineral	ND	11	12	ND	ND	13	16	14	13	ND	8	11	14	16	8	17
Marino	ND	7	2	ND	ND	4	5	3	4	ND	1	2	3	5	5	9
CIS	ND	31	36	ND	ND	23	36	32	32	ND	18	21	23	32	39	17
nmSO ₄ ²⁻	ND	21	17	ND	ND	11	20	16	18	ND	8	11	11	17	18	11
NO ₃ ⁻	ND	3	11	ND	ND	5	6	8	6	ND	5	5	5	5	11	2
NH ₄ ⁺	ND	9	8	ND	ND	6	11	9	8	ND	5	6	6	7	9	4
indet.	ND	24	22	ND	ND	36	14	33	11	ND	9	28	35	11	17	21

Tabla 2.3.2b (continuación).

	L'AL	TORR	BCN- CSIC	HUE	ALG	LBAR	LIN	VLR	LLO	PUE	STC	BAIL	CAR- BA	T	M-99	M-07	L'H	BCN- SAG
* µg/m³	Fondo urbano-industrial														Hotspots de tráfico			
PM_{2.5}	24	ND	30	19	25	ND	24	25	24	29	23	33	ND	22	34	21	35	28
N	146	ND	402	49	82	ND	85	113	44	111	92	40	ND	43	38	104	63	45
OM+EC	ND	ND	11.0	6.0	5.2	ND	4.7	ND	8.3	8.6	6.0	10.5	ND	7.8	17.3	9.8	13.4	12.2
Mineral	ND	ND	4.7	2.7	2.5	ND	2.5	ND	2.3	2.9	5.1	5.8	ND	1.9	5.6	2.5	4.2	4.2
Marino	ND	ND	0.6	0.8	0.9	ND	0.8	ND	1.2	0.7	1.4	0.5	ND	1.0	0.5	0.6	0.9	0.7
CIS	ND	ND	9.0	5.5	6.7	ND	7.5	ND	7.4	8.3	5.1	8.9	ND	7.2	6.5	5.3	13	8.3
nmSO ₄ ²⁻	ND	ND	4.4	3.6	3.9	ND	4.7	ND	4.9	3.7	3.7	5.8	ND	3.9	3.8	2.3	5.8	4.2
NO ₃ ⁻	ND	ND	3	0.5	1.2	ND	1.0	ND	0.8	2.0	0.7	1.8	ND	1.9	1.3	1.5	4	2.3
NH ₄ ⁺	ND	ND	1.7	1.4	1.5	ND	1.8	ND	1.7	2.5	0.9	1.4	ND	1.4	1.4	1.5	3.2	2
Indet	ND	ND	4.8	4.0	9.4	ND	8.5	ND	4.8	8.5	5.4	7.7	ND	4.1	4.1	2.3	3.5	2.6
%																		
OM+EC	ND	ND	33	32	21	ND	20	ND	35	30	26	32	ND	35	51	47	38	44
Mineral	ND	ND	14	14	10	ND	10	ND	10	10	22	17	ND	9	16	12	12	15
Marino	ND	ND	2	4	4	ND	3	ND	5	2	6	1	ND	5	1	3	3	3
CIS	ND	ND	31	29	27	ND	31	ND	31	29	22	27	ND	33	19	26	37	30
nmSO ₄ ²⁻	ND	ND	14	19	16	ND	20	ND	20	13	16	17	ND	18	11	11	17	15
NO ₃ ⁻	ND	ND	10	3	5	ND	4	ND	3	7	3	5	ND	9	4	7	11	8
NH ₄ ⁺	ND	ND	6	7	6	ND	8	ND	7	9	4	4	ND	6	4	7	9	7
Indet	ND	ND	21	21	38	ND	35	ND	20	29	23	23	ND	19	12	11	10	9

Se aprecia que el % de indeterminación es mayoritariamente positivo, lo que indica que existe un % de masa cuyo origen no se ha determinado y que está probablemente relacionado con la absorción de moléculas de agua por parte del filtro o las partículas recogidas sobre él, así como por agua de formación y cristalización de componentes del material particulado. El porcentaje de indeterminación se mantiene confinado aproximadamente entre -7% y 23% en el caso del PM₁₀ y entre -15% y 30% en el caso del PM_{2.5}.

Sin embargo en los rangos medios y bajos de concentración (por debajo de 30 µg/m³ en PM₁₀ y de 20 µg/m³ en PM_{2.5}) se observan más casos, especialmente en PM_{2.5}, en los que se incrementa el % de indeterminación, alcanzándose en numerosos casos valores por encima del 20%. Este resultado es bastante habitual y está relacionado con las mayores incertidumbres que aparecen en las determinaciones analíticas debido a las bajas concentraciones (tanto en la pesada como en los análisis químicos).

En las Tablas 2.3.2a y 2.3.2b se resume la composición química de PM₁₀ y PM_{2.5} en diversas ciudades españolas en las que se ha aplicado la misma metodología de muestreo y análisis (Querol et al., 2012). Al comparar la composición química del material particulado en Escuelas Aguirre con estos resultados, se observan los siguientes rasgos característicos:

- Los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} (31 y 18 µg/m³, respectivamente) se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano españolas, lo que resulta un tanto sorprendente dado el entorno de tráfico en el que se encuentra emplazada la estación de medida, en la zona centro de la ciudad de Madrid.
- Sin embargo, los niveles medios de OM+EC en PM₁₀ y PM_{2.5} (12.3 y 11.5 µg/m³, respectivamente), se encuentran en el rango de las estaciones denominadas hotspots de tráfico (11.3-13.3 µg/m³ y 9.8-13.4 µg/m³ para PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente) excluidos los resultados mucho más elevados de Escuelas Aguirre en el periodo 1999-2000). Ello implica un elevado grado de influencia de las emisiones del tráfico vehicular producidas en el entorno de la estación de medida.
- El nivel medio de materia mineral en PM₁₀ (11.6 µg/m³) se encuentra ligeramente por debajo del rango habitual para estaciones hotspots de tráfico (12.8-15.2 µg/m³), pero en el límite superior del de las de fondo urbano (4.3-11.6 µg/m³), mientras que el correspondiente a PM_{2.5} (1.4 µg/m³) estaría comprendido entre el rango de las estaciones de fondo rural (1.3-1.5 µg/m³) y el de las de fondo urbano (1.4-1.3 µg/m³). Ello indica que los principales mecanismos de generación de materia mineral en Escuelas Aguirre, tanto la resuspensión de polvo de carretera generada por el tráfico de vehículos como la de polvo del parque del Retiro, las actividades urbanas de demolición y construcción o los aportes de polvo africano, afectan esencialmente a las fracciones más gruesas del material particulado.
- Los compuestos inorgánicos secundarios (suma de SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺), trazadores del fondo y transporte atmosférico a escala regional y de emisiones industriales, presentan niveles medios reducidos tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5} (3.8 y 3.3 µg/m³, respectivamente), inferiores a los característicos de emplazamientos hotspots de tráfico. De hecho en el caso del PM₁₀ está por debajo de los rangos habituales de variación para estaciones de fondo rural, fondo sub-urbano y fondo urbano obtenidos hasta ahora en la Península y los archipiélagos. En el caso del PM_{2.5}, estaría comprendido en el rango de variación de las estaciones de fondo urbano (3.0-7.0 µg/m³) pero por debajo de los de las estaciones de fondo rural y de fondo sub-urbano. Mientras que los niveles de sulfato (trazador del transporte a larga distancia y de las emisiones industriales, prácticamente inexistentes en Madrid) son los más bajos obtenidos hasta ahora (1.7 y 1.5 µg/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente), los niveles de nitrato (1.3 y 0.9 µg/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente) y amonio (0.8 y 0.9 µg/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente) aún

siendo también muy reducidos estarían comprendidos en el rango de variación de estaciones de fondo sub-urbano. Se confirma así la influencia mayoritaria de las emisiones del tráfico en esta estación frente al menor impacto de las emisiones procedentes de instalaciones residenciales de calefacción y agua caliente alimentadas por carbón. Aun así el nitrato es muy bajo en comparación con otras ciudades españolas con menor volumen de tráfico rodado y por tanto menores emisiones de NO_x. Entre las causas que podrían causar estos bajos niveles de nitrato cabe destacar: a) los bajos niveles de NH₃ urbano de Madrid; b) la baja humedad que propicia la mayor volatilización del nitrato.

- Finalmente, el aerosol marino en Escuelas Aguirre contribuye con concentraciones muy reducidas a los niveles medios de PM₁₀ (0.5 µg/m³) y PM_{2.5} (0.1 µg/m³) registrados en Madrid. Se trata, tal y como cabía esperar, de concentraciones representativas de estaciones ubicadas en el interior de la Península Ibérica, sin influencia marítima.

En la Tabla 2.3.3 (extraída de Querol et al., 2012) se muestran los rangos medios de concentración habituales de elementos traza para estaciones de fondo urbano y fondo rural en España en PM₁₀, junto con los niveles medios registrados en estaciones bajo la influencia de actividades antropogénicas específicas (industrias tales como acerías, cerámica, metalurgia, etc.).

Tabla 2.3.3. Rangos de concentración anual de elementos traza (ng/m³) en PM₁₀ determinados en estaciones rurales y de fondo urbano en España, así como en áreas bajo influencia de diferentes tipos de industria. Se resaltan en negrita los trazadores de los diferentes tipos de emisiones. Fuente: Modificado de Querol et al. (2008). * niveles generalmente <1.6, pero superiores en Madrid y Ponferrada por uso de carbón en calefacción. # excluido Santander (166 ng/m³, valor recomendado OMS 150 ng/m³).

ng/m ³	Fondo Rural		Fondo Urbano		Acero	Acero Inox.	Metal. Cobre	Metal. Zinc	Petroquímica		Cerámica Vidrio		Ladrilleras
	Min	max	Min	max	media	media	Media	media	min	max	min	max	media
Li	0.1	0.2	0.2	0.7	0.4	0.8	0.4	0.4	0.4	1.1	0.6	1.2	2.0
Be	0.01	0.02	0.02	0.05	0.06	0.02	0.05	0.06	0.01	0.06	0.02	0.05	0.07
Sc	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.3	0.3	0.5	0.3
Ti	7	19	18	83	25	52	71	35	22	66	33	56	99
V	2	5	2	12	8	25	6	12	8	21	4	6	138
Cr	1	1	2	8	25	35	2	3	3	5	3	7	3
Mn	5	5	4	29#	87	25	15	13	8	12	6	8	23
Co	0.1	0.1	0.2	0.5	0.5	0.7	0.3	0.4	0.2	0.8	0.4	0.7	0.6
Ni	2	3	2	7	33	24	4	7	4	9	3	4	24
Cu	2	8	7	112	33	15	67	17	20	28	4	11	66
Zn	12	26	14	97	420	103	41	492	31	56	45	194	21
Ga	0.1	0.2	0.1	0.3	0.4	0.3	0.4	0.2	0.1	0.4	0.2	0.4	1.2
Ge	0.1	0.3	0.04	0.3	0.2	0.2	0.3	0.04	0.14	0.22	0.05	0.2	0.1
As	0.3	0.4	0.3	2.8*	1.8	1.2	4.9	1.0	0.5	2.1	1.7	5.2	1.6
Se	0.3	0.5	0.3	1.3	2.8	0.7	1.3	0.6	0.5	0.7	1.0	2.4	2.2
Rb	0.5	0.6	0.5	1.8	1.1	1.0	1.5	1.0	0.7	1.6	1.2	2.5	5.6
Sr	1	5	3	10	3	7	4	8	4.7	4.8	3	4	11
Y	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1	0.3	0.3	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4
Zr	3	4	2	10	2	5	2	2	2	7	10	21	4
Nb	0.05	0.1	0.05	0.4	0.1	0.23	0.2	0.14	0.1	0.3	0.2	0.3	0.36
Mo	3	4	2	5	16	20	4	2	2	8	2	5	4
Cd	0.2	0.2	0.1	0.7	1.2	0.3	0.6	0.7	0.1	0.3	0.6	1.6	0.3
Sn	1	1	1	6	38	2	2	2	1.7	2.3	1	1	NA
Sb	0.6	0.6	1	17	2	1.6	2	3.2	1	4	1	6	NA
Cs	0.04	0.04	0.03	0.13	0.10	0.07	0.09	0.07	0.03	0.23	0.14	0.31	0.47
Ba	5	8	4	35	14	17	18	16	8	13	12	16	16
La	0.1	0.2	0.2	0.6	0.3	0.7	0.5	0.4	0.3	0.9	0.3	0.6	1.2
Ce	0.2	0.4	0.4	1.3	0.4	0.9	0.9	0.7	0.5	1.2	0.7	1.9	2.0
Pr	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3
Hf	0.2	0.2	0.1	0.5	0.2	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.4	NA
W	0.02	0.04	0.05	0.64	0.67	0.21	0.11	0.05	0.03	0.16	0.10	0.36	0.15
Tl	0.1	0.1	0.05	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.5	2.7	2.2
Pb	5	9	7	25	103	19	25	20	8	25	35	106	28
Bi	0.1	0.1	0.1	1.0	0.5	0.2	1.0	0.2	0.1	0.2	0.4	1.4	0.2
Th	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3
U	0.1	0.2	0.1	0.3	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	<0.1	0.1	0.1

La comparación de los resultados obtenidos en Escuelas Aguirre (Tabla 2.3.1a) muestra que las concentraciones de elementos traza en este emplazamiento se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano en la mayor parte de los casos. Los niveles medios de algunos elementos traza como V y Ni, se encuentran en el rango medio de variación de estaciones de fondo rural. Los trazadores clásicos de emisiones asociadas a la combustión de carbón (As y Se) resultan ser inferiores a las obtenidas en el estudio del periodo 2007-2008 (0.9 ng/m³ y 0.9 ng/m³ de As y Se en 2011-2012 frente a 2.0 y 0.4 ng/m³ de As y Se en 2007-2008. Llama la atención que los niveles medios de Nb (0.85 ng/m³) y de Sn (11 ng/m³) en Escuelas Aguirre están por encima de la mayoría de los rangos máximos de variación expresados en la Tabla 2.3.3 para distintas actividades.

2.3.2. Composición química durante episodios con altos niveles de PM

En la Figura 2.3.4 se resume la composición química de PM₁₀ y PM_{2.5} durante días con elevados niveles de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5}, en Madrid. Para ello se ha calculado la composición química media durante los días en los que PM₁₀>50 µg/m³ y PM_{2.5}>25 µg/m³, es decir se superaron los valores límite diarios establecidos por la normativa vigente, así como para los días en los que se detectó la influencia de aportes africanos (NAF).

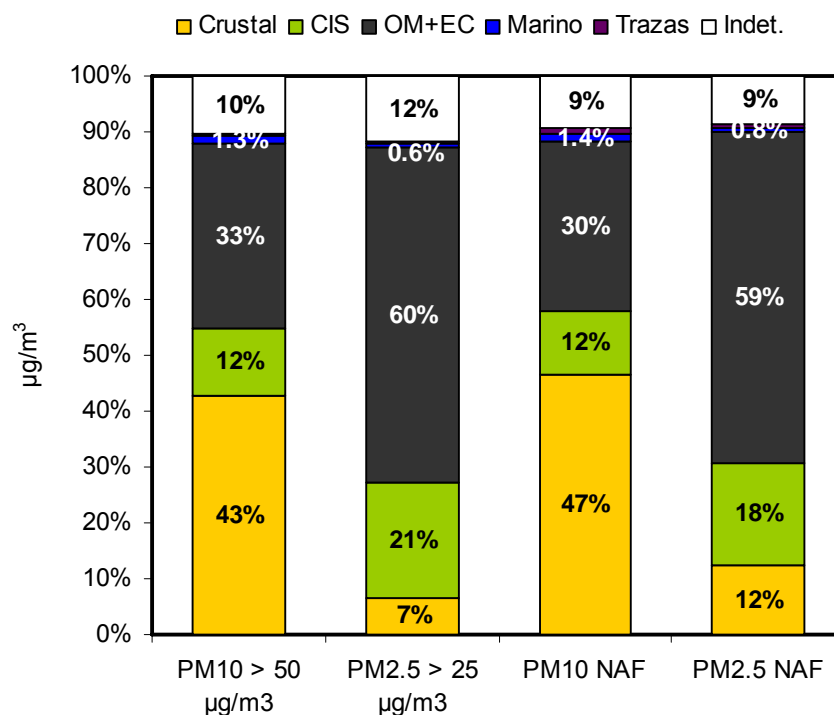


Figura 2.3.4. Composición media de PM₁₀ y PM_{2.5} en Escuelas Aguirre durante: días con superación del valor límite diario de PM₁₀ (50 µg/m³), días con superación del valor límite para 2015 de PM_{2.5} (25 µg/m³), y días con aportes de material particulado africano (NAF).

En el caso de PM₁₀, se obtuvieron 13 muestras (sobre un total de 83) durante días con aportes africanos (PM₁₀ NAF) y 9 muestras diarias con niveles PM₁₀>50 µg/m³. Puede apreciarse en la Figura 2.3.4 cómo la composición química promedio en los días en los que se supera el valor límite diario de PM₁₀ y en los que se ha producido un episodio de aporte de polvo africano, son muy similares. El mayor contenido en ambos casos

corresponde a la materia mineral, si bien es algo mayor durante los días episódicos africanos (47% frente a 43%), seguido del de OM+EC. En este último caso el contenido es algo mayor en los días con superación del valor límite diario de PM₁₀ que en los días episódicos africanos (33% frente a 30%), dado que el origen principal de los episodios de contaminación no africanos es el tráfico rodado. Por su parte el contenido de CIS (12%) y de aerosol marino (1.3%) ha sido mucho más reducido y del mismo orden en ambos casos estudiados. Es decir no presentan variaciones significativas durante ambos tipos de episodio.

Parece pues que en los días en los que en Madrid se registran altos niveles relativos de concentración de PM₁₀ el principal contribuyente es la materia mineral, si bien durante los días en los que PM₁₀>50 µg/m³ procede de la resuspensión generada por el tráfico, mientras que durante los episodios africanos su origen es mayoritariamente externo, aunque exista también una componente local.

De las 9 muestras en las que se superó el valor de concentración de 50 µg/m³ de PM₁₀, 5 correspondieron a episodios antropogénicos locales (3 durante situaciones de alta estabilidad atmosférica y 2 durante circulaciones de viento procedentes del continente europeo, coincidentes con episodios anticiclónicos que causaron la acumulación de contaminación local), 2 a episodios de recirculación regional de masas de aire y 2 a episodios de transporte de polvo africano.

Se concluye así que los días con mayores niveles de PM₁₀ en Escuelas Aguirre son debidos principalmente a episodios de contaminación de origen local (acumulación de contaminantes de origen antropogénico) y de forma secundaria a aportes africanos (de origen natural).

Respecto a la composición de la materia mineral durante los días con PM₁₀>50 µg/m³, es posible observar diferencias significativas entre los días que coinciden con episodios africanos y aquellos que no. Así, en los días con influencia africana la proporción de Al y Ti con respecto al total de la materia mineral es superior (16% y 0.45% de media, respectivamente) que durante los días en los que la superación del umbral de 50 µg/m³ es debida a causas locales (12% y 0.24% de media), de acuerdo con los mayores aportes de arcillas desde los desiertos africanos. Por el contrario, en los días no africanos la proporción de Ca y Fe (15% y 10%, respectivamente) es mayor que en los días africanos (10% y 7%, respectivamente), como consecuencia de los aportes de minerales de Ca presentes en los materiales de construcción y del Fe procedente del desgaste de los vehículos.

Para la fracción PM_{2.5} los resultados son diferentes. En este caso se obtuvieron 11 muestras (sobre un total de 74) durante días con aportes africanos (PM_{2.5} NAF) y de nuevo 11 muestras diarias con niveles PM_{2.5}>25 µg/m³. Sin embargo ninguna de las 11 muestras con concentración de PM_{2.5} superior a 25 µg/m³ coincidió con un episodio de aporte de polvo africano. 9 correspondieron a episodios antropogénicos locales (6 durante situaciones de alta estabilidad atmosférica y 3 durante circulaciones de viento procedentes del continente europeo) y 2 a episodios de recirculación regional de masas de aire.

Tanto en los días en los que se superó el valor de 25 µg/m³ de concentración de PM_{2.5} como en los que se produjeron aportes de polvo africano, la mayor contribución a la concentración de PM_{2.5} fue la correspondiente a OM+EC (60% y 59%, respectivamente) seguida de la de CIS (21% y 18%, respectivamente). La contribución mineral alcanzó tan solo el 7% de la masa de PM_{2.5} en los días en que se superó el valor límite de PM_{2.5} previsto para 2015, si bien aumento hasta representar el 12% en los días de episodio africano.

En consecuencia parece claro que los días en que se registran niveles relativamente elevados de PM_{2.5} en Madrid son producto principalmente de los aerosoles carbonosos y en menor medida de los CIS, por lo que deben de ser debidos a emisiones de origen local y regional fundamentalmente antropogénicos. Incluso en los días en que se ha identificado la existencia de aportes africanos de origen natural, predominan los componentes de granulometría fina y de origen mayoritariamente antropogénico.

Hay que destacar que se han registrado en este estudio más días en los que se supera el valor límite diario de concentración de PM_{2.5}, previsto para 2015, que días de superación del valor límite diario de PM₁₀ (11 frente a 9).

2.3.3. Cuantificación de la contribución de carbono orgánico secundario (SOC)

En este estudio, junto al contenido de carbono total en las muestras analizadas, se ha determinado el de OC (carbono de compuestos orgánicos) y EC (carbono elemental o del componente grafitico derivado de procesos de combustión incompleta) en ambas fracciones de tamaño.

La razón de ello es que el ratio OC/EC constituye una herramienta útil para la interpretación del origen de los aerosoles carbonosos. Tal como se ha descrito con anterioridad, la suma OM+EC es frecuentemente utilizada como trazador de las emisiones del tráfico vehicular. Sin embargo, el análisis más detallado de ambas fracciones por separado permite obtener información acerca de: (a) las emisiones directas desde el motor de combustión de los vehículos (a través de EC), y (b) los compuestos orgánicos (OC) que pueden haber sido emitidos directamente desde el motor de combustión o bien formados en la atmósfera a partir de precursores gaseosos emitidos por el mismo motor de combustión, o procedentes de otras fuentes como las emisiones domésticas y residenciales, o la vegetación. De este modo, variaciones en el ratio OC/EC puede ser interpretado como variaciones en las fuentes de aerosoles carbonosos (Viana et al., 2006). El conjunto de compuestos orgánicos formados de esta manera en la atmósfera, a partir de precursores gaseosos tanto antropogénicos como naturales, se conoce como aerosoles orgánicos secundarios o SOA (*Secondary Organic Aerosols*). Estos se diferencian así de los aerosoles orgánicos primarios, o POA (*Primary Organic Aerosols*).

Durante el periodo de estudio en Escuelas Aguirre se registró un promedio anual de OC de 4.6 y de 4.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente y de 4.1 y 4.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de EC, en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. Como puede apreciarse, prácticamente todo el EC y el 89% del OC presenta tamaños en el rango de las partículas finas.

El ratio medio OC/EC ha sido muy similar en ambas fracciones de tamaño, 1.3 en PM₁₀ y 1.2 en PM_{2.5}. Al comparar estos datos con la literatura, se observa que tanto los niveles de OC y EC como el ratio OC/EC en Escuelas Aguirre se encuentran dentro del rango habitual para estaciones urbanas e industriales europeas (Viana et al., 2006; Pío et al., 2011).

La Figura 2.3.5 muestra la evolución temporal desde enero de 2011 hasta enero de 2012 del ratio OC/EC en ambas fracciones de tamaño.

Según estos resultados, el ratio OC/EC permanece en promedio en el rango 1-2 a lo largo del periodo de estudio, con excepción del periodo Junio-Agosto en que el ratio aumentó en promedio hasta valores en torno a 2.5. Durante algunos episodios puntuales en los meses de invierno se alcanzaron también valores máximos del ratio, en torno a 3. Fueron dos episodios de contaminación antropogénica local, en los que

se registraron niveles muy altos de concentración de partículas (de hecho se superó el valor límite de concentración de PM₁₀ en ambos casos) y en especial de aerosol carbonoso. Las condiciones de cielo despejado y elevado grado de radiación solar incidente, registradas durante estos episodios, facilitaron la rápida formación de SOA a partir de las emisiones locales en este entorno urbano, según se ha descrito en Plaza et al. (2011).

Conviene señalar que los valores OC/EC registrados en Madrid son los más bajos registrados en España, con la excepción de Avilés y Gijón, en cuyos emplazamientos se obtuvieron ratios similares. Ello se debe en mayor medida a altos niveles de EC más que a bajos de OC, si se comparan con los niveles de la mayoría de las ciudades españolas. Estos valores se podrían deber a la influencia de la combustión del carbón en una proporción baja de calderas domésticas y residenciales y a la proximidad a las emisiones del tráfico rodado.

Los elevados valores medios del ratio OC/EC registrados en los meses de verano se pueden atribuir a niveles mayores de OC y/o inferiores de EC, lo cual en ambos casos indica una menor contribución relativa menor de las emisiones directas del tráfico local. La formación de SOA a partir de reacciones fotoquímicas se ve favorecida por las condiciones meteorológicas típicas de esta época del año en Madrid. La cercanía del Parque del Retiro al emplazamiento de medida, induce a pensar que puede haber contribuciones relevantes de OC biogénico a la generación de este máximo estival.

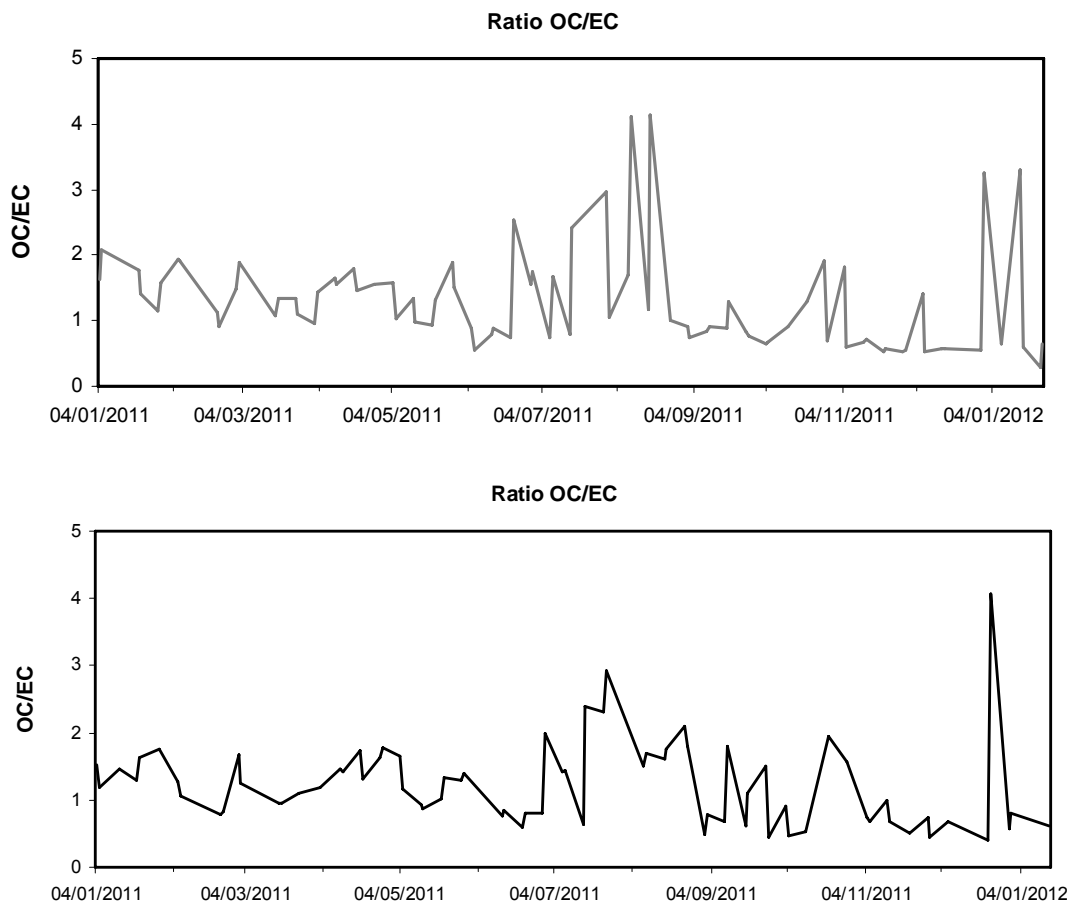


Figura 2.2.5. Evolución estacional del ratio OC/EC en Escuelas Aguirre durante 2011-2012 para PM₁₀ (superior) y PM_{2.5} (inferior).

La determinación cuantitativa del carbono orgánico secundario (SOC) y su discriminación del carbono primario (POC) a pesar de que presenta una serie de dificultades, suele estimarse en base a una metodología relativamente sencilla conocida como “*EC tracer method*” (Castro et al., 1999; Salma et al., 2004, entre otros). Según este método, el carbono orgánico (OC) se descompone en la suma de carbono orgánico primario (POC) y secundario (SOC), según

$$OC = POC + SOC$$

Asimismo, la fracción primaria POC puede expresarse como el producto de EC y el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias, que suele corresponder con el ratio mínimo. Dicho ratio mínimo se considera representativo de las emisiones directas de los vehículos en una zona de estudio determinada, dado que las emisiones directas conllevarán valores máximos de EC, y por tanto valores mínimos del ratio OC/EC. De este modo,

$$OC = (OC/EC_{\text{prim}}) * EC + SOC$$

y por tanto

$$SOC = OC - (OC/EC_{\text{prim}}) * EC$$

Este método supone un origen común para OC y EC primarios (en este caso, el tráfico vehicular), de modo que es posible tomar un ratio OC/EC representativo de las emisiones primarias. Pueden surgir problemas en aquellas ocasiones en las que además del tráfico, existan otras fuentes de aerosol carbonoso primario. Este puede ser el caso de la combustión de biomasa en áreas residenciales para la generación de calefacción, muy habitual aún en países europeos como Portugal o Austria, o de fuentes biogénicas de aerosol carbonoso primario, fundamentalmente en zonas rurales (Gelencser et al., 2007). En el caso de Escuelas Aguirre, parece razonable considerar adecuado el uso del ratio mínimo OC/EC como representativo de las emisiones primarias de aerosol carbonoso asociadas al tráfico.

Sin embargo, es importante destacar que es necesario seleccionar correctamente dicho ratio OC/EC primario, que en ocasiones puede no corresponder exactamente al mínimo ratio OC/EC de la serie de datos a analizar (debido a la presencia de *outliers*, por ejemplo, Harrison & Yin, 2008). Por ello, para determinar el ratio OC/EC primario se representan habitualmente los valores de OC frente a los de EC como en la Figura 2.3.6, y se determina de forma gráfica la recta que representa el límite inferior en promedio del ratio OC/EC. Pio et al. (2011) proponen validar el resultado así obtenido, calculando a partir de la serie de datos del ratio OC/EC, la mediana del 5% de los datos con menores valores. Dicho valor sería el que usaríamos como la mejor estimación de (OC/EC_{prim}) . Si dicha serie estuviera compuesta por valores muy bajos, se seleccionarían los 3 datos con valores más bajos y se consideraría el segundo valor más bajo como el ratio OC/EC mínimo.

En el caso de Escuelas Aguirre, y aplicando esta metodología se han obtenido valores del ratio OC/EC mínimo del orden de 0.52 y 0.45 para PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. Son valores muy similares a los obtenidos a partir de las pendientes de las rectas calculadas sobre el límite inferior de la nube de datos (Figura 2.3.6). Estos valores representan así el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias (OC/EC_{prim}) en esta zona de estudio, aunque es menor que el ratio mínimo (0.59) obtenido para PM_{2.5} en un entorno suburbano en Madrid (Plaza et al., 2011). También es posible comparar el ratio mínimo así obtenido para PM_{2.5}, con los calculados para distintas regiones de España y en esta misma fracción de tamaño, durante el periodo Enero

2007-Febrero 2008 (MAGRAMA, 2009). El valor correspondiente a Escuelas Aguirre-Madrid es muy inferior al obtenido en el mismo emplazamiento en 2007-2008 (1.1) así como al obtenido en el otro entorno urbano analizado en Melilla (1.2). Como es de esperar este ratio es aún más reducido que los estimados en emplazamientos de fondo urbano (Santander-1.4) y en entornos de fondo suburbano-industrial (Ponferrada-3.3). Ahora bien, a partir de medidas efectuadas en el mes de Junio de 2009 y el de Febrero de 2010 (Pio et al., 2011) se obtuvieron en Escuelas Aguirre ratios (OC/EC) mínimos del orden de 0.55 para PM₁₀ y de 0.30 para PM_{2.5}, registrados durante un periodo de invierno en condiciones de muy baja capacidad fotoquímica atmosférica. Por ello cabe esperar que los valores obtenidos en este estudio son consistentes y razonablemente representativos de las emisiones primarias de OC asociadas a la combustión de combustibles fósiles.

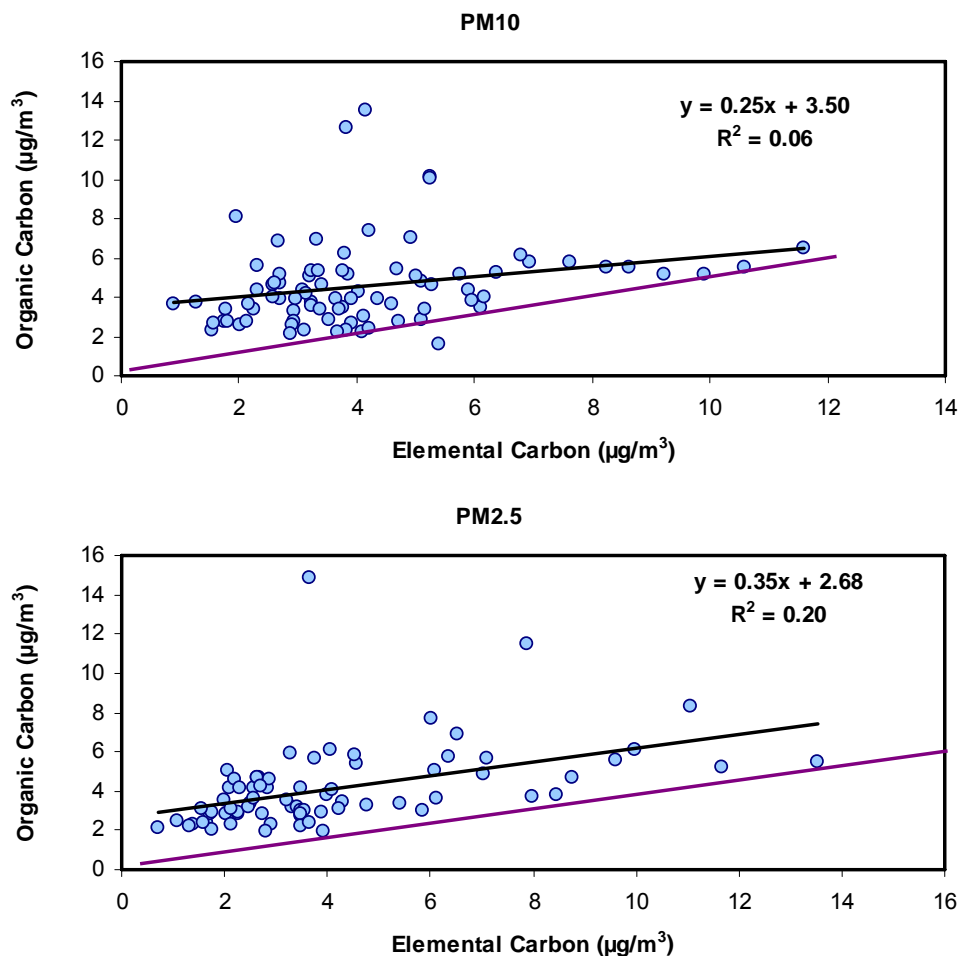


Figura 2.3.6. Correlación entre carbono orgánico (OC) y elemental (EC) en Escuelas Aguirre para PM₁₀ (superior) y PM_{2.5} (inferior). La pendiente de la recta morada, permite estimar gráficamente el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias (OC/EC_{prim}).

Son valores mínimos del ratio (OC/EC) similares a los valores medios de este ratio, registrados en vías de tráfico subterráneas (Pio et al., 2011). En estos casos las emisiones de material particulado son esencialmente primarias y procedentes casi exclusivamente del tráfico rodado. Lo mismo ocurre ocasionalmente en Madrid durante el periodo de invierno y bajo condiciones atmosféricas que no favorezcan las reacciones fotoquímicas que dan lugar a la formación de OC (cielos cubiertos, paso de frentes,...). La falta de uso de biomasa como combustible en las instalaciones

residenciales de calefacción, unido a la utilización minoritaria del carbón para este fin, ayudan a explicar los reducidos ratios (OC/EC) mínimos registrados en Madrid. A lo largo de este estudio, se registraron este tipo de condiciones especialmente entre los meses de Noviembre de 2011 y Enero de 2012, generando los valores más bajos del ratio OC/EC.

Los ratios OC/EC mínimos así obtenidos (0.52 y 0.45) han dado lugar a valores medios de 2.4 y 2.3 µg/m³ de SOC y de 2.1 y 1.8 µg/m³ de POC en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. Estos valores son muy similares a los obtenidos por Harrison y Yin (2008) en un emplazamiento urbano de tráfico (Bristol Road Site) en el que se obtuvo un ratio (OC/EC) mínimo de 0.40 para PM_{2.5}.

Según estos resultados, los aerosoles orgánicos secundarios en Escuelas Aguirre son predominantes puesto que representan entre el 53% y el 55% del carbono orgánico contenido en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente frente al 47% y al 45% de los aerosoles orgánicos primarios. Estos datos son muy similares a los obtenidos en el emplazamiento urbano de Bristol (55% y 58% de SOC en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente; Harrison y Yin, 2008) si bien representan un aumento en la contribución de SOC en el entorno de Escuelas Aguirre, frente al periodo 2007-2008 en el que representaba el 44% del OC contenido en PM_{2.5}. En un entorno sub-urbano de Madrid se obtuvo una contribución de SOC del 81% del OC registrado en PM_{2.5} entre Febrero de 2006 y Junio de 2008 (Plaza et al., 2011). En este estudio se estimaron contribuciones medias mensuales de SOC que variaron entre el 63% y el 88% del contenido de OC, siendo más elevadas las contribuciones obtenidas en los meses de Primavera y Verano.

La contribución de SOC constituye aproximadamente el 28% del carbono total (TC) en PM₁₀ y PM_{2.5} y el 8% y el 13% de la masa total de partículas en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. Sin embargo, queda patente la relevancia de las emisiones de EC frente a las de la fracción orgánica secundaria, partículas orgánicas generadas en la atmósfera a partir de COVs de origen tanto antrópico como biológico, en la atmósfera de Madrid. Según el trabajo de Harrison & Yin (2008) el hecho de que las regresiones lineales entre EC y OC representadas en la Figura 2.3.6 para PM₁₀ y PM_{2.5} presenten ordenadas en el origen por encima de cero indica la existencia de otras fuentes de OC, distintas de las asociadas a la combustión de combustibles fósiles, en este caso principalmente el tráfico. En cualquier forma, los valores de estas contribuciones son relativamente moderadas (3.5 y 2.7 µg/m³ respectivamente).

La evolución estacional a lo largo del año (Figura 2.3.7) muestra la aparición de máximos relativos de SOC en los meses de invierno, lo que puede ser debido a su generación a partir de precursores gaseosos del tráfico y emisiones domésticas y residenciales y a la posterior acumulación, durante episodios antropogénicos en situaciones de estancamiento invernal. En los meses de verano también se aprecian valores medios de SOC relativamente elevados, lo que se asocia a la mayor capacidad atmosférica durante esta época del año, para formar partículas a partir de procesos de oxidación fotoquímica de emisiones de precursores gaseosos antropogénicos o biogénicos.

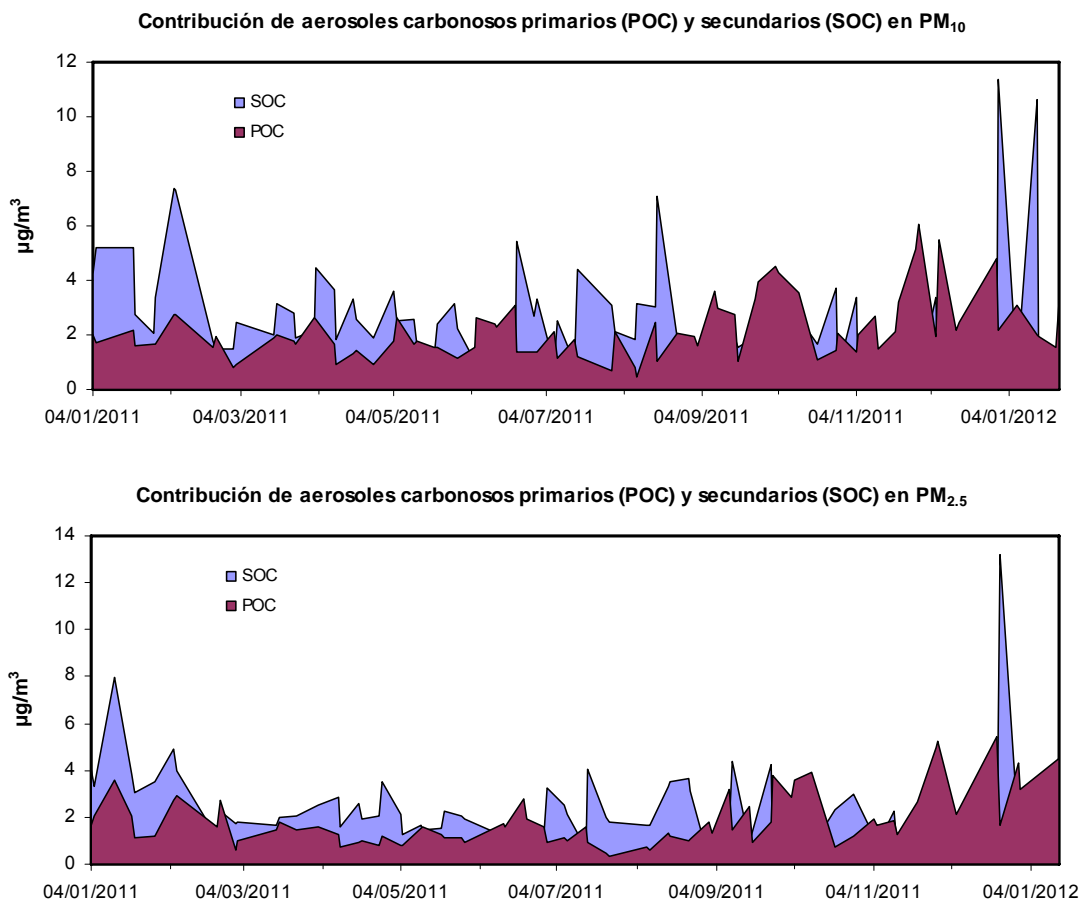


Figura 2.3.7. Contribución (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los aerosoles carbonosos primarios (POC) y secundarios (SOC) a la masa total de carbono orgánico (OC) en PM₁₀ (superior) y PM_{2.5} (inferior) en Escuelas Aguirre.

Se ha calculado también el ratio promedio EC/TC a partir de las series de datos de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidas en Escuelas Aguirre. Harrison & Yin (2008) han propuesto un valor de este ratio de 0.78 representativo de una flota de vehículos dominada por los diesel. En el caso de Escuelas Aguirre en Madrid se ha obtenido un valor del ratio de 0.47-0.48, muy similar para ambas fracciones de tamaño consideradas (PM₁₀ y PM_{2.5}). Puesto que las emisiones de los vehículos de gasolina presentan menores valores de este ratio que los diesel y puesto que según los datos oficiales de la DGT para el año 2011 (<http://apl.dgt.es/IEST2/>), un 42% de los vehículos del parque móvil de la provincia de Madrid aún consume gasolina, frente al 57% que utiliza gas-oil, puede considerarse un resultado consistente. En un entorno suburbano del mismo Madrid se obtuvo un valor del ratio EC/TC de 0.26, similar al de la mayoría de las ciudades españolas (0.2-0.3). Este hecho pone de manifiesto el mayor peso relativo del EC en estaciones urbanas de tráfico.

2.3.4. Granulometría y balance iónico

La distribución granulométrica de los diferentes elementos y compuestos analizados se muestra en la Figura 2.3.8. A partir de estos resultados es posible distinguir tres categorías:

- Componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina (>70% de su concentración en PM₁₀ presente en PM_{2.5}): EC, OC, OM+EC, SO₄²⁻, NH₄⁺, As,

Se y Cd. Esta primera categoría incluye a tres de los principales grupos de componentes del material particulado asociados a emisiones antropogénicas. Por un lado se encuentran las principales fracciones del aerosol carbonoso, OC y EC (y en consecuencia OM+EC) los cuales van ligados especialmente al tráfico vehicular y a los procesos de combustión. Por el otro, SO_4^{2-} y NH_4^+ , siendo el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ el compuesto secundario inorgánico más abundante y estable presente en la atmósfera. Suele estar relacionado con los procesos de transporte a escala regional y a larga distancia. Por último, el grupo de principales trazadores de la combustión de carbón, As y Se.

- Componentes mayoritariamente presentes en la fracción gruesa (<30% de su concentración en PM₁₀ presente en PM_{2.5}): Esta categoría agrupa a la mayor parte de elementos crustales (Mn, Li, Sr, Fe, Ti, SiO_2 , Al_2O_3 , Ca, $\text{CO}_3^{=}$,...), determinados componentes de origen marino (Na y Mg) y un grupo de elementos metálicos (Ce, Bi, Co, Cu, La, Sb, Sn, Cr, Rb, Ba,...).
- Componentes con distribución granulométrica intermedia: Zr, NO_3^- , V, Ni, Zn, Cl⁻, K, Ga y P. En este grupo se incluye una serie de elementos metálicos asociados a las emisiones de tráfico y de procesos de combustión de fuel-oil (V y Ni), así como otro de los componentes mayoritarios (NO_3^-). La presencia de elementos típicamente marinos, como el Cl⁻, en las granulometrías intermedias (en lugar de en la granulometría gruesa) podría ser indicativo de un origen antropogénico de este componente, relacionado principalmente con emisiones asociadas al tráfico o a la resuspensión de materia mineral altamente desagregada.

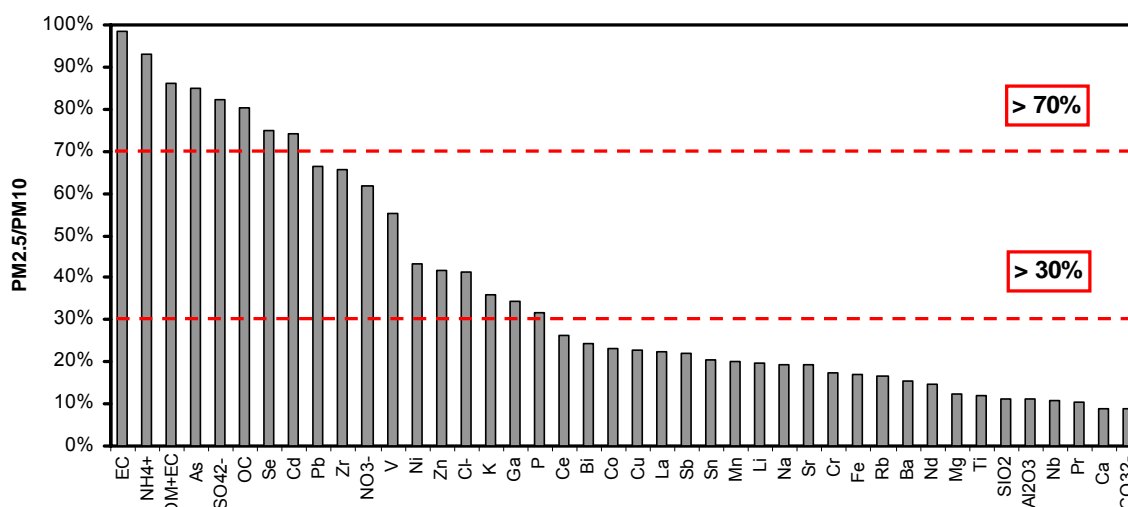


Figura 2.3.8. Relación de concentraciones en las fracciones PM_{2.5}/PM₁₀ para cada uno de los elementos determinados simultáneamente en Escuelas Aguirre. (OM+EC: materia orgánica + carbono elemental).

El contenido de NH_4^+ y SO_4^{2-} en PM_{2.5} (>80%) es más elevado que en PM_{2.5-10}. Este hecho es indicativo de la presencia de sulfato o bisulfato amónico - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o NH_4HSO_4 en la fracción fina del material particulado muestreado en Madrid a lo largo del periodo de medida. Este compuesto es la forma más abundante de sulfato y probablemente es el compuesto secundario inorgánico más abundante y estable presente en la atmósfera. En contraste el contenido de NO_3^- en PM_{2.5} (62%, del mismo orden que el obtenido en el periodo 2007-2008: 64%; MAGRAMA, 2009) ha sido más reducido que el de NH_4^+ y SO_4^{2-} . Ello es debido a que el NH_4NO_3 , también de granulometría fina, es menos abundante que el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ya que el amonio tiende a

neutralizar antes al sulfato y a que una vez formado, el nitrato amónico se disocia rápidamente a temperaturas superiores a los 20-25°C. Por eso el nitrato atmosférico tiende a asociarse también a cationes como Na⁺ o Ca²⁺, de granulometría gruesa, por lo que puede encontrarse formando compuestos como NaNO₃ o Ca(NO₃)₂. Un contenido de NO₃⁻ en PM_{2.5} del mismo orden (64%) se obtuvo en este mismo emplazamiento de Madrid durante el periodo 2007-2008. Contenidos superiores, cercanos al 70%, se registraron previamente en Ponferrada, aunque también es posible encontrar contenidos cercanos al 50% en Santander o al 30% en Melilla, según se ha descrito en MAGRAMA (2009).

A continuación y con la intención de evaluar el grado de neutralización de sulfato y nitrato por amonio u otros cationes, se ha realizado el balance iónico (neq/m³) entre especies ácidas (sulfato + nitrato) y básicas (amonio, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺) en PM₁₀ y PM_{2.5} en Escuelas Aguirre.

Destaca el hecho de que la correlación entre las especies ácidas sulfato y nitrato y el amonio es relativamente baja en Madrid, especialmente en PM₁₀ (Figura 2.3.9a) y sobre todo al compararla con la obtenida en el periodo de medida 2007-2008 (R²=0.49 en 2011-2012 frente a R²=0.64 en 2007-2008). Dicha correlación es algo más elevada (R²=0.54) y el grado de dispersión de los datos es menor en PM_{2.5} (Figura 2.3.9b). Una vez más, ello podría ser debido a la neutralización de sulfato y nitrato por otros cationes además del amonio, lo cual estaría de acuerdo con el elevado porcentaje relativo de materia crustal determinado en el material particulado atmosférico en esta zona. Tal como se demuestra en la Figuras 2.3.9c, la correlación entre especies ácidas y básicas mejora al incluir al exceso de Na⁺ respecto del asociado con Cl⁻, en el balance iónico. En este caso la pendiente de la recta forzada a pasar por el origen, es inferior a la unidad, lo que indica que la totalidad del sulfato y nitrato se encontraría neutralizada. Si en este balance se incluye al Ca²⁺, la correlación lineal entre especies ácidas y básicas da peores resultados (R²=0.15), puesto que aunque probablemente contribuya a neutralizar parte del sulfato y el nitrato, sus altos niveles relativos indican que debe encontrarse en gran parte en forma de carbonato cálcico.

La evolución estacional del defecto de amonio (Figura 2.3.9d) muestra una clara tendencia estacional, con el típico máximo estival. Ello es producto de la conocida inestabilidad térmica de NH₄NO₃ en verano (Seinfeld y Pandis, 1998), lo cual produce que las especies nitrogenadas particuladas no sean estables y se encuentren en forma de NH₃ (gas) y HNO₃ (gas). Sin embargo también se detecta un inusual exceso de amonio en PM₁₀ y PM_{2.5} durante el mes de Marzo, de hasta 60 neq/m³. En este periodo el contenido de amonio obtenido en las muestras de Escuelas Aguirre, no ha podido ser compensado por el de las especies ácidas determinadas. Este resultado probablemente ha contribuido a que el grado de ajuste lineal entre sulfato + nitrato y amonio haya sido más reducido de lo habitual.

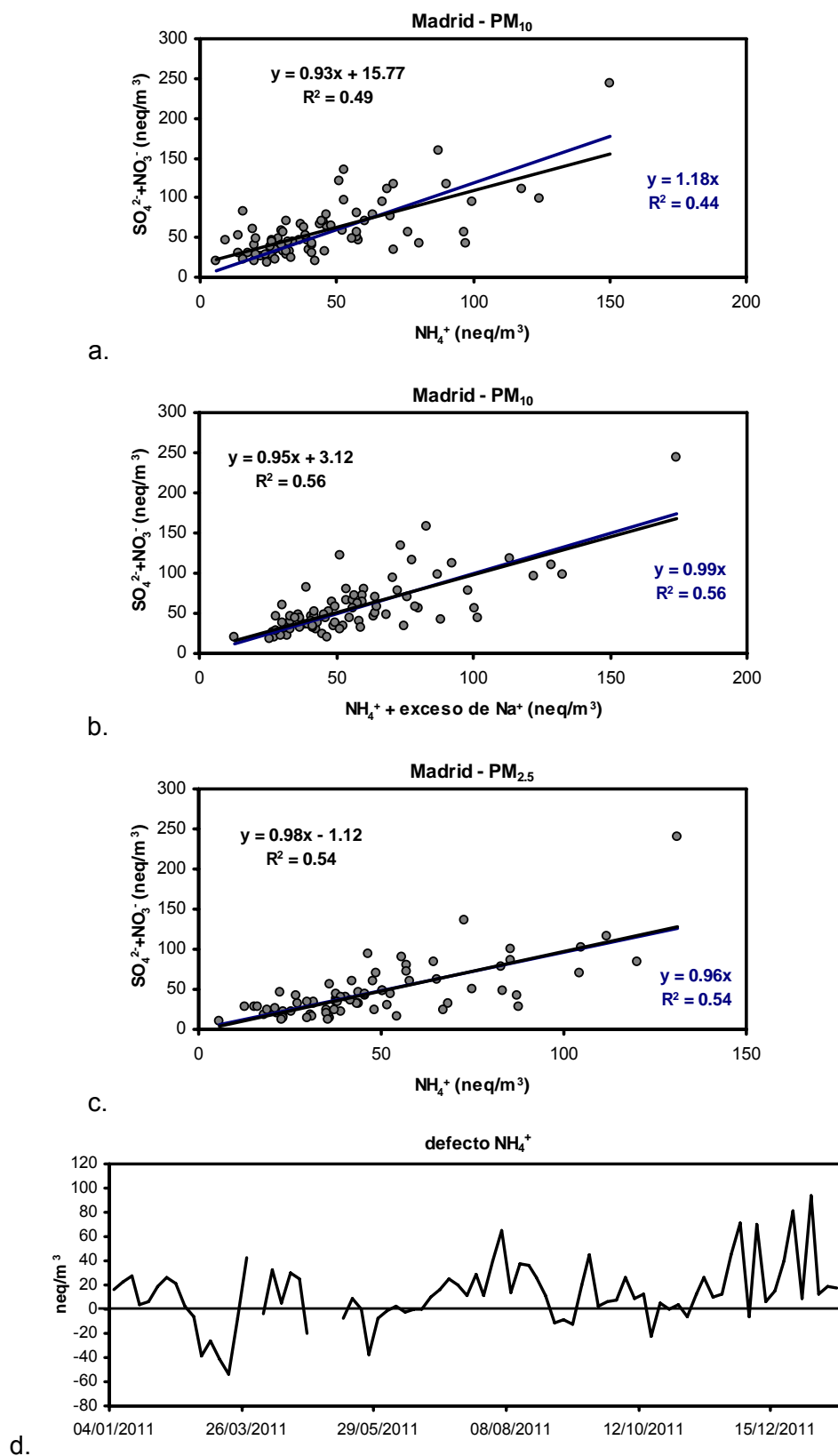


Figura 2.3.9. a) Balance iónico entre $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ y NH_4^+ en PM_{10} , b) balance iónico entre $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ y NH_4^+ + exceso de Na^+ en PM_{10} ; c) balance iónico entre $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ y NH_4^+ en $\text{PM}_{2.5}$; d) tendencia estacional del defecto de NH_4^+ con respecto a $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ en PM_{10} .

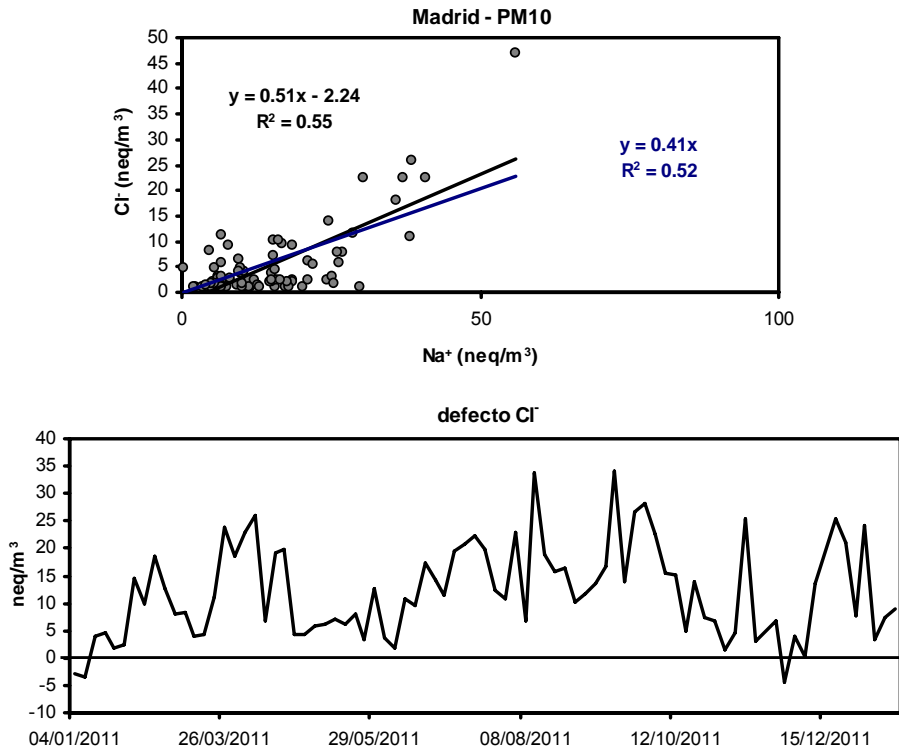
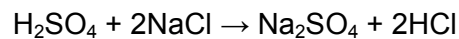
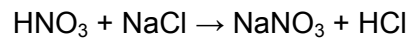


Figura 2.3.10. Balance iónico entre Na⁺ y Cl⁻ en PM₁₀ en Escuelas Aguirre, y evolución estacional del defecto de Cl⁻ con respecto a Na⁺.

Finalmente, se ha realizado también un balance iónico entre Na⁺ y Cl⁻ (Figura 2.3.10). Los resultados evidencian el defecto existente en los niveles de Cl⁻ con respecto a Na⁺ prácticamente a lo largo de todo el periodo. Como prueba de ello la pendiente de la recta de ajuste lineal forzada a pasar por el origen es bastante inferior a la unidad (0.41). Además, un elevado número de muestras de PM₁₀ (un 24%) han registrado niveles de Cl⁻ por debajo del límite de detección de las técnicas de determinación analíticas empleadas. Todo ello indica que sólo una parte del Na⁺ existente en la atmósfera de Madrid, se encuentra formando partículas de aerosol marino, en forma de NaCl. En consecuencia debe de encontrarse en mayor medida en forma de sulfato y nitrato sódico a través de las reacciones:



Estas reacciones llevan asociadas una disminución del Cl presente en forma de partícula, al transformarse de NaCl sólido a HCl gaseoso (Warneck, 1987). La Figura 2.3.10 muestra también la evolución estacional del defecto de Cl⁻, con un claro máximo entre los meses de Junio y Septiembre. Se concluye por tanto que la volatilización de Cl⁻ en forma de HCl se produce en Escuelas Aguirre en mayor medida en los meses de verano, dado que las elevadas temperaturas estivales favorecen la volatilización del NH₄NO₃ particulado en NH₃ y HNO₃ gaseoso y la consecuente reacción del ácido con las partículas de ClNa según se ha descrito anteriormente.

2.2.5. Variabilidad temporal de la composición química

La variación en la escala temporal de los principales componentes de PM₁₀ y PM_{2.5} permite evaluar las posibles fuentes de los aerosoles, tal como muestran las Figuras 2.3.11 y 2.3.12. En la primera, se muestra la variación a escala semanal de los cuatro grupos de componentes principales de PM₁₀ y PM_{2.5}, (Mineral, OM+EC, CIS y Marino) mientras que en la segunda se presenta la variación diaria a lo largo del periodo de medida de diferentes componentes y elementos. Con este análisis se pretende detectar variaciones en los niveles y la composición química del material particulado debidos a fluctuaciones en los patrones de emisión de origen antropogénico (por ejemplo, descensos en las emisiones del tráfico durante los fines de semana), pero también aquellos debidos a factores naturales como la meteorología (por ejemplo, el incremento de las temperaturas correspondiente a los meses estivales, o la incidencia de intrusiones africanas).

Según la Figura 2.3.11 puede inferirse que no existen patrones de variación semanal característicos. En el caso de los aerosoles carbonosos los niveles de concentración aumentan de lunes a miércoles, a continuación tienden a disminuir para volver a aumentar claramente durante el sábado y el domingo. La materia mineral y los CIS siguen un patrón muy similar al de OM+EC, mostrando un acusado mínimo durante los jueves. Por su parte el aerosol marino, como era de esperar por su origen, no presenta en promedio variaciones significativas a lo largo de la semana.

Pese a tratarse de un emplazamiento urbano, los niveles medios de los distintos grupos de componentes no muestran los típicos patrones de variación semanal. Es decir, niveles mayores tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5} a lo largo de los días laborables y una disminución clara de los mismos durante el fin de semana asociado a la reducción del volumen de tráfico en las ciudades durante el sábado y el domingo.

Hay que tener en cuenta el elevado grado de dispersión existente entre los datos correspondientes a los distintos días, en especial a los del fin de semana. Eso quiere decir que se han obtenido algunos datos claramente más elevados que el resto lo que ha generado un valor medio muy alto. Este hecho es muy evidente en algunos casos, como en el de los CIS, en los que el valor medio correspondiente al sábado y al domingo es superior al del percentil 75 de la serie de datos. Eso es debido a un valor inusualmente elevado, registrado durante un episodio de intensa contaminación antropogénica local el día 15 de enero de 2012, domingo.

Parece claro pues que en este entorno no se ve tan afectado, como cabría esperar por las típicas emisiones locales de partículas en entornos urbanos, como es el caso del tráfico o bien posibles actividades de construcción y demolición desarrolladas en las cercanías de la estación de medida durante los días laborables. Parecen tener más incidencia en el patrón de evolución semanal, la coincidencia de los días de la semana con episodios de altos niveles relativos de concentración de partículas de tipo antropogénico local, transporte de polvo africano, recirculación regional de masas de aire o bien el paso de masas de aire de origen atlántico.

A lo largo del año, las concentraciones de los elementos y componentes analizados varían en función de sus fuentes de emisión y de los escenarios meteorológicos característicos de la zona de estudio. La Figura 2.3.12a muestra la evolución de los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} desde enero de 2011 hasta enero de 2012, así como los días en los que se registraron aportes de material particulado desde los desiertos africanos. Puede apreciarse una clara simultaneidad entre gran parte de los máximos relativos de concentración de PM₁₀ y la ocurrencia de episodios de transporte de polvo africano.

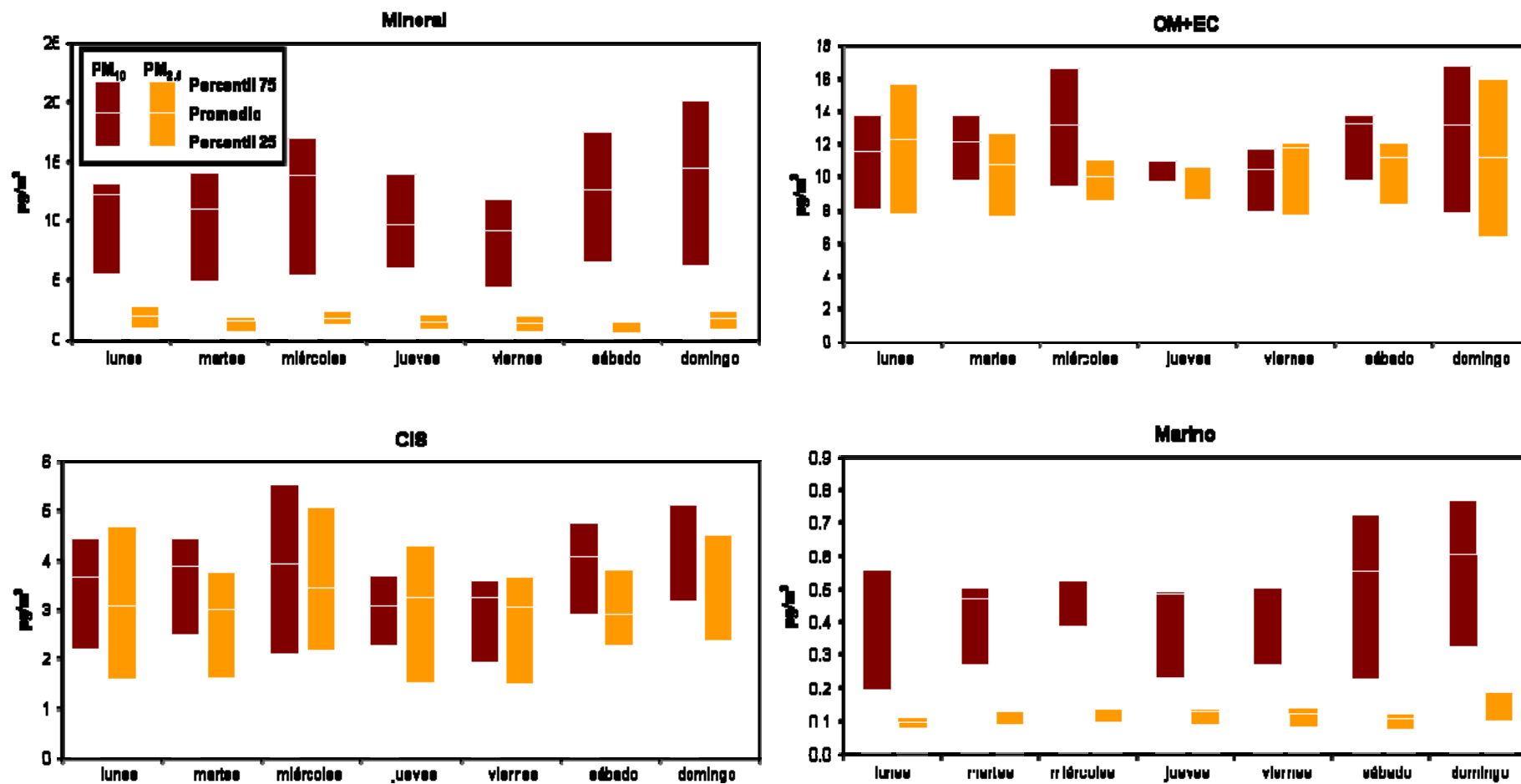


Figura 2.3.11. Variación semanal de los niveles de los componentes mayoritarios en PM₁₀ y PM_{2.5} en Escuelas Aguirre.

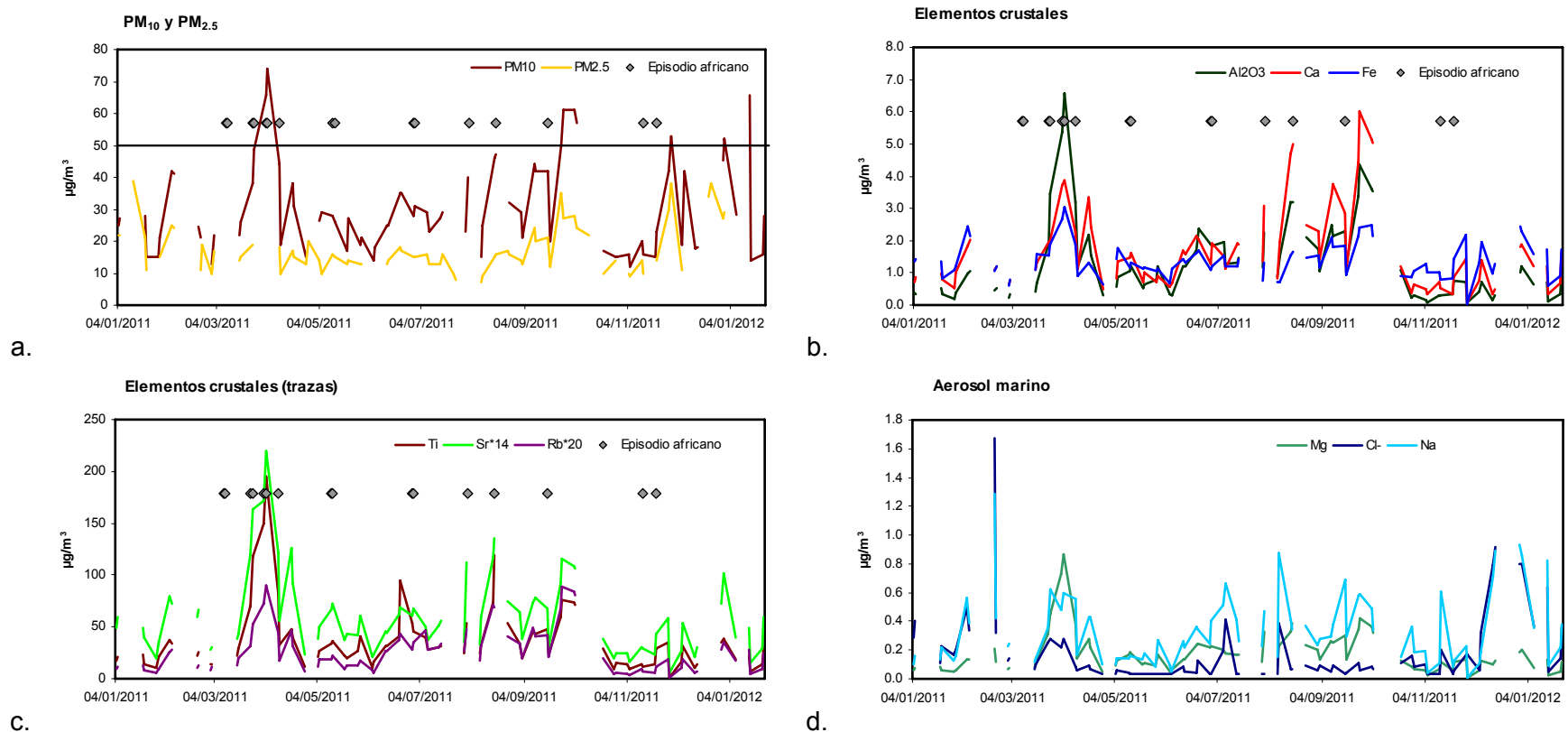
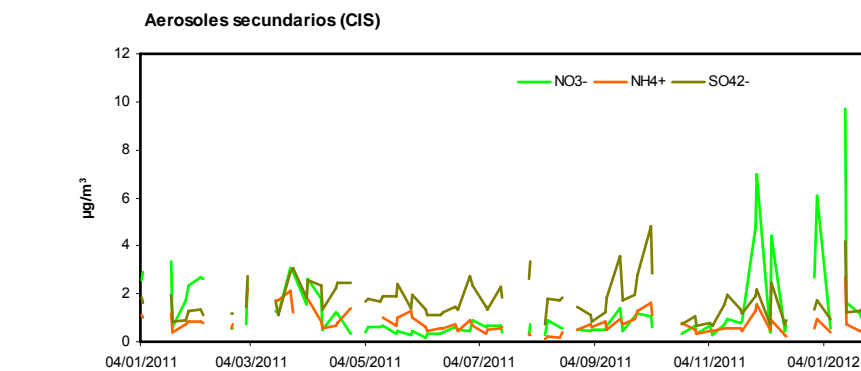
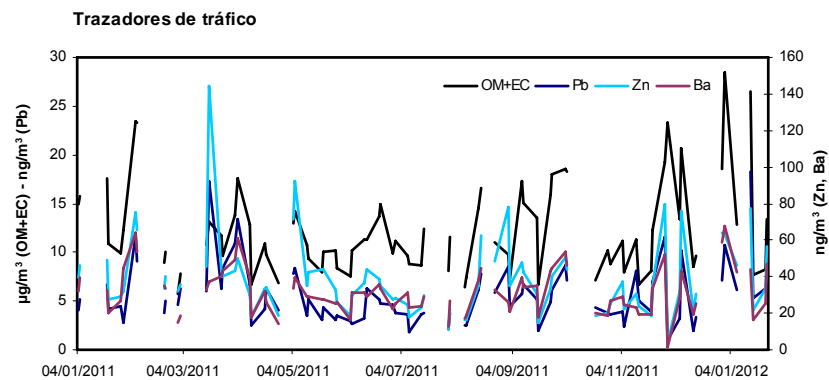


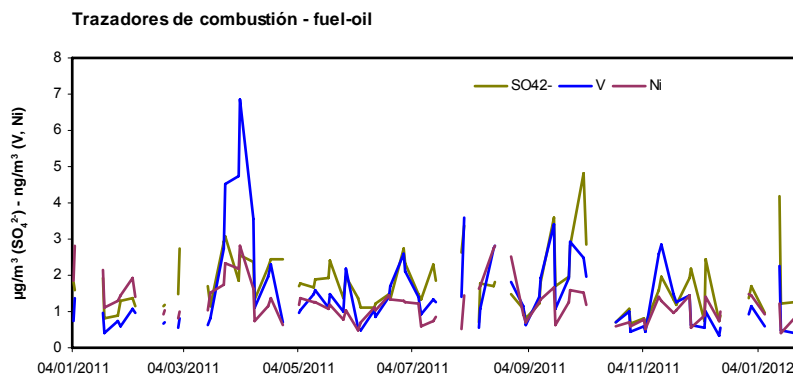
Figura 2.3.12. Evolución estacional de los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} durante 2011 y 2012 en Escuelas Aguirre, así como los días en los que se registraron aportes de material particulado africano. Se ha representado también la evolución estacional de los componentes mayoritarios y traza en la fracción PM₁₀.



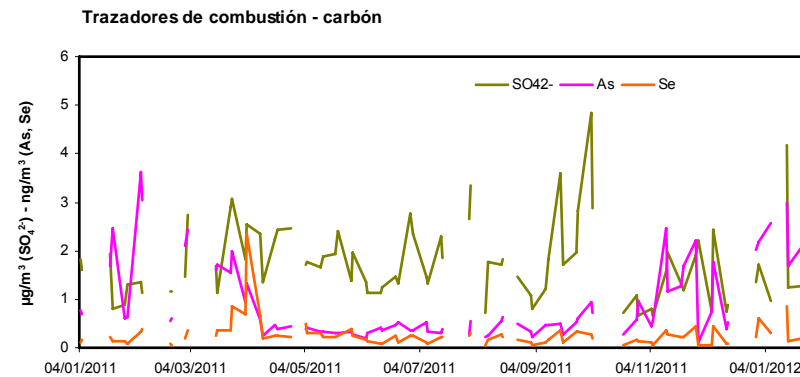
e.



f.



g.



h.

Figura 2.3.12. Continuación.

En el caso de PM_{2.5} los máximos relativos en ocasiones también tienen lugar coincidiendo con estos episodios, aunque no tan acusados como en el de PM₁₀. La mayor frecuencia de ocurrencia de los episodios africanos se observa en los meses de Marzo y Abril (durante los cuales tuvieron lugar los episodios con mayores concentraciones registradas de PM₁₀) y en el periodo de verano.

Durante los meses de invierno, especialmente entre noviembre de 2011 hasta enero de 2012, se detectan máximos relativos simultáneos de PM₁₀ y PM_{2.5}. En este caso las altas concentraciones registradas guardan relación con periodos de alta estabilidad atmosférica y escasa renovación de masas de aire, típicos de los meses de invierno en el interior de la Península, que dan lugar a episodios de contaminación antropogénica local. En estos episodios se registraron las máximas concentraciones de PM_{2.5}.

Otra serie de máximos relativos de PM₁₀ y PM_{2.5}, se pueden detectar durante los meses de verano y sobre todo entre los meses de Septiembre y Octubre. En este caso se trata de episodios de recirculación regional de masas de aire, los cuales se caracterizan por la ausencia de advección de las masas de aire a escala sinóptica, y en consecuencia de precipitación, por efecto de débiles gradientes de presión o pantanos barométricos atmosféricos según se ha descrito en Millán et al. (1996; 1997) y Querol et al. (2004a). El elevado grado medio de radiación solar incidente producido durante los mismos, favorece por un lado la resuspensión de materia mineral, por efecto de fenómenos convectivos, y por el otro, la formación de compuestos inorgánicos secundarios a través de reacciones de índole fotoquímica.

La evolución de los elementos crustales mayoritarios y traza (Figuras 2.3.12b y 2.3.12c) confirma el impacto del polvo mineral africano en los niveles de partículas atmosféricas en Escuelas Aguirre. También se aprecia claramente el aumento en las concentraciones de estos elementos, durante los episodios de recirculación regional de Septiembre y Octubre. En este caso trazadores típicos del polvo mineral local y regional, como el Ca, tienen una incidencia mayor que los más íntimamente asociados al polvo africano, como es el caso de Al, Ti o Sr.

Los componentes típicos del aerosol marino (Cl, Na y Mg) por otra parte, presentan una evolución muy similar durante ciertos periodos del año, principalmente los meses de invierno. Con toda probabilidad se trata en esos casos de periodos de advección de masas de aire atlánticas asociados al paso de sistemas frontales sobre la Península, durante los cuales se producen los aportes de aerosol marino en las zonas del interior de la misma. Por el contrario entre los meses de Mayo y Octubre, las concentraciones de Cl, Na y Mg presentan diferentes evoluciones, por lo que hay que inferir que en este periodo su origen no está relacionado con el aerosol marino. Los niveles de Na resultan ser los más elevados, presentando máximos relativos durante los meses de verano, no coincidentes con máximos de Cl. Parece pues que pueden existir aportes de este componente de origen mineral.

En cuanto a la evolución de los niveles de aerosoles inorgánicos secundarios (sulfato, nitrato, amonio, Figura 2.3.12e) se observa la tendencia habitual caracterizada por máximos niveles de sulfato y mínimos de nitrato y amonio durante el periodo estival y máximos niveles de nitrato y moderados de sulfato durante el periodo de invierno. El origen de los mínimos valores de nitrato durante el verano se encuentra en la inestabilidad térmica de NH₄NO₃ (Seinfeld y Pandis, 1998). Por el contrario, los niveles de sulfato, tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5}, son máximos en verano como consecuencia de la mayor velocidad de oxidación de SO₂ (Hidy, 1994; Querol et al., 1999) y especialmente en el periodo Septiembre-Octubre, durante el desarrollo de los episodios regionales.

Los niveles de los trazadores de las emisiones del tráfico (OM+EC, Pb, Ba, Zn, Figura 2.3.12f) presentan un incremento durante los meses de noviembre hasta Marzo, lo cual es un comportamiento esperable en estaciones urbanas (Querol et al., 2003). Este incremento responde a la mayor concentración de contaminantes emitidos por actividades antropogénicas (principalmente, el tráfico vehicular) durante periodos en los que habitualmente la capa de mezcla desarrolla un menor espesor. El elevado grado de correlación de los niveles de OM+EC con los de Pb (trazador de gases de escape), Ba (trazador del desgaste de frenos) y Zn (trazador del desgaste de neumáticos) durante periodos específicos confirma que tienen su origen en el tráfico rodado.

En las figuras 2.3.12g y 2.3.12h se ha representado la evolución de los niveles de trazadores típicos de combustión, tanto de fuel-oil como de carbón. La combustión de fuel-oil se caracteriza por generar elevados niveles relativos de V, Ni y sulfato, mientras que la de carbón lo hace de As, Se y sulfato. Al contrario de lo observado para los trazadores de las emisiones de tráfico, los trazadores de la combustión no presentan entre sí una correlación significativa durante la mayor parte del periodo de medida. Únicamente se registran evoluciones similares en periodos específicos, durante el desarrollo de episodios de contaminación antropogénica local. En el caso de la combustión de carbón es evidente la reducción casi total de los niveles de As y Se, en el periodo Mayo-Octubre, durante el cual no suelen funcionar las calderas comunitarias de generación de calefacción y agua caliente residencial así como el aumento de los mismos durante el resto de los meses y su evolución en paralelo con la de los niveles de sulfato. En el caso de la combustión de fuel-oil, los niveles de sulfato aparecen asociados a los de V, en dicho periodo, pero también ocasionalmente durante el resto del año. Por ello cabe pensar que aparte de las emisiones de partículas asociadas al uso de fuel-oil o gasoleo como combustible para la generación de calefacción y agua caliente sanitaria, pueden existir otros aportes, asociadas quizás al tráfico rodado.

2.3.6. Relación entre niveles y componentes de PM₁₀, PM_{2.5} y la dirección del viento

Con objeto de evaluar la relación existente entre los niveles de determinados elementos y las emisiones locales, se ha llevado a cabo un análisis a partir de la correlación existente entre los valores diarios de concentración de estos elementos y las medias vectoriales diarias de la dirección del viento, calculadas a partir de datos horarios (Figuras 2.3.13a y b). Como consecuencia de las representaciones gráficas de dichas correlaciones, se puede deducir que en Madrid los niveles más elevados de la mayor parte de los elementos se han registrado asociados a direcciones de viento predominantes de los sectores NE y SW. Las características geográficas de la cuenca aérea de Madrid, dan lugar a que los flujos de viento a escala regional, en los periodos en los que no existen flujos de viento predominantes a escala sinóptica, presenten una componente principal del NE asociada a los flujos de viento nocturnos canalizados por la cuenca del Henares, la cual permanece fija hasta el mediodía. A partir de entonces el calentamiento progresivo de las laderas de la Sierra de Guadarrama produce un brusco giro en la dirección de viento, de manera que durante la mayor parte de la tarde permanece contenida en el tercer cuadrante.

El sector de procedencia del viento que se ha registrado un mayor número de veces durante el periodo de medida ha sido con diferencia el ENE. A continuación, los sectores de mayor frecuencia de origen del viento durante los periodos de muestreo han sido, en promedio diario, el sector NE y el SW. Puesto que el emplazamiento de

medida de Escuelas Aguirre se encuentra situado en el centro de la ciudad, se ve expuesto a emisiones locales de partículas procedentes del tráfico y de las instalaciones de calefacción y agua caliente residencial, desde todos los sectores posibles. La ausencia de otras fuentes adicionales de emisión de partículas, de relevancia a escala local y regional, contribuye a que los flujos de viento en el interior de la cuenca no tengan una importancia decisiva en la contribución de las fuentes de partículas a los niveles registrados en Escuelas Aguirre.

En consecuencia las mayores concentraciones registradas de concentraciones de PM₁₀, PM_{2.5} y de gran parte de los elementos analizados aparecen asociadas con mayor frecuencia a viento del entorno del sector ENE.

Sin embargo la localización del Parque del Retiro al S-SW de la estación de medida, es un factor que ha podido condicionar los aportes de algunas tipos de partículas. En particular los aportes de materia mineral de granulometría gruesa y en concreto de trazadores típicos como Fe, Ca y Ti, presentan valores máximos asociados a sectores de viento del SW, SSW y S, si bien con menor frecuencia de ocurrencia que las de otros sectores.

En el caso de la materia orgánica, también presenta valores máximos procedentes de estos sectores, si bien no son los únicos, lo que podría estar asociado a la contribución de emisiones biogénicas de compuesto orgánicos con origen en la zona del parque, a dicha materia orgánica.

En cuanto a los mayores niveles de EC y de otros trazadores de emisiones antropogénicas como el As (trazador típico de las emisiones producidas por la combustión de carbón) o el SO₄²⁻ están claramente asociados a direcciones de viento contenidas en el primer cuadrante. En el caso de componentes como NO₃⁻, NH₄⁺ y Sb (trazador del desgaste de neumáticos) también presentan valores máximos asociados a viento procedente del segundo cuadrante, aunque con una frecuencia menor. Es posible que la influencia en la estación de medida de importantes vías de tráfico, como la Calle-30, en estos sectores ha podido contribuir a que tengan asociados mayores niveles de concentración de estos componentes. Por otro lado en el distrito de Salamanca, localizado al N-NE de la estación, se encuentran activas un 16% (según datos de 2008) de las calderas de carbón instaladas a nivel residencial en el municipio de Madrid. Por ello es posible que este hecho esté relacionado con los altos niveles relativos de As y SO₄²⁻ asociados con viento procedente del primer cuadrante.

En el caso del aerosol marino, presenta un comportamiento distinto al de los otros componentes analizados. Los máximos niveles aparecen asociados a sectores de viento del tercer y cuarto cuadrante y hasta del segundo, en el caso de la fracción PM_{2.5}. Puesto que la presencia de este tipo de aerosol en el centro de la Península, es prácticamente residual y los niveles existentes de fondo están asociados principalmente al paso de masas de aire de origen atlántico, es previsible que sus máximos niveles correlacionen con las direcciones de viento características del paso de frentes atlánticos o de masas de aire procedentes de la cuenca mediterránea.

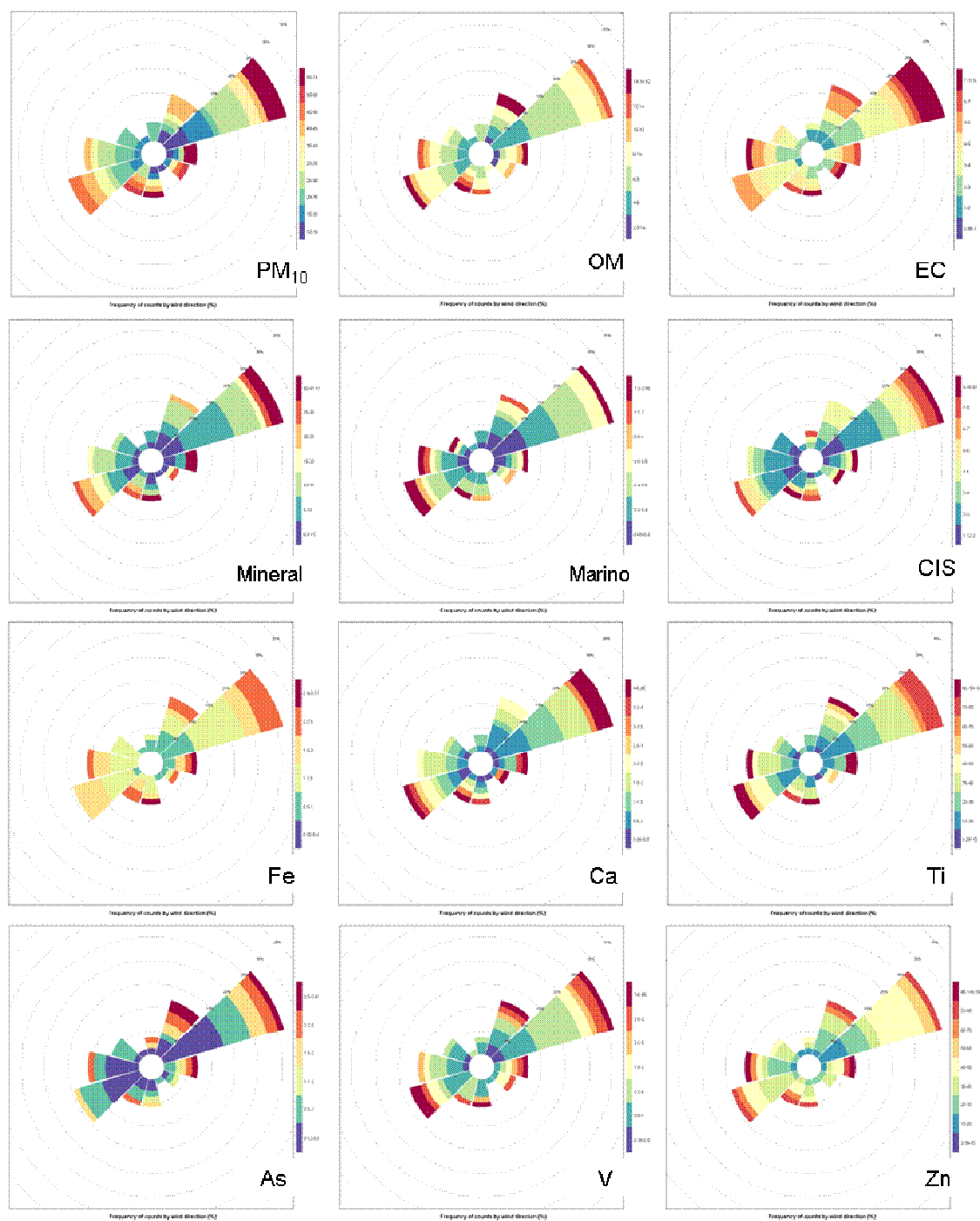


Figura 2.3.13a. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las concentraciones de diferentes elementos trazadores de emisiones específicas de PM₁₀. Unidades: $\mu\text{g}/\text{m}^3$, excepto As, V y Zn (ng/m^3).

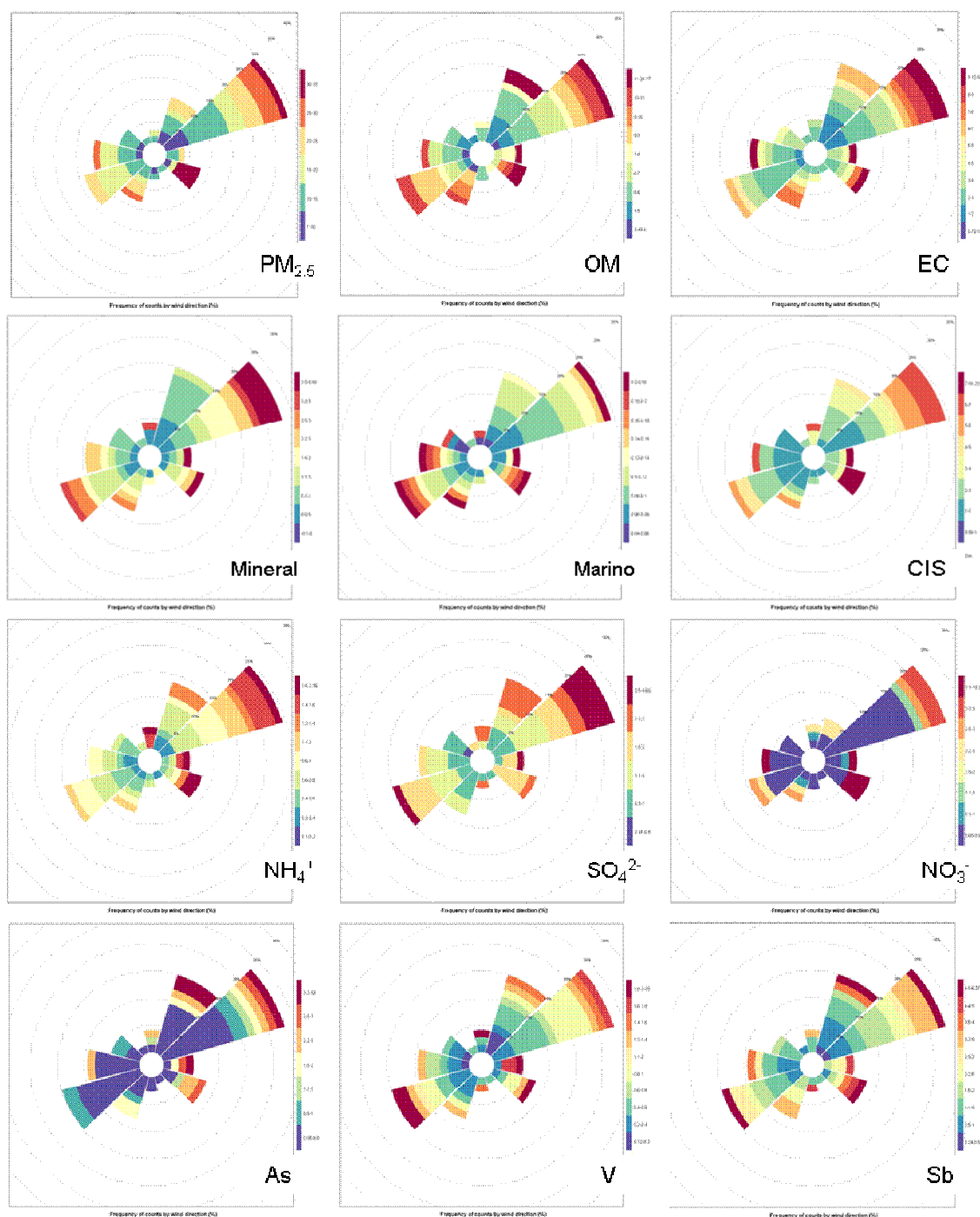


Figura 2.3.13b. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las concentraciones de diferentes elementos trazadores de emisiones específicas de PM_{2.5}. Unidades: $\mu\text{g}/\text{m}^3$, excepto As, V y Sb (ng/m^3).

2.3.7. Identificación y cuantificación de fuentes

La identificación y cuantificación de las fuentes que contribuyen a los niveles de partículas atmosféricas en una determinada zona de estudio es posible a través de la aplicación de modelos receptores (Bruinen de Bruin et al., 2006). En el presente estudio, se aplica el modelo PMF (Positive Matrix Factorization, Paatero y Tapper, 1994), que consta de dos fases: la identificación de las fuentes y la posterior

cuantificación de sus contribuciones a la masa de PM₁₀ o PM_{2.5}. El modelo PMF es una técnica de factor analítico que permite una estimación fiable de las fuentes que contribuyen a los niveles de PM medidos. El PMF organiza los datos experimentales mediante el método de mínimos cuadrados, calculando el peso de cada dato de acuerdo a su incertidumbre analítica.

La incertidumbre analítica de las variables fue calculada según el método desarrollado por Polissar et al. (1998), modificado para incluir también la incertidumbre derivada de la variabilidad de los filtros blancos.

En el caso de Madrid, se utilizó una matriz compuesta por 82 muestras y 25 variables en PM₁₀ y de 73 muestras y 21 variables en PM_{2.5}. Se eliminaron variables, bien porque presentaran un alto porcentaje de valores por debajo del límite de detección y/o porque tuvieran asociado un reducido valor del parámetro ratio señal/ruido (Signal to Noise Ratio). Este parámetro permite estimar para cada variable si la variabilidad de sus concentraciones es real o está dominada por el ruido de la serie temporal, en cuyo caso la incertidumbre que van a llevar asociada es muy elevada. Los resultados de esta modelización se muestran a continuación. La precisión de los resultados del modelo puede ser comprobada al reconstruir la masa de PM₁₀ por medio de la suma de las contribuciones individuales de los factores, y comparándola con la masa de PM₁₀ y PM_{2.5} determinada por gravimetría. La Figura 2.3.14 muestra el elevado grado de correlación entre ambos parámetros y la proximidad de la pendiente de la recta a la unidad en los tres casos analizados. Los resultados del análisis son así altamente satisfactorios, con una dispersión de los datos R² de 0.95 y de 0.84 para las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente en Escuelas Aguirre.

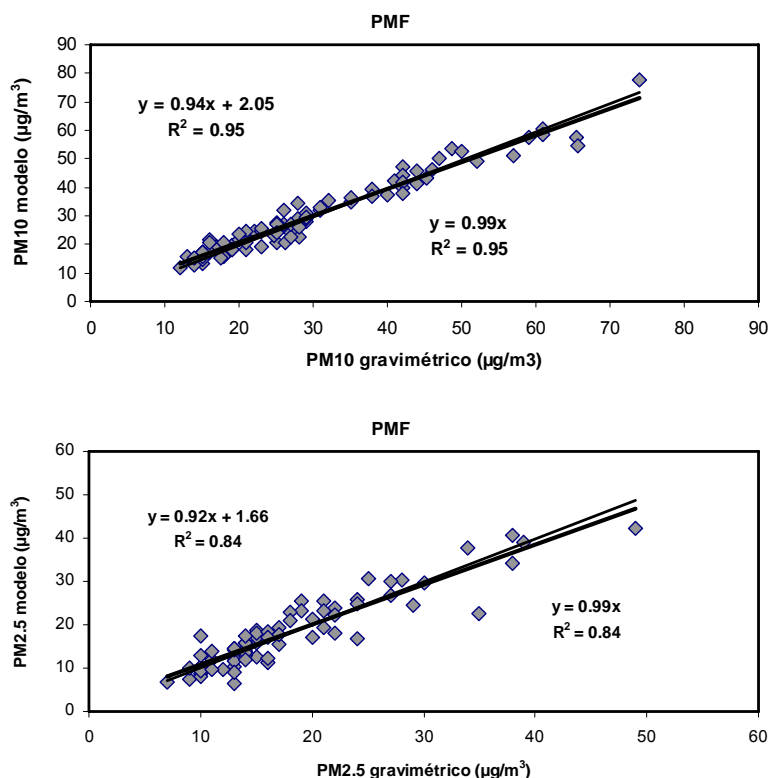


Figura 2.3.14. Correlación entre los valores diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} determinados por gravimetría y los obtenidos a partir de la suma de las contribuciones de las fuentes identificadas con PMF en Escuelas Aguirre.

2.3.7.1. Fuentes de PM₁₀

Tras varias pruebas variando el número de factores posibles, los resultados de la aplicación del modelo de *Positive Matrix Factorization* a los datos de PM₁₀ en Escuelas Aguirre han permitido identificar de forma sistemática 6 factores, caracterizados por los siguientes trazadores:

- Tráfico vehicular: OC+EC, Fe, Cr, Cu, Zn, Sb, Ba (23% de PM₁₀)
- Materia mineral 1: Al₂O₃, Mg, Ti, V, Sr (12% de PM₁₀)
- Materia mineral 2: Al₂O₃, Ca, K, Mg, Ti, Mn, Sr (26% de PM₁₀)
- Aerosol marino: Na, Cl⁻ (5% de PM₁₀)
- Nitrato : NO₃⁻, NH₄⁺, As, Se, (12% de PM₁₀)
- Sulfato : SO₄²⁻, NH₄⁺, V (14% de PM₁₀)

Los perfiles químicos de los factores obtenidos en la solución de 6 factores, así como su contribución a la masa de PM₁₀, se resumen en la Figura 2.3.15. En esta figura se representa, por un lado la masa de cada componente asociada a la de cada fuente, expresada en g de componente por g de masa de fuente, y por el otro, el porcentaje de la masa total de cada componente asociada a cada una de las fuentes.

El primero de los factores identificados representa de media el 23% de la masa del PM₁₀ analizado (7.0 µg/m³) y su perfil químico incluye principalmente trazadores de tráfico, incluyendo el aerosol carbonoso y elementos típicamente relacionados con diferentes aspectos del tráfico rodado como emisiones del desgaste de frenos, ruedas, tubo de escape, etc. (Amato et al., 2009a). Esta contribución es significativamente más reducida que la obtenida en los periodos 1999-2000 (21.7 µg/m³) y 2007-2008 (14.6 µg/m³) en Escuelas Aguirre para la categoría de emisiones asociadas al tráfico (Salvador et al., 2012).

El segundo factor se identifica como una fuente de polvo mineral, con típicos elementos crustales como trazadores de arcillas, como es el caso de Al, Ti, Sr. Representa un 12% de la masa total de PM₁₀ (6.2 µg/m³) y su evolución estacional hace pensar que puede representar exclusivamente a los aportes de polvo africano producidos durante los episodios de transporte de masas de aire africanas. La Figura 2.3.16 muestra cómo la ocurrencia de estos episodios se corresponde con máximos relativos en la serie temporal de las contribuciones de esta fuente. Además se ha calculado el grado de ajuste entre dichos valores y los datos estimados para la carga de polvo africano transportado, calculados a partir de la metodología descrita en Escudero et al. (2007) y en MAGRAMA (2010) y de referencia a nivel europeo para la cuantificación de este tipo de aporte. Tal y como se aprecia en la Figura 2.3.16 existe un alto grado de correlación entre los dos grupos de datos.

La identificación de los aportes africanos como una fuente independiente constituye un resultado de especial interés, ya que en general y por razones de colinearidad entre los aportes minerales locales-regionales y los africanos, no es frecuente identificarla como un factor independiente. Hasta ahora, únicamente se había identificado en el mismo emplazamiento de Escuelas Aguirre en el periodo 2007-2008, de todas las estaciones de medida españolas a las que se había aplicado la presente metodología (Querol et al., 2004b y 2008).

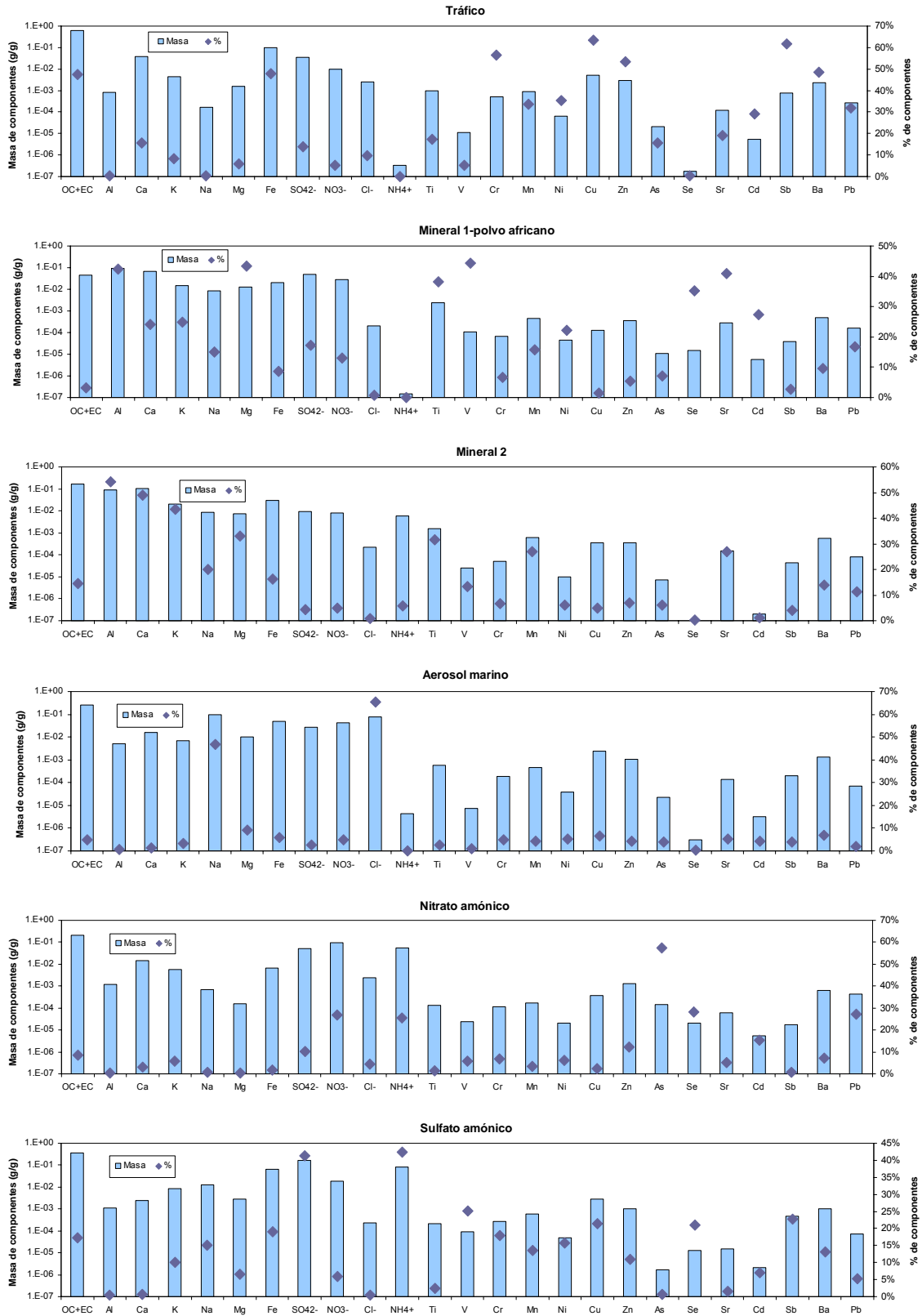


Figura 2.3.15. Perfil químico de los 6 factores identificados en PM₁₀ en Escuelas Aguirre, tras el análisis con PMF.

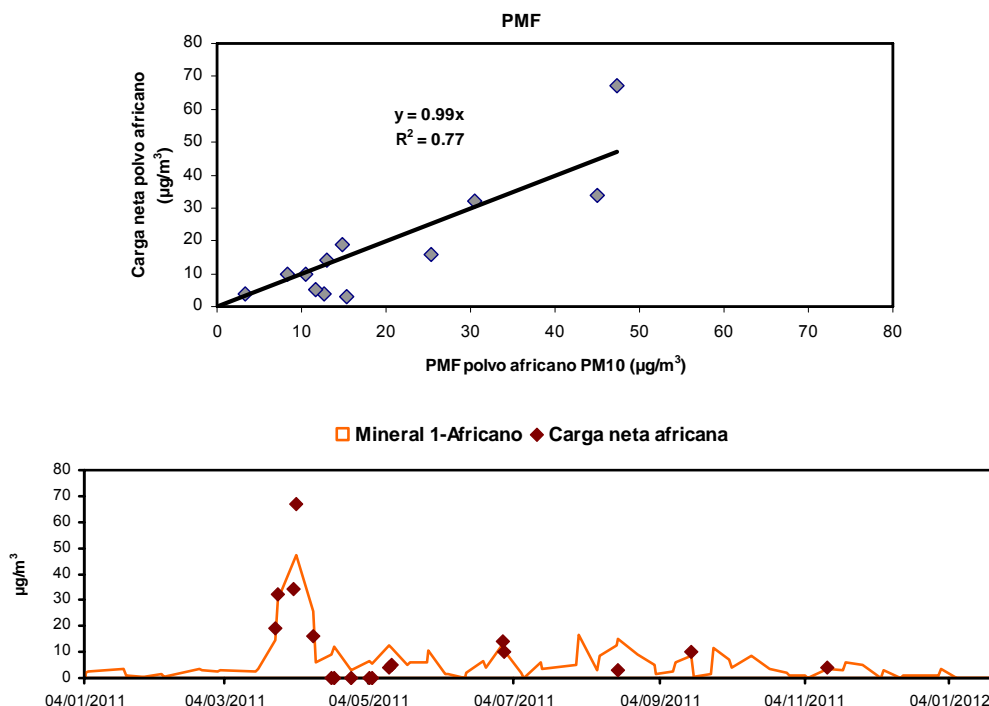


Figura 2.3.16. Superior: correlación entre la contribución diaria del factor Mineral 1-polvo africano en PM₁₀ y la carga neta africana en Madrid calculada según la metodología descrita por Escudero et al. (2007) y MAGRAMA (2010); estación de fondo rural de referencia: El Atazar). Inferior: serie temporal de contribuciones diarias del factor Mineral 1 en PM₁₀ y la carga neta africana para el mismo periodo (enero 2011-enero 2012).

Sin embargo según los resultados obtenidos con PMF y según puede apreciarse en la Figura 2.3.16, sí que se produce una sobreestimación en promedio de los aportes de polvo africano ya que, como ha apuntado Viana et al. (2010), este tipo de metodología estadística tiende a obtener para todos los días de la serie de datos un valor de contribución de todas las fuentes. Al ser la de polvo africano una fuente de emisión temporalmente discontinua, el modelo estima contribuciones en días en que no se han producido transporte de polvo africano, si bien suelen ser contribuciones reducidas. Las estimaciones de carga neta de polvo africano en PM₁₀ realizadas para series temporales de varios años de duración (MAGRAMA, 2010; Querol et al., 2009) indican que normalmente la contribución del polvo africano a la media anual de PM₁₀ en Madrid es de entre 2 y 3 µg/m³. Esto representa una diferencia de al menos 3.2 µg/m³ con respecto de la contribución media de polvo africano obtenida a partir del PMF. Pero puesto que en este caso se ha realizado un análisis de contribución de fuentes con la metodología PMF para poco más de 80 días, no puede esperarse que los resultados obtenidos reflejen con total exactitud la media anual real de contribución de polvo africano. Sin embargo la diferencia entre los valores simultáneos de contribución de polvo africano obtenida a partir de PMF y de la metodología MAGRAMA es de 1.6 µg/m³. En consecuencia puede deducirse que el factor Mineral 1 reproduce bien los aportes de polvo africano en los días en los que tienen lugar, si bien tiende a sobreestimar dicha contribución en los días en que no se han identificado dichos aportes.

Adicionalmente se ha obtenido otro factor caracterizado por trazadores minerales o crustales, como Al₂O₃, Ca, K, Mg, Ti, Mn, Sr el cual representa en promedio el 26% de la masa de PM₁₀. Este factor Mineral 2 ha sido el que ha tenido una mayor contribución media a dicha masa (7.9 µg/m³) y se ha identificado con aportes locales y

regionales de materia mineral. Teniendo en cuenta la importancia de las emisiones de tráfico en la estación de Escuelas Aguirre, parte de esta materia mineral debe estar relacionada con la resuspensión del polvo depositado en el firme de rodadura, debido a la actividad del tráfico. En el caso de Escuelas Aguirre, se añaden también posibles aportes locales recibidos desde el Parque del Retiro, así como de aerosoles minerales a escala regional. Es una contribución prácticamente exacta que la estimada en el periodo 2007-2008 para el factor de aerosol mineral ($7.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Viana et al., 2010). La suma de las contribuciones medias obtenidas para las categorías Mineral 1 y Mineral 2 ($14.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es ligeramente superior a la obtenida en los periodos 1999-2000 ($13.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y 2007-2008 ($12.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en Escuelas Aguirre para el aerosol mineral (Salvador et al., 2012).

El perfil del cuarto factor se corresponde inequívocamente con el del aerosol marino, ya que se compone esencialmente de Cl^- y Na . Esta fuente representa únicamente el 5% de media de la masa total de las muestras (valor medio de $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) puesto que se trata de aportes intermitentes asociados al paso de masas de aire de origen atlántico, por el centro de la península. Esta contribución ha sido más reducida que la obtenida en el periodo 2007-2008 ($2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$), pero del mismo orden que la obtenida en el periodo 1999-2000 a partir de otras técnicas de análisis multivariante (Querol et al., 2004b). En cualquier caso está dentro del rango típico de variación de estaciones de medida del interior de la Península Ibérica (Querol et al., 2008).

El quinto factor está caracterizado por la contribución de NO_3^- y NH_4^+ , por lo que se ha definido como nitrato. Contribuye en un 12% a la masa total de PM₁₀, lo que representa una media de $3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Es interesante resaltar que los trazadores típicos de la combustión de carbón, As y Se, aparecen claramente asociados a esta fuente. Cabe pensar que parte del NO_3^- registrado, procede de las emisiones de NO_x generadas por la combustión de carbón con fines residenciales (calefacciones). En el análisis de contribución de fuentes llevado a cabo en el periodo 2007-2008 en Escuelas Aguirre, aparecía un factor independiente identificado como "combustión de carbón", con una contribución similar ($3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) si bien los niveles de As y Se se han reducido respecto a los obtenidos en dicho periodo. La evolución estacional de esta fuente (Figura 2.3.20) muestra los típicos máximos invernales asociados a la formación de nitrato amónico y a las emisiones producidas por el uso de calefacciones alimentadas por carbón, así como la acusada disminución de dichos niveles durante el resto del año.

El último factor constituye en promedio el 14% de la masa de PM₁₀ ($4.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y se identifica con SO_4^{2-} , NH_4^+ y V. Este factor caracterizado como sulfato es el resultado de la oxidación fotoquímica de óxidos de azufre emitidos inicialmente como gases por emisiones de tipo local (principalmente instalaciones de agua caliente y calefacción residencial que utilizan fuel-oil como combustible, pero también las alimentadas por carbón y el tráfico).

Las contribuciones de cada uno de estos factores a los niveles de PM₁₀ en la ciudad de Madrid, así como la comparación entre dichas contribuciones los días en los que se excedió el valor límite diario ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y los días en que se registraron los valores más reducidos (por debajo del percentil 25, en este caso $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$) se muestran en la Figura 2.3.17.

En dicha figura puede verse cómo en comparación con las contribuciones promedio totales, durante los días en los que se sobrepasó el valor límite diario de PM₁₀ (8 casos para un promedio de $62 \mu\text{g}/\text{m}^3$) la contribución de todos los factores incluida la del marino fue más elevada. Sin embargo los mayores incrementos se han registrado en las dos categorías correspondientes a la materia mineral, las cuales aumentan un

150% respecto de su valor medio. El aumento del nitrato, también es relativamente alto (76%) mientras que los producidos en las categorías relativas al sulfato y al tráfico son mucho menos relevantes (43% y 18%, respectivamente). Es decir en los días en los que supera el valor límite diario de PM₁₀ en Madrid, tanto las contribuciones del tráfico como las del fondo regional de sulfato amónico apenas sufren variación, siendo los aumentos acusados de materia mineral, bien por intrusiones de polvo africano, bien por aportes locales-regionales tanto de origen natural (resuspensión de polvo por efecto del viento o de fenómenos de turbulencia de origen convectivo) como antrópico (resuspensión de polvo por tráfico, obras de construcción o demolición) los que dan lugar a la superación. En épocas de invierno, los aumentos de nitrato amónico, también pueden contribuir eficientemente a la generación de superaciones de dicho valor límite diario de concentración de PM₁₀.

Por otro lado, cuando las concentraciones de PM₁₀ fueron más reducidas (< percentil 25; 19 casos) las contribuciones de materia mineral, en ambas categorías, son las que se reducen en mayor medida (alrededor del 70-80% respecto de su valor medio). Los factores sulfato secundario y tráfico se reducen también sensiblemente (un 27% en ambos casos) mientras que las categorías de nitrato y de aerosol marino apenas sufren variaciones.

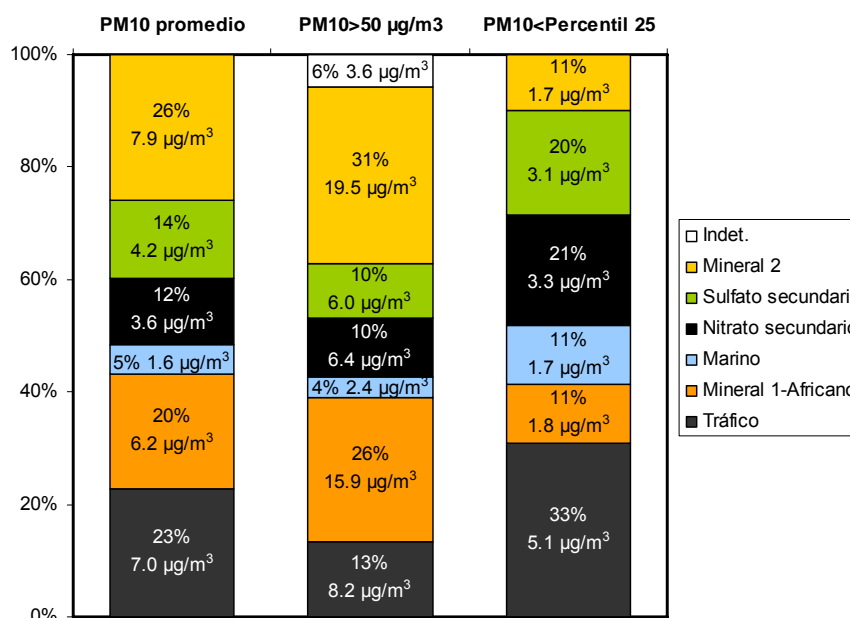


Figura 2.3.17. Contribución de fuentes para los niveles de PM₁₀ en la estación de Escuelas Aguirre durante el año 2011: Contribución a la media anual, a los días con superación del valor límite diario de la directiva 2008/50/CE (50 µg/m³), y a los días con PM₁₀ < percentil 25 (19 µg/m³). Los valores dentro de las celdas son concentraciones absolutas en µg/m³.

Para finalizar el análisis de contribución de fuentes, es posible alcanzar un mayor nivel de detalle al incluir dos consideraciones finales:

- f) Según los inventarios de emisiones, se estima que el 70% de los nitratos (de origen secundario) son producto de las emisiones del tráfico, y por lo tanto su contribución debería añadirse a la del factor tráfico.
- g) Una proporción variable de la materia mineral de origen local se encuentra asociada al tráfico a través de los procesos de resuspensión del polvo de carretera. En la ciudad de Barcelona, Amato et al., (2009a) estimaron esta

proporción en un 22%. En Escuelas Aguirre, se ha observado que el 16% de la masa de Ca en PM₁₀ aparece asociada a la fuente de tráfico. Por ello se ha optado por añadir una proporción estimativa del 20% de la materia mineral a la contribución del tráfico vehicular. Sin embargo conviene comentar que dado que los niveles medios de polvo africano obtenidos a partir de PMF pueden estar sobrestimados hasta en 3.2 µg/m³, por las razones anteriormente expuestas, cabe pensar que este exceso de materia mineral debería recaer en el factor mineral 2. En consecuencia los niveles calculados de esta manera de polvo mineral de carretera resuspendido, serían más elevados.

Al aplicar estas consideraciones finales, se obtiene la contribución de fuentes en promedio anual para PM₁₀ que se muestra en la Figura 2.3.18. Se observa de este modo que la contribución final del tráfico (incorporando parte de la materia mineral resuspendida y del nitrato) alcanza el 36% de PM₁₀, y que pese a ello sigue siendo ligeramente más pequeña que la de la materia mineral 41% (21% polvo local-regional; 20% polvo africano). El sulfato representa el 14% y el nitrato (excluyendo la parte relacionada con el tráfico) el 3%. En conjunto constituyen el fondo regional de CIS en Madrid, al que contribuirían los formados a partir de las emisiones procedentes de las instalaciones de calefacción y agua caliente, así como de las industrias. En ambos casos hay que considerar tanto a las existentes en esta región, como a las localizadas a mayor distancia y que a través de procesos de transporte a escala regional, contribuyen a formar parte de estos niveles de fondo regional. La contribución media del nitrato resulta ser ligeramente inferior a la del aerosol marino (5%). Ello es probablemente debido a la ausencia prácticamente total de nitrato amónico en la atmósfera de Madrid, durante los meses de primavera y verano.

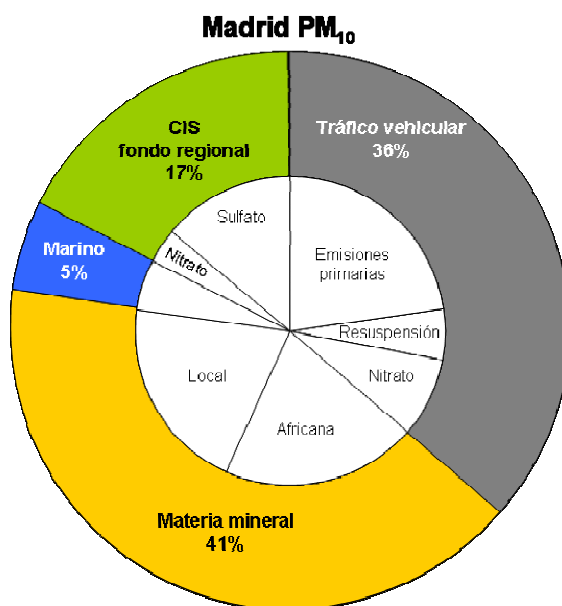


Figura 2.3.18. Contribución de fuentes definitiva al promedio anual de PM₁₀, aplicando consideraciones específicas. Resultados expresados en % de la masa de partículas.

A continuación se han representado las rosas de vientos para los seis factores identificados en la fracción de PM₁₀ de Madrid, con el fin de evidenciar la posible relación existente entre determinadas direcciones de viento y la contribución de las distintas fuentes de partículas (Figura 2.3.19).

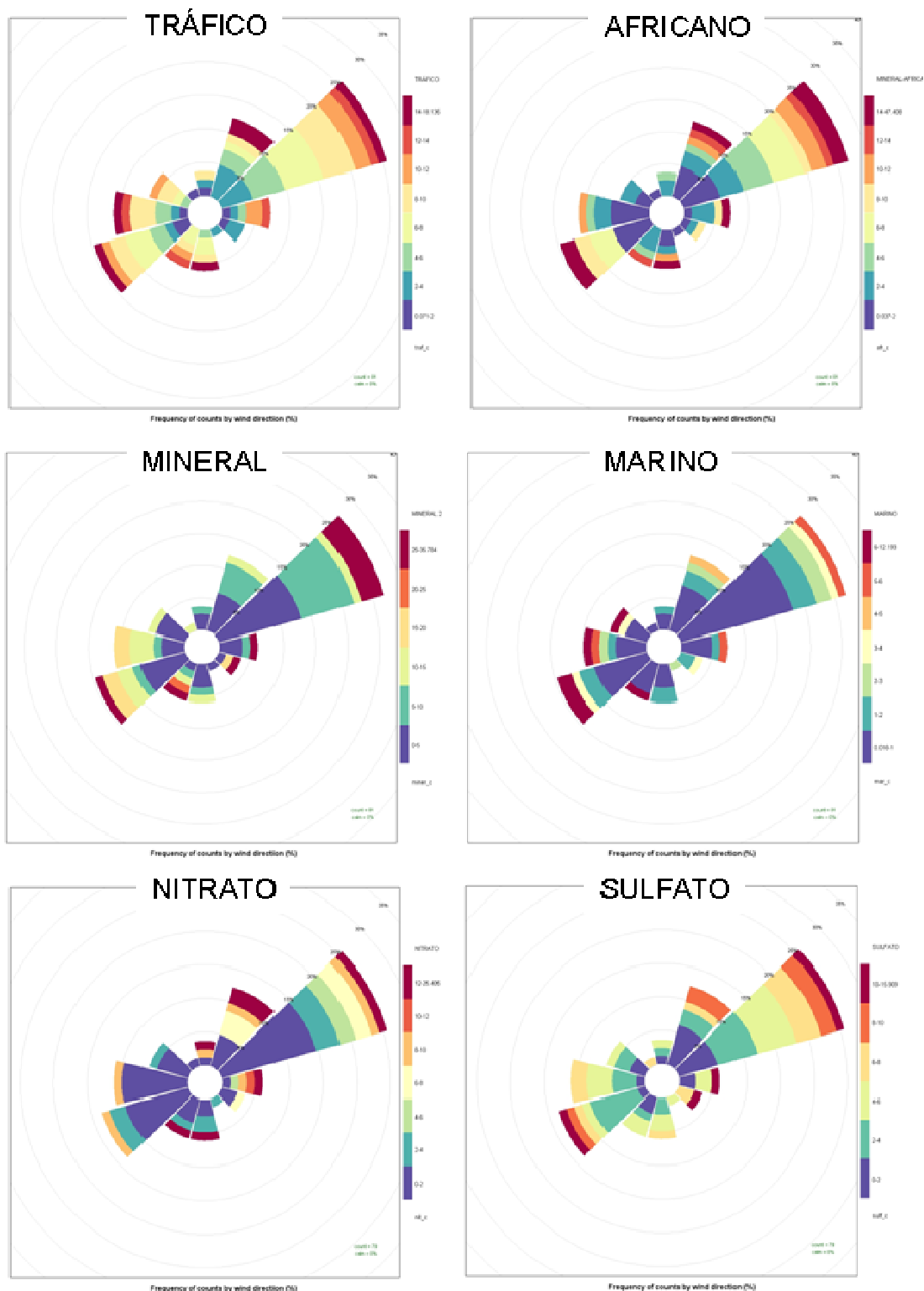


Figura 2.3.19. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las contribuciones de los factores de PM₁₀ identificados en Escuelas Aguirre.

En general casi todas las fuentes identificadas presentan concentraciones más elevadas con vientos de componente NNE-ENE y SW, que son las predominantes en la cuenca aérea de Madrid. Por ello y porque la estación se encuentra en el interior de la ciudad, es decir expuesta a las emisiones de las fuentes antropogénicas urbanas

desde todas las direcciones, caso de las fuentes de tráfico y de los compuestos inorgánicos secundarios, estos gráficos no reflejan la existencia de transporte de contaminantes desde fuentes puntuales de relevancia.

Sin embargo en el caso de algunas fuentes, se aprecian algunos detalles relevantes. Así, el aerosol marino asocia sus concentraciones más altas con viento procedente de los cuadrantes 3° y 4° (en concreto del sector SSW-NW), lo que se relaciona con las masas de aire de origen atlántico que transportan este tipo de aerosol hasta el interior peninsular. El aerosol mineral tiene concentraciones elevadas, asociadas a sectores del SE y SW, aparte de la NE-ENE, aunque con una frecuencia de ocurrencia más baja. Este hecho puede estar relacionado con aportes de polvo mineral terrestre, procedente del Parque del Retiro, el cual está localizado justo al Sur de la estación de medida. El aerosol mineral africano, tiene las concentraciones máximas distribuidas con bastante igualdad entre numerosos sectores de origen de viento del primer, segundo y tercer cuadrante. Puesto que los transportes de masas de aire africano, están dominados por los flujos de viento a escala sinóptica, es comprensible que no se asocie a direcciones de viento dominantes a escala regional.

Análisis estacional de la contribución de los factores de PM₁₀

Los resultados del análisis de contribución de fuentes con PMF permiten obtener estimaciones de las contribuciones diarias de los factores obtenidos, a los niveles registrados de PM₁₀. En consecuencia es posible analizar la evolución estacional de las contribuciones de las diferentes fuentes (Figura 2.3.20). En el caso de Madrid se pueden caracterizar patrones de emisión muy claramente.

De este modo, se observan los patrones clásicos para los aerosoles secundarios. En el caso del Nitrato, presenta claros máximos invernales debido a su origen en las emisiones del tráfico y en las instalaciones residenciales de calefacción y agua caliente, las cuales operan de manera oficial entre los meses de Noviembre y Abril. Durante los meses de Primavera y Verano, las contribuciones de nitrato secundario son mínimas, debido a los menores niveles de emisión de los gases precursores y a la inestabilidad térmica de este aerosol a temperaturas relativamente elevadas.

En el caso del sulfato, se aprecian valores más altos en los meses de verano, cuando la actividad fotoquímica es mayor y el SO₂ se oxida más rápidamente y especialmente entre los meses de Septiembre y Octubre, durante un largo periodo dominado por la estabilidad atmosférica, la ausencia de precipitación y las circulaciones de viento a escala regional. Adicionalmente se observan máximos relativos puntuales en los meses de Invierno y Primavera, durante episodios locales de contaminación antropogénica. La evolución temporal del aerosol mineral 2 (local-regional) es muy similar a la del sulfato, con mayores valores en el periodo Junio-Octubre, debido al aumento de la resuspensión de polvo terrestre por efecto de fenómenos convectivos activados por los mayores niveles de radiación solar incidente y a la ausencia de precipitación y de renovación continuada de las masas de aire de la cuenca aérea. Al igual que el sulfato, los valores máximos se registran entre septiembre y octubre en un periodo en el que estas condiciones favorables para la generación de polvo mineral, se mantuvieron estables durante varias semanas seguidas.

Las emisiones asociadas al tráfico se mantienen a lo largo de todo el año, si bien tienden a maximizar en los meses de invierno, cuando las condiciones atmosféricas son menos favorables para la dispersión de los contaminantes emitidos por esta fuente, y a reducirse ligeramente en los de Julio y Agosto por efecto de los menores flujos de tráfico existentes en la ciudad en el periodo vacacional y el aumento de la capa de mezcla que favorece la dilución, reduciendo las concentraciones en superficie.

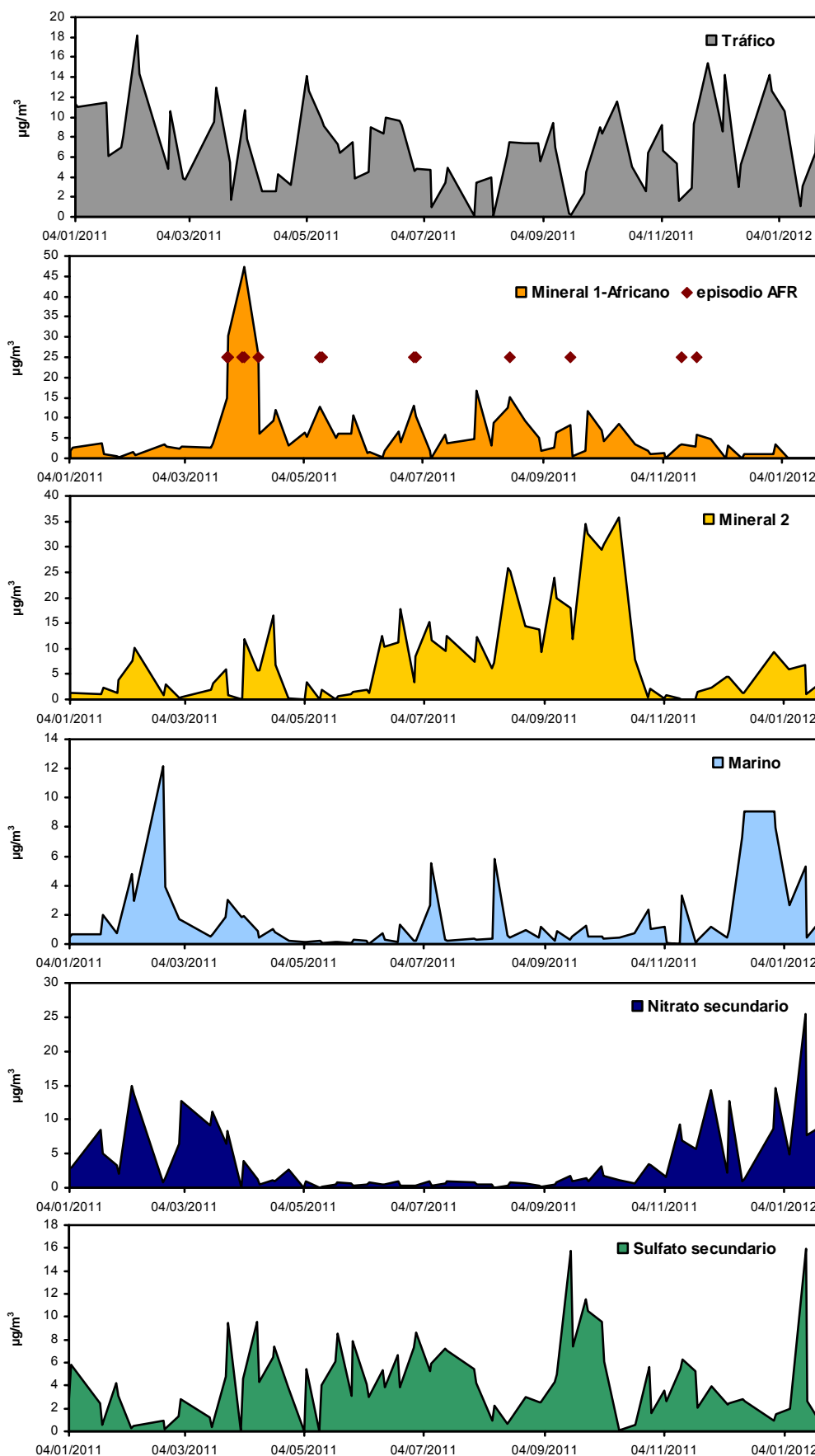


Figura 2.3.20. Evolución estacional de las contribuciones de las seis fuentes de PM₁₀ identificadas en Escuelas Aguirre.

El factor asociado al aerosol marino, alcanza valores máximos de manera intermitente a lo largo del año, estando ligados estos máximos a periodos de advección de masas de aire de origen atlántico. Estos periodos suelen estar ligados al paso de frentes y por lo tanto tienden a ser más frecuentes en los meses de Invierno y de final de Otoño.

Por último, en el caso de la fuente de aerosol mineral africano, no presenta una tendencia estacional definida. Los máximos valores aparecen durante situaciones episódicas de transporte de masas de aire africanas, las cuales tuvieron lugar con mayor frecuencia en los meses de primavera y verano. Merece la pena destacar los numerosos episodios que tuvieron lugar en el periodo comprendido entre el día 7 de Marzo y el 10 de Abril del año 2011. Durante 19 de los 35 días del mismo, se registró transporte de polvo africano a la cuenca aérea de Madrid, con una elevada carga de polvo mineral asociado. Ello se ve claramente reflejado en la gráfica de evolución temporal de este factor, que presenta valores máximos durante este periodo en torno a 40 µg/m³.

2.3.7.2. Fuentes de PM_{2.5}

El análisis mediante PMF de la fracción fina en Escuelas Aguirre ha permitido la identificación de 5 factores, caracterizados por los siguientes trazadores:

- Tráfico vehicular: OC+EC, Fe, Cl⁻, Mn, Cu, Sb, Zn, Pb, Ba (33% de PM_{2.5})
- Materia mineral: Al₂O₃, Mg, Ca, K, Ti, Mn (8% de PM_{2.5})
- Resuspensión: Ca, Ti, OC+EC, Fe, Cu, Sb, Ba (19% de PM_{2.5})
- Nitrato : NO₃⁻, NH₄⁺, As, (18% de PM_{2.5})
- Sulfato: SO₄²⁻, NH₄⁺, V, Na (21% de PM_{2.5})

Los perfiles químicos de los factores obtenidos en la solución de 5 factores, así como su contribución a la masa de PM_{2.5}, se resumen en la Figura 2.3.21. La mayoría de estos factores son los mismos que los identificados en la fracción gruesa de PM₁₀ aunque se han apreciado diferencias y ausencias. Este sería el caso del aerosol marino, el cual no ha podido ser discriminado como una fuente de PM_{2.5}, debido a la granulometría gruesa, característica de este tipo de aerosoles.

La reconstrucción de la masa de PM_{2.5} a partir de la suma de los factores identificados permite simular en promedio el 99% de la masa de partículas (Figura 2.3.14), con una buena correlación (R²=0.84) entre los valores diarios modelizados y los obtenidos por gravimetría. Al igual que en PM₁₀, se confirma la validez de la solución obtenida.

El factor que más ha contribuido a la masa de PM_{2.5} obtenida en Madrid, ha sido el correspondiente a las **emisiones primarias del tráfico vehicular**, el cual ha constituido el 33% de la misma (6.0 µg/m³). Esta contribución ha sido un 13% más reducida que la estimada para este factor en PM₁₀. En comparación con los resultados obtenidos en la fracción PM₁₀, hay que destacar el factor de resuspensión, el cual además de contener a trazadores típicos de materia mineral (Ca, Ti) incluye a componentes asociados con el tráfico como es el caso del material carbonoso OC+EC y de metales como Fe, Cu, Sb y Ba que suelen asociarse con la abrasión mecánica de los componentes de los vehículos. Es normal que en entornos urbanos, el polvo depositado en la calzada, adquiera trazas de estos componentes residuales procedentes de los vehículos a motor (Amato et al., 2009a y b).

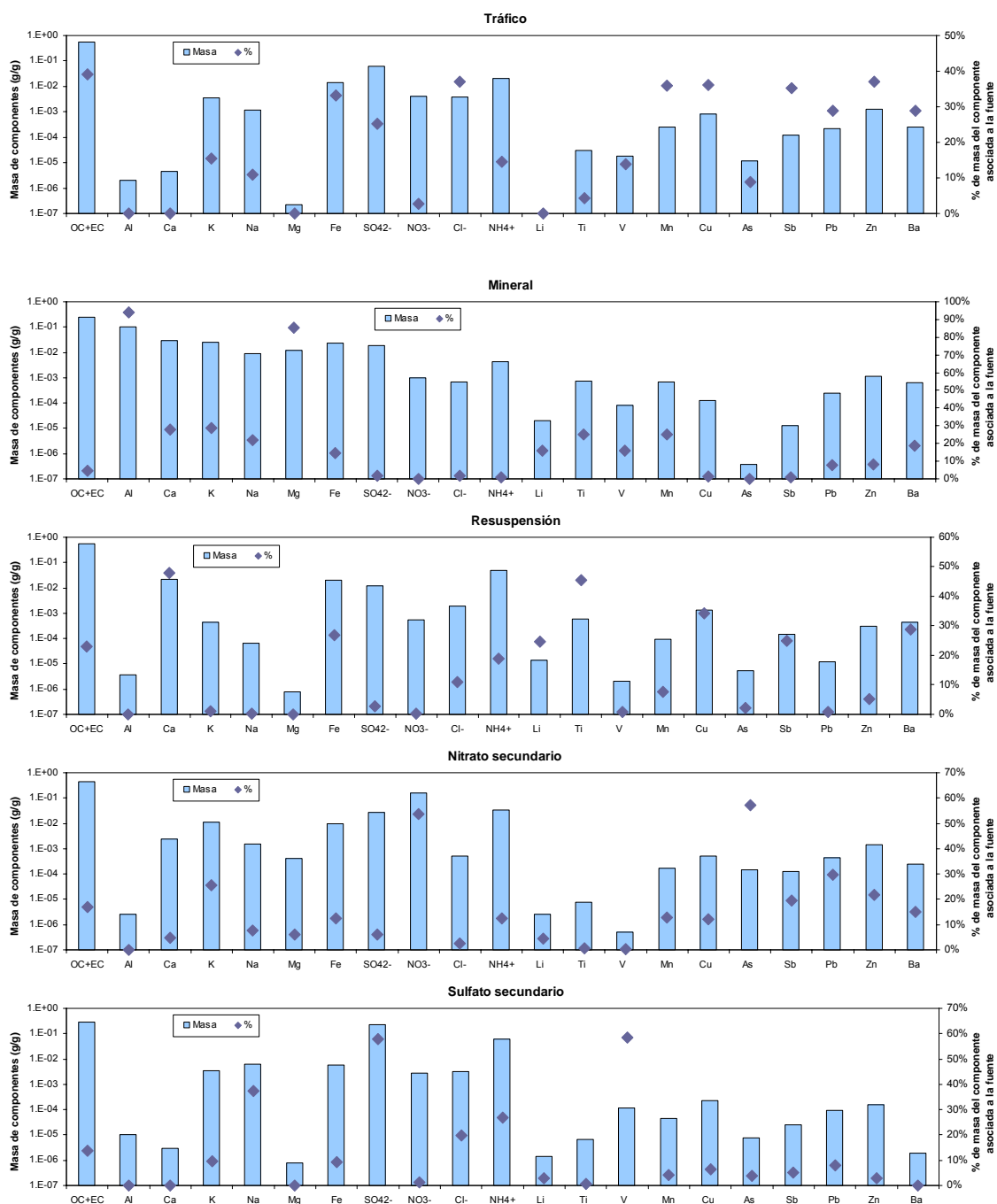


Figura 2.3.21. Perfil químico de los 5 factores identificados en PM_{2.5} en Escuelas Aguirre, tras el análisis con PMF.

Por eso, se puede interpretar que este factor representa en gran medida la resuspensión del polvo de carretera por efecto del tráfico. La contribución media a la masa de PM_{2.5} de este factor ha sido de 3.5 µg/m³, lo que constituye el 19% de la misma. En este caso el factor de materia mineral, representa las contribuciones locales y regionales unidas a los aportes de polvo africano, cuya contribución a las fracciones finas es generalmente mucho más reducida. En promedio representa el 8% de la masa de PM_{2.5}, siendo del mismo orden (1.5 µg/m³) que la suma de componentes minerales obtenida en la fracción fina (1.4 µg/m³, Tabla 2.3.1b).

Por último, en la fracción PM_{2.5} los factores correspondientes a los compuestos inorgánicos **sulfato** (con SO₄²⁻, NH₄⁺ y V como trazadores) y **nitrato** (con NO₃⁻ y NH₄⁺) **secundarios** han presentado contribuciones medias del 21 y 18% respectivamente a la masa de PM_{2.5} lo que constituye valores medios de 3.9 y 3.2 µg/m³. Estas concentraciones son en porcentaje mayores que las obtenidas en PM₁₀, si bien en valores absolutos son algo más reducidas (8% y 11% más bajas en el caso del sulfato y el nitrato, respectivamente).

A la vista de la Figura 2.3.22 se puede decir que las contribuciones de partículas asociadas al tráfico, tanto las emisiones primarias como la resuspensión de polvo, y al nitrato son las más relevantes a la hora de que los niveles de PM_{2.5} en Escuelas Aguirre registren valores elevados (superiores al percentil 75 de la serie de datos, en este caso 21 µg/m³). Estos mismos factores son los que disminuyen más claramente los días en los que los niveles de material particulado fueron más bajos (inferiores al percentil 25; 13 µg/m³). Conviene destacar también el hecho, de que los niveles de sulfato secundario apenas variaron en los días de valores elevados y reducidos, con respecto a su valor medio. Los aportes de materia mineral, por su parte, apenas aumentaron respecto de su valor medio en los días de valores más elevados, mientras que sí se redujeron sensiblemente en los que se registraron los más reducidos.

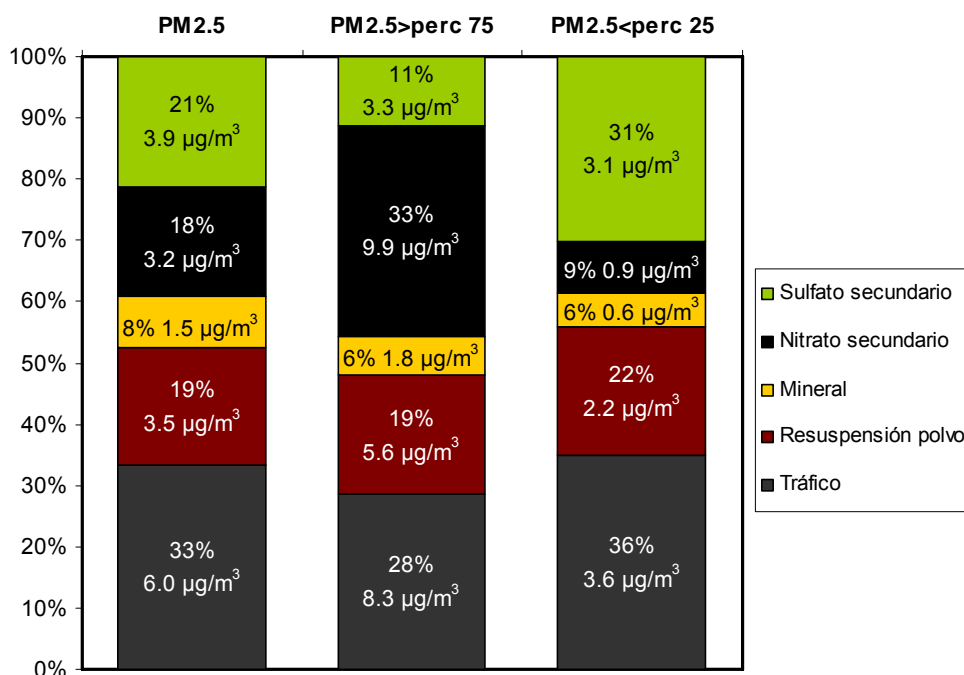


Figura 2.3.22. Contribución de fuentes para los niveles de PM_{2.5} en la estación de Escuelas Aguirre durante el periodo enero 2011-enero 2012: Contribución a la media anual, a los días con PM_{2.5}>percentil 75, y a los días con PM_{2.5}<percentil 25.

Al aplicar para PM_{2.5} las mismas consideraciones finales especificadas para PM₁₀, es decir:

- descomponer en este caso la materia mineral en aportes locales o regionales y aportes de polvo africano (1.0-1.5 µgPM_{2.5}/m³ en la zona centro; MAGRAMA, 2010).
- Estimar que el 70% de los nitratos son producto de las emisiones del tráfico y por lo tanto añadir esta contribución a la del factor tráfico.
- Incluir la contribución del factor de resuspensión del polvo de carretera a la del factor tráfico, si bien resulta ser más elevada (3.5 µg/m³ frente a 1.6 µg/m³) que

la estimada para la fracción PM₁₀ a partir del 20% de la contribución de materia mineral 2. Esta diferencia puede tener su explicación en la sobreestimación de los niveles medios de polvo africano obtenidos con PMF, comentada para el caso de PM₁₀. Se obtiene el resultado descrito en la Figura 2.3.23.

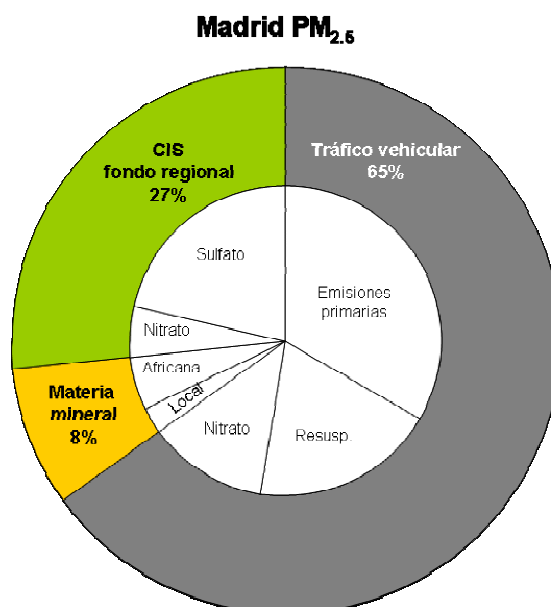


Figura 2.3.23. Contribución de fuentes definitiva al promedio anual de PM_{2.5}, aplicando consideraciones específicas. Resultados expresados en % de la masa de partículas.

La contribución final del tráfico a los niveles de PM_{2.5} asciende al 65% de la masa, un porcentaje que evidencia que el tráfico rodado es de lejos la principal fuente de partículas finas en el área metropolitana de Madrid. El fondo regional de compuestos inorgánicos secundarios (sulfato y nitrato) es en conjunto mucho más reducido, representando en promedio el 27% de la masa de PM_{2.5}. La contribución de materia mineral, tanto la asociada a actividades naturales y antropogénicas a escala local y regional, como la atribuida al polvo africano, es muy baja, del 8% en su conjunto.

La representación de las rosas de vientos para los cinco factores identificados en la fracción de PM_{2.5} de Escuelas Aguirre se ha realizado de nuevo con el fin de evidenciar posibles relaciones entre determinadas direcciones de viento y el emplazamiento de fuentes antropogénicas de emisión. Como ocurría en la fracción de PM₁₀ no es posible distinguir resultados determinantes, en relación con la identificación de una fuente relevante de emisión que contribuya a los niveles de PM_{2.5} obtenidos en Escuelas Aguirre, a partir de procesos de transporte a escala regional.

La mayor frecuencia de origen del viento desde los sectores NE (flujos de viento nocturnos y de primeras horas de la mañana) y SW (flujos de tarde) en la cuenca aérea de Madrid, condicionan estas representaciones gráficas, de manera que siempre tienen asociados niveles elevados de todas las categorías, en proporciones variables. En esta fracción de tamaño, la influencia del Parque del Retiro en los niveles de materia mineral, parece menos evidente que en el caso de PM₁₀, lo que puede ser debido a que dicha influencia estaría dominada por partículas de tamaño relativamente poco desagregadas.

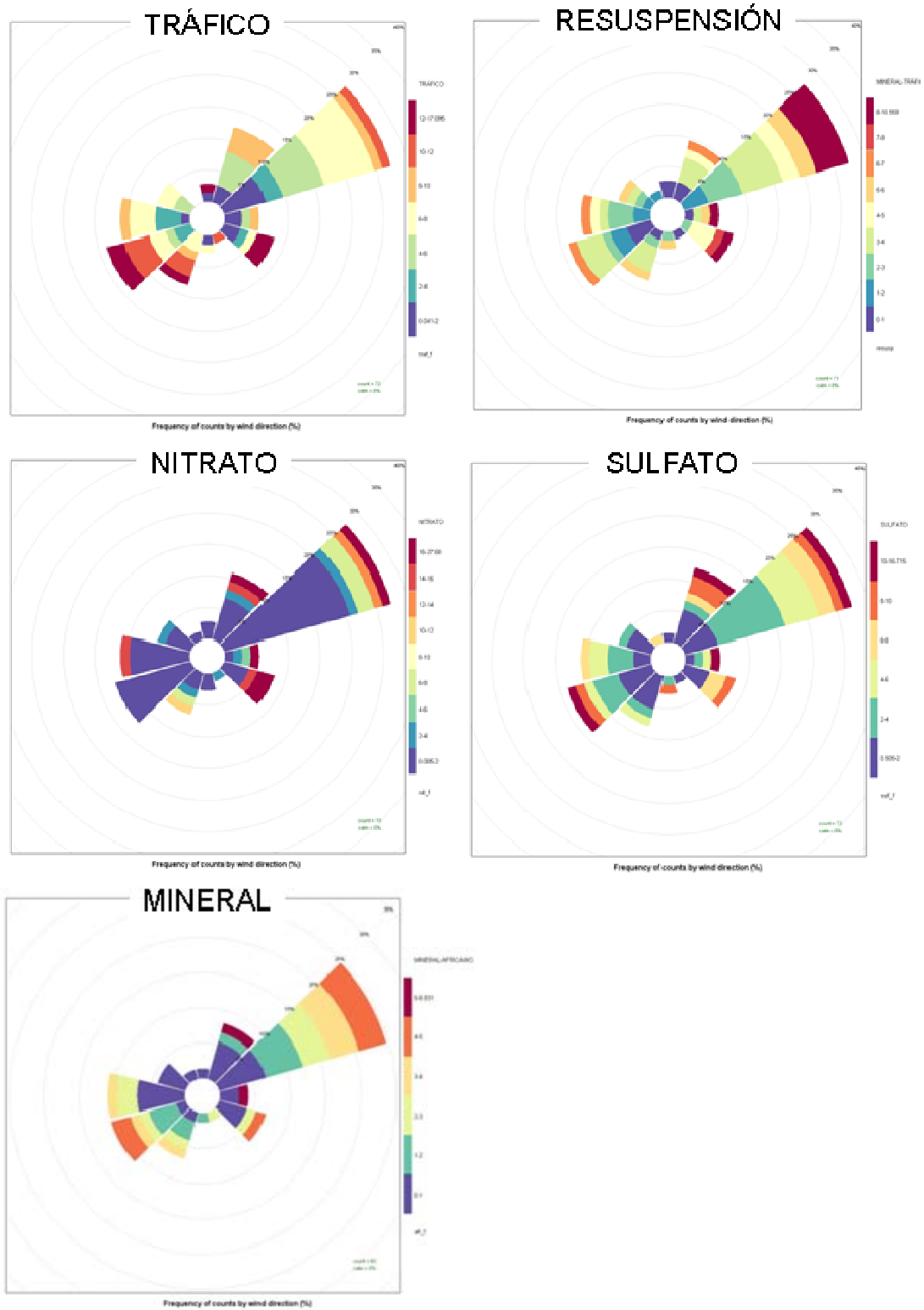


Figura 2.3.24. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las contribuciones de los factores de PM_{2.5} identificados.

Análisis estacional de la contribución de los factores de PM_{2.5}

La evolución estacional de las contribuciones de los cinco factores identificados en Escuelas Aguirre para la fracción PM_{2.5} se muestra en la Figura 2.3.25.

En esta Figura se aprecian las mismas tendencias estacionales que en PM₁₀. El factor de tráfico y el de resuspensión de polvo, son prácticamente constantes a lo largo de todo el periodo, si bien se aprecian máximos relativos de las emisiones de tráfico en periodos de estancamiento atmosférico típicos de los meses de invierno. En el caso de la resuspensión de polvo, se registran valores más altos en el periodo de Septiembre-Octubre en el que dominaron las condiciones de estabilidad atmosférica y ausencia de precipitación y de renovación de masas de aire. En consecuencia es probable que bajo las mismas, se acumulara progresivamente la cantidad de materia mineral depositada en la superficie de las carreteras.

El factor de materia mineral presenta mayores valores en los meses de primavera y verano, durante episodios específicos de transporte de polvo africano y también en el largo periodo de estabilidad atmosférica de septiembre-octubre mencionado.

El factor de nitrato muestra valores máximos entre Noviembre y Febrero, producto de los mayores niveles de emisión de NO_x asociados al tráfico y a las instalaciones de calefacción y agua caliente, y mínimos durante el resto del año, especialmente en verano, por los menores niveles de emisión de los gases precursores y por la inestabilidad térmica del nitrato amónico a temperaturas por encima de 20 °C.

Un comportamiento opuesto puede observarse en el caso del sulfato secundario, con valores más elevados en primavera/verano por los mayores niveles de radiación solar incidente, que favorecen la formación de sulfato, a partir de reacciones fotoquímicas. Es posible apreciar también en esta categoría, valores elevados durante el periodo de septiembre-octubre en el que dominaron las condiciones típicas de los episodios de contaminación regionales. En este caso, se favorece el desarrollo de las reacciones fotoquímicas que dan lugar a la formación de sulfato así como los procesos de recirculación y transporte de masas de aire a escala regional.

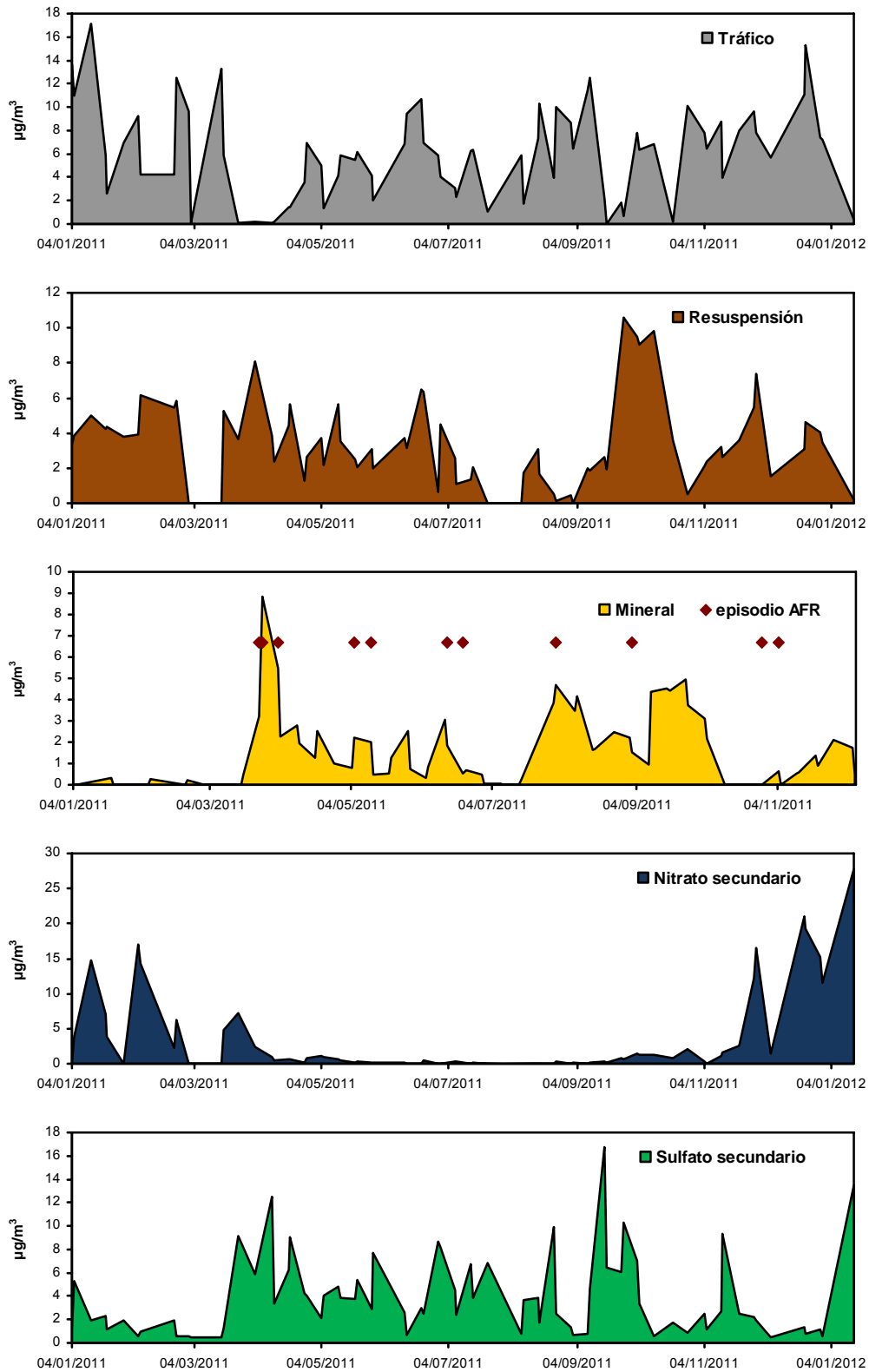


Figura 2.3.25. Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de PM_{2.5} identificadas en Escuelas Aguirre.

2.3.8. Conclusiones

La caracterización físico-química de PM₁₀ y PM_{2.5} (niveles medidos para cada fracción durante 98 días) en Madrid se realizó en el periodo comprendido entre el 04/01/2011 y el 24/01/2012, obteniéndose valores medios para el año 2011 de 31 µgPM₁₀/m³ y 18 µgPM_{2.5}/m³. Las medidas del material particulado se realizaron en el entorno de la estación de muestreo de Escuelas Aguirre (40°25'32"N, 03°40'52"W, 672 m snm), considerada como urbana de tráfico, si bien los niveles medios registrados en la misma corresponderían a una estación de fondo urbano según los rangos de variación de concentración de partículas en distintos entornos y regiones de España presentados en Querol et al. (2012).

En promedio la suma de los componentes analizados representa el 92% de la masa de PM₁₀ y el 89% de PM_{2.5}. Los componentes mayoritarios de PM₁₀ han sido a partes iguales, la suma de materia orgánica y carbono elemental (OM+EC = 12.0 µg/m³, 38% de PM₁₀) y la de elementos minerales (en total 38% de PM₁₀), de los cuales los más abundantes han sido el cuarzo, los carbonatos y el Ca (SiO₂ = 4.0 µg/m³, CO₃²⁻ = 2.6 µg/m³ y Ca = 1,7 µg/m³). Dentro de la fracción mineral, se ha estimado una contribución de 3.0 µg/m³ (26% de la fracción mineral y 9.7% de PM₁₀) correspondiente a aportes recibidos desde el continente africano. Los compuestos inorgánicos secundarios presentan también valores medios elevados (SO₄²⁻ = 1.7 µg/m³, NO₃⁻ = 1.3 µg/m³ y NH₄⁺ = 0.8 µg/m³) aunque hay que destacar que se ha producido una reducción considerable de los niveles de estos compuestos entre el periodo 2007-2008 y el 2011-2012 (45%, 54% y 46% en el caso de SO₄²⁻, NO₃⁻ y NH₄⁺ respectivamente). En la fracción PM_{2.5} los componentes más abundantes corresponden principalmente a OM+EC y en menor medida a CIS (OM+EC = 11.1 µg/m³, SO₄²⁻ = 1.5 µg/m³, NH₄⁺ = 0.9 µg/m³ y NO₃⁻ = 0.86 µg/m³). En este caso la reducción de su contenido respecto del periodo 2007-2008 ha sido también considerable (35%, 39% y 43% en el caso de SO₄²⁻, NO₃⁻ y NH₄⁺ respectivamente). De hecho los niveles de SO₄²⁻ están por debajo de los rangos habituales de variación para estaciones de fondo rural, fondo sub-urbano y fondo urbano obtenidos hasta ahora en la Península y los archipiélagos, mientras que los de nitrato y amonio, aún siendo también muy reducidos estarían comprendidos en el rango de variación de estaciones de fondo sub-urbano. El contenido de componentes minerales en PM_{2.5} es un 88% más bajo que el de PM₁₀, ya que en su mayor parte está incluido en la fracción de partículas de tamaño grueso (2.5-10).

El dominio de compuestos carbonosos (los niveles medios de OM+EC en PM₁₀ y PM_{2.5} se encuentran en el rango de las estaciones hotspots de tráfico españolas, Querol et al., 2012) implica una clara influencia del tráfico en la calidad del aire de la zona, si bien en la fracción gruesa la contribución de la materia mineral, correspondientes a aportes naturales tanto a escala regional como los recibidos desde el continente africano, a procesos de resuspensión de polvo terrestre principalmente por el tráfico y de desgaste del firme de rodadura y a emisiones asociadas a actividades de construcción y demolición, es muy elevada.

La suma del conjunto de elementos traza analizados alcanza un valor medio de 0.26 y 0.08 µg/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente. Del conjunto de elementos traza, para los que se han establecido niveles límite (Pb) u objetivo (Cd, As, y Ni) ninguno llega a superarlos. Con respecto a los niveles de elementos traza registrados en el periodo 2007-2008, se observa un descenso acusado en los mismos (un 60%, 24%, 55% y 40%, para Pb, Ni, As y Cd, respectivamente). Aun así, en el caso del As continúa presentando la tendencia estacional característica, de las emisiones derivadas de la combustión de carbón en los sistemas de calefacción a escala residencial. Por ello parece que el parque de calderas de carbón que aún permanece activo en el área

metropolitana de Madrid, aún tiene una pequeña influencia en los niveles y composición del material particulado registrado en esta ciudad. Por su parte, el aerosol marino en Escuelas Aguirre contribuye con concentraciones muy reducidas a los niveles medios de PM₁₀ y PM_{2.5} existentes en Madrid.

De acuerdo con los valores límite establecidos a partir de 2005 por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011, la concentración media anual de PM₁₀ registrada en Madrid no superaría el valor límite anual (40 µg/m³). Por otro lado y tal y como establece el R.D. 102/2011 en el primer apartado del Anexo V, relativo a los objetivos de calidad de los datos "Si se efectúan mediciones aleatorias para evaluar los requisitos del valor límite de las partículas PM₁₀, debería evaluarse el percentil 90,4, que deberá ser inferior o igual a 50 µg/m³, en lugar del número de superaciones, que está muy influenciado por la cobertura de los datos". En el caso de Escuelas Aguirre, el percentil 90.4 corresponde a 53 µg/m³, y por lo tanto se incumple la normativa en lo referente al valor límite diario. En el caso de los niveles de concentración de PM_{2.5}, el nivel medio anual registrado en la estación de Escuelas Aguirre ha sido de 18 µgPM_{2.5}/m³, por lo que no se superarían ni el valor límite anual para el año 2015 de 25 µgPM_{2.5}/m³, ni el valor objetivo para 2015 de 20 µgPM_{2.5}/m³, ambos establecidos por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011.

Se ha determinado que en los días en los que en Madrid se registran altos niveles relativos de concentración de PM₁₀ el principal contribuyente es la materia mineral, si bien durante los días en los que PM₁₀>50 µg/m³ procede de la resuspensión generada por el tráfico, mientras que durante los episodios africanos su origen es mayoritariamente externo, aunque exista también una componente local. Por otro lado en los días en que se registran niveles relativamente elevados de PM_{2.5} resultan ser producto principalmente de los aerosoles carbonosos y en menor medida de los CIS, incluso en los días en que se ha identificado la existencia de aportes africanos, por lo que deben de ser atribuidos a emisiones de origen local y regional.

En relación con la materia carbonosa obtenida en el periodo de estudio en Escuelas Aguirre, se registró un promedio anual de OC de 4.6 y de 4.1 µg/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente y de 4.14 y 4.11 µg/m³ de EC, en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. Como puede apreciarse prácticamente todo el EC y el 89% del OC presenta tamaños en el rango de las partículas finas. El ratio medio OC/EC ha sido muy similar en ambas fracciones de tamaño, 1.3 en PM₁₀ y 1.2 en PM_{2.5}. Tanto los niveles de OC y EC como el ratio OC/EC en Escuelas Aguirre se encuentran dentro del rango habitual para estaciones urbanas e industriales europeas. Aplicando la metodología del "*EC tracer Method*" se han podido estimar valores medios de 2.4 y 2.3 µg/m³ de aerosoles carbonosos secundarios (SOC) y de 2.1 y 1.8 µg/m³ de primarios (POC) en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. Así el contenido de SOC en Escuelas Aguirre representa una media del 53 y 55% de las concentraciones de OC en PM₁₀ y PM_{2.5}.

Hay dos aspectos muy peculiares en lo referente a la composición de PM de Madrid.

- Los valores OC/EC registrados en Madrid son los más bajos registrados en España, excepto Avilés-Gijón, con ratios similares. Ello se debe a altos niveles de EC más que a bajos de OC si se comparan con los niveles de la mayoría de las ciudades españolas. Estos valores se podrían deber a la influencia de la combustión del carbón en una proporción baja de calderas domésticas y residenciales o a la proximidad al tráfico, o a ambas.
- Por el contrario, los niveles de nitrato son muy bajos en comparación con otras ciudades españolas con menor volumen de tráfico rodado y por tanto menores emisiones de NOx. Entre las causas que podrían causar estos bajos niveles de nitrato cabe destacar: a) los bajos niveles de NH₃ urbano de Madrid; b) la baja humedad que propicia la mayor volatilización del nitrato,

La distribución granulométrica de los diferentes elementos y compuestos analizados ha permitido distinguir tres categorías. Los componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina (>70% de su concentración en PM₁₀ presente en PM_{2.5}) incluye a las principales fracciones del aerosol carbonoso, OC y EC, al SO₄²⁻ y NH₄⁺, y a trazadores de la combustión de carbón. Los componentes mayoritariamente presentes en la fracción gruesa (<30% de su concentración en PM₁₀ presente en PM_{2.5}) agrupa a la mayor parte de elementos crustales a componentes de origen marino y a un grupo de elementos metálicos. Por último los componentes con distribución granulométrica intermedia incluyen una serie de elementos metálicos asociados a las emisiones de tráfico y de procesos de combustión de fuel-oil así como al NO₃⁻ y al Cl⁻.

El balance iónico entre especies ácidas y básicas en PM₁₀ y PM_{2.5} en Escuelas Aguirre indica una correlación entre las especies ácidas sulfato y nitrato y el amonio más baja de lo habitual en Madrid, especialmente en PM₁₀. Dicha correlación es algo más elevada y el grado de dispersión de los datos es menor en PM_{2.5} y aún mejor algo al incluir al exceso de Na⁺ respecto del asociado con Cl⁻, en el balance iónico. No así al incluir al Ca²⁺, puesto que aunque probablemente contribuya a neutralizar parte del sulfato y el nitrato, sus altos niveles relativos indican que debe encontrarse en gran parte en forma de carbonato cálcico. La evolución estacional del defecto de amonio muestra una clara tendencia estacional, con el típico máximo estival, producto de la conocida inestabilidad térmica de NH₄NO₃ en verano, si bien también se detecta un inusual exceso de amonio en PM₁₀ y PM_{2.5} durante el mes de Marzo, de hasta 60 neq/m³. El balance iónico entre Na⁺ y Cl⁻ muestra una correlación relativamente buena entre ambos iones en PM₁₀, aunque la dispersión es elevada. Ello indica la presencia de otras fuentes además de la marina en el origen de estos iones.

Pese a tratarse de un emplazamiento urbano, los niveles medios de los distintos grupos de componentes no muestran los típicos patrones de variación semanal. Parece claro pues que este entorno no se ve tan afectado, como cabría esperar por las típicas emisiones locales de partículas en entornos urbanos, como es el caso del tráfico o bien posibles actividades de construcción y demolición desarrolladas en las cercanías de la estación de medida durante los días laborables. Parecen tener más incidencia en el patrón de evolución semanal, las condiciones meteorológicas y la coincidencia de los días de la semana con episodios de altos niveles relativos de concentración de partículas de tipo antropogénico local, transporte de polvo africano, recirculación regional de masas de aire o bien el paso de masas de aire de origen atlántico.

A nivel estacional los elementos típicamente **crustales** muestran una clara simultaneidad durante la ocurrencia de episodios de transporte de polvo africano. Estos tuvieron lugar con mayor frecuencia e intensidad en los meses de Marzo y Abril, y en el periodo de verano. Los componentes típicos del aerosol marino, presentan una evolución prácticamente simétrica durante ciertos periodos del año, principalmente los meses de invierno durante periodos de advección de masas de aire atlánticas asociados al paso de sistemas frontales sobre la Península. Los niveles de los trazadores de las emisiones del tráfico presentan un incremento evidente durante los meses de noviembre hasta Marzo. Ello responde a la mayor concentración de emisiones durante periodos de alta estabilidad atmosférica y escasa renovación de masas de aire, típicos de los meses de invierno en el interior de la Península, que dan lugar a episodios de contaminación antropogénica local. En cuanto a la evolución de los niveles de aerosoles inorgánicos secundarios se observa la tendencia habitual caracterizada por máximos niveles de sulfato y mínimos de nitrato y amonio durante el periodo estival y máximos niveles de nitrato y moderados de sulfato durante el periodo de invierno. El origen de los mínimos valores de nitrato durante el verano se encuentra en la inestabilidad térmica de NH₄NO₃. Por el contrario, los niveles de sulfato son

máximos en verano como consecuencia de la mayor velocidad de oxidación de SO₂ y especialmente en el periodo Septiembre-Octubre de 2011, durante el desarrollo de episodios regionales de larga duración caracterizados por la ausencia de advección de las masas de aire a escala sinóptica, y de precipitación y por un elevado grado medio de radiación solar incidente. Conviene destacar que este hecho hay que considerarlo como algo inusual en Madrid, en lo que se refiere a la enorme duración de estos episodios, para el periodo del año en el que se produjeron.

Puesto que el emplazamiento de medida de Escuelas Aguirre se encuentra situado en el centro de la ciudad, se ve expuesto a emisiones locales de partículas procedentes del tráfico y de las instalaciones de calefacción y agua caliente residencial, desde todos los sectores posibles. La ausencia de otras fuentes adicionales de emisión de partículas de relevancia, a escala local y regional, contribuye a que los flujos de viento en el interior de la cuenca no tengan una importancia decisiva en la contribución de las fuentes de partículas a los niveles registrados en Escuelas Aguirre. En consecuencia las mayores concentraciones registradas de PM₁₀, PM_{2.5} y de gran parte de los elementos analizados aparecen asociadas con mayor frecuencia a viento del entorno de los sectores NE y SW, que son los característicos de los flujos de viento a escala regional en la cuenca aérea de Madrid. Los resultados de la identificación y cuantificación de las fuentes utilizando el modelo PMF se muestran en la Tabla 2.3.4. Esta tabla incluye tráfico vehicular con trazadores relacionados con diferentes aspectos del tráfico rodado como emisiones del desgaste de frenos, ruedas o tubo de escape, sulfato resultado de la oxidación fotoquímica de óxidos de azufre emitidos inicialmente como gases por emisiones de tipo local (tráfico e instalaciones de combustión) y sulfatos que hayan podido ser transportados a media/larga distancia, nitrato cuyos trazadores indican un posible origen en la combustión de carbón, mineral con elementos naturales característicos del entorno local y regional. De manera independiente se ha identificado en la fracción PM₁₀ a los aportes de polvo africano, y en la PM_{2.5} a los procesos de resuspensión de polvo por efecto del tráfico. El aerosol marino también ha sido identificado, pero exclusivamente en la fracción gruesa.

Tabla 2.3.4. Principales factores identificados con el modelo PMF en Escuelas Aguirre.

		PM ₁₀		PM _{2.5}	
		Trazador	% contrib.	Trazador	% contrib.
MINERAL	Materia mineral	Ca, Al ₂ O ₃ , Mg, Ti, K, Mn, Sr	26	Ca, Al ₂ O ₃ , Ti, Mg, K, Mn	8
	Polvo africano	Al ₂ O ₃ , Mg, Ti, V, Sr	20	NI	-
TRAFICO	Tráfico vehicular	OC+EC, Fe, Cr, Cu, Zn, Sb, Ba	23	OC+EC, Fe, Cl ⁻ , Cu, Zn, Sb, Pb, Ba	33
	Resuspensión	NI	-	Ca, Ti, OC+EC, Fe, Cu, Sb, Ba	19
CIS	Sulfato	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V, Cu	14	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V	21
	Nitrato	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , As, Se	12	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , As	18
MARINO	Aerosol marino	Cl ⁻ , Na ⁺	5	NI	-

NI: No identificado.

La relación entre sectores de origen del viento y contribuciones de cada factor de emisión identificado no ha permitido identificar contribuciones claras asociadas a procesos de transporte a escala regional, por las características del emplazamiento de medida, antes mencionadas.

Aplicando correcciones específicas sobre la contribución del tráfico a los nitratos, la materia mineral y la resuspensión, se ha podido determinar que en PM₁₀, la contribución en masa más elevada corresponde a la materia mineral como suma de

las contribuciones locales y regionales y del polvo africano (41%) seguida del tráfico (37%) (Figura 2.3.18). En el caso de $PM_{2.5}$ (Figura 2.3.23), la mayor contribución es de lejos la del tráfico (65%), cobrando importancia en términos relativos la de los compuestos inorgánicos secundarios (26%) en detrimento de la materia mineral (9%).

2.4. Zaragoza

2.4.1. Composición y fuentes del material particulado (PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{2.5-10})

El muestreo de material particulado atmosférico (PM₁₀ y PM_{2.5}) sobre filtros de fibra de cuarzo en Zaragoza fue llevado a cabo entre 13/01/2011 y 31/12/2011. Tal como se describió en secciones anteriores, la estación de medida se ubicó en uno de los patios exteriores del edificio de la Cámara de Comercio, en la Avenida San Juan de la Peña, con coordenadas geográficas 41°40'08"N y 0°52'18"O, y a una altitud de 195 m sobre el nivel del mar. Este emplazamiento se seleccionó dado su carácter representativo del fondo urbano con influencia de tráfico e industrial. El emplazamiento se encuentra bajo la influencia de las emisiones generadas en el polígono industrial de Cogullada, en el que se encuentra ubicada, entre otras, una industria papelera.

Se utilizaron captadores de alto volumen, un captador PM1025 MCV a 30 m³/h con cabezal de corte para PM₁₀, y un captador secuencial Digitel con cabezal de corte para PM_{2.5}. Los filtros utilizados fueron de fibra de cuarzo Albet. Semanalmente se recogieron dos muestras de PM₁₀ y dos de PM_{2.5}, lo cual durante el periodo anual entre enero y diciembre de 2011 resultó en un total de 86 muestras válidas de PM₁₀ y 69 de PM_{2.5} (sobre 101 esperadas para cada fracción). Por tanto, el porcentaje de muestras válidas fue del 73% y 60% para PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente, lo cual es aceptable pero muy inferior a los valores obtenidos en estudios anteriores realizados en otras ciudades españolas entre 2001 y la actualidad (en torno al 90%). Este bajo porcentaje de muestras válidas fue debido a dificultades técnicas con los equipos de muestreo, especialmente con el equipo de PM_{2.5}. El menor número de muestras recogidas (con respecto al esperado) tendrá impacto especialmente a la hora de realizar los estudios de contribución de fuentes que se describen en secciones posteriores.

Los resultados de los análisis químicos de las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} en Zaragoza se resumen en las Tablas 2.4.1a-b, en las que se recogen los valores medios, máximos y mínimos de los componentes mayoritarios y traza analizados. La composición media del material particulado, así como de la fracción PM_{2.5-10} (diferencia calculada entre PM₁₀ y PM_{2.5}), se muestra en la Figura 2.4.1.

En promedio, la masa total de partículas determinada por medio de análisis químicos alcanza el 84-87% del peso determinado por gravimetría en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. Estos valores se encuentran dentro del rango habitual de otras ciudades españolas y europeas en las que se ha aplicado la misma metodología (>80%, Querol et al., 2001, 2004a; Alastuey et al., 2005; Viana et al., 2007).

Los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} oscilaron durante el periodo de estudio entre 7 y 81 µg/m³ (PM₁₀) y 8-58 µg/m³ (PM_{2.5}), con un promedio anual de 25 µg/m³ de PM₁₀ y 20 µg/m³ de PM_{2.5}. Estos niveles pueden considerarse representativos del periodo de estudio. Según los resultados presentados en las Tablas 2.4.1a y 2.4.1b y en la Figura 2.4.1, los principales componentes de PM₁₀ en Zaragoza son los aerosoles carbonosos (32% de la masa, compuesta por 27% de materia orgánica, OM, y 5% carbono elemental, EC), los compuestos inorgánicos secundarios (SIA; 25%, sulfato, nitrato y amonio) y la materia mineral (23%). El aerosol marino y los elementos traza representan fracciones menores, con el 3% y 1% de la masa, respectivamente. Esta misma distribución se encuentra al analizar la fracción fina (PM_{2.5}), que está esencialmente compuesta por materia carbonosa (36%, compuesta por 31% OM y 5% EC) seguida por los compuestos secundarios inorgánicos (SIA, 26%) y la materia mineral (22%). De nuevo, el aerosol marino y los elementos traza son minoritarios (2% y 1%). En este punto es necesario destacar la elevada contribución de la materia mineral a la fracción fina, lo cual parece un rasgo característico de la estación de

medida de Zaragoza ya que, habitualmente, la granulometría de la materia mineral es típicamente gruesa y por ello su influencia en PM_{2.5} suele verse reducida con respecto a PM₁₀. En Zaragoza, como se observa en la Figura 2.4.1, no se detecta en términos porcentuales ninguna reducción marcada de la fracción mineral en PM_{2.5} con respecto a PM₁₀ (23% en PM₁₀ y 22% en PM_{2.5}). Ello indica la existencia en el entorno de la estación de medida o a escala urbana de fuentes de materia mineral de granulometría fina (diferentes de fuentes típicas de materia mineral gruesa como pueden ser la resuspensión de polvo de carretera o las emisiones ligadas a actividades como construcción y demolición). Esto constituye un rasgo característico y muy poco habitual de esta estación de medida. Finalmente, la fracción indeterminada (que incluye principalmente agua, heteroátomos no determinados y la incertidumbre analítica) es similar en ambas fracciones (13-16%). En cuanto a la fracción PM_{2.5-10}, ésta se compone en su mayor parte por materia mineral (31%) y la fracción indeterminada (26%), con contribución también de aerosoles secundarios inorgánicos (19%) y carbonosos (17%). En general, con la excepción de la materia mineral en PM_{2.5}, es posible concluir que esta composición de PM₁₀, PM_{2.5} y PM_{2.5-10} puede considerarse representativa de estaciones urbanas con influencia industrial (Querol et al., 2008). Se confirma así la clasificación de la estación de medida realizada en secciones anteriores en base únicamente a los niveles medios anuales de PM. Una vez más, como rasgo característico de este emplazamiento de medida destaca la granulometría fina de la materia mineral y la similitud en la composición relativa de las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5}.

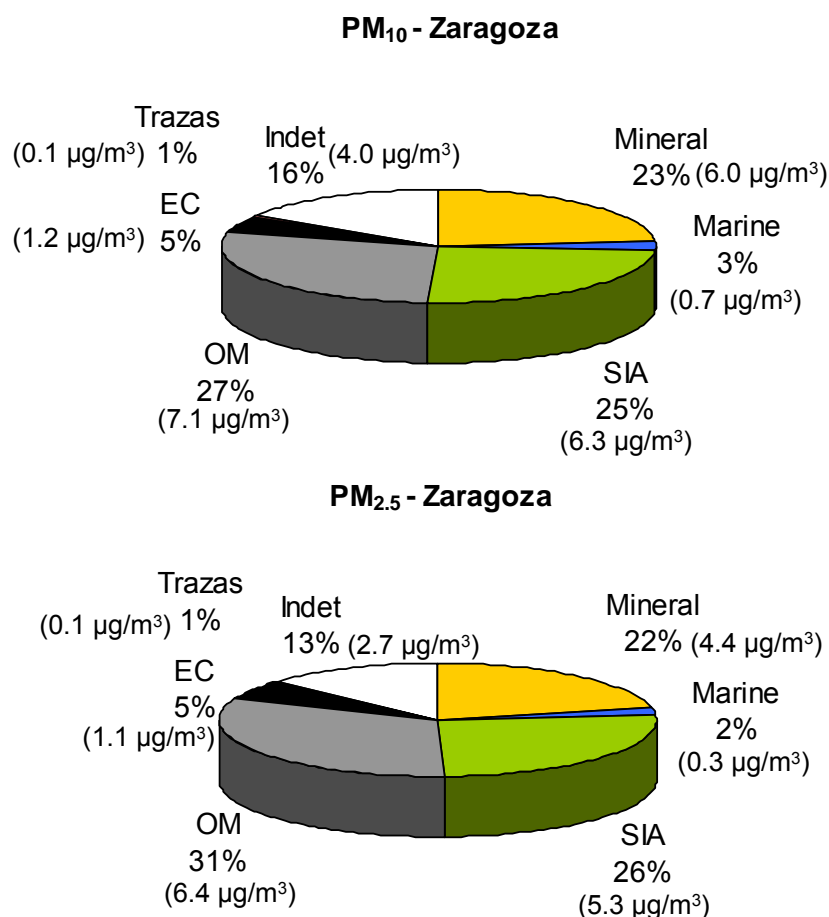


Figura 2.4.1. Composición media de PM₁₀, PM_{2.5} y PM_{2.5-10} en Zaragoza durante 2011. SIA: compuestos inorgánicos secundarios. OM+EC: materia orgánica y carbono elemental. Indet.: indeterminado.

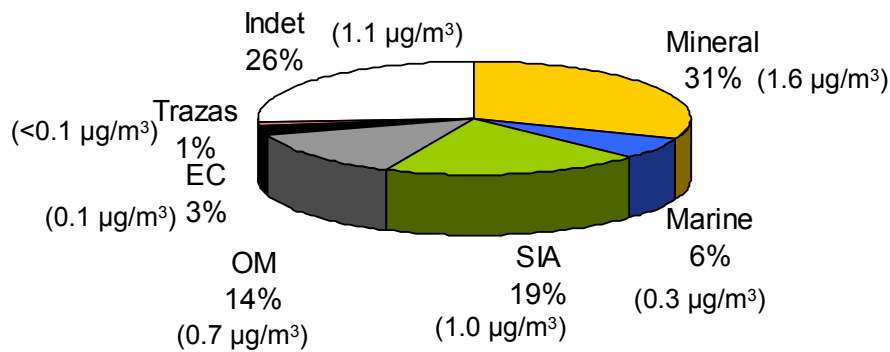
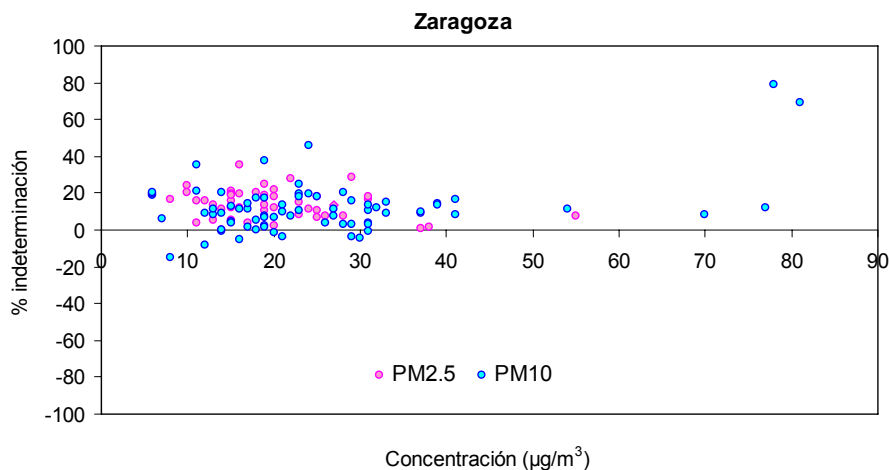
PM_{2.5-10} - Zaragoza

Figura 2.4.1. Continuación.

La variabilidad del porcentaje de la masa indeterminada (13-16% en promedio anual) con respecto a las concentraciones diarias de PM₁₀ y PM_{2.5} se muestra en la Figura 2.4.2. El objeto de este estudio es interpretar el origen de la fracción indeterminada, en función de su posible estacionalidad o dependencia de factores como la masa total de partículas o de alguno de sus componentes químicos. En el caso de Zaragoza, los resultados muestran que, en promedio, no se detecta una dependencia con las concentraciones elevadas de PM, de tal modo que el % de indeterminación se mantiene relativamente constante dentro del rango aproximado de -5% a 30%, con únicamente 2 puntos en PM₁₀ con un % de indeterminación elevado, que corresponden a dos muestras en las que se detectaron problemas en la determinación gravimétrica de la masa. Además, el % de indeterminación es mayoritariamente positivo (>0), lo que implica que existe un % de masa cuyo origen no se ha determinado y que está probablemente relacionado con la absorción de moléculas de agua por parte del filtro o las partículas recogidas sobre él, así como por agua de formación y cristalización de componentes del material particulado. No se detecta ninguna tendencia estacional de la masa indeterminada en PM₁₀ ni en PM_{2.5}.

Figura 2.4.2. Relación entre la concentración media diaria de PM₁₀ y PM_{2.5} en Zaragoza y el % de masa indeterminada según los análisis químicos.

En base a los niveles y la composición química presentada en las Tablas 2.4.1.a y 2.4.1.b, es posible comparar los resultados con los valores límite establecidos por las directivas 2008/50/CE, 2004/107/CE (elementos traza) y el RD 102/2011. Según los resultados, en Zaragoza no se superaría ni el valor límite anual de PM₁₀ (40 µg/m³, 25

µg/m³ en Zaragoza) ni el de PM_{2.5} (25 µg/m³, 20 µg/m³ en Zaragoza). Tampoco se superaría el valor límite diario para PM₁₀ (percentil 90.4, equivalente a 40 µg/m³ e inferior a 50 µg/m³). Del conjunto de elementos traza analizados el único sometido a legislación específica es el Pb, con un nivel límite anual de 500 ng/m³. Se contemplan también niveles objetivo para 2013 de Cd (5 ng/m³), As (6 ng/m³) y Ni (20 ng/m³). Los niveles medios anuales de estos elementos en Zaragoza (Pb=4 ng/m³, con un máximo diario de 15 ng/m³, Cd= 0.08 ng/m³, con un máximo diario de 0.3 ng/m³, As=0.3 ng/m³, con un máximo diario de 0.8 ng/m³, Ni=1 ng/m³, con un máximo diario de 6 ng/m³) se encuentran por tanto muy por debajo de dichos valores límite y objetivo, en promedio anual.

Al comparar los resultados obtenidos en Zaragoza con los de diferentes ciudades españolas en las que se ha aplicado la misma metodología (Querol et al., 2003, 2004b y 2008, Tabla 2.4.2), es posible extraer las siguientes conclusiones:

- Los niveles de PM₁₀ se encuentran en el límite inferior de lo registrado en estaciones urbanas españolas. Como se ha descrito en secciones anteriores, es necesario destacar que se ha detectado un descenso generalizado en los niveles de partículas en España a partir del año 2008, y que ello puede ser debido tanto a factores meteorológicos como al periodo de recesión económica o a medidas para la mejora de la calidad del aire. El origen último de este descenso no se ha determinado de forma definitiva aún, pero dificulta la comparación de los niveles de partículas registrados en 2011 con los de años anteriores. Se observa una situación similar para PM_{2.5}.
- Los niveles de materia mineral en PM₁₀ en Zaragoza se encuentran dentro del rango habitual para estaciones urbanas bajo influencia industrial. Sin embargo, en PM_{2.5} la contribución de la materia mineral (22%) es marcadamente elevada, presentando el valor más alto de todas las estaciones destacadas en la Tabla, incluidas las estaciones urbanas-industriales y las urbanas de tráfico intenso. De nuevo, esta elevada contribución de materia mineral de granulometría fina indica la presencia de una fuente de emisión poco habitual en entornos urbanos, como podría ser un foco industrial específico de la zona de estudio. Concretamente, destaca la contribución relativa del aluminio, ya que en términos absolutos sus niveles no son elevados, pero en términos relativos se observa que >70% de este elemento se encuentra en PM_{2.5}, mientras que este porcentaje suele estar en torno al 30-40% en ambientes urbanos). En general, otros elementos minerales como calcio, potasio o hierro se encuentran también concentrados en la fracción fina (75%, 81% y 67%, respectivamente). Una posible explicación parcial para los elevados niveles de aluminio podría ser que este elemento se encuentra en forma de Al³⁺, en lugar de Al₂O₃, y que al realizar los cálculos en base a Al₂O₃ se esté sobreestimando la masa mineral. Sin embargo, esta explicación se referiría únicamente al aluminio y a la sílice (SiO₂), que se determina indirectamente a partir del Al₂O₃. Es necesario destacar que la suma de aluminio y sílice no es el componente mayoritario de la materia mineral, representando en promedio el 38% de la materia mineral en PM₁₀ y el 37% de la materia mineral en PM_{2.5}. Por tanto, los niveles elevados de materia mineral se deben tanto a la suma de aluminio y sílice como a otros elementos (Ca, CO₃²⁻, Fe, K y Mg).

Tabla 2.4.1.a Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en PM₁₀. N, n^o de muestras, OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, SIA, compuestos inorgánicos secundarios. % det, porcentaje de determinación.

Zaragoza PM ₁₀								
µg/m ³	Promedio	Min.	Max.		ng/m ³	Promedio	Min.	Max.
N	86				Cu	12	2	55
PM ₁₀	25.2	6.0	81.0		Zn	47	2	471
OM+EC	5.1	1.5	20.7		Ga	0.09	<0.01	0.34
OC	4.0	1.4	15.5		Ge	<0.01	<0.01	0.62
EC	1.2	0.1	5.2		As	0.29	<0.01	0.83
SiO ₂	1.8	<0.1	7.3		Se	0.29	<0.01	0.85
CO ₃ ²⁻	1.7	<0.1	4.7		Rb	0.58	0.11	2.28
Al ₂ O ₃	0.6	<0.1	2.4		Sr	4.5	0.6	12.3
Ca	1.1	0.2	3.2		Y	0.14	<0.01	0.71
Fe	0.4	0.1	1.3		Zr	5	<0.01	17
K	0.3	0.1	1.1		Nb	0.24	<0.01	1.12
Na	0.5	0.1	1.5		Mo	1.4	<0.01	16.1
Mg	0.1	<0.1	0.5		Cd	0.08	<0.01	0.33
					Sn	2.0	0.5	6.7
SO ₄ ²⁻	2.7	0.4	6.6		Sb	1.7	<0.01	6.7
NO ₃ ⁻	2.0	0.1	11.8		Cs	0.04	<0.01	0.13
Cl	0.2	<0.1	1.4		Ba	8.4	0.7	27.5
NH ₄ ⁺	1.6	0.3	7.7		La	0.22	<0.01	0.76
					Ce	0.55	<0.01	7.24
					Pr	0.04	<0.01	0.17
Mineral	6.0	0.8	19.9		Nd	0.15	<0.01	0.54
SIA	6.3	1.0	23.9		Sm	0.03	<0.01	0.12
OM+EC	8.3	<0.1	33.0		Eu	0.01	<0.01	0.04
Marino	0.7	0.1	2.9		Gd	0.03	<0.01	0.13
Trazas	0.1	<0.1	0.7		Tb	<0.01	<0.01	0.02
Indet.	3.8	<0.1	62		Dy	0.03	<0.01	0.13
% det.	90	21	162		Ho	<0.01	<0.01	0.02
OC/EC	4.7	0.7	15.6		Er	0.01	<0.01	0.06
					Tm	<0.01	<0.01	0.02
					Yb	0.01	<0.01	0.05
					Lu	<0.01	<0.01	<0.01
					Hf	0.10	<0.01	0.53
					Ta	<0.01	<0.01	0.45
					W	<0.01	<0.01	1.38
					Tl	0.03	<0.01	0.22
					Pb	4.7	0.7	15.2
					Bi	0.17	<0.01	0.93
					Th	0.02	<0.01	0.20
					U	0.06	<0.01	0.28

ng/m ³	Promedio	Min.	Max.
Li	0.36	<0.01	2
Be	0.01	<0.01	0.06
P	22	0.35	59
Sc	0.01	<0.01	0.4
Ti	19	1.35	73
V	2.0	0.25	11
Cr	1.6	<0.01	6
Mn	7.6	1.29	26
Co	0.12	<0.01	0.7
Ni	0.96	<0.01	6

Tabla 2.4.1.b Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en PM_{2.5}. N, n° de muestras, OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, SIA, compuestos inorgánicos secundarios. % det, porcentaje de determinación.

Zaragoza PM _{2.5}								
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Promedio	Min.	Max.		ng/m^3	Promedio	Min.	Max.
N	67				Cu	8	1.2	37
PM ₁₀	20.4	8.0	58.0		Zn	37	1.7	344
OM+EC	4.6	1.7	17.3		Ga	0.07	<0.01	0.19
OC	3.6	1.6	13.5		Ge	<0.01	<0.01	0.3
EC	1.1	0.1	3.8		As	0.24	<0.01	0.7
SiO ₂	1.3	<0.1	3.8		Se	0.26	<0.01	0.7
CO ₃ ²⁻	1.2	<0.1	3.4		Rb	0.45	0.10	1.4
Al ₂ O ₃	0.4	<0.1	1.3		Sr	3.4	0.2	9.7
Ca	0.8	0.1	2.2		Y	0.08	<0.01	0.6
Fe	0.2	<0.1	0.7		Zr	5	<0.01	14
K	0.2	0.1	0.9		Nb	0.17	<0.01	0.70
Na	0.2	<0.1	0.7		Mo	0.4	<0.01	8.7
Mg	0.1	<0.1	0.2		Cd	0.08	<0.01	0.31
					Sn	1.4	0.3	5.0
SO ₄ ²⁻	2.5	0.3	6.0		Sb	1.0	<0.01	4.2
NO ₃ ⁻	1.4	<0.1	10.0		Cs	0.03	<0.01	0.08
Cl	0.1	<0.1	0.7		Ba	5.9	<0.01	24
NH ₄ ⁺	1.5	0.3	5.2		La	0.17	<0.01	0.47
					Ce	0.43	<0.01	6
					Pr	0.02	<0.01	0.10
Mineral	4.4	0.4	10.9		Nd	0.11	<0.01	0.31
SIA	5.3	0.8	21.2		Sm	0.02	<0.01	0.08
OM+EC	7.5	<0.1	28.0		Eu	0.01	<0.01	0.03
Marino	0.3	0.1	1.3		Gd	0.02	<0.01	0.10
Trazas	0.1	<0.1	0.5		Tb	<0.01	<0.01	0.02
Indet.	2.7	<0.1	9		Dy	0.02	<0.01	0.12
% det.	87	65	103		Ho	<0.01	<0.01	0.02
OC/EC	4.7	1.0	13.4		Er	<0.01	<0.01	0.05
					Tm	<0.01	<0.01	0.02
					Yb	<0.01	<0.01	0.04
					Lu	<0.01	<0.01	<0.01
					Hf	0.11	<0.01	0.43
					Ta	<0.01	<0.01	0.30
					W	<0.01	<0.01	0.75
					Tl	0.02	<0.01	0.17
					Pb	4	0.7	15
					Bi	0.12	<0.01	0.6
					Th	<0.01	<0.01	0.2
					U	0.05	<0.01	0.4

ng/m^3	Promedio	Min.	Max.
Li	0.27	<0.01	2
Be	0.01	<0.01	0.04
P	18	<0.01	54
Sc	<0.01	<0.01	0.06
Ti	14	<0.01	59
V	1.7	<0.01	8
Cr	1.1	0.16	7
Mn	5.5	<0.01	15
Co	0.09	1.08	0.7
Ni	0.69	<0.01	3

Tabla 2.4.2. Composición química promedio (en % de PM) de PM₁₀ y PM_{2.5} en Zaragoza durante 2011, y comparación con resultados de estaciones ubicadas en diferentes comunidades autónomas españolas (Querol et al., 2003 y 2004a). OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, SIA, compuestos inorgánicos secundarios. Indet.: indeterminado. ND: Sin datos. *Cartagena-Santa Ana registra valores altos de aporte mineral debido a los trabajos de construcción próximos a la estación de medida durante el periodo de estudio.

Estación/año	F. rural		F.suburbano		F. suburbano-ind.		F. urbano		F. urbano-industrial						Hots	
	Monagrega	Montseny	Burgos	Mallorca	Cartagena	Onda	Alcobendas	Melilla	Barcelona	Huelva	Llodio	Bailén	Cartagena	Tarragona	Zaragoza	Madrid
					Sta. Ana		2001	2007	CSIC		2001		Bastarreche	2001	2011	1999
PM₁₀ (µg/m³)	21	19	29	28	45*	28	32	39	45	37	32	62	47	37	25	48
%																
OM+EC	13	20	27	18	10	14	33	22	24	17	26	24	24	24	32	37
Mineral	25	25	21	28	37*	34	27	28	25	32	23	37	23	25	23	32
Marino	3	3	4	11	5	3	4	13	4	8	7	2	3	6	3	2
SIA	36	32	22	27	22	22	20	23	27	21	27	19	19	28	25	16
SO ₄ ²⁻	18	15	10	14	10	15	9	11	12	13	17	11	11	13	11	9
NO ₃ ⁻	12	11	7	8	8	4	6	8	11	5	5	5	6	11	8	4
NH ₄ ⁺	6	6	6	5	4	3	5	4	4	4	5	2	3	4	6	3
indet.	23	21	27	16	25	28	17	13	20	22	17	19	31	18	16	13
PM_{2.5} (µg/m³)	12	14	22	18	22	20	25	19	30	19	24	33	ND	22	20	34
OM+EC	ND	27	25	29	18	ND	37	36	33	32	35	32	ND	35	36	51
Mineral	ND	12	13	16	14	ND	11	16	14	14	10	17	ND	9	22	16
Marino	ND	2	4	5	3	ND	2	5	2	4	5	1	ND	5	2	1
SIA	ND	36	23	36	32	ND	21	32	31	29	31	27	ND	33	26	19
SO ₄ ²⁻	ND	17	11	20	16	ND	11	17	14	19	20	17	ND	18	12	11
NO ₃ ⁻	ND	11	5	6	8	ND	5	5	10	3	3	5	ND	9	7	4
NH ₄ ⁺	ND	8	6	11	9	ND	6	7	6	7	7	4	ND	6	7	4
indet.	ND	22	36	14	33	ND	28	11	21	21	20	23	ND	19	13	12

F: Fondo.

Ind.: industrial.

Tabla 2.4.3. Rangos medios de concentración habituales de elementos traza para estaciones de fondo urbano y fondo rural en España en PM₁₀, junto con los niveles medios registrados en estaciones bajo la influencia de actividades antropogénicas específicas (industrias tales como acerías, cerámica, metalurgia, etc.). Metal.: metalurgia. Querol et al. (2007). Zgz: Zaragoza.

ng/m ³	Zgz	Fondo rural		Fondo urbano		Acería	Acero inoxidable	Metal (cobre)	Metal (zinc)	Petroquímica		Industria cerámica		Fabr. ladrillo
		min	max	min	max					mean	mean	mean	mean	
Li	0.4	0.1	0.2	0.2	0.7	0.4	0.8	0.4	0.4	0.4	1.1	0.6	1.2	2.0
Be	0.01	0.03	0.02	0.02	0.05	0.06	0.02	0.05	0.06	0.01	0.06	0.02	0.05	0.07
Sc	0.01	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.3	0.3	0.5	0.3
Ti	19	7	19	18	83	25	52	71	35	22	66	33	56	99
V	2	2	5	2	15	8	25	6	12	8	21	4	6	138
Cr	2	1	1	2	8	25	35	2	3	3	5	3	7	3
Mn	8	5	5	4	23	87	25	15	13	8	12	6	8	23
Co	0.1	0.1	0.1	0.2	0.5	0.5	0.7	0.3	0.4	0.2	0.8	0.4	0.7	0.6
Ni	1	2	3	2	7	33	24	4	7	4	9	3	4	24
Cu	11	2	8	7	88	33	15	67	17	20	28	4	11	66
Zn	47	12	26	14	140	420	103	41	492	31	56	45	194	21
Ga	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.4	0.3	0.4	0.2	0.1	0.4	0.2	0.4	1.2
Ge	<0.1	0.1	0.3	0.04	0.3	0.2	0.2	0.3	0.04	0.14	0.22	0.05	0.2	0.1
As	0.3	0.3	0.4	0.3	1.6	1.8	1.2	4.9	1.0	0.5	2.1	1.7	5.2	1.6
Se	0.3	0.3	0.5	0.3	1.3	2.8	0.7	1.3	0.6	0.5	0.7	1.0	2.4	2.2
Rb	0.6	0.5	0.6	0.5	1.8	1.1	1.0	1.5	1.0	0.7	1.6	1.2	2.5	5.6
Sr	4	1	5	3	10	3	7	4	8	4.7	4.8	3	4	11
Y	0.1	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1	0.3	0.3	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4
Zr	5	3	4	2	10	2	5	2	2	2	7	10	21	4
Nb	0.24	0.05	0.1	0.05	0.4	0.1	0.23	0.2	0.14	0.1	0.3	0.2	0.3	0.36
Mo	1	3	4	2	5	16	20	4	2	2	8	2	5	4
Cd	0.1	0.2	0.2	0.1	0.7	1.2	0.3	0.6	0.7	0.1	0.3	0.6	1.6	0.3
Sn	2	1	1	1	6	38	2	2	2	1.7	2.3	1	1	NA
Sb	1.7	0.6	0.6	1	11	2	1.6	2	3.2	1	4	1	6	NA
Cs	0.04	0.04	0.04	0.03	0.13	0.10	0.07	0.09	0.07	0.03	0.23	0.14	0.31	0.47
Ba	8	5	8	4	65	14	17	18	16	8	13	12	16	16
La	0.2	0.1	0.2	0.2	0.6	0.3	0.7	0.5	0.4	0.3	0.9	0.3	0.6	1.2
Ce	0.5	0.2	0.4	0.4	1.3	0.4	0.9	0.9	0.7	0.5	1.2	0.7	1.9	2.0
Pr	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3
Hf	0.1	0.2	0.2	0.1	0.5	0.2	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.4	NA
W	<0.1	0.02	0.04	0.05	0.64	0.67	0.21	0.11	0.05	0.03	0.16	0.10	0.36	0.15
Tl	0.03	0.1	0.1	0.05	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.5	2.7	2.2
Pb	5	5	9	7	57	103	19	25	20	8	25	35	106	28
Bi	0.2	0.1	0.1	0.1	1.0	0.5	0.2	1.0	0.2	0.1	0.2	0.4	1.4	0.2
Th	<0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3
U	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	0.0	0.1	0.1

- Los compuestos inorgánicos secundarios (SIA, suma de SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺), trazadores del transporte atmosférico a escala regional y de emisiones industriales, se encuentran dentro del rango habitual para estaciones urbanas-industriales españolas en el caso de PM₁₀, y son superiores a los registrados en estaciones de tráfico. Por el contrario, en la fracción PM_{2.5} se detecta una contribución menor que las de estaciones urbano-industriales y niveles similares a los de estaciones de tráfico, lo cual podría deberse a la mayor contribución relativa de la materia mineral en esta fracción granulométrica. En ambas fracciones, el compuesto secundario

- inorgánico mayoritario es el sulfato, con una importante componente de origen industrial.
- Los aerosoles carbonosos representan >30% de la masa de PM₁₀ y PM_{2.5} en Zaragoza, lo cual es elevado en el caso de PM₁₀ (similar a lo obtenido en estaciones de tráfico intenso) y habitual para estaciones urbano-industriales en el caso de PM_{2.5}. Es necesario destacar la influencia de las emisiones del tráfico vehicular en este emplazamiento de medida, ubicado a escasos 20m de una vía principal de tráfico.
 - La contribución del aerosol marino es muy reducida en Zaragoza, como era de esperar (2-3% de PM₁₀ y PM_{2.5}). Los niveles registrados en esta estación son similares a los detectados en otras estaciones ubicadas en el interior peninsular.
 - Finalmente, los elementos traza en Zaragoza (Tabla 2.4.3) no destacan por presentar niveles especialmente elevados o reducidos. Todos los elementos analizados se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano. Cabe destacar que los trazadores del tráfico (Cu, Sb, Sn, Zn, Ba) se encuentran en el límite inferior de rango de fondo urbano, lo cual indicaría que la contribución del tráfico en esta estación podría ser inferior a la esperable.

2.4.2. Composición química durante episodios con altos niveles de PM

En la Figura 2.4.3 se resume la composición química de PM₁₀ y PM_{2.5} durante los días con niveles más elevados de PM₁₀ y PM_{2.5} en Zaragoza, representativos de los principales episodios de contaminación. Como se ha descrito anteriormente, según los resultados obtenidos en 2011, en Zaragoza no se superaría ni el valor límite anual de PM₁₀ (40 µg/m³, 25 µg/m³ en Zaragoza) ni el de PM_{2.5} (25 µg/m³, 20 µg/m³ en Zaragoza). Tampoco se superaría el valor límite diario para PM₁₀ (percentil 90.4, 50 µg/m³, 40 µg/m³ en Zaragoza). Para analizar la composición química del material particulado durante los principales episodios de contaminación se ha calculado la composición química media durante los días en los que se superaron el valor límite diario de PM₁₀ (50 µg/m³) y el valor objetivo para 2020 de PM_{2.5} (25 µg/m³), así como para los días en los que se detectó la influencia de aportes africanos (NAF). Se ha realizado también este mismo análisis para los días en los que PM₁₀>35 µg/m³ (valor arbitrario seleccionado para este análisis), dado que el número de días con PM₁₀>50 µg/m³ es limitado (5 días en total) y no se puede considerar representativo de los episodios de máxima contaminación.

En el caso de PM₁₀, se contabilizaron 12 días con aportes africanos (PM₁₀ NAF), 5 días con niveles PM₁₀>50 µg/m³ y 11 días con niveles PM₁₀>35 µg/m³. Los días con niveles >50 µg/m³ destacan especialmente por el mayor porcentaje de masa indeterminada, lo cual podría estar relacionado con una mayor incertidumbre analítica pero también con una mayor humedad relativa ambiental y por tanto un mayor porcentaje de agua absorbida en los filtros. Estos 5 días se registraron entre enero y marzo de 2012. El porcentaje de masa no determinada químicamente disminuye de forma muy marcada desde los episodios de contaminación local o regional hasta los episodios africanos. Al margen de esta diferencia principal, destaca la similitud entre la composición química de PM₁₀ durante los tres tipos de episodio (>50 µg/m³, >35 µg/m³, y NAF), con contribuciones muy similares de los aerosoles carbonosos (26-32%) y los compuestos inorgánicos secundarios (20-25%). Además, esta composición presenta escasas diferencias con respecto al promedio anual representado en la Figura 2.4.1. Se observa únicamente un aumento de la materia mineral desde los días con PM₁₀>35 µg/m³ (20%) a los días bajo influencia de polvo mineral africano (28%), mientras que el resto de componentes se mantiene en porcentajes de contribución muy similares (SIA 23-25%, OM+EC 27-32%). Es interesante observar que los aerosoles carbonosos (especialmente, la materia orgánica) son sólo ligeramente

superiores durante episodios africanos (28%) con respecto a los episodios de origen más local (PM₁₀>35 µg/m³, 23%), en los que la fracción indeterminada es mayor (28% frente a 11%). En términos absolutos, las concentraciones de aerosoles carbonosos son superiores cuando se trata de episodios de contaminación local (en lugar de transporte de polvo africano), tal como era esperable.

En PM_{2.5}, el material particulado en los principales episodios de contaminación (PM_{2.5}>25 µg/m³, 14 días) se caracteriza por presentar rasgos muy similares a la fracción gruesa (PM₁₀). Predominan de nuevo los aerosoles carbonosos (37% de la masa), seguidos por los aerosoles secundarios inorgánicos (28%) y la materia mineral (22%). Al igual que en el caso de PM₁₀, esta composición no es muy diferente al promedio anual (Figura 2.4.1). En ambos casos, estos resultados parecerían indicar que la estación de medida en Zaragoza no recibe la influencia directa de focos de contaminación puntuales, sino que por el contrario es representativa de los niveles y la composición química promedio del material particulado atmosférico a escala urbana. De este modo, los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} pueden incrementar durante episodios de estancamiento atmosférico llegando a superar el valor límite diario de PM₁₀ establecido por la directiva 2008/50/CE, mientras que la composición química de las partículas permanece en promedio relativamente constante.

Un caso diferente son los episodios africanos, durante los cuales se registran incrementos de la fracción mineral aunque no se trate de aumentos muy marcados. Estos aportes de materia mineral son detectables en PM₁₀ pero no en PM_{2.5} (Figura 2.4.3). También se detecta durante estos episodios un aumento relativo y también en valores absolutos (sólo en PM_{2.5}) del aerosol marino. Por otra parte, no se observa durante los episodios africanos ningún incremento significativo de los aerosoles secundarios inorgánicos, considerados habitualmente como trazadores del transporte a larga distancia debido a su elevado tiempo de residencia en la atmósfera.

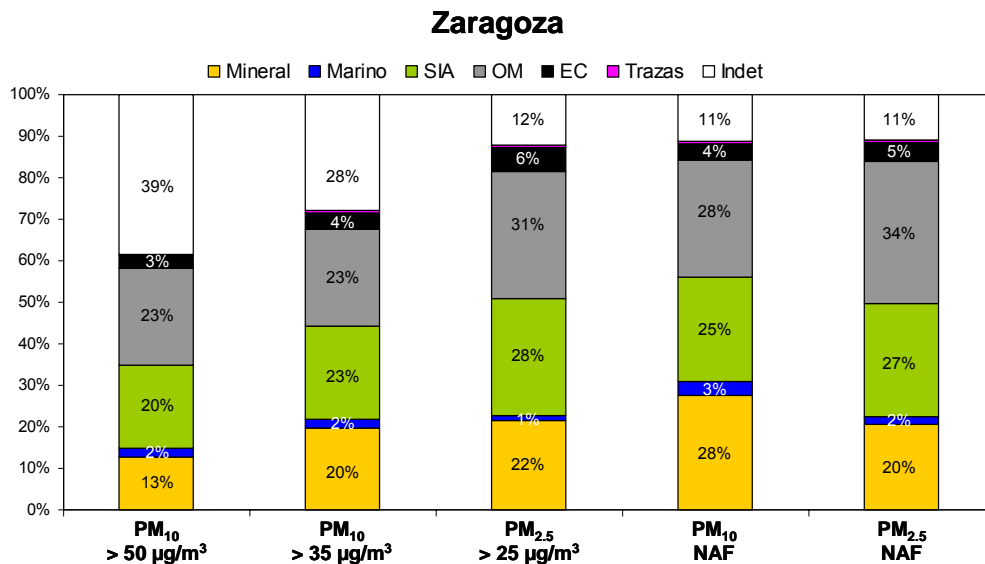


Figura 2.4.3. Composición media de PM₁₀ y PM_{2.5} en Zaragoza durante: días con superación del valor límite diario de PM₁₀ (50 µg/m³), días con niveles especialmente elevados de PM₁₀ (35 µg/m³), días con superación del valor límite anual de PM_{2.5} (25 µg/m³), y días con aportes de material particulado africano (NAF).

2.4.3. Cuantificación de la contribución de carbono orgánico secundario (SOC)

El ratio OC/EC constituye una herramienta útil para la interpretación del origen de los aerosoles carbonosos en un entorno urbano como el de Zaragoza. Tal como se ha descrito con anterioridad, la suma de ambos (OM+EC) es frecuentemente utilizada como trazador de las emisiones del tráfico vehicular. Sin embargo, el análisis más detallado de ambas fracciones por separado permite obtener información acerca de: (a) las emisiones directas desde el motor de combustión de los vehículos (a través de EC), y (b) los compuestos orgánicos (OC) que pueden haber sido emitidos directamente desde el motor de combustión, formados en la atmósfera a partir de precursores gaseosos emitidos por el mismo motor de combustión, o formados en la atmósfera a partir de otras fuentes de precursores gaseosos (por ejemplo, la vegetación). El conjunto de compuestos orgánicos formados en la atmósfera a partir de precursores gaseosos tanto antropogénicos como naturales se conoce como aerosoles orgánicos secundarios, o SOA (*Secondary Organic Aerosols*). Estos se diferencian así de los aerosoles orgánicos primarios, o POA (*Primary Organic Aerosols*). De este modo, variaciones en el ratio OC/EC puede ser interpretado como variaciones en las fuentes de aerosoles carbonosos (Viana et al., 2006).

La importancia del estudio de los aerosoles secundarios deriva de su relación con la implantación de planes y programas para la reducción de los niveles de contaminación a los que está expuesta la población. Generalmente, dichos planes y programas se enfocan únicamente hacia las emisiones primarias (basadas en inventarios de emisiones, por ejemplo, emisiones primarias de la industria, emisiones directas del tubo de escape de los vehículos, emisiones fugitivas de actividades como la construcción o demolición, etc.). Sin embargo, la aplicación de este tipo de medidas ha tenido un impacto limitado en la reducción de los niveles de contaminación atmosférica (Harrison et al., 2008). Al mismo tiempo, otros estudios (Robinson, 2007; Volkamer et al., 2009) han demostrado que los niveles de partículas orgánicas secundarias se encuentran infravalorados de forma generalizada en los estudios y por los modelos actuales, y que su contribución a los niveles de partículas es mayor de la esperada. Asimismo, estudios (de Gouw & Jiménez, 2009) demuestran que la formación de aerosoles secundarios se ve favorecida en atmósferas contaminadas, por lo que su presencia en entornos urbanos es también mayor de la esperada. Como resultado, dada la mayor contribución de las partículas secundarias a los niveles de contaminación atmosférica, los planes de mejora de la calidad del aire deben contemplar también este tipo de partículas si pretenden alcanzar una mayor efectividad. El estudio en detalle de la proporción de aerosoles primarios y secundarios en la atmósfera urbana permitirá así determinar qué fracción y por tanto qué tipo de medidas es necesario aplicar para reducir la contaminación.

Durante el periodo de estudio en Zaragoza se registraron promedios anuales de OC de 4.0 µg/m³ y 3.6 µg/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente, y de 1.2 µg/m³ y 1.1 µg/m³ de EC (componente grafitico derivado de procesos de combustión incompleta) en ambas fracciones granulométricas. Estos valores dan lugar a un ratio OC/EC promedio de 4.7 tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5}, que son representativos de estaciones de fondo urbano sin influencia directa de emisiones del tráfico. Los ratios OC/EC pueden variar entre valores próximos a 1 en estaciones altamente influenciadas por el tráfico vehicular, hasta >15 en estaciones de tipo rural o remoto con niveles mínimos de carbono elemental (derivado de procesos de combustión) (Viana et al., 2006; Pey et al., 2009). En Zaragoza y durante el año 2011 se llegaron a alcanzar valores máximos de este ratio (OC/EC=15.6 y 13.4 en PM₁₀ y PM_{2.5}) que son altamente inusuales para una estación urbana y que son causados por niveles muy bajos de EC (valores entre 0.1-0.4 µg/m³). Por otra parte, se registraron también valores mínimos de 0.7-1.0, que

reflejan principalmente un elevado impacto de emisiones vehiculares o de otros tipos de combustión (EC entre 2.0 y 5.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

La Figura 2.4.4 muestra la evolución temporal durante 2011 del ratio OC/EC en Zaragoza. Según estos resultados, el ratio OC/EC presenta una elevada variabilidad tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5}, con una sucesión de episodios con altos y bajos valores de OC/EC oscilando entre 2 y 15. Destaca además un cambio en esta tendencia a partir del mes de septiembre, lo cual parecería estar relacionado con cuestiones de medida ya que el número de datos disminuye y desaparece la tendencia característica observada entre enero y julio. Durante este primer periodo (enero a julio), entre aquellos episodios en los que el ratio se desvía de forma significativa del promedio, predominan los días en los que dicho ratio incrementa sobre aquellos en los que disminuye (11 días en los que OC/EC > 7.7, promedio + 1 desviación estándar, frente a 6 días con OC/EC < 1.7, promedio - 1 desviación estándar). Este resultado implica que, cuando el ratio OC/EC se desvía de la media, ello es debido a niveles mayores de OC y/o inferiores de EC, lo cual en ambos casos indica una menor contribución de las emisiones directas del tráfico local. Concretamente, en el caso de Zaragoza se constata que los citados 11 días se caracterizan por presentar niveles muy reducidos de EC (0.1-0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), lo que refleja una reducción en las emisiones de combustión (principalmente, el tráfico vehicular). Por el contrario, los escasos días en los que el ratio disminuye significativamente indican un incremento en las emisiones del tráfico local (niveles mayores de EC). De este modo, se concluye que:

- el ratio OC/EC muestra una elevada variabilidad temporal, con una sucesión de episodios con altos y bajos valores de OC/EC oscilando entre 2 y 15 pero sin variaciones estacionales significativas,
- los días de máxima variación del ratio OC/EC se interpretan principalmente como disminuciones en las contribuciones de las fuentes vehiculares,
- las concentraciones de OC son altamente variables (desde 1.4 hasta 15.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y presentan máximos coincidentes con niveles elevados de EC, que dan como resultado valores de OC/EC similares al promedio anual (5.0 frente a 4.7 en promedio anual).

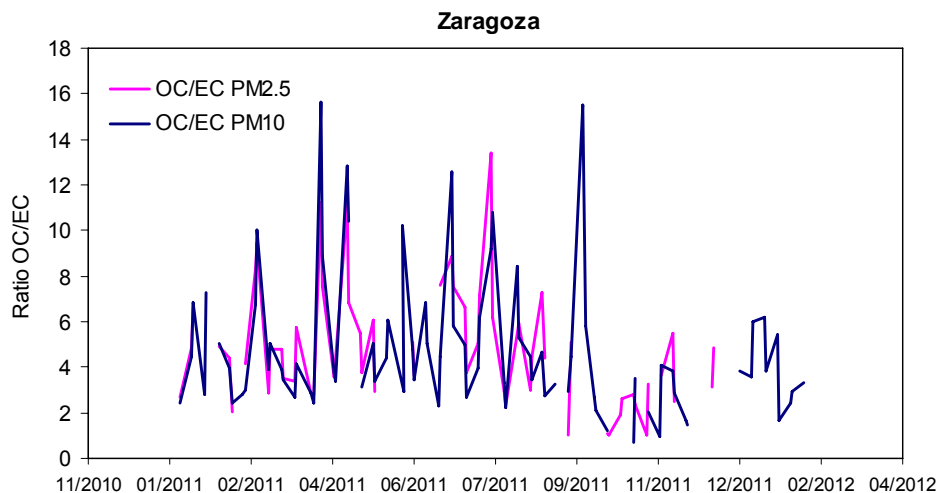


Figura 2.4.4. Evolución estacional del ratio OC/EC en PM₁₀ y PM_{2.5} en Zaragoza durante 2011.

La determinación cuantitativa del carbono orgánico secundario (SOC) y su discriminación del carbono primario (POC) presenta relativas dificultades, y suele llevarse a cabo basándose en una metodología conocida como “*EC tracer method*” (Salma et al., 2004, entre otros). Según este método, el carbono orgánico (OC) se descompone en la suma de carbono orgánico primario (POC) y secundario (SOC), según

$$OC = POC + SOC$$

Asimismo, la fracción primaria POC puede expresarse como el producto de EC y el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias, que suele corresponder con el ratio mínimo. Dicho ratio mínimo se considera representativo de las emisiones directas de los vehículos en una zona de estudio determinada, dado que las emisiones directas conllevarán valores máximos de EC, y por tanto valores mínimos del ratio OC/EC. De este modo,

$$OC = (OC/EC_{\text{prim}}) * EC + SOC$$

y por tanto

$$SOC = OC - (OC/EC_{\text{prim}}) * EC$$

Este método supone un origen común para OC y EC primarios (en este caso, el tráfico vehicular), de modo que es posible tomar un ratio OC/EC representativo de las emisiones primarias.

Sin embargo, es importante destacar que es necesario seleccionar correctamente dicho ratio OC/EC primario, que en ocasiones puede no corresponder exactamente al mínimo ratio OC/EC de la serie de datos a analizar (debido a la presencia de *outliers*, por ejemplo, Harrison & Yin, 2008). Existen diferentes metodologías para calcular dicho ratio mínimo, y en este trabajo se ha optado por el enfoque de Pio et al. (2011), según el cual se selecciona el 5% de los datos con menores valores del ratio OC/EC, y se calcula su mediana. El ratio OC/EC primario se considera dicha mediana.

En el caso de Zaragoza y según esta metodología, el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias (OC/EC_{prim}) es de 1.20 en PM₁₀ y 1.02 en PM_{2.5} (Figura 2.4.5). Estos valores son comparables a los publicados por otros autores para estaciones urbanas en Europa (Salma et al., 2004; Harrison et al., 2006; Pio et al., 2011). A partir de estos ratios es posible cuantificar la contribución de los aerosoles carbonosos primarios y secundarios al aerosol orgánico total. En Zaragoza, los aerosoles orgánicos secundarios (SOC) son predominantes con un 65% del carbono orgánico, frente al 35% de los aerosoles orgánicos primarios (POC). Los aerosoles orgánicos secundarios constituyen así el 75% del carbono total (TC), y el 13% de la masa de PM_{2.5}. De este modo, queda patente la relevancia de la fracción orgánica secundaria a la hora de diseñar planes de mejora de la calidad del aire efectivos para Zaragoza. Se evidencia así también que la principal fuente de aerosoles carbonosos en la estación de medida seleccionada en Zaragoza es de origen secundario, es decir, no se trata principalmente de las emisiones directas de los vehículos sino que existe una componente muy significativa de partículas formadas en la atmósfera, posiblemente a partir de las emisiones del tráfico pero también de otras fuentes de compuestos orgánicos gaseosos o semi-volátiles.

En la Figura 2.4.5 se ha representado también la recta de correlación entre OC y EC, que muestra un corte con el eje de ordenadas muy similar para PM₁₀ y PM_{2.5}, y que oscila entre 2.3-2.4. Según Harrison & Yin (2008), este valor indica la masa de OC (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) que no se encuentra asociada a EC, y que por tanto procede de fuentes que no son de combustión. Estas fuentes suelen considerarse el fondo de OC a escala regional. En el caso de Zaragoza, esta contribución sería así de 2.3-2.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de OC, y representaría en promedio el 46% de la masa total de aerosoles carbonosos. Este valor parece extremadamente elevado para un núcleo urbano de las características de Zaragoza, y por ello se concluye la existencia de al menos un foco emisor de carbono

orgánico en el entorno de la estación de medida o a escala urbana, que emitiría carbono orgánico no asociado a carbono elemental (por tanto, por un proceso no de combustión). Debido a estas características, se trataría probablemente de una fuente de tipo industrial.

Por último, en el mismo artículo (Harrison & Yin, 2008) se cita un ratio de EC/TC=0.78 como característico de los parques de vehículos urbanos con elevados porcentajes de vehículos diesel. En Zaragoza, el promedio EC/TC es muy inferior a este valor, siendo 0.22 en PM₁₀ y 0.21 en PM_{2.5}. Este mayor porcentaje de OC en TC puede ser debido a dos factores:

- una mayor proporción de vehículos de gasolina,
- la influencia de una fuente de emisión caracterizada por elevados niveles de OC, y no asociada a EC.

Datos estadísticos obtenidos de la Dirección General de Tráfico (www.dgt.es), según los cuales el 44% de los vehículos en Aragón es de gasolina frente al 56% diésel, parecen apoyar la hipótesis de la existencia de una o más fuentes de OC no ligado a EC en Zaragoza.

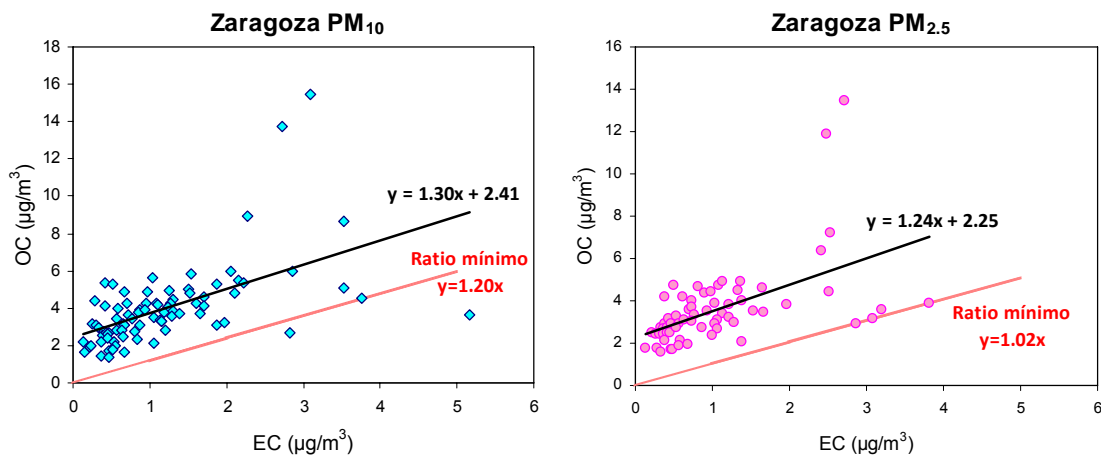


Figura 2.4.5. Correlación entre carbono orgánico (OC) y elemental (EC) en PM₁₀ y PM_{2.5} en Zaragoza. La recta determina el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias (OC/EC_{prim}).

Por último, la evolución estacional a lo largo del año de las fracciones POC y SOC (Figura 2.4.6) confirma el hecho de que los episodios en los que el ratio OC/EC se distanció del promedio anual fueron debidos a incrementos en la contribución relativa de carbono de origen secundario (principalmente, en los episodios de febrero y marzo). Esta contribución se entiende como un descenso de los niveles de EC, y consecuentemente un aumento de la contribución relativa de OC. La contribución de carbono primario al carbono particulado total presentó una menor variabilidad estacional que la del carbono de origen secundario.

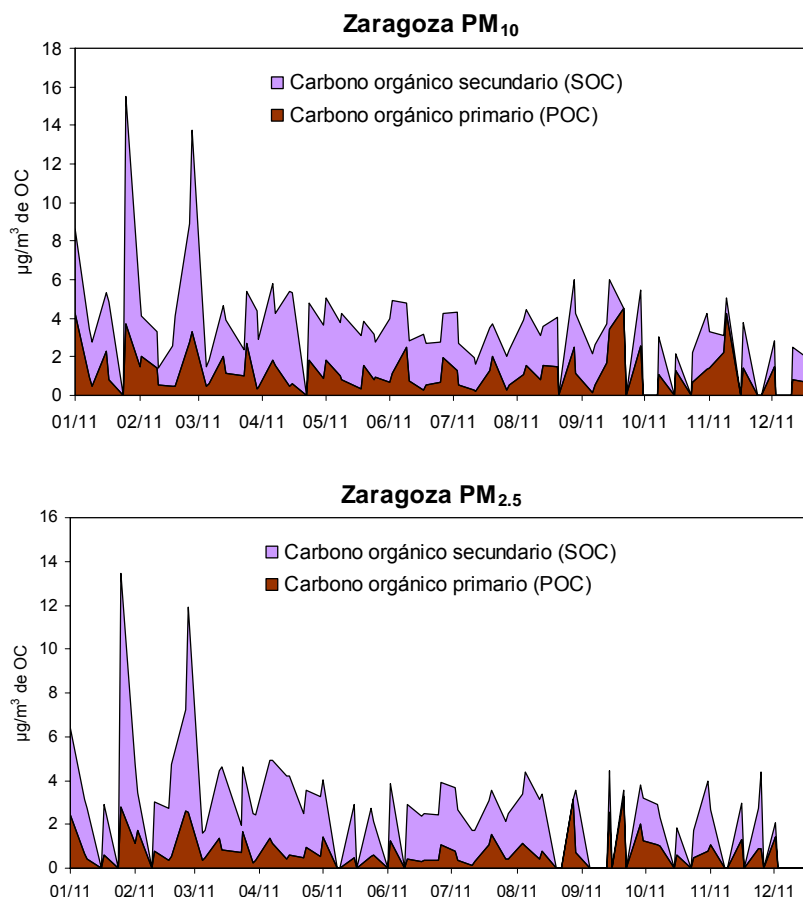


Figura 2.4.6. Contribución (en µg/m³) de los aerosoles carbonosos primarios (POC) y secundarios (SOC) a la masa total de carbono orgánico (OC) en PM₁₀ y PM_{2.5} en Zaragoza.

2.4.4. Granulometría y balance iónico

La distribución granulométrica de los diferentes elementos y compuestos analizados se muestra en la Figura 2.4.7. Esta figura permite observar la granulometría extremadamente fina de la mayoría de los componentes analizados, lo cual parece un rasgo característico de este emplazamiento de medida. En promedio anual el ratio PM_{2.5}/PM₁₀ es de 0.80, valor muy elevado si se compara con otras regiones españolas en las que este ratio oscila entre 0.5-0.7. A lo largo de los estudios realizados durante el periodo 1999-2011, únicamente se registraron valores tan elevados en Tarragona, en un emplazamiento urbano-industrial bajo influencia de la industria petroquímica. En Zaragoza, es posible distinguir tres grupos de componentes en función de su granulometría:

- Componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina (>80% de su concentración en PM₁₀ presente en PM_{2.5}): P, Se, Cd, Eu, OC, EC, Zn, Ctotal, TC, As, NH₄⁺, Zr, Pb, Cr, Co, Tl, SO₄²⁻, Nb, Ni, V. Este grupo incluye dos de los componentes mayoritarios del material particulado (OM+EC, SO₄²⁻), y está relacionada con las emisiones antropogénicas y ligadas especialmente al tráfico vehicular y a las emisiones industriales, así como a los procesos de transporte a larga distancia.
- Componentes de granulometría intermedia (80%>PM_{2.5}/PM₁₀>70%): K, Bi, Ba, Ti, Rb, Ca, CO₃²⁻, Ce, Cl⁻, Nd, Pr, La, Cs, Mn, Li, Sr, Sc, Ga, SiO₂, Al₂O₃. Dentro de este grupo se encuentran elementos y componentes minerales, que generalmente se hallarían en la fracción gruesa en la gran mayoría de

ciudades españolas estudiadas. El origen de que estos elementos presenten una granulometría más fina de lo habitual es desconocido por el momento.

- Componentes de granulometría más gruesa (PM_{2.5}/PM₁₀<70%): Sn, Fe, Cu, NO₃⁻, Mg, Sb, Na. Este grupo incluye principalmente trazadores del polvo de carretera o rodadura (Fe, Cu, Sn, Sb, Mg) y también de las emisiones de los motores de combustión (NO₃⁻). Se trataría por tanto de partículas emitidas por el tráfico vehicular.

En este análisis destaca el hecho de no encontrar ningún elemento o componente con granulometría gruesa (PM_{2.5}/PM₁₀<30%), lo cual es habitual en otras zonas de estudio. Por otra parte, al igual que en otras zonas de España se observa la diferente granulometría del sulfato (esencialmente fino, PM_{2.5}/PM₁₀=0.85) y el nitrato (de granulometría más gruesa, PM_{2.5}/PM₁₀=0.62), lo cual denota la presencia de nitratos asociados a cationes como Ca²⁺ y Na⁺, de granulometría gruesa. Mientras que el nitrato atmosférico puede encontrarse en forma de NH₄NO₃ o formando compuestos como NaNO₃ o Ca(NO₃)₂, el sulfato se encuentra preferentemente en forma de (NH₄)₂SO₄ o NH₄HSO₄.

Con objeto de evaluar el grado de neutralización de sulfato y nitrato por amonio u otros cationes, la Figura 2.4.8 muestra el balance iónico (neq/m³) entre especies ácidas (sulfato + nitrato) y básicas (amonio, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺) en PM₁₀ y PM_{2.5} en Zaragoza.

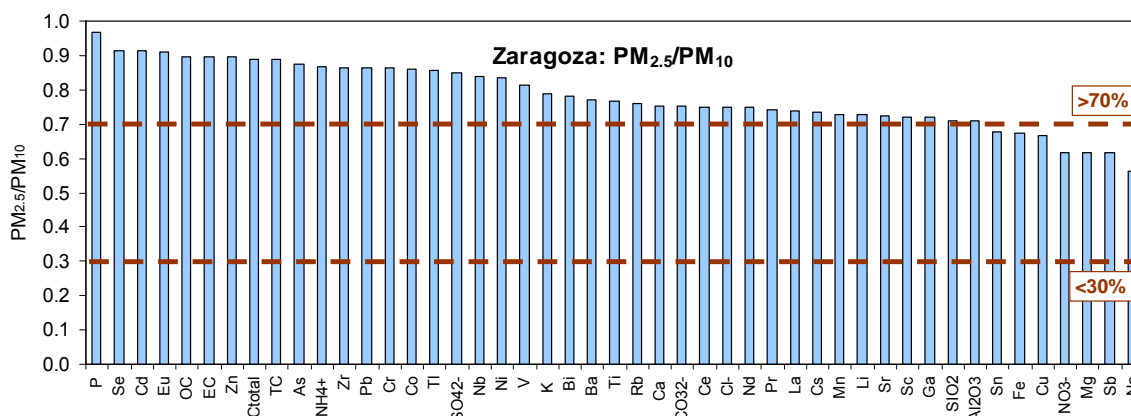
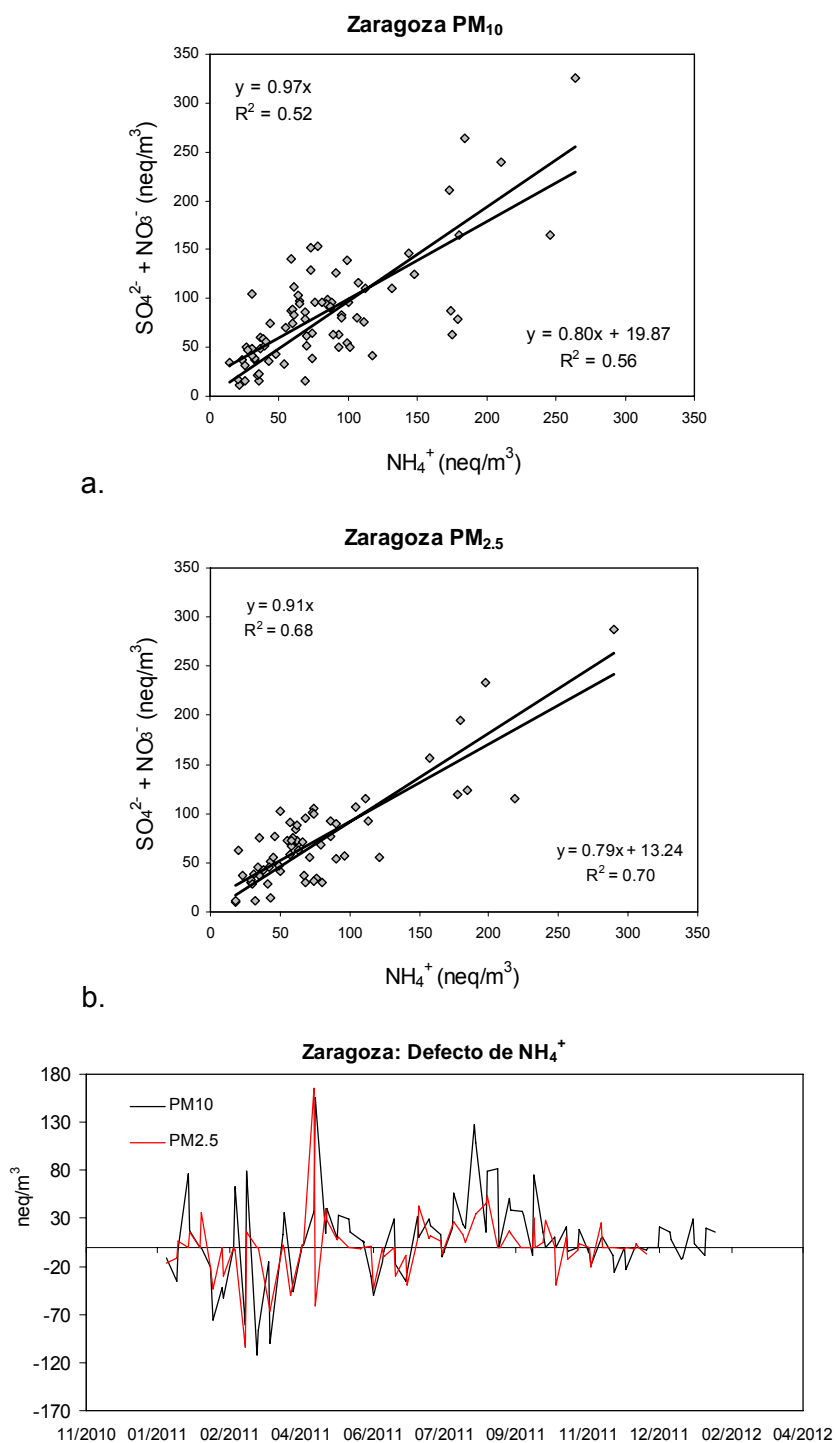


Figura 2.4.7. Relación de concentraciones en las fracciones PM_{2.5}/PM₁₀ para cada uno de los elementos determinados simultáneamente en Zaragoza.

En este punto es necesario destacar que, en este estudio, los resultados de amonio (NH₄⁺) presentan un grado de incertidumbre analítica más elevado de lo habitual, y ello redundaría en una mayor incertidumbre en el análisis de la neutralización de especies ácidas. En primer lugar, destaca el hecho de que la correlación entre las especies ácidas y básicas es relativamente baja en Zaragoza (R²=0.52, Figura 2.4.8), con un elevado grado de dispersión especialmente en PM₁₀ (Figura 2.4.8a). Dicha correlación es más elevada (R²=0.68) y el grado de dispersión de los datos es menor en PM_{2.5} (Figura 2.4.8b). Por otra parte, llama la atención el hecho de que la suma de nitrato y sulfato parece quedar neutralizada con los niveles de amonio, hasta tal punto que durante los primeros meses del año se habría registrado un exceso (defecto negativo) de amonio en ambas fracciones granulométricas (Figura 2.4.8c). Esto indicaría que todo el sulfato y nitrato se encuentran en forma de sulfato y nitrato amónico, sin presencia de otras especies como nitrato sódico ó cálcico (muy habituales en otras regiones españolas). La evolución estacional del defecto de amonio con respecto a sulfato y nitrato es muy similar en PM₁₀ y PM_{2.5}, lo cual también podría indicar la existencia de errores analíticos para este componente. En verano se detecta un

máximo relativo que indicaría un exceso de amonio, y que correspondería con la conocida inestabilidad térmica de NH₄NO₃ en verano (Seinfeld y Pandis, 1998), que produce que las especies nitrogenadas particuladas no sean estables y estén en forma de NH₃ (gas) y HNO₃ (gas) en verano.



c.

Figura 2.4.8. a) Balance iónico entre SO₄²⁻+NO₃⁻ y NH₄⁺ en PM₁₀, b) balance iónico entre SO₄²⁻+NO₃⁻ y NH₄⁺ en PM_{2.5}; c) tendencia estacional del defecto de NH₄⁺ con respecto a SO₄²⁻+NO₃⁻ en PM₁₀ y PM_{2.5}.

Finalmente, se ha realizado también el balance iónico entre Na⁺ y Cl⁻ (Figura 2.4.9). Al igual que en la Figura 2.4.8, se observa una elevada dispersión de los datos (R²=0.49). La correlación entre sodio y cloro es esperable cuando la fuente principal de estos

componentes es el aerosol marino, de modo que la ausencia de dicha correlación podría ser indicativa de la existencia de fuentes adicionales de al menos uno de los componentes. Otras fuentes características de cloro y sodio pueden ser la industria o la materia mineral (en el caso del sodio), o diferentes focos industriales (en el caso del cloro).

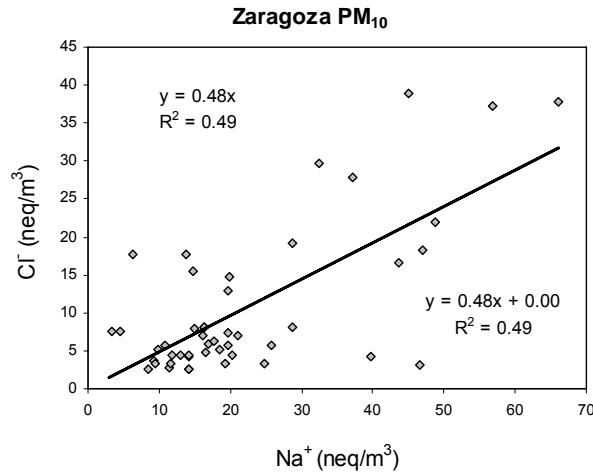


Figura 2.4.9. Balance iónico entre Na⁺ y Cl⁻ en PM₁₀ en Zaragoza.

2.4.5. Variabilidad temporal de la composición química

La variación en la escala temporal de los principales componentes de PM₁₀ y PM_{2.5} permite evaluar las posibles fuentes de los aerosoles, tal como muestran las Figuras 2.4.10 y 2.4.11. En la primera, se muestra la variación a escala semanal de los cuatro componentes principales de PM₁₀ y PM_{2.5}, mientras que en la segunda se presenta la variación a escala anual de diferentes componentes y elementos. Este análisis permite detectar variaciones en los niveles y la composición química del material particulado debidos a fluctuaciones en los patrones de emisión de origen antropogénico (por ejemplo, descensos en las emisiones del tráfico durante los fines de semana), pero también aquellos debidos a factores naturales como la meteorología (por ejemplo, el incremento de las temperaturas correspondiente a los meses estivales, o la incidencia de intrusiones africanas).

Según estos resultados, los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} muestran una tendencia semanal bastante clara, con mínimos durante el fin de semana que son especialmente evidentes en el caso de PM₁₀. El componente con mayor variabilidad a escala semanal es la materia mineral, que de este modo parece tener una componente antropogénica importante, muy probablemente a través de la resuspensión por el tráfico de polvo mineral depositado en las vías. Se detectan así niveles mayores de materia mineral durante los días laborables con respecto al fin de semana. Este descenso se corresponde con el descenso del volumen del tráfico vehicular en la ciudad durante los fines de semana. Asimismo, se detecta también el mismo descenso aunque mucho más ligero de los niveles de OM+EC los fines de semana, lo cual era esperable dado que el tráfico vehicular es generalmente la fuente principal de aerosoles carbonosos. Sin embargo, el hecho de que el descenso durante el fin de semana sea sólo ligero podría interpretarse como la existencia de otras fuentes adicionales de aerosoles carbonosos en la zona de estudio.

Por el contrario, los niveles de compuestos inorgánicos secundarios (SIA) no presentan en promedio variaciones significativas a lo largo de la semana, aunque parecen detectarse valores mínimos los sábados. La ausencia de una tendencia

semanal definida es debida al carácter esencialmente regional de estos compuestos, y a su mayor tiempo de residencia en la atmósfera. Sin embargo, es necesario destacar que estos compuestos también pueden tener un origen industrial y, por tanto, local, y carente también de patrón semanal.

A lo largo del año, las concentraciones de los elementos y componentes analizados varían en función de sus fuentes de emisión y de los escenarios meteorológicos característicos de la zona de estudio. La Figura 2.4.11 muestra en primer lugar la evolución de los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} durante 2011, así como los días en los que se registraron aportes de material particulado desde los desiertos africanos. Predomina en la serie temporal los niveles máximos registrados entre enero y marzo, los cuales coinciden en febrero y en marzo con episodios de aporte de polvo mineral africano. Además, se observa también un ligero incremento coincidiendo con el verano, probablemente relacionado con la mayor tasa de resuspensión de materia mineral debida a las mayores temperaturas y la mayor convección.

La evolución de los elementos crustales mayoritarios y traza, por otra parte, confirma el impacto del polvo mineral africano en los niveles de partículas atmosféricas en Zaragoza. Los elementos Al, Ca, Fe, K, Ti, Rb y Sr presentan la misma variación durante los episodios africanos de principio de año, y por el contrario varían de forma más independiente durante el resto del año y en especial en verano. Los electros traza presentan una tendencia similar, incrementando de forma conjunta bajo los episodios africanos para mostrar tendencias más dispares el resto del año. Estacionalmente y para todos los trazadores, la variación estacional de la materia crustal se caracteriza por presentar niveles máximos entre febrero y marzo, y un segundo máximo más prolongado en el tiempo y de menor intensidad en verano.

Los aerosoles carbonosos presentan máximos invernales y valores mínimos durante el verano, una tendencia habitual para este tipo de compuestos que refleja la concentración de los contaminantes durante el invierno en la capa de mezcla de espesor reducido, frente a su mayor dispersión en los meses de verano. Al margen de esta tendencia, se aprecian frecuentes episodios puntuales (sobre todo para OC) entre enero y marzo, que sólo ocasionalmente coinciden con episodios africanos. Los niveles de aerosoles carbonosos representan principalmente las emisiones del tráfico vehicular. Por otra parte, los trazadores de las emisiones del tráfico y del polvo de carretera o rodadura (Zn, Cu, Ba, Sb) muestran tendencias similares. Los niveles de Zn muestran una tendencia muy episódica, alcanzando niveles máximos (270-470 ng/m³) pero también valores mínimos por debajo del límite de detección. Las emisiones de Zn se asocian generalmente a los aceites lubricantes de vehículos y especialmente motocicletas. El Cu, trazador de las pastillas de freno (junto con Sb y Sn), presenta un mínimo estival coincidente con el de los aerosoles carbonosos. La variabilidad de su serie temporal es también elevada, aunque es relativamente más estable que la del Zn. El Ba se asemeja al Cu en cuanto a su variabilidad anual, aunque sin destacar ningún mínimo estival. Por último, los niveles de Cd son también muy variables y episódicos, aunque destacan por su ausencia de correlación con el resto de trazadores del tráfico durante determinados periodos (por ejemplo, los niveles máximos de Cd se registran en abril, en lugar de febrero y marzo). Las concentraciones de Cd muestran un descenso estival.

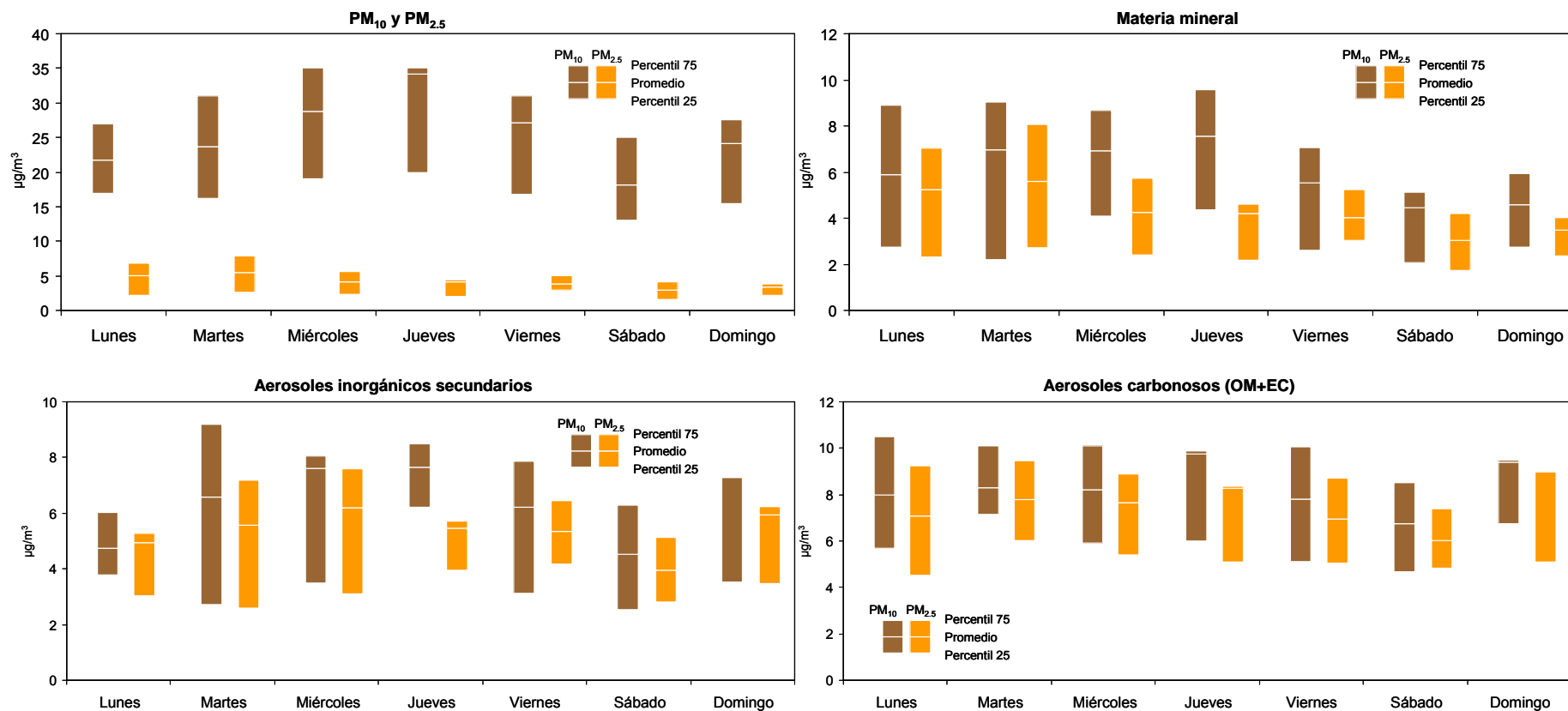


Figura 2.4.10. Variación semanal de los niveles de los componentes mayoritarios en PM₁₀ y PM_{2.5} en Zaragoza.

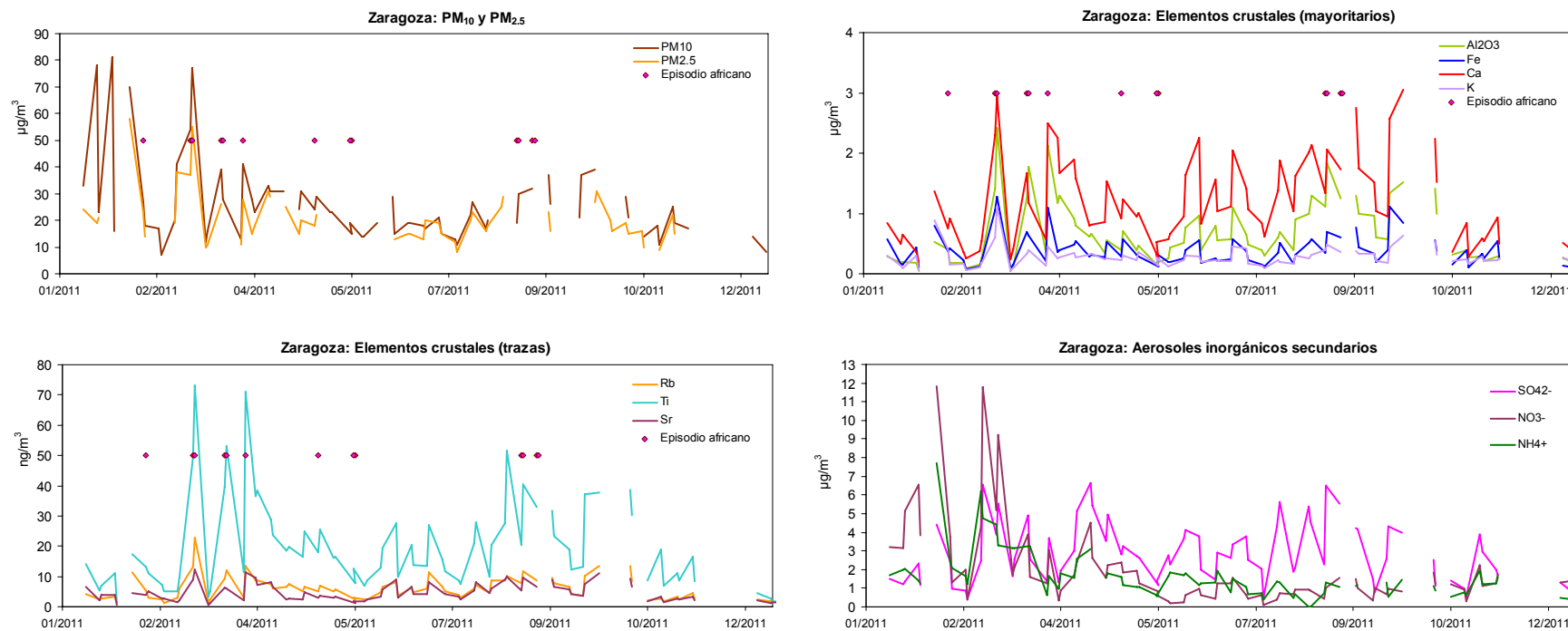


Figura 2.4.11. Evolución estacional de los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} durante 2011 en Zaragoza, así como los días en los que se registraron aportes de material particulado africano. Se ha representado también la evolución estacional de los componentes mayoritarios y traza en la fracción PM₁₀.

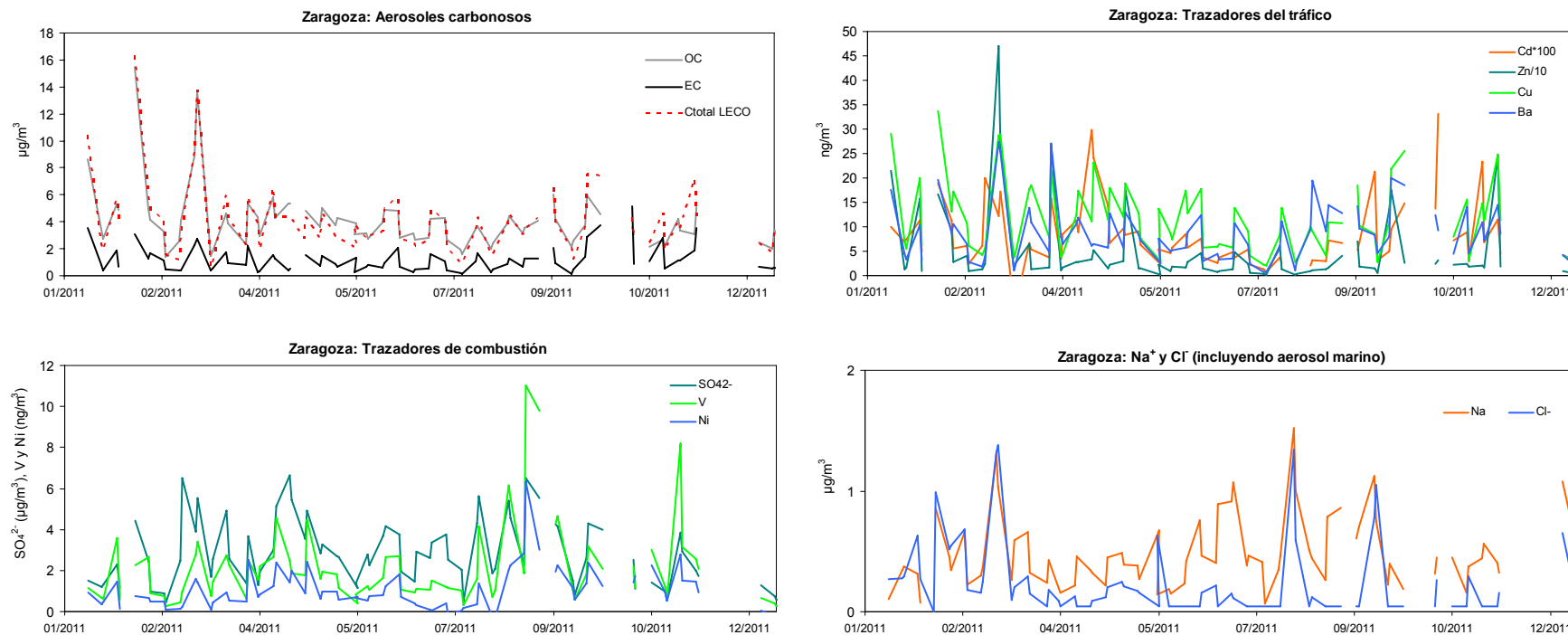


Figura 2.4.11. Continuación.

Los aerosoles inorgánicos secundarios (sulfato, nitrato, amonio, Figura 2.4.11) muestran máximos a principios del año 2011, coincidiendo con los episodios africanos y como resultado del transporte a larga distancia de las masas de aire. Los niveles de sulfato no presentan el característico máximo estival de este compuesto, que resulta de la mayor tasa de oxidación de SO₂ a SO₄²⁻ durante este periodo (Hidy, 1994; Querol et al., 1999). Por su parte, los niveles de NO₃⁻ y NH₄⁺ sí maximizan en invierno, de acuerdo con lo esperado, aunque es necesario destacar que el mínimo estival que se registra es muy ligero. El origen de los mínimos valores de nitrato durante el verano se encuentra en la inestabilidad térmica de NH₄NO₃ (Seinfeld y Pandis, 1998).

El aerosol marino, como se ha visto en secciones anteriores, es escaso en Zaragoza. Sin embargo, su evolución estacional muestra una buena correlación entre Na y Cl durante los episodios de transporte a larga distancia (por ejemplo, episodios africanos) que desaparece durante el resto del año. Se detectan así máximos episódicos sin una tendencia estacional marcada. Los niveles de Na y Cl varían temporalmente de forma desacoplada durante la mayor parte del año, lo que sugiere la existencia de fuentes de emisión diferentes para ambos elementos.

Por último, se han analizado también los trazadores de las emisiones de procesos de combustión, concretamente la combustión de fuel-oil a través de sus trazadores V, Ni y sulfato. Se observa una buena correlación entre sulfato y V, que disminuye ligeramente entre sulfato y Ni. No se observa ninguna variación estacional definida, ya que la variabilidad de estos trazadores es elevada y parece reproducir episodios puntuales de contaminación.

2.4.6. Relación entre niveles y componentes de PM₁₀, PM_{2.5} y la dirección del viento

La correlación entre los aportes de PM₁₀ y PM_{2.5} y la dirección del viento proporciona con frecuencia información adicional acerca de la naturaleza de las fuentes de material particulado, ya que permite observar incrementos de ciertos componentes coincidiendo con direcciones de viento determinadas. Tal como se describió en secciones anteriores, en Zaragoza la dinámica atmosférica se caracteriza por una dirección de viento predominante muy marcada a lo largo del año a aproximadamente 300°, que coincide con la dirección del río Ebro a su paso por Zaragoza. Ello indica, por tanto, que las masas de aire son canalizadas muy eficientemente a través del cauce del río a su paso por la ciudad. En noviembre y parte de agosto se detecta también el predominio de la dirección de viento a aproximadamente 100°, que también corresponde con el cauce del río aunque en dirección opuesta. Como consecuencia de este patrón bipolar de circulación mesoescalar, las emisiones del polígono industrial de Cogullada (ubicado al Noreste de la estación de medida) no serían transportadas preferentemente hacia la estación de medida.

En la Figura 2.4.13 se representa la correlación (en diagrama polar) entre la dirección del viento y diferentes componentes de PM₁₀ y PM_{2.5} en Zaragoza, teniendo en cuenta también la frecuencia de las diferentes direcciones del viento. Los resultados muestran que las concentraciones se distribuyen de forma relativamente homogénea entre las dos direcciones del viento predominantes, en las cuales se canaliza el transporte de masas de aire y lo cual dificulta la interpretación del origen geográfico de las fuentes de emisión. Se registran niveles elevados coincidiendo con vientos del Sudeste, especialmente para OC, Al₂O₃, K, Sb, Cu, SO₄²⁻, V y Ni. Por otra parte, parecen observarse ligeras diferencias entre las direcciones 270° y 300°: la dirección de 270° parecería representar las emisiones locales concretamente del tráfico, con niveles

elevados de OC, Sb y Cu, que no se detectan en la dirección 300°. Por el contrario, la dirección 300° coincide con niveles elevados de trazadores del transporte a escala regional (canalizado a través del cauce del Ebro), como son el nitrato y, en menor medida, el sulfato. La distribución de OC es relativamente similar en todas las direcciones del viento, y sólo se detectan concentraciones ligeramente inferiores coincidiendo con la dirección de 300°, probablemente debido a su dilución cuando se registran vientos de esta dirección (Cierzo). Asimismo, los niveles de NO₃⁻ son máximos en esta misma dirección ya que estos vientos son predominantes en invierno, cuando los niveles de nitrato presentan sus valores máximos en la escala anual.

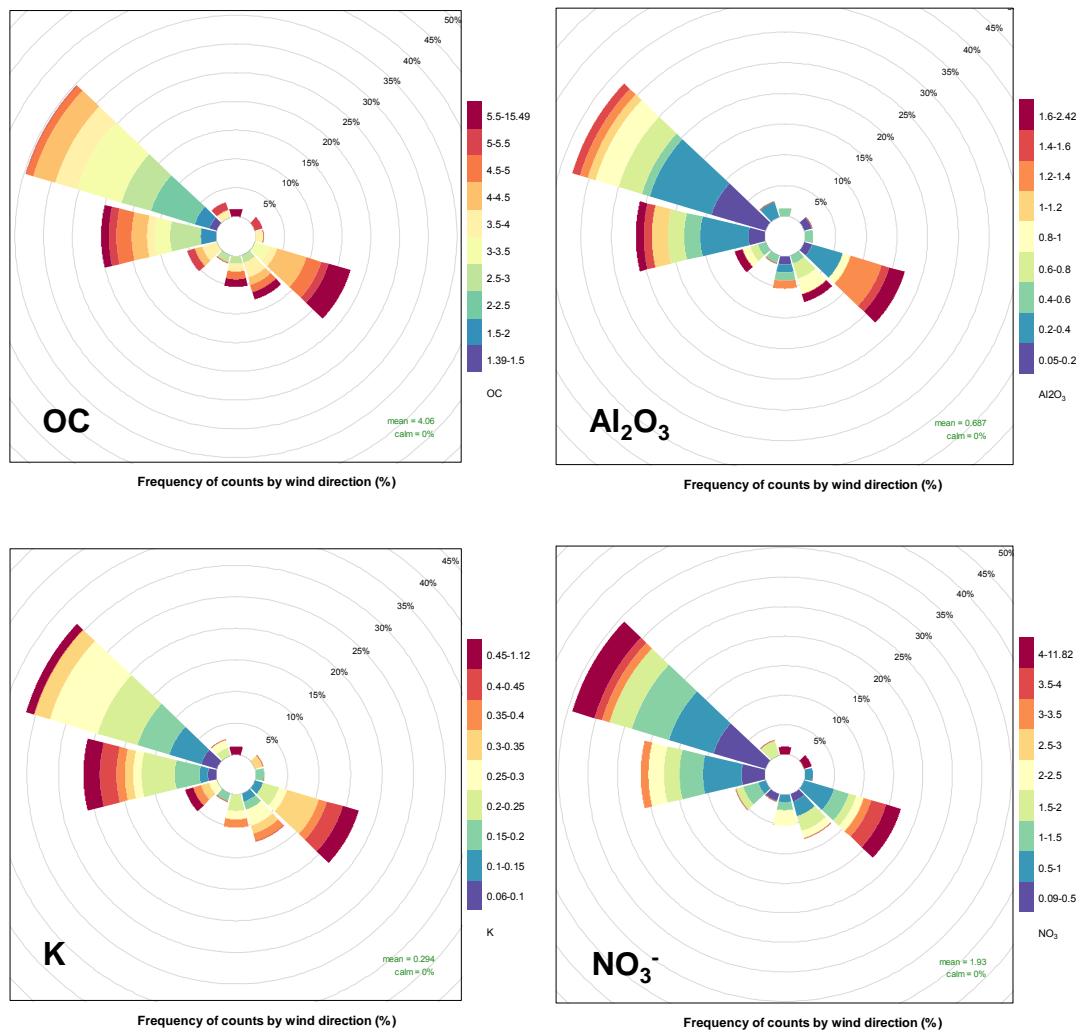


Figura 2.4.13. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las concentraciones de diferentes elementos trazadores de emisiones específicas de PM₁₀. Unidades: μg/m³, excepto V, Ni, Sb y Cu (ng/m³).

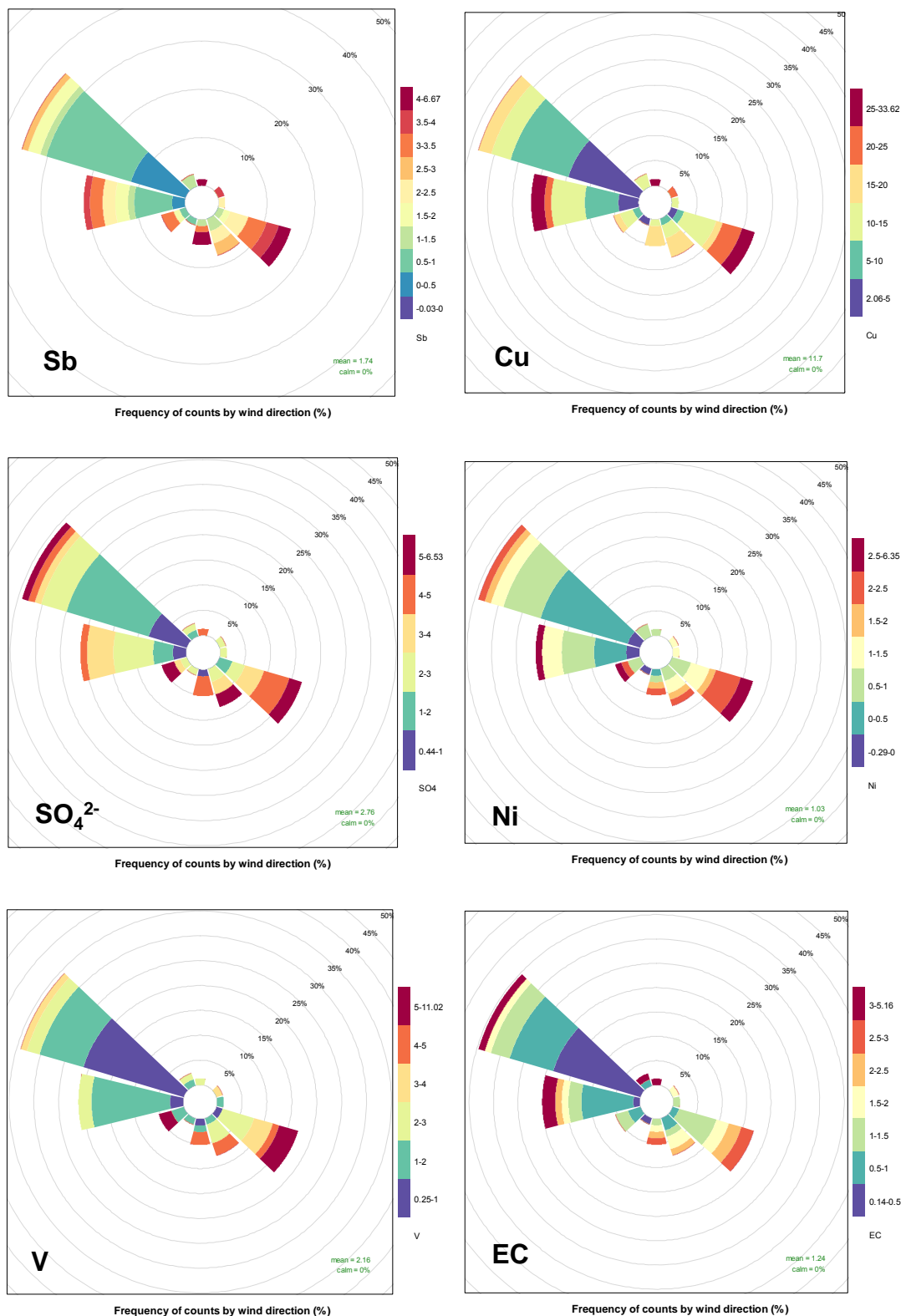


Figura 2.4.13. Continuación.

Por otra parte, desde la dirección Norte-Noreste en la que se encuentra ubicado el polígono industrial, la frecuencia de vientos es muy reducida, y sólo es posible destacar los niveles relativamente elevados de Cu, EC, Sb y NO₃⁻, en su mayoría trazadores del tráfico. Por el contrario, y como era de esperar, los niveles de

trazadores del transporte a escala regional como SO₄²⁻, V o Ni no presentan valores máximos en esta dirección del viento y lo hacen, por el contrario, a lo largo del cauce del río Ebro. Concretamente, las máximas concentraciones de V, Ni y SO₄²⁻ coinciden con el cauce del Ebro en dirección Sudeste, en dirección al Mar Mediterráneo. Ello podría indicar la influencia de emisiones industriales generadas en regiones costeras así como de emisiones de barcos en el Este de la cuenca mediterránea.

2.4.7. Identificación y cuantificación de fuentes

La identificación y cuantificación de las fuentes que contribuyen a los niveles de partículas atmosféricas en una determinada zona de estudio es posible a través de la aplicación de modelos receptores (Bruinen de Bruin et al., 2006). En el presente estudio, se aplica el modelo PMF (Positive Matrix Factorization, Paatero & Tapper, 1994), que consta de dos fases: la identificación de las fuentes y la posterior cuantificación de sus contribuciones a la masa de PM₁₀ o PM_{2.5}. En el caso de Zaragoza, este modelo se ha aplicado a una matriz compuesta por 83 muestras y 22 variables en PM₁₀, y 69 muestras y 22 variables en PM_{2.5}. Es necesario destacar que el número de muestras disponible en ambas fracciones es relativamente bajo para un análisis de este tipo, y que ello incrementa la incertidumbre en los resultados. Es necesario destacar que dos variables relevantes, NH₄⁺ y Cl⁻, han sido excluidas del análisis debido a la elevada incertidumbre de estos datos.

La incertidumbre analítica de las variables fue calculada según el método desarrollado por Polissar et al. (1998) modificado para incluir también la incertidumbre derivada de la variabilidad de los filtros blancos. El cálculo de incertidumbres se basó en:

$$\sigma_{ij} = DL/3 + c \cdot x_{ij}$$

donde σ_{ij} = incertidumbre y DL = límite de detección, x_{ij} = variable, y c = constante (0.1 si $x_{ij} > 3 \cdot DL$, 0.2 si $x_{ij} < 3 \cdot DL$).

2.4.7.1. Fuentes de PM₁₀

Al aplicar el modelo a los datos de PM₁₀ se alcanzó la convergencia con una solución válida que contempla 6 factores, caracterizados por los siguientes trazadores:

- Polvo de carretera o rodadura: Al₂O₃, Cu, Zn, Cr, Sb, Mn, Cr, As (19% de PM₁₀).
- Tráfico vehicular: OC, EC, Al₂O₃, Fe, Cu, Sr, Sb (9% de PM₁₀).
- Materia mineral: Ca, K, Mg, Rb (22% de PM₁₀).
- Sulfato/combustión de fuel-oil: SO₄²⁻, Na, V, Ni, Ba (4% de PM₁₀).
- Nitrato: NO₃⁻, Na (18% de PM₁₀).
- Industrial: OC, Al₂O₃, K, As (24% de PM₁₀).

Los perfiles químicos de los factores obtenidos se resumen en la Figura 2.4.14. La interpretación de estos factores como fuentes de emisión es la siguiente:

Polvo de carretera y tráfico vehicular: ambas fuentes representan las emisiones del tráfico vehicular, ya sea a través del tubo de escape o por medio de la resuspensión del polvo depositado en las vías de tráfico. Generalmente, la fuente "tráfico" debería englobar las emisiones del tubo de escape, mientras que la fuente "polvo de carretera" incluiría la materia mineral depositada en las vías pero también elementos metálicos y trazas derivados del desgaste de frenos, ruedas y otras partes del vehículo. Como puede observarse a través de sus trazadores, existe un cierto grado de mezcla entre estas dos fuentes, ya que se encuentran trazadores del polvo de carretera también

incluidos en la fuente "tráfico". Este cierto grado de mezcla entre las fuentes es muy probablemente debido al número de muestras disponibles (muy limitado), y que afecta a la capacidad del modelo para discernir fuentes. En cualquier caso, al tratarse de dos aspectos de una única fuente (tráfico vehicular), es posible considerar la suma de ambas para determinar la contribución del tráfico vehicular a los niveles de PM₁₀, así como sus características en cuanto a evolución estacional, distribución espacial, etc.

Materia mineral: con Ca, K, Mg y Rb como trazadores, esta fuente se correspondería con la materia mineral de origen urbano o regional que se encuentra en la ciudad y que puede ser resuspendida principalmente por procesos meteorológicos. Su composición química se asemeja a la de los suelos de la zona, con una alta proporción de evaporitas, en especial yesos (sulfato cálcico).

Sulfato/combustión de fuel-oil: fuente de aerosoles secundarios, de origen principalmente regional pero también con una componente local. Incluso a escala regional, el origen último de los sulfatos suele ser antropogénico y más concretamente industrial, por lo que se encuentran generalmente asociados a trazadores de la combustión de fuel-oil como son V y Ni. En el caso de Zaragoza y dada la asociación de estos trazadores con la dirección del cauce del Ebro en dirección al Mar Mediterráneo, esta fuente podría estar también al menos parcialmente ligada a las emisiones de barcos en el Este de la cuenca Mediterránea.

Nitrato: otra fuente de aerosoles secundarios, aunque en este caso parecen asociarse con sodio (Na) y por ello presentan una granulometría más gruesa que los sulfatos. Su origen puede ser también regional o local, y su origen último es, generalmente, también antropogénico.

Industria: se ha detectado una fuente con OC, Al₂O₃ y K como trazadores principales, una combinación poco habitual que se interpreta como una fuente industrial, posiblemente relacionada con la industria papelera. Según estudios de la EPA estadounidense, la industria papelera se caracteriza por las emisiones de compuestos aromáticos policíclicos (PAHs, que se determinarían en el material particulado como OC), cloroformo, aluminio, fósforo y potasio (USEPA, 1999). El sulfato de aluminio y potasio se utiliza en procesos de purificación de agua como floculante. Los floculantes tienen la capacidad de unirse con la materia en suspensión en el agua, creando "flóculos" que más adelante pueden ser filtrados. De ahí su interés en la industria papelera. Además, conjuntamente con potasio (K), el aluminio es utilizado para preservar la pulpa y evitar su putrefacción durante el proceso de producción del papel (Dupont, 2003). A falta de estadísticas específicas acerca del número de industrias relacionadas con la producción de papel en Zaragoza, se ha realizado una búsqueda que permite observar (aunque con datos sin contrastar), que este tipo de industria es frecuente en la zona de estudio (Figura 2.4.15). Es interesante destacar la coincidencia entre el modelo receptor y el análisis de las especies carbonosas presentado en la sección 2.4.3, ya que ambos métodos asignan aproximadamente el 45% del carbono orgánico (OC) a las emisiones industriales.

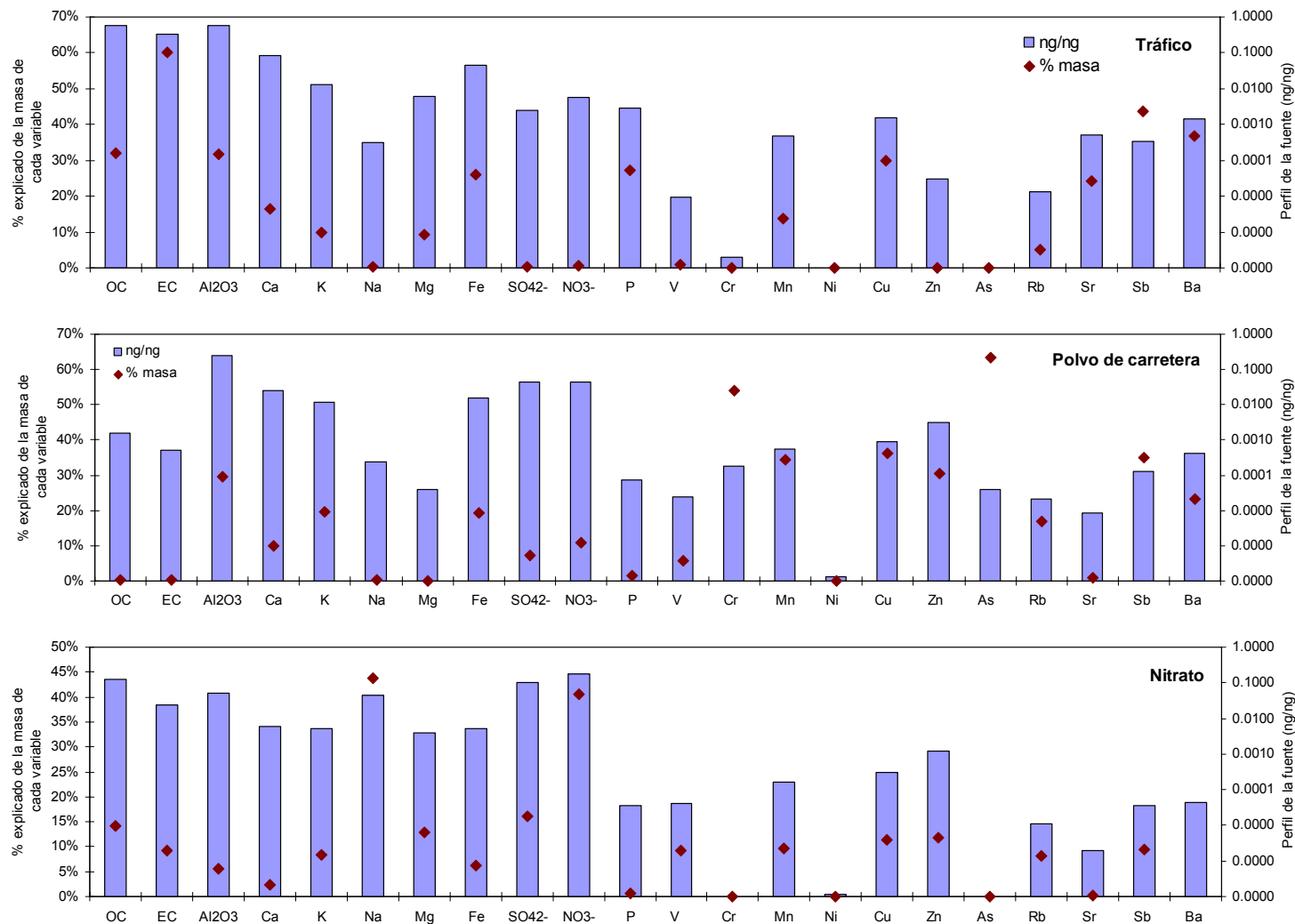


Figura 2.4.14. Perfil químico de los 6 factores identificados en PM₁₀ en Zaragoza, tras el análisis con PMF.

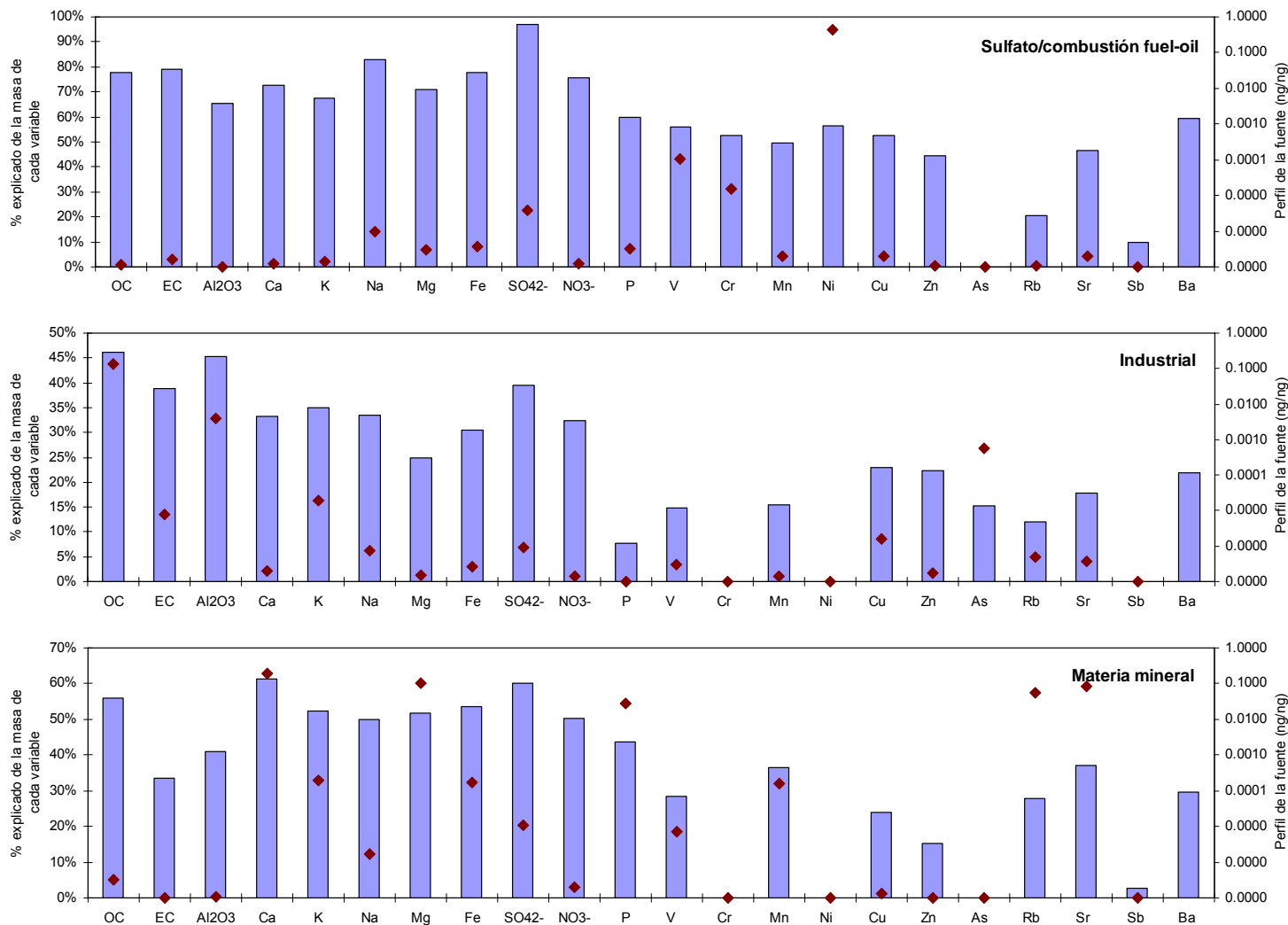


Figura 2.4.14. Continuación.



Figura 2.4.15. Industrias relacionadas con la producción de papel en el área de Zaragoza (datos sin contrastar).

La reconstrucción de la masa de PM₁₀ a partir de la suma de los factores identificados permite simular en promedio el 98% de la masa de partículas (Figura 2.4.16), con una buena correlación entre los valores diarios modelizados y los obtenidos por gravimetría. Se confirma de este modo la validez de esta solución.

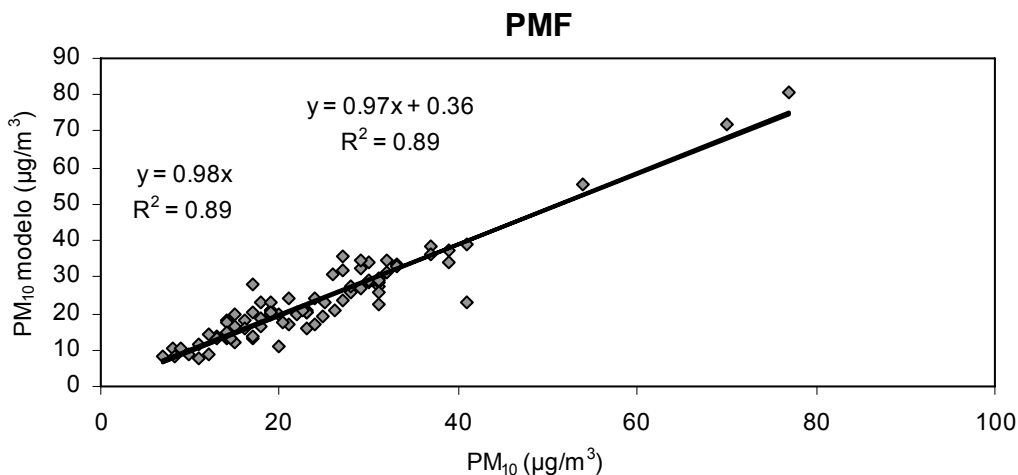


Figura 2.4.16. Correlación entre los valores diarios de PM₁₀ determinados por gravimetría y aquellos modelizados, en Zaragoza.

En términos de masa, la Figura 2.4.17 muestra la contribución media de los 6 factores al promedio de PM₁₀ anual, así como durante los episodios con mayores (PM₁₀>35 µg/m³) y menores (PM₁₀<percentil 25) niveles de partículas. En general, destaca la similitud en la composición relativa del PM₁₀ en las tres situaciones analizadas, que indica que al margen de las variaciones de las concentraciones absolutas de PM₁₀, en términos relativos la composición del material particulado permanece relativamente constante a lo largo del año. Al igual que se destacó en secciones anteriores, esto indicaría que los niveles de contaminantes atmosféricos en Zaragoza vienen determinados principalmente por procesos meteorológicos de dilución o concentración de contaminantes, que alivian o agravan los episodios de contaminación causados por emisiones locales que permanecen relativamente constantes.

En la Figura 2.4.3 (composición química media de PM₁₀ y PM_{2.5} en Zaragoza durante diferentes tipos de episodio) se observó esta misma característica. En promedio anual, los resultados demuestran que el tráfico vehicular constituye la principal fuente de

PM₁₀ en Zaragoza (38%), si se consideran de forma conjunta las emisiones del tráfico y la resuspensión del polvo de carretera. Otras fuentes significativas son la industria (24% de PM₁₀) y la materia mineral (22%), seguidas por el sulfato (18%) y el nitrato (4%) secundarios. Al comparar estos datos con la composición química (Tabla 2.4.1.a), se observa que existe una buena concordancia entre los componentes comunes: materia mineral 5.9 µg/m³ (análisis químicos) frente a 5.4 (PMF) y aerosoles secundarios 6.3 µg/m³ frente a 5.4 µg/m³ (suma de sulfato y nitrato). Se aprecia de este modo un descenso en la contribución mineral según el modelo, lo que es debido a la repartición de la masa de elementos minerales entre los factores mineral y polvo de carretera, esencialmente. Del mismo modo, la suma de sulfato y nitrato no alcanza a reconstruir la totalidad analizada químicamente, y ello es debido a la ausencia de NH₄⁺ en el análisis de PMF (debido a su elevada incertidumbre) y al hecho de que porciones de sulfato y nitrato se incluyen en los factores mineral y polvo de carretera.

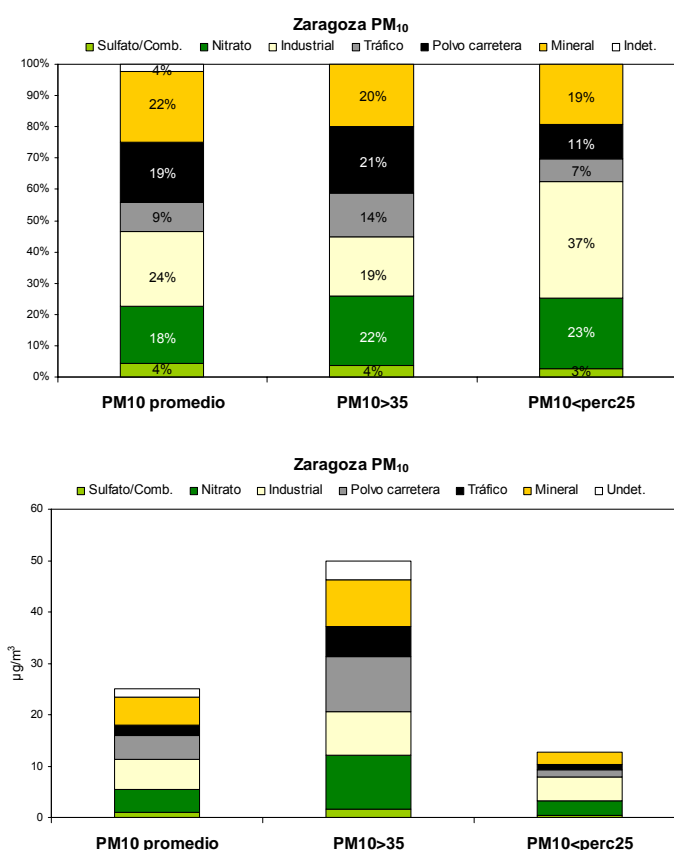


Figura 2.4.17. Contribución de fuentes para los niveles de PM₁₀ en Zaragoza durante el año 2011. Contribución de las fuentes identificadas a la media anual, durante los días con niveles elevados (35 µg/m³) y reducidos (PM₁₀ < percentil 25).

Durante los episodios con concentraciones elevadas de PM₁₀ (>35 µg/m³, 9 días) la composición química es similar al promedio, con incrementos relativos ligeros de las fuentes tráfico y sulfatos y un ligero descenso relativo de la materia mineral. La única variación algo más destacada corresponde a la contribución de la industria, que desciende del 24% en promedio anual al 18% durante los episodios de contaminación. Esto indicaría que en los episodios con mayores niveles de PM₁₀ se aprecian mayores aportes de tipo antropogénico, especialmente del tráfico y los aerosoles secundarios (sulfatos). Posiblemente, se trata de episodios de estancamiento anticiclónico, durante los cuales se acumulan las emisiones de todas las fuentes por igual. Sin embargo, las diferencias existentes entre los diferentes tipos de episodio (promedio anual y PM₁₀ > 35 µg/m³) no son especialmente significativas.

Durante los días con menores niveles de partículas, por el contrario, destaca el incremento porcentual de las contribuciones industriales, posiblemente debido a que se trata de episodios de advección de masas de aire sobre la ciudad que reducen los niveles de partículas, y que a su vez permiten detectar con mayor precisión los aportes estrictamente locales (por ejemplo, industriales).

Para finalizar el análisis de contribución de fuentes, es posible alcanzar un mayor nivel de detalle al incluir tres consideraciones finales:

- h) Es posible descomponer la materia mineral en aportes locales o regionales, y aportes desde los desiertos africanos.
- i) Según los inventarios de emisiones, se estima que el 70% de los nitratos de origen secundario son producto de las emisiones del tráfico, y por lo tanto su contribución debe añadirse a la del factor tráfico.
- j) Tal como se describió con anterioridad, el origen último de los sulfatos y nitratos atmosféricos es antropogénico y ligado a la actividad industrial, ya sea en el entorno directo del emplazamiento de medida (escala urbana) o por medio del transporte a larga distancia desde entornos más alejados en los que se produce la emisión de NO_x y SO₂ (por ejemplo, durante la generación eléctrica en instalaciones alejadas de todo núcleo urbano). De este modo, es posible considerar que la totalidad de la fuente de sulfato y el 30% de la fuente de nitrato (tras descontar el 70% de nitrato del tráfico vehicular) es de origen industrial.

Al aplicar estas consideraciones finales, se obtiene la contribución de fuentes en promedio anual para PM₁₀ que se muestra en la Figura 2.4.18. Se observa de este modo que la contribución final del tráfico vehicular alcanza el 41% de PM₁₀, mientras que los aportes industriales representan el 34% y la materia mineral, el 23%.

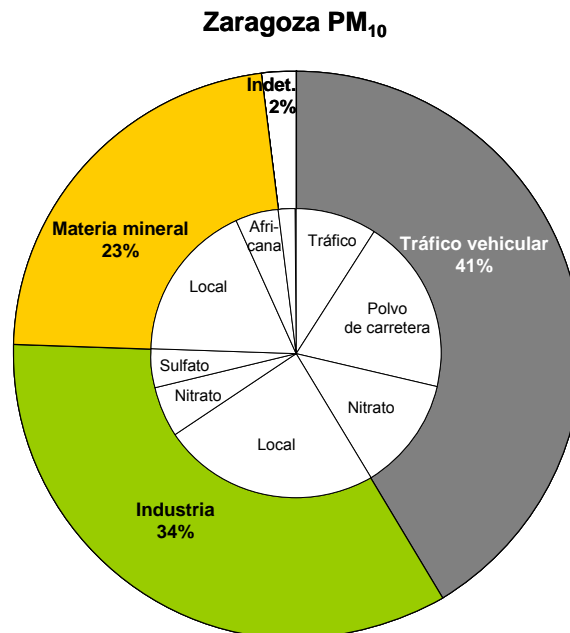


Figura 2.4.18. Contribución de fuentes definitiva al promedio anual de PM₁₀, aplicando consideraciones específicas.

Finalmente, la distribución geográfica de las fuentes de PM₁₀ se confirma a través de diagramas de rosas de viento (Figura 2.4.19). Al igual que en la Figura 2.4.13, se observa que las contribuciones de fuentes se distribuyen de forma relativamente homogénea entre las dos direcciones del viento predominantes, en las cuales se

canaliza el transporte de masas de aire y lo cual dificulta la interpretación del origen geográfico de las fuentes de emisión. Así, las contribuciones del tráfico y el polvo de carretera coinciden con la dirección Noroeste y Sudeste, mientras que la materia mineral se reparte entre los distintos sectores de viento y los aerosoles secundarios (especialmente sulfato) aparecen canalizados a lo largo del cauce del Ebro. Las emisiones industriales se reciben desde los sectores Noroeste y Sudeste, y sólo escasamente desde el Norte (donde se ubica el polígono industrial más próximo) debido a la reducida frecuencia de vientos desde este sector.

Análisis estacional de la contribución de los factores de PM₁₀

El análisis de contribución de fuentes con PMF permite también observar la evolución estacional de las contribuciones de las diferentes fuentes (Figura 2.4.20). La fuente mineral presenta niveles ligeramente más elevados en verano, lo que podría deberse a la mayor tasa de resuspensión de polvo mineral asociada a las mayores temperaturas ambientales (y por tanto mayor convección). Se han destacado también en la Figura los episodios de polvo africano, los cuales coinciden (especialmente a principios de año) con los episodios con máximos niveles de la fuente mineral. La fuente de sulfatos parece presentar también un ligero mínimo estival, aunque menos visible, que estaría relacionado con la mayor velocidad de oxidación de SO₂ a sulfato. Sin embargo, dado que una componente de esta fuente es industrial, es esperable que no se detecte ninguna tendencia estacional ya que la actividad industrial no suele variar a lo largo del año. Las emisiones del tráfico, por el contrario, suelen maximizar en invierno aunque esta tendencia no es realmente apreciable en Zaragoza. Únicamente si se suman las contribuciones del tráfico y el polvo de carretera es posible apreciar un cierto máximo a principios de año. Este mismo máximo de principios de año es también visible para la fuente de nitratos, lo cual se corresponde con la mayor estabilidad atmosférica de este compuesto en invierno. En general, todos los contaminantes de origen antropogénico presentan máximos a principios de año, cuando se registraron fuertes episodios de contaminación de origen local. La fuente industrial también muestra esta misma tendencia.

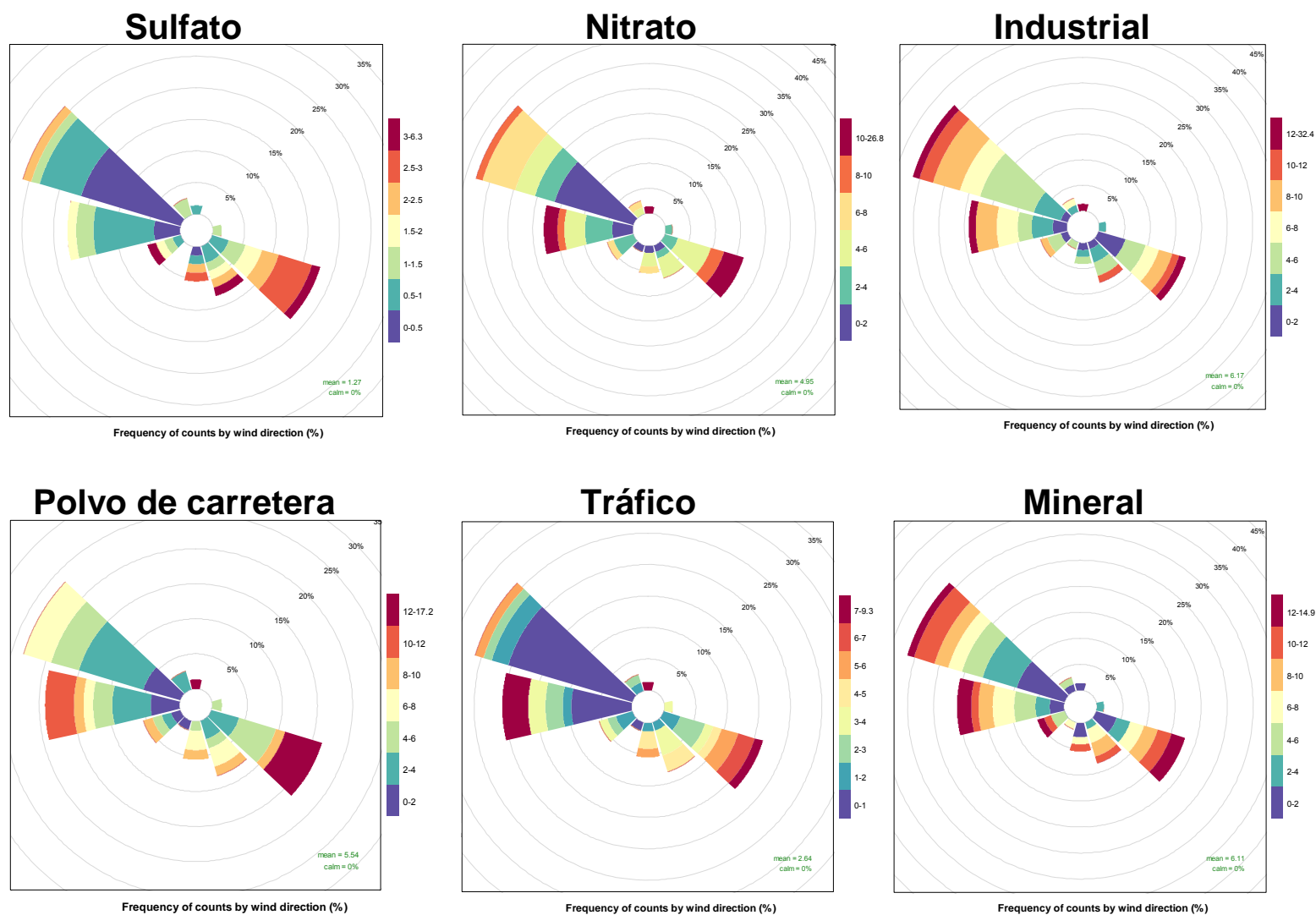


Figura 2.4.19. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las contribuciones de los factores de PM₁₀ identificados.

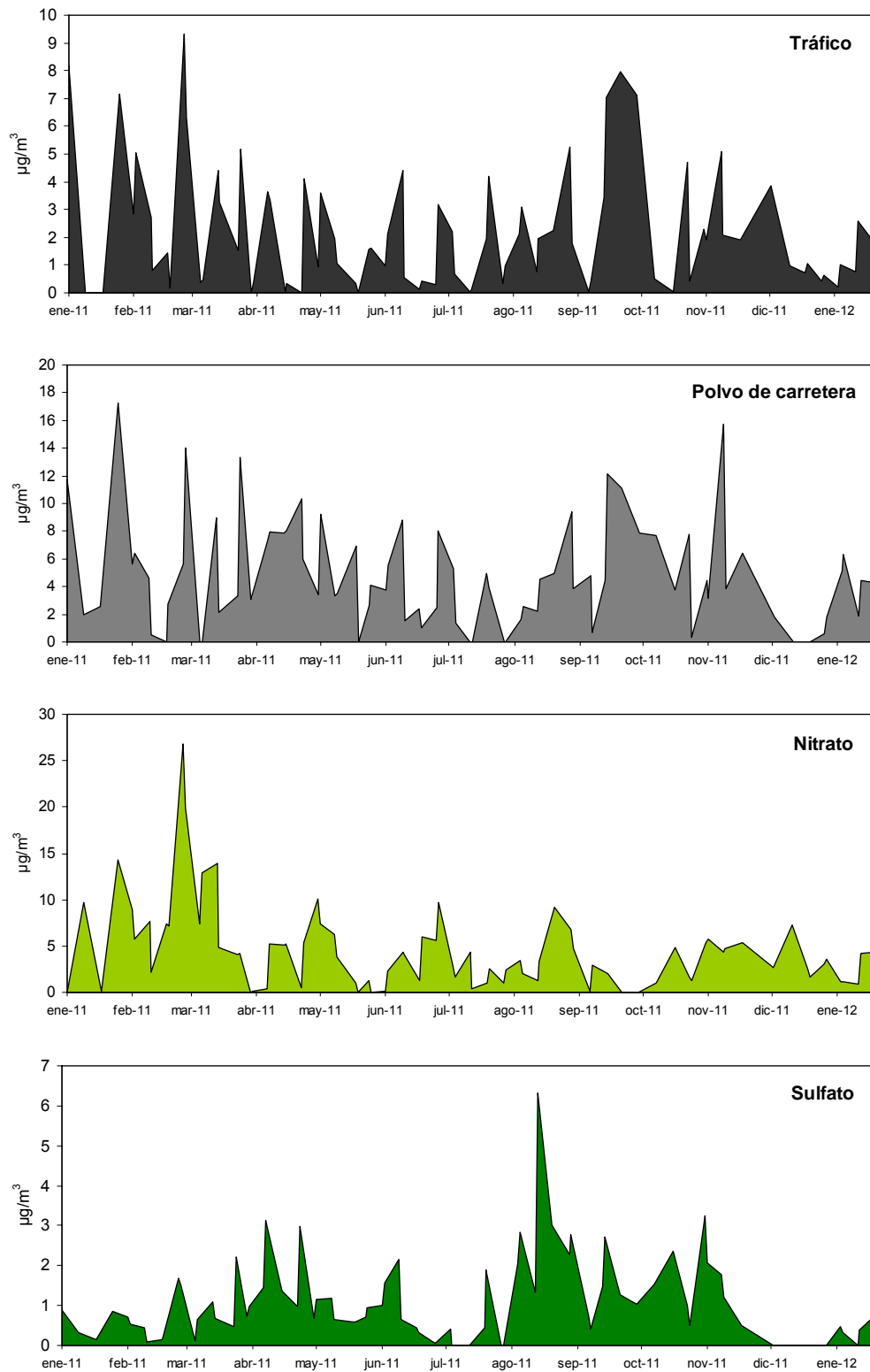


Figura 2.4.20. Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de PM₁₀ identificadas en Zaragoza.

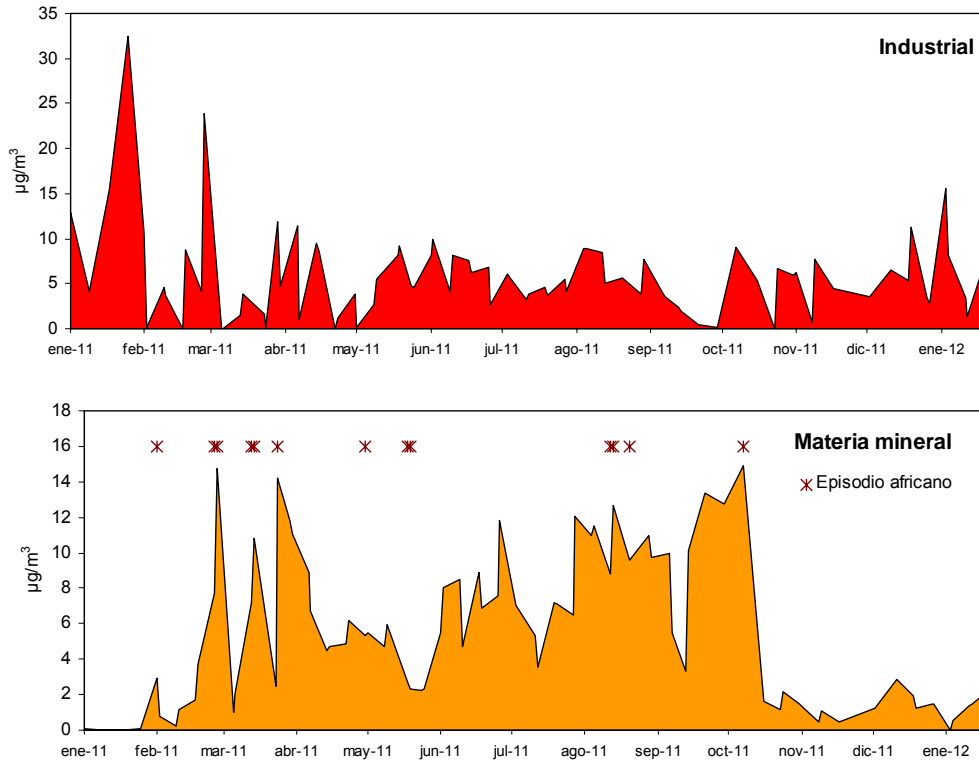


Figura 2.4.20. Continuación

2.4.7.2. Fuentes de PM_{2.5}

Al aplicar el modelo a los datos de PM_{2.5} se alcanzó la convergencia con soluciones válidas para 4, 5 y 6 factores, pero la interpretación de las fuentes presentaba limitaciones para todas ellas. En general, se considera que la distribución entre las fuentes en los tres casos no es ideal, observándose siempre mezclas entre distintas fuentes. Finalmente se optó por la solución de 6 factores, conscientes de sus limitaciones:

- Tráfico vehicular + Industria: contiene EC del tráfico y los trazadores de la industria identificados en PM₁₀ (OC, Al₂O₃, K, P) (20% de PM_{2.5}).
- Tráfico #2: EC, Fe, Mn, Cu, Zn, Ba (3% de PM_{2.5}).
- Materia mineral: Ca, K, Mg, Rb, Sr (14% de PM_{2.5}).
- Sulfato/combustión de fuel-oil: SO₄²⁻, V, Cr, Ni, As (14% de PM_{2.5}).
- Sulfato + OC: SO₄²⁻, Na, P, V (27% de PM_{2.5}).
- Nitrato: NO₃⁻ (18% de PM_{2.5}).

Los perfiles químicos de los factores obtenidos en la solución de 6 factores se resumen en la Figura 2.4.21. La interpretación de estos factores como fuentes de emisión es la siguiente:

Tráfico vehicular + industria: esta fuente incluye los trazadores identificados en el análisis de PM₁₀ en la fuente industrial (OC, Al₂O₃, K), pero aparecen mezclados con EC como trazador del tráfico vehicular. Se trataría así de una fuente de emisiones antropogénicas locales.

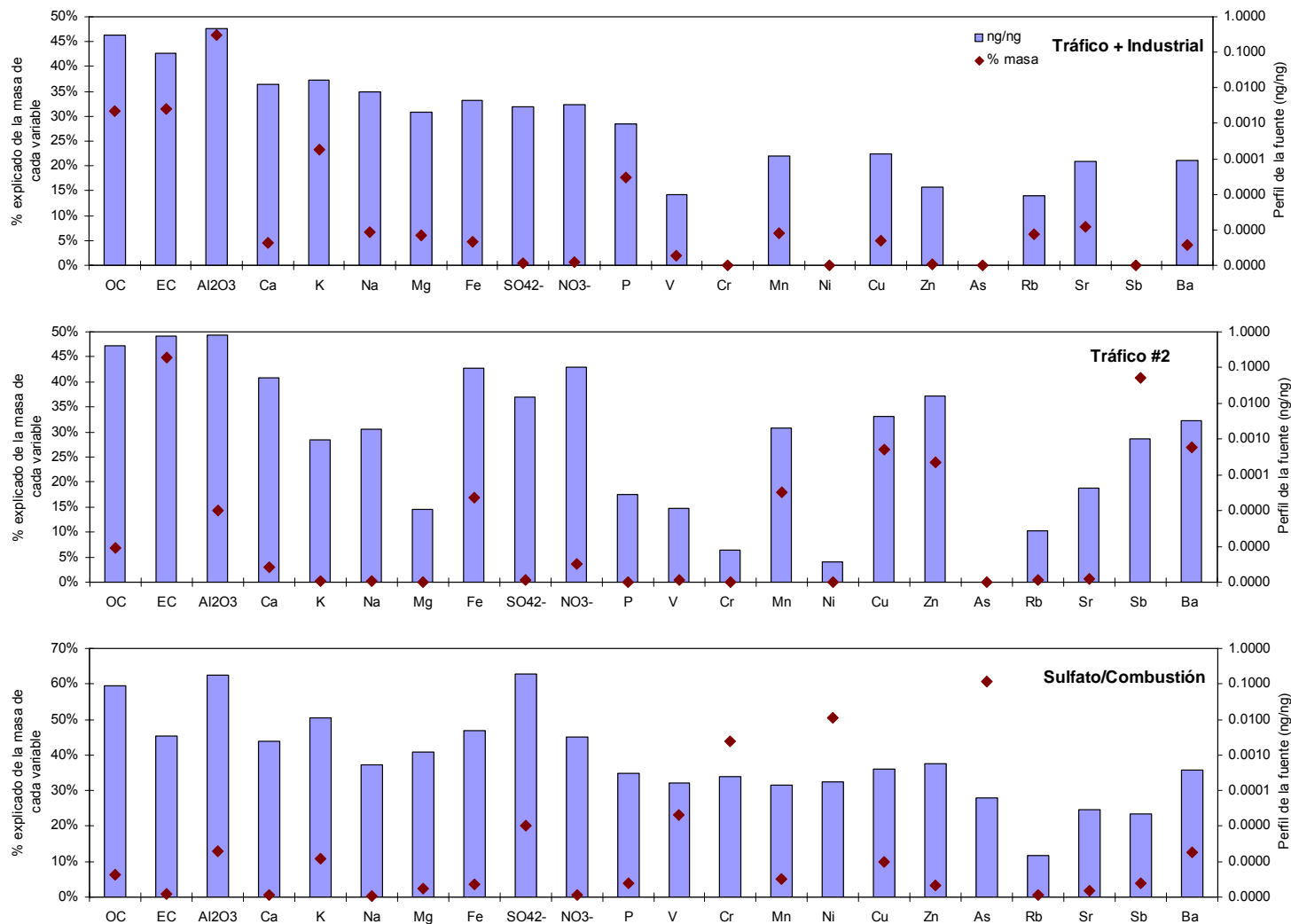


Figura 2.4.21. Perfil químico de los 6 factores identificados en PM_{2.5} en Zaragoza, tras el análisis con PMF.

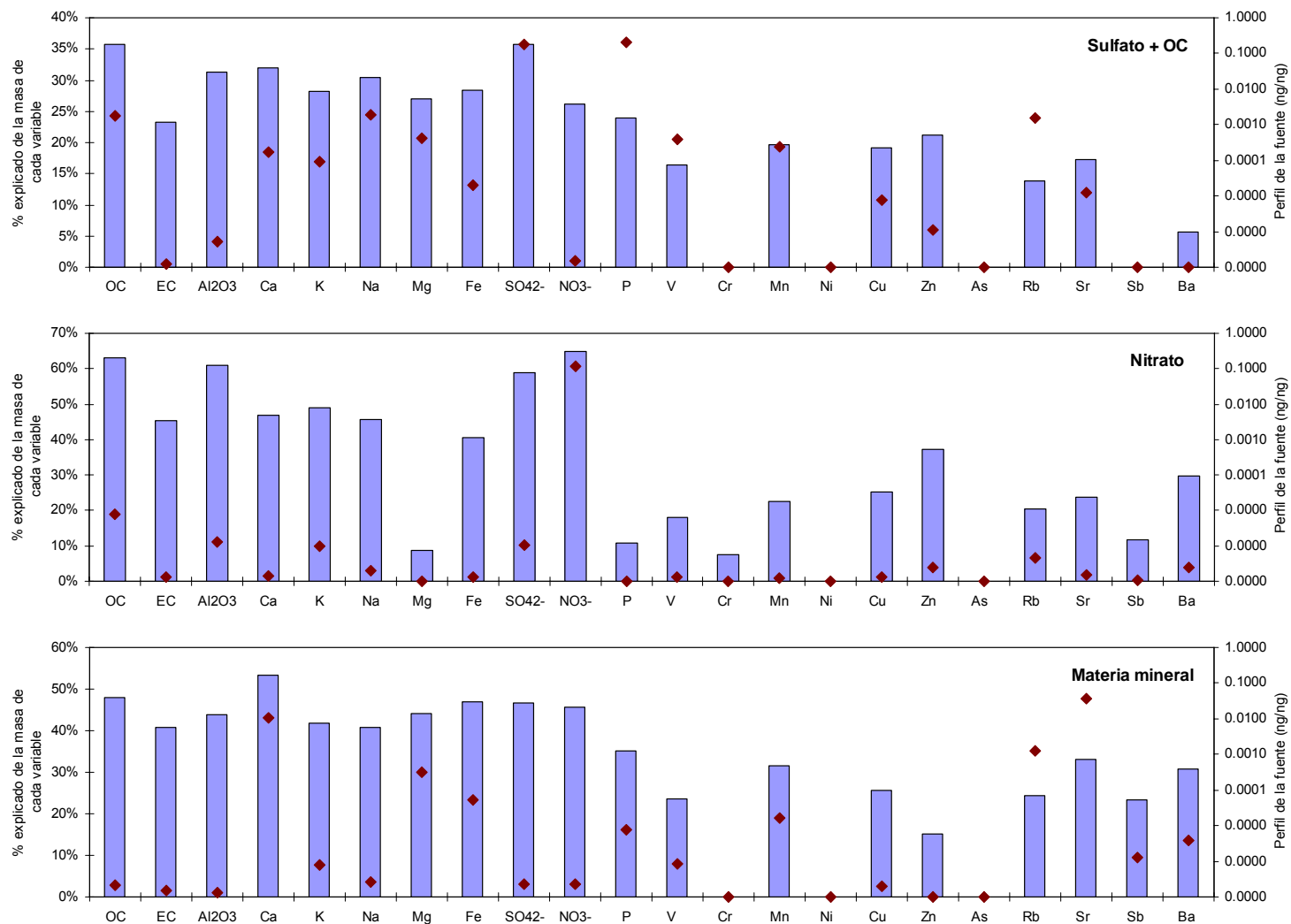


Figura 2.4.21. Continuación.

Tráfico: esta fuente engloba los trazadores clásicos de las emisiones del tubo de escape (EC) y también del polvo de carretera (Fe, Mn, Cu, Zn, Ba), aunque su contribución en cuanto a masa es reducida (únicamente 3% de PM_{2.5}). Sin embargo, como se ha descrito anteriormente, las emisiones del tráfico se incluyen también en la fuente “tráfico+industria”.

Materia mineral: con Ca, K, Mg y Rb como trazadores al igual que en PM₁₀.

Sulfato/combustión de fuel-oil: fuente de aerosoles secundarios, de origen local y regional, al igual que en PM₁₀. Destaca el hecho de que la fuente de sulfatos parece desdoblarse en 2 (ver a continuación), una fuente con una clara componente regional y con marcada estacionalidad (un máximo estival), y otra fuente probablemente más ligada a emisiones urbanas y asociada a trazadores industriales como V, Cr, Ni y As.

Sulfato + OC: Segunda fuente de sulfato, esta vez asociado a OC y Na como trazadores mayoritarios. Como se ha descrito en el párrafo anterior, parece tratarse de una fuente de sulfato regional, debido a que presenta un máximo estival característico y a que el sulfato se asocia con Na.

Nitrato: otra fuente de aerosoles secundarios, también discriminada en el análisis de PM₁₀. Sin embargo, al contrario que en PM₁₀ donde el nitrato se asociaba al Na, en PM_{2.5} no se aprecia esta asociación lo cual indica que se trata de nitrato de granulometría fina, como era esperable en PM_{2.5}.

La reconstrucción de la masa de PM_{2.5} a partir de la suma de los factores identificados permite simular en promedio el 98% de la masa de partículas (Figura 2.4.22), con una buena correlación entre los valores diarios modelizados y los obtenidos por gravimetría. Se confirma de este modo la validez de esta solución.

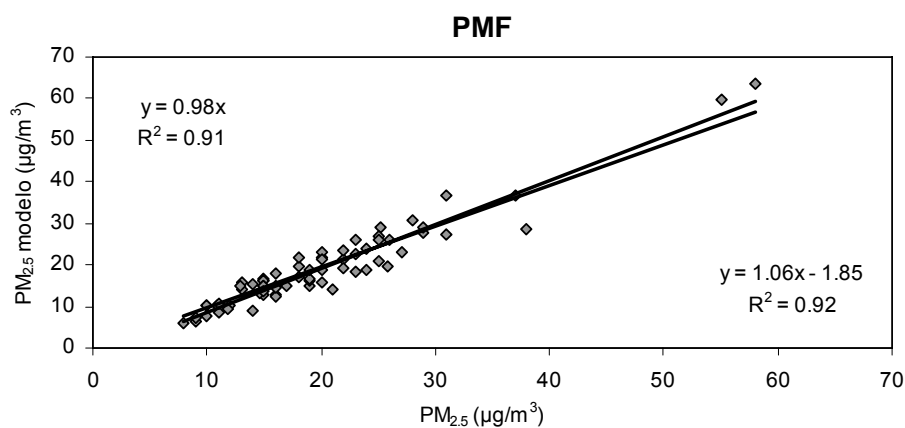


Figura 2.4.22. Correlación entre los valores diarios de PM_{2.5} determinados por gravimetría y aquellos modelizados, en Zaragoza

En términos de masa, la Figura 2.4.23 muestra la contribución media de los 6 factores al promedio de PM_{2.5} anual, así como durante los episodios con mayores (PM_{2.5}>25 µg/m³) y menores (PM_{2.5}<percentil 25) niveles de partículas. En general, se observan diferencias entre los tres escenarios que son ligeramente mayores que en el caso de PM₁₀. En promedio anual, la suma de carbono orgánico (OC) y sulfato predomina en la composición de PM_{2.5}, con un 27% de la masa y que representaría así una suma de emisiones antropogénicas (tráfico e industria) en Zaragoza. Esta interpretación se corrobora al observar que la segunda fuente con mayor contribución en cuanto a masa de PM_{2.5} es la suma de tráfico e industria, con el 20% de la masa, indicando de nuevo que se trata de emisiones antropogénicas en el entorno urbano. Posiblemente, la

fuelle “sulfato + OC” contiene una mayor componente regional, al tratarse principalmente de aerosoles secundarios aunque de origen antropogénico. Los nitratos, la materia mineral y la fuente de sulfato/combustión contribuyen con porcentajes similares (entre 14-18%) a la masa de PM_{2.5}.

Durante los episodios con concentraciones elevadas de PM_{2.5} (>25 µg/m³, 16 días) la composición química es similar al promedio, aunque se detectan incrementos en la contribución de nitratos (25%) y una disminución de la fuente de sulfato y carbono orgánico (21%). El incremento de la fuente de nitratos podría indicar que se trata de episodios de estancamiento anticiclónico invernales, en los que aumenta la contribución de nitrato por: (1) el mayor estancamiento atmosférico, y (2) la mayor estabilidad térmica del nitrato a bajas temperaturas. Se detecta también un aumento del 50% en valores absolutos de de la fuente de tráfico e industrial (6.6 µg/m³ frente a 4.0 µg/m³ en promedio anual, 21% de PM_{2.5}). Por último, durante los episodios con menores niveles de partículas (PM_{2.5}<perc25) aumenta de nuevo la contribución de los sulfatos y el carbono orgánico (38%), probablemente indicando que se trata de episodios de advección de masas de aire limpio que reduce los niveles de partículas e incrementa la contribución de los aerosoles secundarios de origen regional.

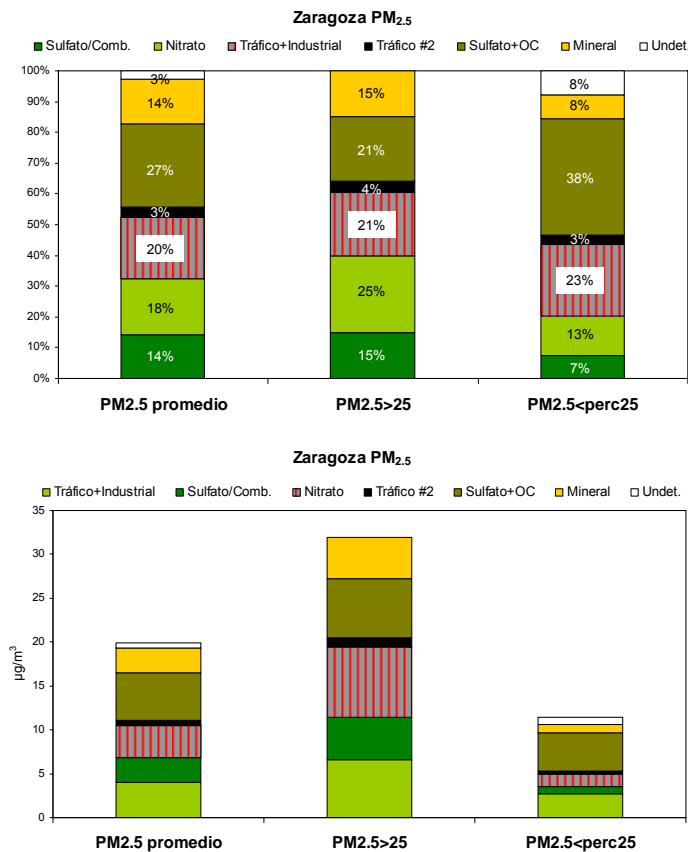


Figura 2.4.23. Contribución de fuentes para los niveles de PM_{2.5} en la estación de Zaragoza durante el año 2011: Contribución a la media anual, a los días con PM_{2.5} > valor límite anual de 25 µg/m³, y a los días con PM_{2.5}<percentil 25.

Para finalizar el análisis de contribución de fuentes, es posible alcanzar un mayor nivel de detalle al incluir tres consideraciones finales:

- Es posible descomponer la materia mineral en aportes locales o regionales, y aportes desde los desiertos africanos.

- b) Según los inventarios de emisiones, se estima que el 70% de los nitratos de origen secundario son producto de las emisiones del tráfico, y por lo tanto su contribución debe añadirse a la del factor tráfico.
- c) Tal como se describió con anterioridad, el origen último de los sulfatos y nitratos atmosféricos es antropogénico y ligado a la actividad industrial, y por ello se considera que la totalidad de la fuente de sulfato y el 30% de la fuente de nitrato (tras aplicar el 70% de nitrato al tráfico vehicular) es de origen industrial.
- d) En el caso específico de PM_{2.5} en Zaragoza, dada la evidente mezcla de fuentes, se ha considerado que: (a) la contribución en masa de la fuente “tráfico + industria” se reparte al 50% entre el tráfico vehicular y la industria, y (b) la contribución en masa de la fuente “sulfato + OC” se reparte también al 50% entre el tráfico vehicular y la industria.

Al aplicar estas consideraciones finales, se obtiene la contribución de fuentes en promedio anual para PM₁₀ que se muestra en la Figura 2.4.24. Se observa de este modo que la contribución final del tráfico vehicular alcanza el 39% de PM₁₀, mientras que los aportes industriales representan el 43% y la materia mineral, el 14%. La contribución de la materia mineral en PM_{2.5} se reduce con respecto a PM₁₀ (14% frente a 23% en PM₁₀). La contribución del tráfico es ligeramente inferior en PM_{2.5} (39% frente a 41% en PM₁₀), mientras que lo contrario ocurre con la industria (43% frente a 34% en PM₁₀).

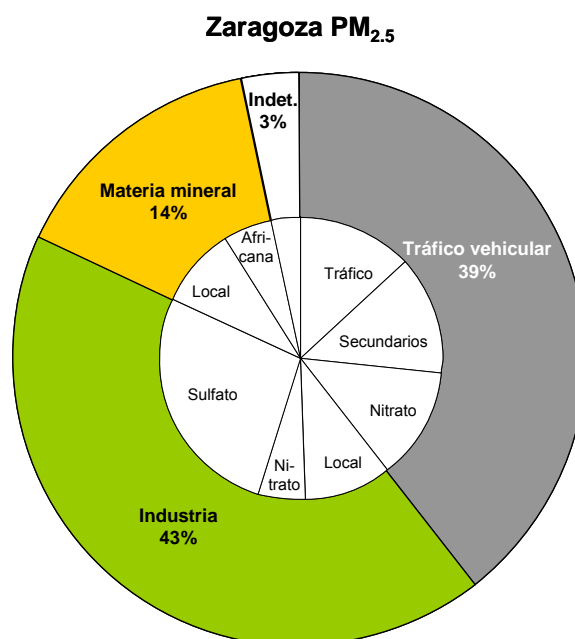


Figura 2.4.24. Contribución de fuentes definitiva al promedio anual de PM_{2.5}, aplicando consideraciones específicas.

Finalmente, la distribución geográfica de las fuentes de PM_{2.5} se confirma a través de diagramas de rosas de viento (Figura 2.4.25). Al igual que se describió para PM₁₀, las contribuciones de fuentes se distribuyen de forma relativamente homogénea entre las dos direcciones del viento predominantes. Todas las fuentes muestran niveles elevados en la dirección Sudeste, coincidiendo con el cauce del Ebro. Además, los sulfatos, el carbono orgánico y las emisiones del tráfico maximizan en la dirección 270°, mientras que el nitrato lo hace ligeramente más al Norte (dirección 300°). Finalmente, y al igual que en PM₁₀, la materia mineral presenta contribuciones elevadas en todas las direcciones más frecuentes.

Análisis estacional de la contribución de los factores de PM_{2.5}

El análisis de contribución de fuentes con PMF permite también observar la evolución estacional de las contribuciones de las diferentes fuentes (Figura 2.4.26). La fuente de tráfico muestra contribuciones elevadas a principios de año, al igual que en PM₁₀, y lo mismo ocurre con la fuente mixta tráfico/industria. Los nitratos maximizan en invierno de forma muy marcada en PM_{2.5}, confirmándose así que se trata de nitrato de granulometría fina, principalmente nitrato amónico, que es estable en invierno pero no en verano. En PM₁₀, al tratarse de una mezcla de nitrato sódico y amónico, no se apreciaba esta tendencia estacional de forma tan clara. La suma de sulfato y carbono orgánico secundario muestra un máximo estival muy marcado, lo cual consolidaría la idea de que se trata de una fuente con una componente regional elevada, principalmente debido a que el carbono orgánico de origen local procedería del tráfico y por tanto maximizaría en invierno, mientras que el OC regional suele maximizar en verano. Los sulfatos originados en un entorno más cercano a la ciudad de Zaragoza (relacionados con procesos industriales y de combustión de fuel-oil) no muestran ninguna tendencia estacional en concordancia con su origen industrial. Por último, la materia mineral en PM_{2.5} carece también de ciclo estacional, coincidiendo en ocasiones pero no en todo momento con los episodios de transporte de materia mineral africana.

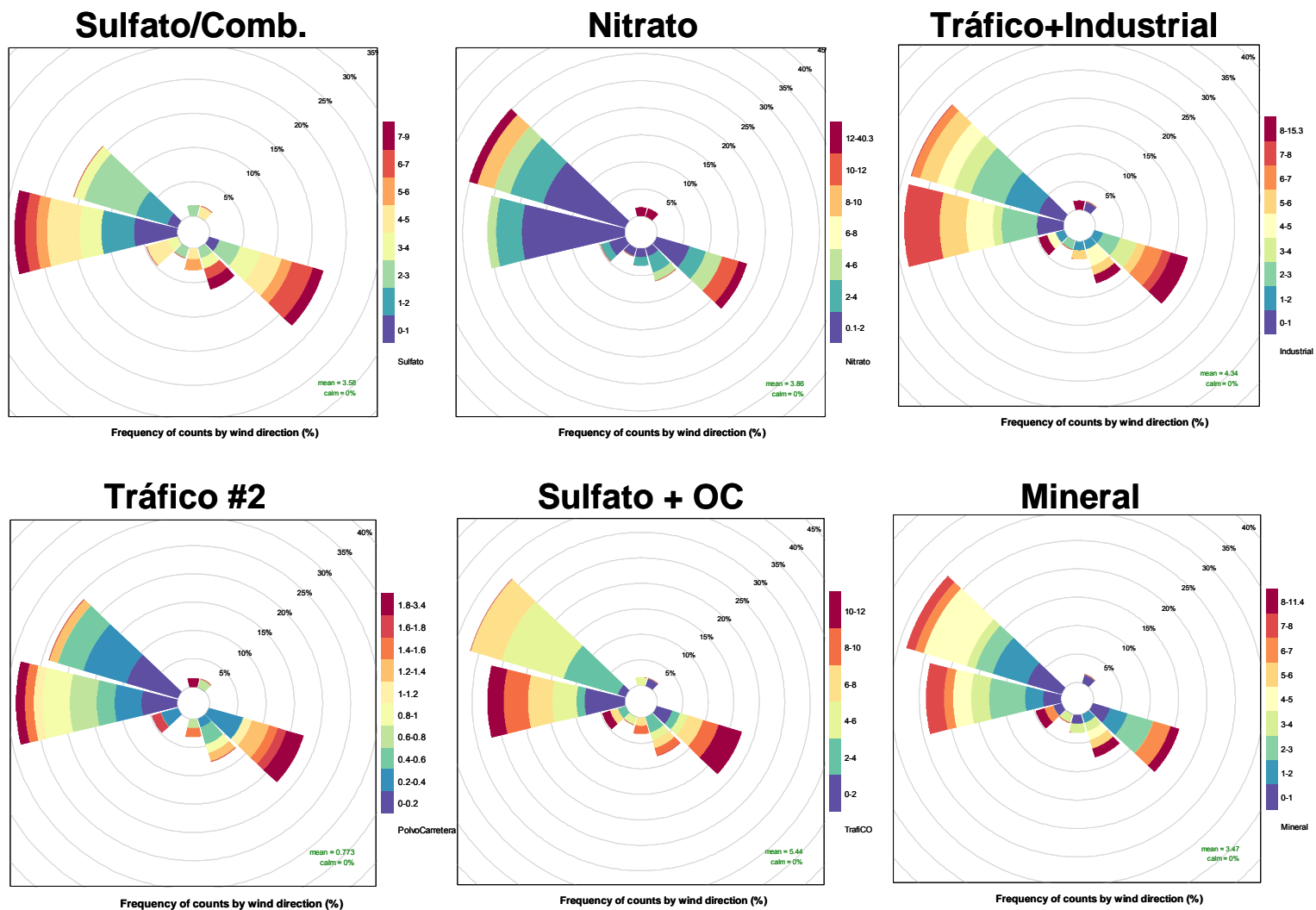


Figura 2.4.25. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las contribuciones de los factores de PM_{2.5} identificados.

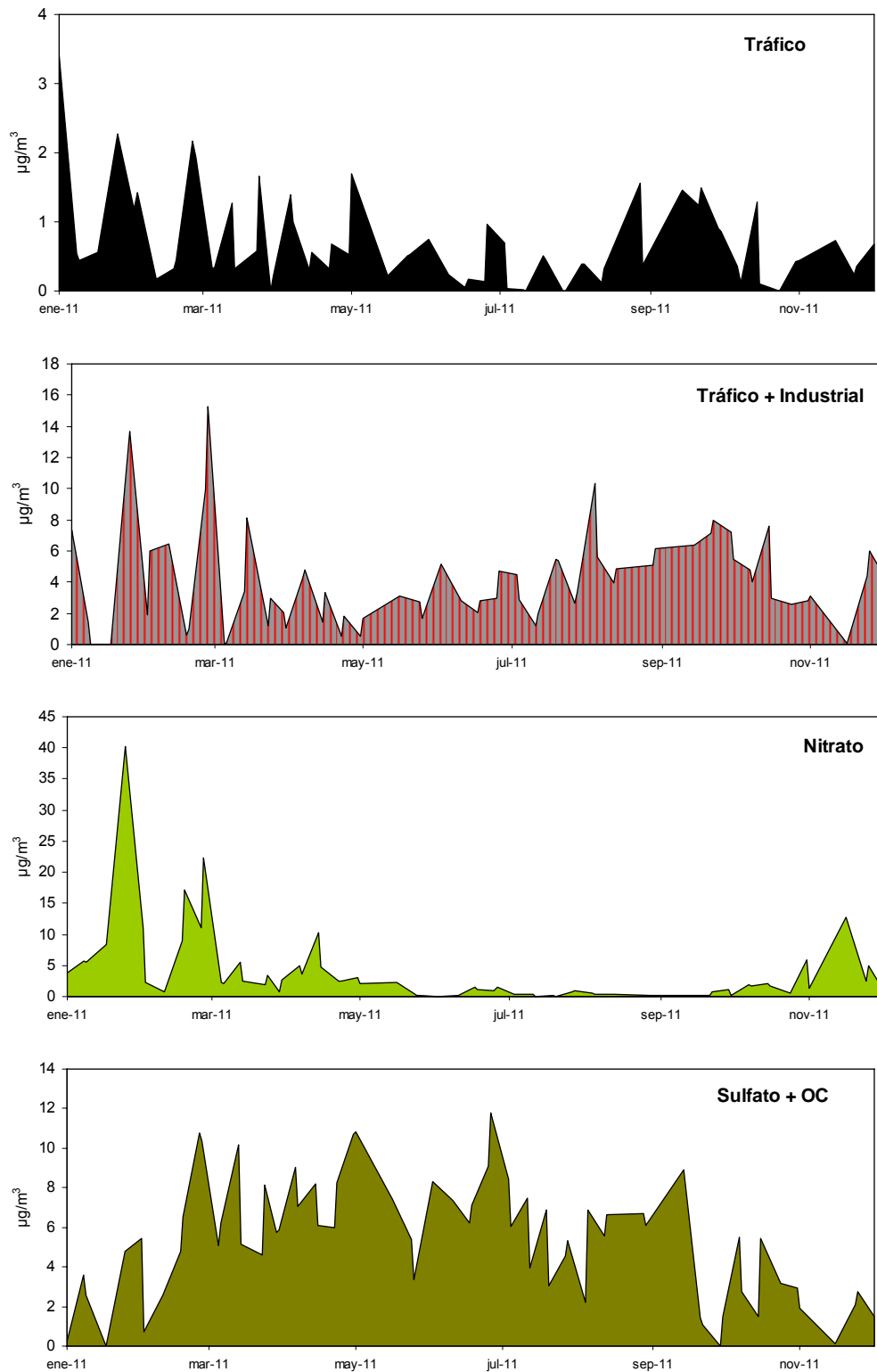


Figura 2.4.26. Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de PM_{2.5} identificadas en Zaragoza.

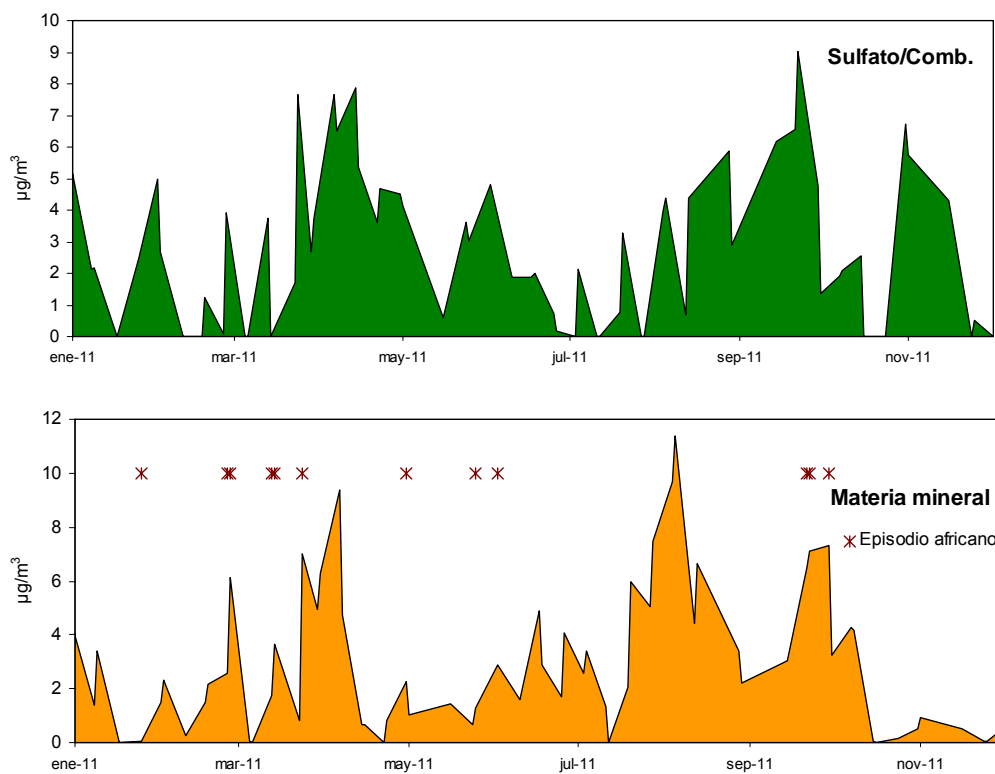


Figura 2.4.26. Continuación.

2.4.8. Conclusiones

El muestreo de material particulado atmosférico (PM₁₀ y PM_{2.5}) en una estación de fondo urbano de la ciudad de Zaragoza fue llevado a cabo entre 13/01/2011 y 31/12/2011. La estación de medida se ubicó en uno de los patios exteriores del edificio de la Cámara de Comercio, en la Avenida San Juan de la Peña, con coordenadas geográficas 41°40'08"N y 0°52'18"O, y a una altitud de 195 m sobre el nivel del mar. Este emplazamiento se seleccionó dado su carácter representativo del fondo urbano con influencia de tráfico e industrial.

Los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} oscilaron durante el periodo de estudio entre 7 y 81 µg/m³ (PM₁₀) y 8-58 µg/m³ (PM_{2.5}), con un promedio anual de 25 µg/m³ de PM₁₀ y 20 µg/m³ de PM_{2.5}. Los principales componentes de PM₁₀ en Zaragoza son los aerosoles carbonosos (32% de la masa, compuesta por 27% de materia orgánica, OM, y 5% carbono elemental, EC), los compuestos inorgánicos secundarios (SIA; 25%) y la materia mineral (23%). El aerosol marino y los elementos traza representan fracciones menores, con el 3% y 1% de la masa, respectivamente. Esta misma distribución se encuentra al analizar la fracción fina (PM_{2.5}), que está esencialmente compuesta por materia carbonosa (36%, compuesta por 31% OM y 5% EC) seguida por los compuestos secundarios inorgánicos (SIA, 26%) y la materia mineral (22%). De nuevo, el aerosol marino y los elementos traza son minoritarios (2% y 1%). En este punto es necesario destacar una anómala contribución de la materia mineral a la fracción fina, lo cual parece un rasgo característico de la estación de medida de Zaragoza ya que, habitualmente, la granulometría de la materia mineral es típicamente gruesa y por ello su influencia en PM_{2.5} suele verse reducida con respecto a PM₁₀. Esto no ocurre en Zaragoza, lo que indicaría la existencia en el entorno de la estación de medida o a escala urbana de fuentes de materia mineral de granulometría fina (diferentes de fuentes típicas de materia mineral gruesa como pueden ser la resuspensión de polvo de carretera o las emisiones ligadas a actividades como construcción y demolición). Ocasionalmente, el aluminio en forma de Al₂O₃ se puede encontrar asociado a procesos industriales, lo cual podría dar lugar a su mayor presencia en la fracción PM_{2.5}. Como rasgo característico de este emplazamiento de medida destacan así la granulometría fina de la materia mineral y la similitud en la composición relativa de las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5}.

Del conjunto de elementos traza analizados, el Pb cuenta con un nivel límite anual en la legislación de 500 ng/m³. Se contemplan también niveles objetivo para 2013 de Cd (5 ng/m³), As (6 ng/m³) y Ni (20 ng/m³). Los niveles medios anuales de estos elementos en Zaragoza (Pb=4 ng/m³, con un máximo diario de 15 ng/m³, Cd= 0.08 ng/m³, con un máximo diario de 0.3 ng/m³, As=0.3 ng/m³, con un máximo diario de 0.8 ng/m³, Ni=1 ng/m³, con un máximo diario de 6 ng/m³) se encuentran por tanto muy por debajo de dichos valores límite y objetivo, en promedio anual.

Durante los episodios de contaminación en Zaragoza (PM₁₀>50 µg/m³), destaca el mayor porcentaje de masa indeterminada, lo cual podría estar relacionado con una mayor incertidumbre analítica pero también con una mayor humedad relativa ambiental y por tanto un mayor porcentaje de agua absorbida en los filtros. El porcentaje de masa no determinada químicamente disminuye de forma muy marcada desde los episodios de contaminación local o regional hasta los episodios africanos. Al margen de esta diferencia principal, destaca la similitud entre la composición química de PM₁₀ durante los tres tipos de episodio (>50 µg/m³, >35 µg/m³, y NAF), con contribuciones muy similares de los aerosoles carbonosos (26-32%) y los compuestos inorgánicos secundarios (20-25%). Además, esta composición presenta escasas diferencias con respecto al promedio anual. En PM_{2.5}, el material particulado en los principales episodios de contaminación (PM_{2.5}>25 µg/m³) se caracteriza por presentar

rasgos muy similares a la fracción gruesa (PM₁₀). Predominan de nuevo los aerosoles carbonosos (37% de la masa), seguidos por los aerosoles secundarios inorgánicos (28%) y la materia mineral (22%). Estos resultados parecerían indicar que la estación de medida en Zaragoza no recibe la influencia directa de focos de contaminación puntuales, sino que por el contrario es representativa de los niveles y la composición química promedio del material particulado atmosférico a escala urbana. De este modo, los niveles de partículas pueden incrementar durante episodios de estancamiento atmosférico llegando a superar los valores límite anuales establecidos por la directiva 2008/50/CE, mientras que la composición química de las partículas permanece en promedio relativamente constante. Estos episodios de estancamiento atmosférico se caracterizan por estabilidad atmosférica con frecuentes inversiones térmicas y formación de nieblas. El desarrollo de nieblas durante estos episodios (ligadas a una mayor humedad relativa) es probablemente el responsable del mayor porcentaje de masa indeterminada identificada en los días con niveles más elevados de PM₁₀ y PM_{2.5}.

Al evaluar los aerosoles carbonosos, se observa que el ratio OC/EC promedio en Zaragoza es de 4.7 tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5}, que es representativo de estaciones urbanas aunque sin influencia directa de emisiones del tráfico y comparable a otras estaciones urbanas españolas. Este ratio OC/EC muestra una elevada variabilidad temporal, con una sucesión de episodios con altos y bajos valores de OC/EC oscilando entre 2 y 15 pero sin variaciones estacionales significativas. Los días de máxima variación del ratio OC/EC se interpretan principalmente como disminuciones en las contribuciones de las fuentes vehiculares (tráfico). El cálculo del ratio OC/EC característico de las emisiones primarias (OC/EC_{prim}) permite cuantificar la contribución de los aerosoles carbonosos primarios y secundarios al aerosol orgánico total: los aerosoles orgánicos secundarios (SOC) son predominantes con un 65% del carbono orgánico, frente al 35% de los aerosoles orgánicos primarios (POC). Los aerosoles orgánicos secundarios constituyen así el 75% del carbono total (TC), y el 13% de la masa de PM_{2.5}. De este modo, queda patente la relevancia de la fracción orgánica secundaria a la hora de diseñar planes de mejora de la calidad del aire efectivos para Zaragoza. Se evidencia así también que la principal fuente de aerosoles carbonosos en la estación de medida seleccionada en Zaragoza es de origen secundario, es decir, no se trata principalmente de las emisiones directas de los vehículos sino que existe una componente muy significativa de partículas formadas en la atmósfera, posiblemente a partir de las emisiones del tráfico pero también de otras fuentes (posiblemente, industriales) de compuestos orgánicos gaseosos o semi-volátiles. Es interesante destacar que tanto el análisis de las especies carbonosas como la aplicación de modelos receptores coinciden en asignar a un origen industrial el 45% de la masa de OC en PM₁₀.

Además, la correlación entre OC y EC permite también calcular la fracción de OC (en µg/m³) que procede de fuentes que no son de combustión. Estas fuentes suelen considerarse el fondo de OC a escala regional. En el caso de Zaragoza, esta contribución sería así de 2.3-2.4 µg/m³ de OC, y representaría en promedio el 46% de la masa total de aerosoles carbonosos. Este valor parece muy elevado para un núcleo urbano de las características de Zaragoza, y por ello se concluye la existencia de al menos un foco emisor de carbono orgánico en el entorno de la estación de medida o a escala urbana, que emitiría carbono orgánico no asociado a carbono elemental (por tanto, por un proceso no de combustión). Debido a estas características, se trataría probablemente de una fuente de tipo industrial, como la industria papelera.

La distribución granulométrica de los diferentes elementos y compuestos analizados en Zaragoza se caracteriza por ser extremadamente fina para la mayoría de los componentes analizados, y ello parece un rasgo característico de este emplazamiento

de medida. En promedio anual el ratio PM_{2.5}/PM₁₀ es de 0.80, valor muy elevado si se compara con otras regiones españolas en las que este ratio oscila entre 0.5-0.7. A lo largo de los estudios realizados durante el periodo 1999-2011, únicamente se registraron valores tan elevados en Tarragona, en un emplazamiento urbano-industrial bajo influencia de la industria petroquímica. En este análisis destaca el hecho de no encontrar ningún elemento o componente con granulometría gruesa (PM_{2.5}/PM₁₀<30%), lo cual es habitual en otras zonas de estudio. Al realizar el balance iónico entre Na⁺ y Cl⁻ se observa una elevada dispersión de los datos (R²=0.49), que parece indicar la existencia de fuentes adicionales de al menos uno de los componentes. Otras fuentes características de cloro y sodio pueden ser la industria o la materia mineral (en el caso del sodio).

La identificación y cuantificación de las fuentes que contribuyen a los niveles de partículas atmosféricas en una determinada zona de estudio es posible a través de la aplicación de modelos receptores, en este caso el modelo PMF (Positive Matrix Factorization). En Zaragoza, este modelo se ha aplicado a una matriz compuesta por 83 muestras y 22 variables en PM₁₀, y 69 muestras y 22 variables en PM_{2.5}. Es necesario destacar que el número de muestras disponible en ambas fracciones es relativamente bajo para un análisis de este tipo, y que ello incrementa la incertidumbre en los resultados. Es necesario destacar que dos variables relevantes, NH₄⁺ y Cl⁻, han sido excluidas del análisis debido a la elevada incertidumbre de estos datos.

Al aplicar el modelo a los datos de PM₁₀ se alcanzó la convergencia con una solución válida que contempla 6 factores, caracterizados por los siguientes trazadores:

- Polvo de carretera o rodadura: Al₂O₃, Cu, Zn, Cr, Sb, Mn, Cr, As (19% de PM₁₀).
- Tráfico vehicular: OC, EC, Al₂O₃, Fe, Cu, Sr, Sb (9% de PM₁₀).
- Materia mineral: Ca, K, Mg, Rb (22% de PM₁₀).
- Sulfato/combustión de fuel-oil: SO₄²⁻, Na, V, Ni, Ba (4% de PM₁₀).
- Nitrato: NO₃⁻, Na (18% de PM₁₀).
- Industrial: OC, Al₂O₃, K, As (24% de PM₁₀).

Al cuantificar las contribuciones de estas fuentes a la masa de PM₁₀ se obtiene que el tráfico vehicular contribuye con el 41% de PM₁₀, mientras que los aportes industriales representan el 34% y la materia mineral, el 23%. Se estima que la fuente de sulfato/combustión de fuel-oil incluye, al menos parcialmente, aportes de emisiones industriales del entorno costero mediterráneo y/o aportes de las emisiones de barcos en el Este de la cuenca mediterránea.

Al aplicar el mismo modelo a los datos de PM_{2.5} se alcanzó la convergencia con soluciones válidas para 4, 5 y 6 factores, pero la interpretación de las fuentes presentaba limitaciones para todas ellas. En general, se considera que la distribución entre las fuentes en los tres casos no es ideal, observándose siempre mezclas entre distintas fuentes. Finalmente se optó por la solución de 6 factores, conscientes de sus limitaciones:

- Tráfico vehicular + Industria: contiene EC del tráfico y los trazadores de la industria identificados en PM₁₀ (OC, Al₂O₃, K, P) (20% de PM_{2.5}).
- Tráfico #2: EC, Fe, Mn, Cu, Zn, Ba (3% de PM_{2.5}).
- Materia mineral: Ca, K, Mg, Rb, Sr (14% de PM_{2.5}).
- Sulfato/combustión de fuel-oil: SO₄²⁻, V, Cr, Ni, As (14% de PM_{2.5}).
- Sulfato + OC: SO₄²⁻, Na, P, V (27% de PM_{2.5}).
- Nitrato: NO₃⁻ (18% de PM_{2.5}).

En $PM_{2.5}$, la contribución del tráfico vehicular alcanza el 39% de PM_{10} , mientras que los aportes industriales representan el 43% y la materia mineral, el 14%. La contribución de la materia mineral en $PM_{2.5}$ se reduce con respecto a PM_{10} (14% frente a 23% en PM_{10}), pero sigue destacando por ser especialmente elevada para $PM_{2.5}$. La contribución del tráfico es ligeramente inferior en $PM_{2.5}$ (39% frente a 41% en PM_{10}), mientras que lo contrario ocurre con la industria (43% frente a 34% en PM_{10}). Al igual que en PM_{10} , en $PM_{2.5}$ se detectan también posibles aportes de emisiones de barcos y/o industrias costeras mediterráneas.

2.5. Monzón

2.5.1. Composición y fuentes del material particulado (PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{2.5-10})

El muestreo de material particulado atmosférico (PM₁₀ y PM_{2.5}) sobre filtros de fibra de cuarzo en Monzón fue llevado a cabo entre 12/01/2011 y 15/12/2011. Tal como se describió en secciones anteriores, la estación de medida se ubicó en la C/ Calvario, en las inmediaciones de un parque infantil próximo a una escuela municipal, con coordenadas geográficas 41°54'55"N y 0°11'31"O y a una altitud de 272 m sobre el nivel del mar. Este emplazamiento se seleccionó dado su carácter representativo del fondo urbano con influencia de tráfico e industrial, ya que al Este del término municipal de Monzón se encuentra un polígono industrial con industrias dedicadas a diversas actividades como fabricación de ferroaleaciones, cloruro férrico, carburos de calcio, material plástico y policloruro de vinilo, así como un secadero de cereales.

Se utilizaron dos captadores de alto volumen PM1025 MCV a 30 m³/h con cabezales de corte para PM₁₀ y PM_{2.5}. Los filtros utilizados fueron de fibra de cuarzo Albet. Semanalmente se recogieron dos muestras de PM₁₀ y dos de PM_{2.5}, lo cual durante 2011 resultó en un total de 47 muestras válidas de PM₁₀ y 49 de PM_{2.5} (sobre 88 esperadas para cada fracción). Por tanto, el porcentaje de muestras válidas fue del 53% y 56% para PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente. Estos valores son muy inferiores a los obtenidos en estudios anteriores (en torno al 90%), aunque para el presente estudio deben considerarse aceptables. Estos bajos porcentajes son debidos a dificultades técnicas durante el mes de junio y también a un elevado porcentaje de muestras no válidas o invalidadas (es decir, la muestra fue recogida pero es invalidada para su análisis gravimétrico).

Los resultados de los análisis químicos de las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} en Monzón se resumen en las Tablas 2.5.1a-b, en las que se recogen los valores medios, máximos y mínimos de los componentes mayoritarios y traza analizados. La composición media del material particulado, así como de la fracción PM_{2.5-10} (diferencia calculada entre PM₁₀ y PM_{2.5}), se muestra en la Figura 2.5.1.

En promedio, la masa total de partículas determinada por medio de análisis químicos alcanza el 83-84% del peso determinado por gravimetría en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. Estos valores se encuentran dentro del rango habitual de otras ciudades españolas y europeas en las que se ha aplicado la misma metodología (>80%, Querol et al., 2001, 2004; Alastuey et al., 2006; Viana et al., 2007).

Los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} oscilaron durante el periodo de estudio entre 14 y 69 µg/m³ (PM₁₀) y 8-52 µg/m³ (PM_{2.5}), con un promedio anual de 32 µg/m³ de PM₁₀ y 23 µg/m³ de PM_{2.5}. Estos niveles pueden considerarse representativos del periodo de estudio. Según los resultados presentados en las Tablas 2.5.1a y 2.5.1b y en la Figura 2.5.1, los principales componentes de PM₁₀ en Monzón son la materia mineral (34% de PM₁₀) y los aerosoles carbonosos (30% de la masa, compuesta por 28% de materia orgánica, OM, y 2% carbono elemental, EC), seguidos por los compuestos inorgánicos secundarios (SIA; 19%, sulfato, nitrato y amonio). El aerosol marino y los elementos traza representan fracciones menores, con el 2% y 1% de la masa, respectivamente. Una distribución similar se encuentra al analizar la fracción fina (PM_{2.5}), aunque en ella predomina la materia carbonosa (31%, compuesta por 29% OM y 2% EC) sobre la mineral (27%), también seguidos por los compuestos secundarios inorgánicos (SIA, 24%). De nuevo, el aerosol marino y los elementos traza son minoritarios (1% en ambos casos). Destaca la contribución de la materia mineral en PM_{2.5}, ya que aunque esta disminuye con respecto a PM₁₀ como era esperable dada su granulometría gruesa, la fracción mineral se mantiene muy elevada

en PM_{2.5} (27%). La fracción indeterminada (que incluye principalmente agua, heteroátomos no determinados y la incertidumbre analítica), por otra parte, es similar en ambas fracciones (14-16%). En cuanto a la fracción PM_{2.5-10}, ésta se compone en su mayor parte por materia mineral (58%), materia orgánica (OM, 23%), y la fracción indeterminada (9%). Los aerosoles secundarios inorgánicos (5%) y el aerosol marino (3%) representan contribuciones menores. En general, es posible concluir que esta composición de PM₁₀, PM_{2.5} y PM_{2.5-10} puede considerarse representativa de estaciones urbanas con influencia industrial (Querol et al., 2008). Se confirma así la clasificación de la estación de medida realizada en secciones anteriores en base únicamente a los niveles medios anuales de PM. Como rasgo característico de este emplazamiento de medida destaca la relativa similitud en la composición relativa de las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5}.

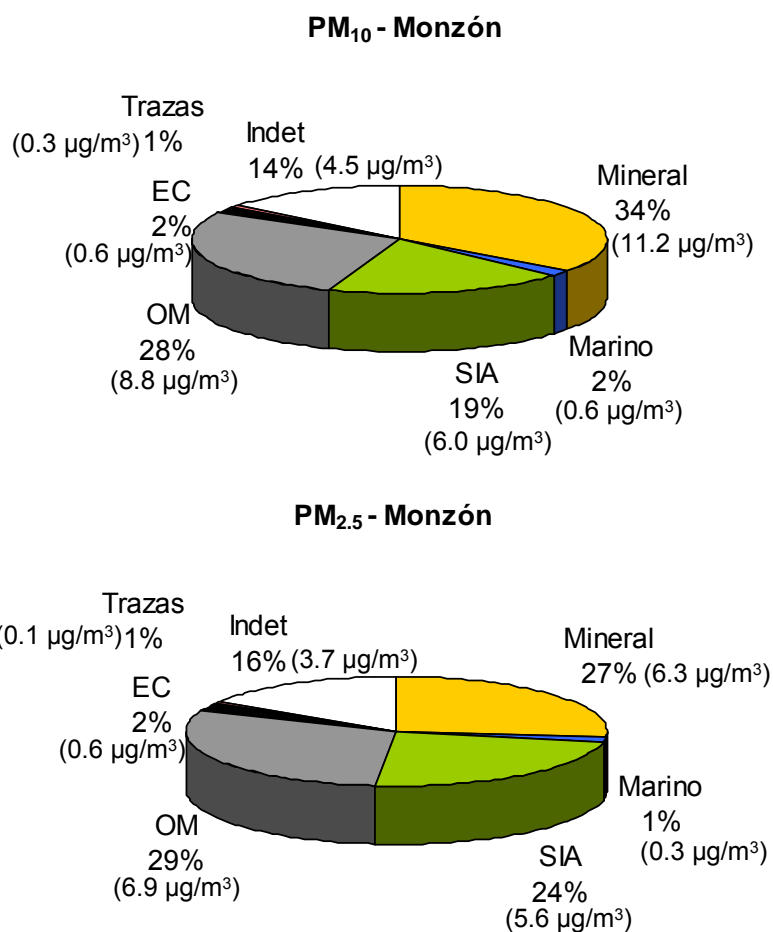


Figura 2.5.1. Composición media de PM₁₀, PM_{2.5} y PM_{2.5-10} en Monzón durante 2011. SIA: compuestos inorgánicos secundarios. OM+EC: materia orgánica y carbono elemental. Indet.: indeterminado.

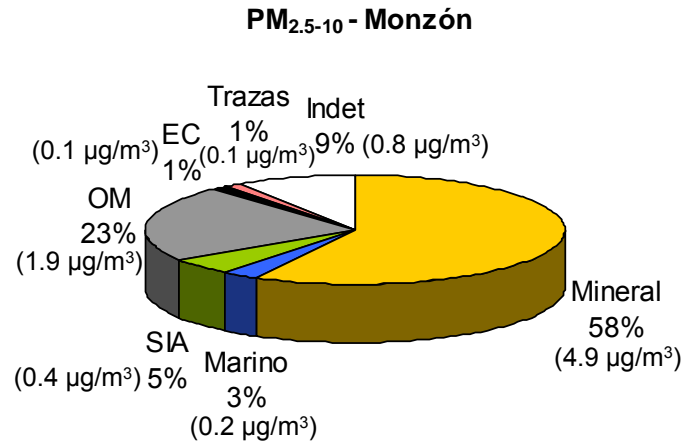
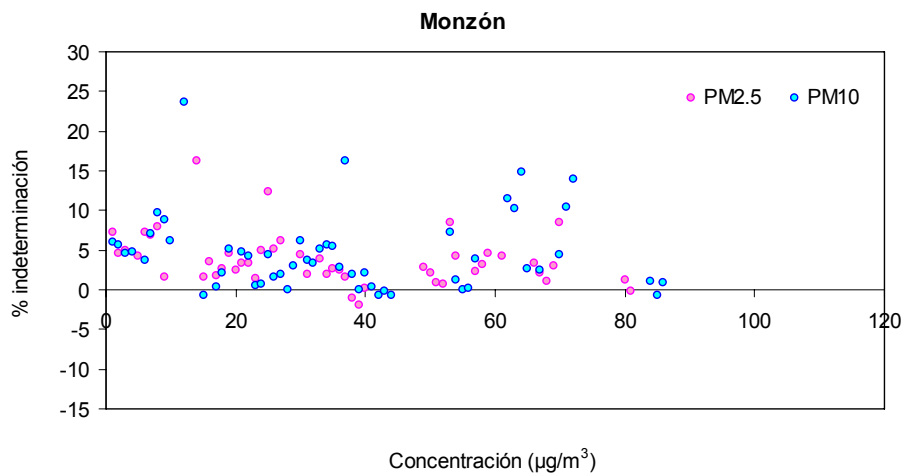


Figura 2.5.1. Continuación.

La variabilidad del porcentaje de la masa indeterminada (14-16% en promedio anual) con respecto a las concentraciones diarias de PM₁₀ y PM_{2.5} se muestra en la Figura 2.5.2. El objeto de este estudio es interpretar el origen de la fracción indeterminada, en función de su posible estacionalidad o dependencia de factores como la masa total de partículas o de alguno de sus componentes químicos. En el caso de Monzón, los resultados muestran que, en promedio, no se detecta una dependencia con las concentraciones elevadas de PM, de tal modo que el % de indeterminación se mantiene relativamente constante dentro del rango aproximado de 0% a 15%, con únicamente un número reducido de puntos con un % de indeterminación superior. Además, el % de indeterminación es mayoritariamente positivo (>0), lo que implica que existe un % de masa cuyo origen no se ha determinado y que está probablemente relacionado con la absorción de moléculas de agua por parte del filtro o las partículas recogidas sobre él, así como por agua de formación y cristalización de componentes del material particulado. No se detecta ninguna tendencia estacional de la masa indeterminada en PM₁₀ ni en PM_{2.5}.

Figura 2.5.2. Relación entre la concentración media diaria de PM₁₀ y PM_{2.5} en Monzón y el % de masa indeterminada según los análisis químicos.

En base a los niveles y la composición química presentada en las Tablas 2.5.1.a y 2.5.1.b, es posible comparar los resultados con los valores límite establecidos por las directivas 2008/50/CE, 2004/107/CE (elementos traza) y el RD 102/2011. Según los resultados, en Monzón no se superaría ni el valor límite anual de PM₁₀ (40 µg/m³, 32 µg/m³ en Monzón) ni el de PM_{2.5} (25 µg/m³, 23 µg/m³ en Monzón), aunque se

encontraría muy próximo a este último. Tampoco se superaría por un margen muy escaso el valor límite diario para PM₁₀ (percentil 90.4, equivalente a 49 µg/m³ en Monzón e inferior al límite de 50 µg/m³). Del conjunto de elementos traza analizados y sometidos a legislación específica, el Pb cuenta con un nivel límite anual de 500 ng/m³. Se contemplan también niveles objetivo para 2013 de Cd (5 ng/m³), As (6 ng/m³) y Ni (20 ng/m³). Los niveles medios anuales de estos elementos en Monzón (Pb=4 ng/m³, con un máximo diario de 10 ng/m³, Cd= 0.1 ng/m³, con un máximo diario de 0.4 ng/m³, As=0.4 ng/m³, con un máximo diario de 0.9 ng/m³, Ni=1.5 ng/m³, con un máximo diario de 5.5 ng/m³) se encuentran por tanto muy por debajo de dichos valores límite y objetivo, en promedio anual.

Al comparar los resultados obtenidos en Monzón con los de diferentes ciudades españolas en las que se ha aplicado la misma metodología (Querol et al., 2003, 2004 y 2008, Tabla 2.5.2), es posible extraer las siguientes conclusiones:

- Los niveles de PM₁₀ se encuentran en el límite inferior de lo registrado en estaciones urbanas españolas. Como se ha descrito en secciones anteriores, es necesario destacar que se ha detectado un descenso generalizado en los niveles de partículas en España a partir del año 2008, y que ello puede ser debido tanto a factores meteorológicos como al periodo de recesión económica o a medidas para la mejora de la calidad del aire. El origen último de este descenso no se ha determinado de forma definitiva aún, pero dificulta la comparación de los niveles de partículas registrados en 2011 con los de años anteriores. Se observa una situación similar para PM_{2.5}, aunque es necesario destacar de nuevo que los niveles de PM_{2.5} obtenidos en Monzón son elevados en relación con el tamaño de la ciudad.
- Los niveles de materia mineral en PM₁₀ y PM_{2.5} en Monzón son máximos con respecto a otras estaciones de fondo urbano bajo influencia industrial (34% de PM₁₀ y 27% de PM_{2.5}). Se trata así de un rasgo destacado del material particulado en esta estación, y es similar a los resultados obtenidos en Zaragoza (materia mineral = 23% de PM₁₀ y 22% de PM_{2.5}). Por tanto, los resultados de Monzón destacan por el elevado contenido en materia mineral de la fracción PM₁₀ y PM_{2.5}. Esta elevada contribución de materia mineral indicaría la presencia de una fuente de emisión en el entorno cercano de la estación y específica de la zona de estudio. En valores absolutos, los niveles medios de los principales componentes minerales se encuentran en rangos habituales para estaciones españolas (SiO₂=3.9 µg/m³; CO₃²⁻=2.8 µg/m³; Al₂O₃=1.3 µg/m³; Ca=1.9 µg/m³; Fe=0.6 µg/m³; K=0.4 µg/m³; Mg=0.2 µg/m³), aunque la suma de estos componentes representa un porcentaje elevado de PM₁₀. Además de la existencia de una fuente cercana de materia mineral, la menor contribución en masa de los compuestos inorgánicos secundarios (ver párrafo siguiente) podría resultar en una mayor contribución porcentual de la materia mineral. El análisis de la granulometría y tendencias estacionales de estos y otros componentes en secciones posteriores ayudarán en la interpretación de esta contribución elevada.
- Los compuestos inorgánicos secundarios (SIA, suma de SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺), trazadores del transporte atmosférico a escala regional y de emisiones industriales, se encuentran en el rango inferior de las estaciones urbanas-industriales españolas para PM₁₀ y PM_{2.5}. En ambas fracciones, el compuesto secundario inorgánico mayoritario es el sulfato, con una importante componente de origen industrial.

Tabla 2.5.1.a Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en PM₁₀. N, n^o de muestras, OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, SIA, compuestos inorgánicos secundarios. % det, porcentaje de determinación.

Monzón PM ₁₀								
µg/m ³	Promedio	Min.	Max.		ng/m ³	Promedio	Min.	Max.
N	38				Cu	10	2	24
PM ₁₀	32	14	57		Zn	14	3	36
OM+EC	5.5	2.7	13.6		Ga	0.20	0.02	0.8
OC	4.9	2.6	11.8		Ge	<0.01	<0.01	0.4
EC	0.6	<0.1	1.7		As	0.4	<0.01	0.9
SiO ₂	3.9	0.3	12.3		Se	0.26	<0.01	0.7
CO ₃ ²⁻	2.8	0.1	9.3		Rb	1.1	0.11	3.8
Al ₂ O ₃	1.3	0.1	4.1		Sr	6	0.3	15
Ca	1.9	0.1	6.2		Y	0.2	<0.01	0.9
Fe	0.6	0.03	1.3		Zr	6	<0.01	15
K	0.4	0.1	1.0		Nb	0.5	<0.01	1.4
Na	0.3	0.03	1.0		Mo	0.9	<0.01	7
Mg	0.2	0.01	0.6		Cd	0.10	<0.01	0.4
					Sn	1.3	0.5	3.0
SO ₄ ²⁻	2.7	0.6	8.2		Sb	0.6	0.02	2.6
NO ₃ ⁻	1.9	0.1	12.7		Cs	0.08	<0.01	0.31
Cl	0.2	0.05	1.1		Ba	9	0.7	19
NH ₄ ⁺	1.6	0.3	4.8		La	0.39	0.03	1.16
					Ce	0.75	0.07	2.28
					Pr	0.08	<0.01	0.30
Mineral	11.2	0.7	32.1		Nd	0.31	0.03	0.92
CIS	6.0	1.1	20.0		Sm	0.06	<0.01	0.20
OM+EC	9.5	4.8	23.0		Eu	0.02	<0.01	0.06
Marino	0.6	0.1	2.1		Gd	0.06	<0.01	0.22
Trazas	0.3	<0.1	1.2		Tb	0.01	<0.01	0.03
Indet.	4.5	<0.1	24		Dy	0.06	<0.01	0.19
% det.	87	40	104		Ho	0.01	<0.01	0.04
OC/EC	14.2	3.3	94.2		Er	0.02	<0.01	0.09
					Tm	<0.01	<0.01	<0.01
					Yb	0.02	<0.01	0.08
					Lu	<0.01	<0.01	<0.01
					Hf	0.16	<0.01	0.48
					Ta	0.07	<0.01	0.66
					W	0.12	<0.01	1.24
					Tl	0.04	<0.01	0.13
					Pb	3.6	0.8	10
					Bi	0.07	<0.01	0.19
					Th	0.10	<0.01	0.40
					U	0.10	<0.01	0.28

ng/m ³	Promedio	Min.	Max.
Li	0.66	0.04	3
Be	0.02	<0.01	0.09
P	34	<0.01	75
Sc	0.04	<0.01	0.3
Ti	36	1.82	103
V	3.3	1.18	10
Cr	1.3	0.1	3
Mn	135	5.0	1119
Co	0.3	0.02	0.9
Ni	1.5	<0.01	6

Tabla 2.5.1.b Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en PM_{2.5}. N, n° de muestras, OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, SIA, compuestos inorgánicos secundarios. % det, porcentaje de determinación.

Monzón PM _{2.5}								
µg/m ³	Promedio	Min.	Max.		ng/m ³	Promedio	Min.	Max.
N	49				Cu	6	1.1	13
PM ₁₀	23	8	52		Zn	11	<0.01	35
OM+EC	4.4	1.6	10.5		Ga	0.11	<0.01	0.95
OC	3.8	1.6	9.3		Ge	<0.01	<0.01	0.4
EC	0.6	<0.1	1.2		As	0.31	<0.01	0.9
SiO ₂	2.2	<0.1	11.5		Se	0.24	<0.01	0.7
CO ₃ ²⁻	1.6	<0.1	9.5		Rb	0.72	0.12	4.1
Al ₂ O ₃	0.7	<0.1	3.8		Sr	3.1	<0.01	15.2
Ca	1.1	<0.1	6.3		Y	0.10	<0.01	1.0
Fe	0.3	<0.1	1.3		Zr	5	<0.01	15
K	0.3	<0.1	1.2		Nb	0.25	<0.01	0.88
Na	0.2	<0.1	0.7		Mo	<0.01	<0.01	6.9
Mg	0.1	<0.1	0.8		Cd	0.10	<0.01	0.72
					Sn	1.0	0.2	2.8
SO ₄ ²⁻	2.6	0.4	7.8		Sb	0.3	<0.01	1.3
NO ₃ ⁻	1.6	<0.1	11.6		Cs	0.05	<0.01	0.34
Cl	0.1	<0.1	0.6		Ba	4.1	<0.01	17
NH ₄ ⁺	1.4	0.1	3.9		La	0.22	<0.01	1.15
					Ce	0.43	<0.01	2
Mineral	6.3	<0.1	34.5		Pr	0.04	<0.01	0.27
CIS	5.6	1.3	17.8		Nd	0.17	<0.01	0.89
OM+EC	7.5	2.9	18.0		Sm	0.03	<0.01	0.21
Marino	0.3	0.1	1.2		Eu	0.01	<0.01	0.06
Trazas	0.1	<0.1	0.5		Gd	0.03	<0.01	0.21
Indet.	3.7	<0.1	16		Tb	<0.01	<0.01	0.04
% det.	84	53	110		Dy	0.03	<0.01	0.19
OC/EC	13.0	1.6	89.4		Ho	<0.01	<0.01	0.04
					Er	0.01	<0.01	0.09
					Tm	<0.01	<0.01	0.02
					Yb	0.01	<0.01	0.09
					Lu	<0.01	<0.01	<0.01
					Hf	0.14	<0.01	0.46
					Ta	<0.01	<0.01	0.30
					W	<0.01	<0.01	0.49
					Tl	0.03	<0.01	0.14
					Pb	2.98	0.31	10
					Bi	0.05	<0.01	0.2
					Th	0.03	<0.01	0.4
					U	0.05	<0.01	0.3

ng/m ³	Promedio	Min.	Max.
Li	0.40	<0.01	3
Be	0.01	<0.01	0.09
P	21	<0.01	71
Sc	0.04	<0.01	0.33
Ti	21	<0.01	101
V	2.8	0.2	13
Cr	0.7	0.24	3
Mn	59	7.9	217
Co	0.14	7.88	0.6
Ni	1.03	<0.01	4

Tabla 2.5.2. Composición química promedio (en % de PM) de PM₁₀ y PM_{2.5} en Monzón durante 2011, y comparación con resultados de estaciones ubicadas en diferentes comunidades autónomas españolas (Querol et al., 2003 y 2004). OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, SIA, compuestos inorgánicos secundarios. Indet.: indeterminado. ND: Sin datos. *Cartagena-Santa Ana registra valores altos de aporte mineral debido a los trabajos de construcción próximos a la estación de medida durante el periodo de estudio.

Estación/año	F. rural		F. suburbano		F. suburbano-ind.		F. urbano		F. urbano-industrial						Hotspots de tráfico			
	Monagrega	Montserrat	Burgos	Mallorca	Cartagena	Onda	Alcobendas	Melilla	Barcelona	Huelva	Llodio	Bailén	Cartagena	Tarragona	Monzón	Madrid	Madrid	Barcelona
					Sta. Ana		2001	2007	CSIC		2001		Bastarrece	2001	2011	1999	2007	Sagrera
PM ₁₀ (µg/m ³)	21	19	29	28	45*	28	32	39	45	37	32	62	47	37	32	48	41	46
%																		
OM+EC	13	20	27	18	10	14	33	22	24	17	26	24	24	24	30	37	31	25
Mineral	25	25	21	28	37*	34	27	28	25	32	23	37	23	25	34	32	31	33
Marino	3	3	4	11	5	3	4	13	4	8	7	2	3	6	2	2	3	5
SIA	36	32	22	27	22	22	20	23	27	21	27	19	19	28	19	16	17	23
SO ₄ ²⁻	18	15	10	14	10	15	9	11	12	13	17	11	11	13	8	9	7	11
NO ₃ ⁻	12	11	7	8	8	4	6	8	11	5	5	5	6	11	6	4	6	8
NH ₄ ⁺	6	6	6	5	4	3	5	4	4	4	5	2	3	4	5	3	4	4
indet.	23	21	27	16	25	28	17	13	20	22	17	19	31	18	14	13	17	14
PM _{2.5} (µg/m ³)	12	14	22	18	22	20	25	19	30	19	24	33	ND	22	23	34	21	28
OM+EC	ND	27	25	29	18	ND	37	36	33	32	35	32	ND	35	31	51	47	44
Mineral	ND	12	13	16	14	ND	11	16	14	14	10	17	ND	9	27	16	12	15
Marino	ND	2	4	5	3	ND	2	5	2	4	5	1	ND	5	1	1	3	3
SIA	ND	36	23	36	32	ND	21	32	31	29	31	27	ND	33	24	19	26	30
SO ₄ ²⁻	ND	17	11	20	16	ND	11	17	14	19	20	17	ND	18	11	11	11	15
NO ₃ ⁻	ND	11	5	6	8	ND	5	5	10	3	3	5	ND	9	7	4	7	8
NH ₄ ⁺	ND	8	6	11	9	ND	6	7	6	7	7	4	ND	6	6	4	7	7
indet.	ND	22	36	14	33	ND	28	11	21	21	20	23	ND	19	16	12	11	9

F: Fondo.

Ind.: industrial.

Tabla 2.5.3. Rangos medios de concentración habituales de elementos traza para estaciones de fondo urbano y fondo rural en España en PM₁₀, junto con los niveles medios registrados en estaciones bajo la influencia de actividades antropogénicas específicas (industrias tales como acerías, cerámica, metalurgia, etc.). Metal.: metalurgia. Querol et al. (2007). Mon: Monzón. Se destacan en negra y cursiva los niveles especialmente elevados en Monzón.

ng/m ³	Mon	Fondo rural		Fondo urbano		Acería	Acero inoxidable	Metal. (cobre)	Metal. (zinc)	Petroquímica		Industria cerámica		Fabr. ladrillo
		min	max	min	max	mean	mean	mean	mean	min	max	min	max	mean
Li	0.7	0.1	0.2	0.2	0.7	0.4	0.8	0.4	0.4	0.4	1.1	0.6	1.2	2.0
Be	0.02	0.03	0.02	0.02	0.05	0.06	0.02	0.05	0.06	0.01	0.06	0.02	0.05	0.07
Sc	0.04	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.3	0.3	0.5	0.3
Ti	36	7	19	18	83	25	52	71	35	22	66	33	56	99
V	3.3	2	5	2	15	8	25	6	12	8	21	4	6	138
Cr	1.3	1	1	2	8	25	35	2	3	3	5	3	7	3
Mn	135	5	5	4	23	87	25	15	13	8	12	6	8	23
Co	0.26	0.1	0.1	0.2	0.5	0.5	0.7	0.3	0.4	0.2	0.8	0.4	0.7	0.6
Ni	2	2	3	2	7	33	24	4	7	4	9	3	4	24
Cu	10	2	8	7	88	33	15	67	17	20	28	4	11	66
Zn	14	12	26	14	140	420	103	41	492	31	56	45	194	21
Ga	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3	0.4	0.3	0.4	0.2	0.1	0.4	0.2	0.4	1.2
Ge	<0.01	0.1	0.3	0.04	0.3	0.2	0.2	0.3	0.04	0.14	0.22	0.05	0.2	0.1
As	0.4	0.3	0.4	0.3	1.6	1.8	1.2	4.9	1.0	0.5	2.1	1.7	5.2	1.6
Se	0.3	0.3	0.5	0.3	1.3	2.8	0.7	1.3	0.6	0.5	0.7	1.0	2.4	2.2
Rb	1.1	0.5	0.6	0.5	1.8	1.1	1.0	1.5	1.0	0.7	1.6	1.2	2.5	5.6
Sr	6	1	5	3	10	3	7	4	8	4.7	4.8	3	4	11
Y	0.2	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1	0.3	0.3	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4
Zr	6	3	4	2	10	2	5	2	2	2	7	10	21	4
Nb	0.45	0.05	0.1	0.05	0.4	0.1	0.23	0.2	0.14	0.1	0.3	0.2	0.3	0.36
Mo	1	3	4	2	5	16	20	4	2	2	8	2	5	4
Cd	0.1	0.2	0.2	0.1	0.7	1.2	0.3	0.6	0.7	0.1	0.3	0.6	1.6	0.3
Sn	1	1	1	1	6	38	2	2	2	1.7	2.3	1	1	NA
Sb	0.6	0.6	0.6	1	11	2	1.6	2	3.2	1	4	1	6	NA
Cs	0.08	0.04	0.04	0.03	0.13	0.10	0.07	0.09	0.07	0.03	0.23	0.14	0.31	0.47
Ba	9	5	8	4	65	14	17	18	16	8	13	12	16	16
La	0.4	0.1	0.2	0.2	0.6	0.3	0.7	0.5	0.4	0.3	0.9	0.3	0.6	1.2
Ce	0.8	0.2	0.4	0.4	1.3	0.4	0.9	0.9	0.7	0.5	1.2	0.7	1.9	2.0
Pr	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3
Hf	0.2	0.2	0.2	0.1	0.5	0.2	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.4	NA
W	0.12	0.02	0.04	0.05	0.64	0.67	0.21	0.11	0.05	0.03	0.16	0.10	0.36	0.15
Tl	0.04	0.1	0.1	0.05	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.5	2.7	2.2
Pb	4	5	9	7	57	103	19	25	20	8	25	35	106	28
Bi	0.1	0.1	0.1	0.1	1.0	0.5	0.2	1.0	0.2	0.1	0.2	0.4	1.4	0.2
Th	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3
U	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	0.0	0.1	0.1

- Los aerosoles carbonosos representan al menos el 30% de la masa de PM₁₀ y PM_{2.5} en Monzón, lo cual es elevado en el caso de PM₁₀ (similar a lo obtenido en estaciones de tráfico intenso) y habitual para estaciones urbano-industriales en el caso de PM_{2.5}. Se concluye por tanto que la influencia de las emisiones vehiculares en la estación de medida es, como mínimo, notable.
- La contribución del aerosol marino es muy reducida en Monzón, como era de esperar (1-2% de PM₁₀ y PM_{2.5}). Los niveles registrados en esta estación se

- encuentran en el rango medio-inferior de los detectados en otras estaciones ubicadas en el interior peninsular.
- Finalmente, entre los elementos traza en Monzón (Tabla 2.5.3) destacan por presentar niveles especialmente elevados dos tipos de elemento: trazadores típicamente minerales (Li, Ti, Rb, Sr, Zr, La, Ce), y trazadores de emisiones antropogénicas (Mn, Cu, Ba). Los niveles de Mn son especialmente elevados (135 ng/m³), estando próximos al valor recomendado por la OMS para la protección de la salud (150 ng/m³). Su origen estaría relacionado con la industria metalúrgica en el entorno de la estación de muestreo. El resto de elementos analizados se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano.

2.5.2. Composición química durante episodios con altos niveles de PM

En la Figura 2.5.3 se resume la composición química de PM₁₀ y PM_{2.5} durante los días con niveles más elevados de PM₁₀ y PM_{2.5} en Monzón, representativos de los principales episodios de contaminación. Como se ha descrito anteriormente, según los resultados obtenidos en 2011, en Monzón no se superaría ni el valor límite anual de PM₁₀ (40 µg/m³, 32 µg/m³ en Monzón) ni el de PM_{2.5} (25 µg/m³, 23 µg/m³ en Monzón). Tampoco se superaría por una diferencia mínima el valor límite diario para PM₁₀ (percentil 90.4, 50 µg/m³, 49 µg/m³ en Monzón). Para analizar la composición química del material particulado durante los principales episodios de contaminación se ha calculado la composición química media durante los días en los que se superaron el valor límite diario de PM₁₀ (50 µg/m³) y el valor objetivo para 2020 de PM_{2.5} (25 µg/m³), así como para los días en los que se detectó la influencia de aportes africanos (NAF). Se ha realizado también este mismo análisis para los días en los que PM₁₀>35 µg/m³ (valor arbitrario seleccionado para este análisis), dado que el número de días con PM₁₀>50 µg/m³ es limitado (4 días en total) y no se puede considerar representativo de los episodios de máxima contaminación.

En el caso de PM₁₀, se contabilizaron 13 días con aportes africanos (PM₁₀ NAF), 4 días con niveles PM₁₀>50 µg/m³ y 14 días con niveles PM₁₀>35 µg/m³. Al igual que se observó en Zaragoza, la composición química de los días con elevados niveles de contaminantes no varía en gran medida con respecto al promedio anual, detectándose en términos generales un cierto incremento en los aerosoles inorgánicos secundarios en los días con PM₁₀>50 µg/m³ y de la fracción mineral en los días con PM₁₀>35 µg/m³. Así, los días con niveles de PM₁₀ >50 µg/m³ y >35 µg/m³ destacan por una mayor contribución de la materia mineral (29% y 36%, respectivamente, frente al 34% del promedio anual), seguida por los aerosoles carbonosos (29% y 27%, frente al 30% del promedio anual) y los inorgánicos secundarios (26% y 21%, frente al 19% del promedio anual). Durante los episodios africanos, la contribución de estas tres fracciones es muy similar (26-27% de la masa cada una), mientras que incrementa la fracción indeterminada al igual que se observó durante estos días en Zaragoza. En general, destaca la similitud en la composición química del PM durante los distintos tipos de episodio, lo cual indica la relevancia de fuentes locales cuya emisión es relativamente constante a lo largo del año.

En PM_{2.5}, el material particulado en los principales episodios de contaminación (PM_{2.5}>25 µg/m³, 19 días) se caracteriza por presentar rasgos muy similares a la fracción gruesa (PM₁₀) y por mostrar un incremento relativo de la fracción mineral. Así, predomina la materia mineral (32%, frente al 27% del promedio anual), seguida por los aerosoles carbonosos (27% de la masa, frente al 31% del promedio anual), y por los aerosoles secundarios inorgánicos (23% frente al 24% en promedio anual). Al igual que en el caso de PM₁₀, esta composición no es muy diferente al promedio anual (Figura 2.5.1), aunque con un ligero incremento de la materia mineral. Por tanto, estos

resultados parecerían indicar la presencia de un foco de materia mineral en el entorno de la estación de muestreo, mientras que el resto de fuentes de emisión permanece relativamente constante. De este modo, por una parte durante episodios de estancamiento atmosférico los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} incrementarían llegando a superar el valor límite diario de PM₁₀ establecido por la directiva 2008/50/CE, mientras que la composición química de las partículas permanece en promedio relativamente constante. Por otra, a este estancamiento atmosférico se sumarían las emisiones de uno o varios focos de materia mineral en el entorno de la estación, que incrementarían así la contribución relativa de la fracción mineral.

Un caso diferente son los episodios africanos durante los cuales se registran descensos inesperados de la fracción mineral, tanto en valores absolutos como relativos. Ello podría confirmar el origen local de la materia mineral durante los episodios de contaminación, ya que los niveles registrados con muy superiores a los observados durante los episodios africanos. Destaca también el incremento de la fracción indeterminada durante estos episodios.

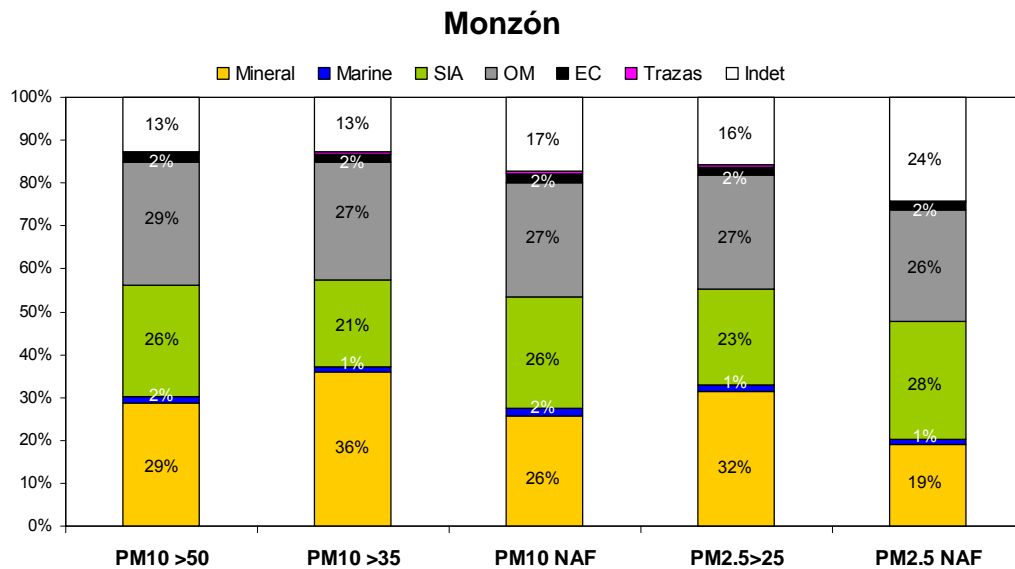


Figura 2.5.3. Composición media de PM₁₀ y PM_{2.5} en Monzón durante: días con superación del valor límite diario de PM₁₀ (50 µg/m³), días con niveles especialmente elevados de PM₁₀ (35 µg/m³), días con superación del valor límite anual de PM_{2.5} (25 µg/m³), y días con aportes de material particulado africano (NAF).

2.5.3. Cuantificación de la contribución de carbono orgánico secundario (SOC)

El ratio OC/EC constituye una herramienta útil para la interpretación del origen de los aerosoles carbonosos en un entorno urbano-industrial como el de Monzón. Tal como se ha descrito con anterioridad, la suma de ambos (OM+EC) es frecuentemente utilizada como trazador de las emisiones del tráfico vehicular. Sin embargo, el análisis más detallado de ambas fracciones por separado permite obtener información acerca de: (a) las emisiones directas desde el motor de combustión de los vehículos (a través de EC), y (b) los compuestos orgánicos (OC) que pueden haber sido emitidos directamente desde el motor de combustión, formados en la atmósfera a partir de precursores gaseosos emitidos por el mismo motor de combustión, o formados en la atmósfera a partir de otras fuentes de precursores gaseosos (por ejemplo, la vegetación). El conjunto de compuestos orgánicos formados en la atmósfera a partir de precursores gaseosos tanto antropogénicos como naturales se conoce como aerosoles orgánicos secundarios, o SOA (*Secondary Organic Aerosols*). Estos se diferencian así de los aerosoles orgánicos primarios, o POA (*Primary Organic Aerosols*). De este modo, variaciones en el ratio OC/EC puede ser interpretado como variaciones en las fuentes de aerosoles carbonosos (Viana et al., 2006).

La importancia del estudio de los aerosoles secundarios deriva de su relación con la implantación de planes y programas para la reducción de los niveles de contaminación a los que está expuesta la población. Generalmente, dichos planes y programas se enfocan únicamente hacia las emisiones primarias (basadas en inventarios de emisiones, por ejemplo, emisiones primarias de la industria, emisiones directas del tubo de escape de los vehículos, emisiones fugitivas de actividades como la construcción o demolición, etc.). Sin embargo, la aplicación de este tipo de medidas ha tenido un impacto limitado en la reducción de los niveles de contaminación atmosférica (Harrison et al., 2008). Al mismo tiempo, otros estudios (Robinson, 2007; Volkamer et al., 2009) han demostrado que los niveles de partículas orgánicas secundarias se encuentran infravalorados de forma generalizada en los estudios y por los modelos actuales, y que su contribución a los niveles de partículas es mayor de la esperada. Asimismo, estudios (de Gouw & Jiménez, 2009) demuestran que la formación de aerosoles secundarios se ve favorecida en atmósferas contaminadas, por lo que su presencia en entornos urbanos es también mayor de la esperada. Como resultado, dada la mayor contribución de las partículas secundarias a los niveles de contaminación atmosférica, los planes de mejora de la calidad del aire deben contemplar también este tipo de partículas si pretenden alcanzar una mayor efectividad. El estudio en detalle de la proporción de aerosoles primarios y secundarios en la atmósfera urbana permitirá así determinar qué fracción y por tanto qué tipo de medidas es necesario aplicar para reducir la contaminación.

Durante el periodo de estudio en Monzón se registraron promedios anuales de OC de 4.9 µg/m³ y 3.8 µg/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente, y de 0.6 µg/m³ de EC (componente gráfico derivado de procesos de combustión incompleta) en ambas fracciones granulométricas. Estos valores dan lugar a un ratio OC/EC promedio de 7.5 en PM₁₀ y 7.0 en PM_{2.5} (excluyendo en ambas fracciones 5 valores anómalos de OC/EC > 60, obtenidos en las primeras 5 muestras del periodo de estudio). Estos promedios de OC/EC son elevados para una estación urbana, en las que los ratios característicos suelen encontrarse entre 2 y 5. Los ratios OC/EC pueden variar entre valores próximos a 1 en estaciones altamente influenciadas por el tráfico vehicular, hasta >15 en estaciones de tipo rural o remoto con niveles mínimos de carbono elemental (derivado de procesos de combustión) (Viana et al., 2006; Pey et al., 2009). Al analizar los datos, se observa que estos promedios relativamente elevados (7 y 7.5) son causados, en promedio anual, por la combinación de niveles elevados de materia orgánica (OM, 4-5 µg/m³) y niveles especialmente reducidos de carbono elemental

(0.6 µg/m³). Sin embargo, en Monzón y durante el año 2011 se llegaron a alcanzar valores máximos de este ratio (OC/EC=17 y 14 en PM₁₀ y PM_{2.5}) que son altamente inusuales para una estación urbana y que fueron causados por niveles muy elevados de OC (9-11 µg/m³, con 0.6-0.7 µg/m³ de EC). Estos resultados parecerían indicar la influencia, durante estos episodios puntuales, de fuentes específicas de OC como podría ser el secadero de cereales (foco industrial).

La Figura 2.5.4 muestra la evolución temporal durante 2011 del ratio OC/EC en Monzón. Los valores obtenidos en enero y febrero (primeros 5 valores) fueron totalmente anómalos y por tanto no deben considerarse en esta interpretación, aunque se mantienen en la gráfica dado que se trata de muestras válidas respecto al resto de componentes analizados. Según estos resultados, el ratio OC/EC presenta una cierta variabilidad tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5}, aunque se aprecia un máximo relativo entre los meses de marzo y julio, seguido por un descenso entre agosto y octubre. La ausencia de muestras válidas dificulta la interpretación a escala anual.

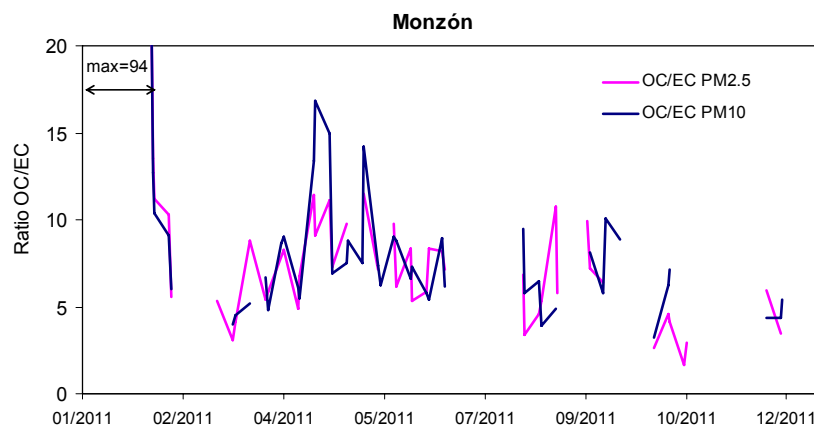


Figura 2.5.4. Evolución estacional del ratio OC/EC en PM₁₀ y PM_{2.5} en Monzón durante 2011.

La determinación cuantitativa del carbono orgánico secundario (SOC) y su discriminación del carbono primario (POC) presenta relativas dificultades, y suele llevarse a cabo basándose en una metodología conocida como “*EC tracer method*” (Salma et al., 2004, entre otros). Según este método, el carbono orgánico (OC) se descompone en la suma de carbono orgánico primario (POC) y secundario (SOC), según

$$OC = POC + SOC$$

Asimismo, la fracción primaria POC puede expresarse como el producto de EC y el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias, que suele corresponder con el ratio mínimo. Dicho ratio mínimo se considera representativo de las emisiones directas de los vehículos en una zona de estudio determinada, dado que las emisiones directas conllevarán valores máximos de EC, y por tanto valores mínimos del ratio OC/EC. De este modo,

$$OC = (OC/EC_{\text{prim}}) * EC + SOC$$

y por tanto

$$SOC = OC - (OC/EC_{\text{prim}}) * EC$$

Este método supone un origen común para OC y EC primarios (en este caso, el tráfico vehicular), de modo que es posible tomar un ratio OC/EC representativo de las emisiones primarias.

Sin embargo, es importante destacar que es necesario seleccionar correctamente dicho ratio OC/EC primario, que en ocasiones puede no corresponder exactamente al mínimo ratio OC/EC de la serie de datos a analizar (debido a la presencia de *outliers*, por ejemplo, Harrison & Yin, 2008). Existen diferentes metodologías para calcular dicho ratio mínimo, y en este trabajo se ha optado por el enfoque de Pio et al. (2011), según el cual se selecciona el 5% de los datos con menores valores del ratio OC/EC, y se calcula su mediana. El ratio OC/EC primario se considera dicha mediana.

En el caso de Monzón y según esta metodología, el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias (OC/EC_{prim}) es de 3.6 en PM₁₀ y 2.6 en PM_{2.5} (Figura 2.5.5). Estos valores son superiores a los publicados por otros autores para estaciones urbanas en Europa (Salma et al., 2004; Harrison et al., 2006; Pio et al., 2011), lo cual podría ser indicativo de la existencia en Monzón de emisiones primarias de OC, probablemente desde el secadero de cereales. Este tipo de emisión primaria incrementaría el ratio OC/EC primario (que habitualmente presenta valores inferiores, en el rango 1-2) e incrementaría la incertidumbre del análisis de OC primario y secundario (a continuación), ya que el ratio OC/EC primario no representaría en este caso las emisiones vehiculares, sino posiblemente las emisiones vehiculares y las industriales del secadero de cereales, conjuntamente. Además, el reducido número de muestras disponible incrementa de nuevo la incertidumbre de los resultados obtenidos.

En base al método EC tracer, el ratio OC/EC primario permite cuantificar la contribución de los aerosoles carbonosos primarios y secundarios al aerosol orgánico total, si se considera que este ratio representa las emisiones vehiculares primarias (lo cual puede no ser el caso en Monzón). En Monzón, los aerosoles orgánicos secundarios (SOC) contribuyen con el 50% del carbono orgánico, siendo los aerosoles orgánicos primarios (POC) el 50% restante. La contribución primaria es así ligeramente superior a la obtenida en otras regiones españolas (por ejemplo, 40% en Zaragoza), lo cual podría deberse a la influencia del secadero de cereales. Los aerosoles orgánicos primarios y secundarios constituyen así el 44% del carbono total (TC), y el 8% de la masa de PM₁₀. De este modo, queda patente la relevancia de ambas fracciones orgánicas, la primaria y la secundaria, a la hora de diseñar planes de mejora de la calidad del aire efectivos para Monzón. Se evidencia así también que existen en el entorno de la estación de medida en Monzón fuentes de materia orgánica de origen primario y secundario, es decir, fuentes como las emisiones directas de los vehículos y de origen industrial pero también una componente muy significativa de partículas formadas en la atmósfera, posiblemente a partir de las emisiones del tráfico pero también de otras fuentes de compuestos orgánicos gaseosos o semi-volátiles.

En la Figura 2.5.5 se ha representado también la recta de correlación entre OC y EC, que muestra un corte con el eje de ordenadas muy similar para PM₁₀ y PM_{2.5}, y que oscila entre 3-2.5. Según Harrison & Yin (2008), este valor indica la masa de OC (en µg/m³) que no se encuentra asociada a EC, y que por tanto procede de fuentes que no son de combustión. Estas fuentes suelen considerarse el fondo de OC a escala regional, aunque en el caso de Monzón podría tratarse de fuentes primarias de OC. Así, esta contribución sería de 3-3.5 µg/m³ de OC, y representaría en promedio el 54% de la masa total de aerosoles carbonosos, valor más elevado que el obtenido por ejemplo en Zaragoza (46%). Este valor parece extremadamente elevado para un núcleo urbano de las características de Monzón, y por ello se concluye la existencia de al menos un foco emisor de carbono orgánico en el entorno de la estación de medida o a escala urbana, que emitiría carbono orgánico no asociado a carbono elemental (por

tanto, por un proceso no de combustión). Debido a estas características, se trataría probablemente de una fuente de tipo industrial, y como se ha descrito anteriormente podría tratarse del secadero de cereales.

Por último, en el mismo artículo (Harrison & Yin, 2008) se cita un ratio de EC/TC=0.78 como característico de los parque de vehículos urbanos con elevados porcentajes de vehículos diesel. En Monzón, el promedio EC/TC es muy inferior a este valor, siendo 0.12 en PM₁₀ y 0.13 en PM_{2.5}. Este mayor porcentaje de OC en TC puede ser debido a dos factores:

- una mayor proporción de vehículos de gasolina ó, más probablemente,
- la influencia de una fuente de emisión caracterizada por elevados niveles de OC, y no asociada a EC.

Datos estadísticos obtenidos de la Dirección General de Tráfico (www.dgt.es), según los cuales el 44% de los vehículos en Aragón es de gasolina frente al 56% diésel, parecen apoyar la hipótesis de la existencia de una o más fuentes de OC no ligado a EC en Monzón.

Por último, la evolución estacional a lo largo del año de las fracciones POC y SOC (Figura 2.5.6) refleja claramente la distribución al 50% entre POC y SOC. Destacan episodios puntuales en los que predomina el carbono orgánico secundario (SOC), como los registrados en el mes de abril. Una vez más es necesario resaltar la elevada incertidumbre asociada a los datos registrados en enero y febrero.

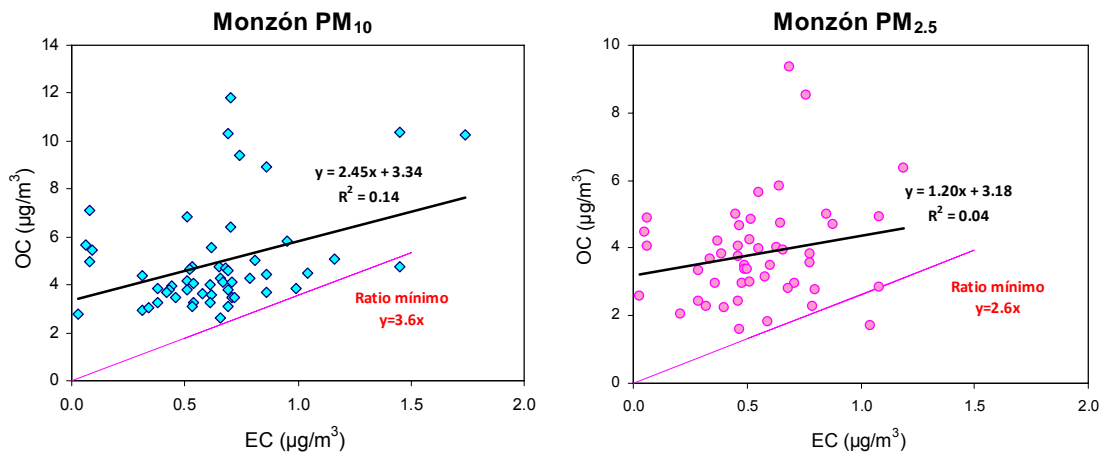


Figura 2.5.5. Correlación entre carbono orgánico (OC) y elemental (EC) en PM₁₀ y PM_{2.5} en Monzón. La recta determina el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias (OC/EC_{prim}).

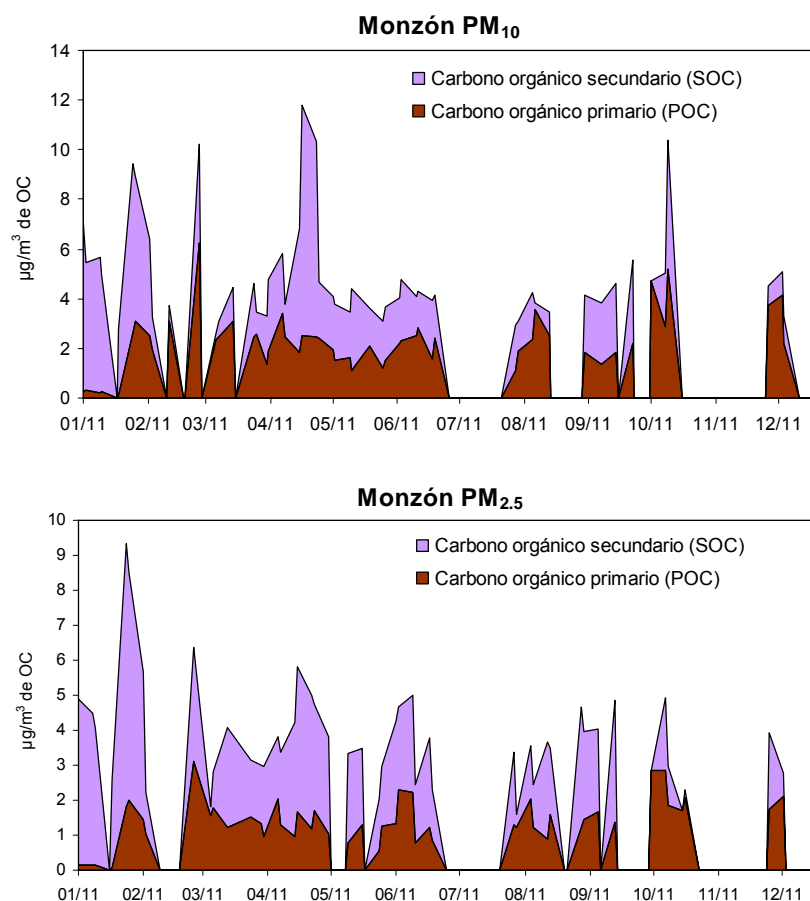


Figura 2.5.6. Contribución (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los aerosoles carbonosos primarios (POC) y secundarios (SOC) a la masa total de carbono orgánico (OC) en PM₁₀ y PM_{2.5} en Monzón.

2.5.4. Granulometría y balance iónico

La distribución granulométrica de los diferentes elementos y compuestos analizados se muestra en la Figura 2.5.7. Esta figura permite observar la granulometría extremadamente fina de la mayoría de los componentes analizados, lo cual parece un rasgo característico de este emplazamiento de medida. En promedio anual el ratio PM_{2.5}/PM₁₀ es de 0.74, valor elevado si se compara con otras regiones españolas (ver apartado de síntesis de resultados) en las que este ratio oscila entre 0.5-0.7. A lo largo de los estudios realizados durante el periodo 1999-2011, únicamente se registraron valores >0.7 en Tarragona, en un emplazamiento urbano-industrial bajo influencia de la industria petroquímica. En Monzón, es posible distinguir tres grupos de componentes en función de su granulometría:

- Componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina (>70% de su concentración en PM₁₀ presente en PM_{2.5}): Zr, Sb, Sc, NH₄⁺, SO₄²⁻, Ti, U, Y, Sn, Pb, Cd, EC, Zn, Bi, NO₃⁻, Tb, Ni, OC, K, Na, Cl⁻, As, Cs, PM, V, Be, Dy, Ho, Li, Rb, Cu, Er. Este grupo incluye componentes mayoritarios del material particulado (OC, EC, SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, Na), y está relacionado con emisiones antropogénicas y ligadas especialmente al tráfico vehicular y a las emisiones industriales, así como a los procesos de transporte a larga distancia. Es sorprendente encontrar aquí elementos como Na, de granulometría típicamente gruesa.
- Componentes de granulometría intermedia (70% > PM_{2.5}/PM₁₀ > 65%): Yb, Co, Mg, Ti, Ga, Sr, Fe, Gd, Ca, CO₃²⁻. Dentro de este grupo se encuentran

- elementos y componentes minerales, que generalmente se hallarían en fracciones más gruesas en la gran mayoría de ciudades españolas estudiadas.
- Componentes de granulometría más gruesa ($65\% > PM_{2.5}/PM_{10} > 50\%$): Eu, Ce, Ba, La, Pr, Nd, Mn, SiO₂, Al₂O₃, P, Sm, Nb, Th, W. Este grupo incluye principalmente trazadores de materia mineral, y se trataría por tanto de elementos con un origen similar a aquellos de granulometría intermedia.

En este análisis destaca el hecho de no encontrar ningún elemento o componente con granulometría gruesa ($PM_{2.5}/PM_{10} < 50\%$), lo cual es habitual en otras zonas de estudio.

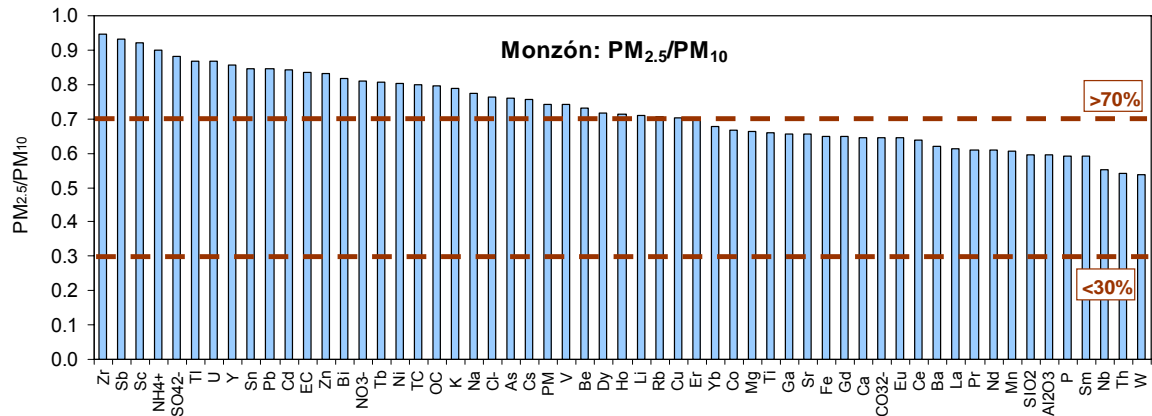


Figura 2.5.7. Relación de concentraciones en las fracciones PM_{2.5}/PM₁₀ para cada uno de los elementos determinados simultáneamente en Monzón.

Con objeto de evaluar el grado de neutralización de sulfato y nitrato por amonio u otros cationes, la Figura 2.5.8 muestra el balance iónico (neq/m³) entre especies ácidas (sulfato + nitrato) y básicas (amonio, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺) en PM₁₀ y PM_{2.5} en Monzón.

En este punto es necesario destacar que, en este estudio, los resultados de amonio (NH₄⁺) presentan un grado de incertidumbre analítica más elevado de lo habitual, y ello redundará en una mayor incertidumbre en el análisis de la neutralización de especies ácidas. En primer lugar, destaca el hecho de que la correlación entre las especies ácidas y básicas es relativamente baja en Monzón ($R^2=0.53$, Figura 2.5.8), con un elevado grado de dispersión especialmente en PM₁₀ (Figura 2.5.8a). Dicha correlación es incluso más reducida en PM_{2.5} ($R^2=0.45$) (Figura 2.5.8b). Por otra parte, llama la atención el hecho de que la suma de nitrato y sulfato parece quedar neutralizada con los niveles de amonio (con pendiente de las rectas siempre <1), hasta tal punto que durante los primeros meses del año y en verano se habría registrado un exceso (defecto negativo) de amonio en ambas fracciones granulométricas (Figura 2.5.8c). Esto indicaría que todo el sulfato y nitrato se encuentran en forma de sulfato y nitrato amónico, sin presencia de otras especies como nitrato sódico ó cálcico (muy habituales en otras regiones españolas). La evolución estacional del defecto de amonio con respecto a sulfato y nitrato es muy similar en PM₁₀ y PM_{2.5}, lo cual también podría indicar la existencia de errores analíticos para este componente. En agosto y septiembre se detecta un máximo relativo que indicaría un exceso de amonio, y que correspondería con la conocida inestabilidad térmica de NH₄NO₃ en verano (Seinfeld y Pandis, 1998), que produce que las especies nitrogenadas particuladas no sean estables y estén en forma de NH₃ (gas) y HNO₃ (gas) en verano.

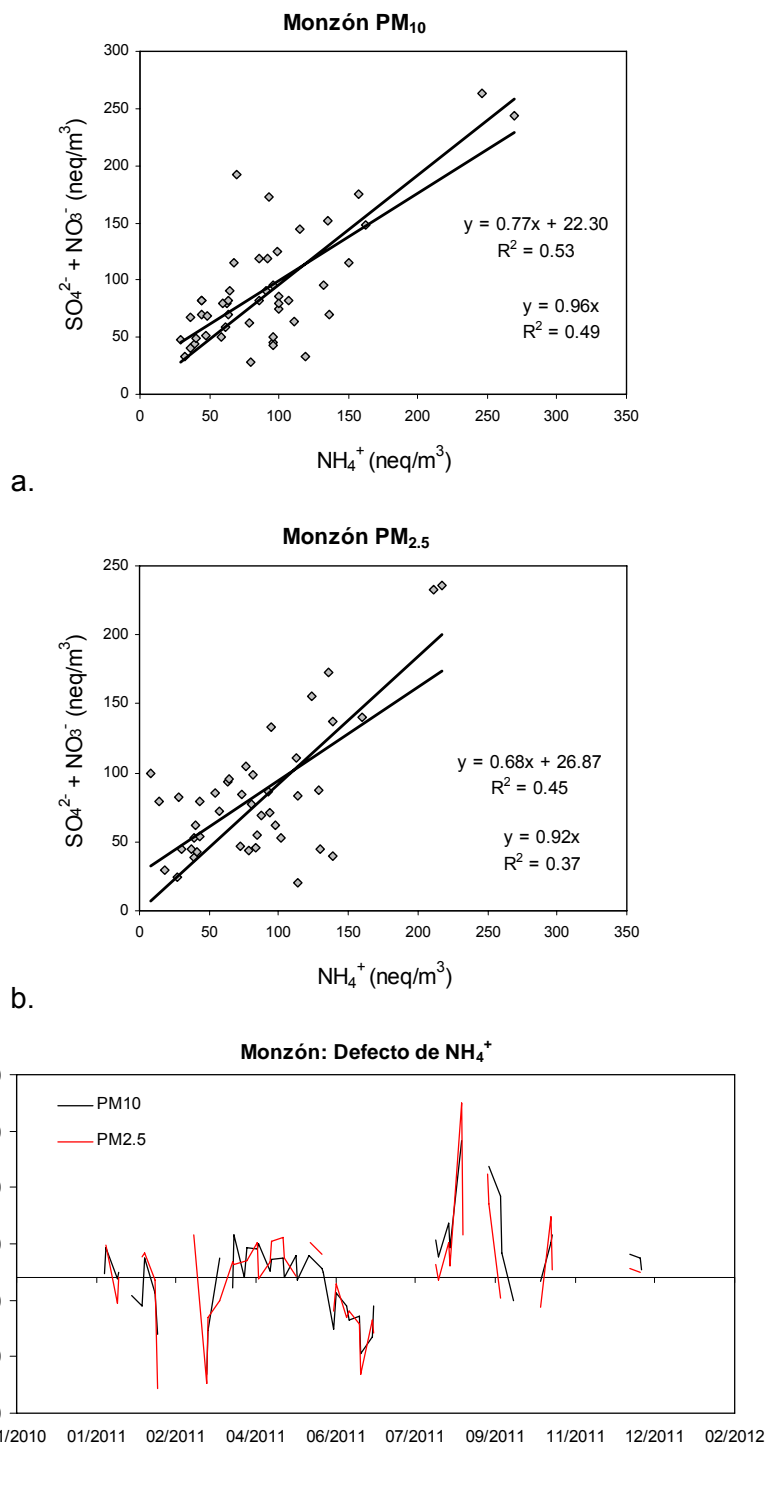


Figura 2.5.8. a) Balance iónico entre $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ y NH_4^+ en PM_{10} , b) balance iónico entre $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ y NH_4^+ en $\text{PM}_{2.5}$; c) tendencia estacional del defecto de NH_4^+ con respecto a $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$.

Finalmente, se ha realizado también el balance iónico entre Na^+ y Cl^- (Figura 2.5.9). La ausencia de correlación entre ambas variables es notable. La correlación entre sodio y cloro es esperable cuando la fuente principal de estos componentes es el aerosol marino, de modo que la ausencia de dicha correlación podría ser indicativa de la existencia de fuentes adicionales de al menos uno de los componentes, o de errores

analíticos en la determinación de al menos uno de ellos. Otras fuentes características de cloro y sodio pueden ser la industria o la materia mineral (en el caso del sodio), o diferentes focos industriales (en el caso del cloro). No se descarta la influencia de errores analíticos en la determinación de los niveles de cloro.

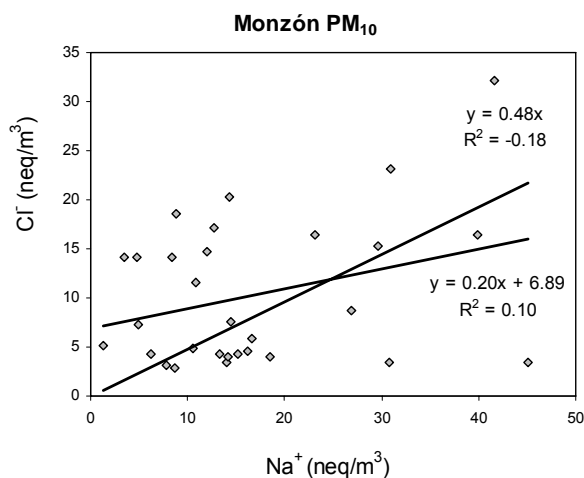


Figura 2.5.9. Balance iónico entre Na⁺ y Cl⁻ en PM₁₀ en Monzón.

2.5.5. Variabilidad temporal de la composición química

La variación en la escala temporal de los principales componentes de PM₁₀ y PM_{2.5} permite evaluar las posibles fuentes de los aerosoles, tal como muestran las Figuras 2.5.10 y 2.5.11. En la primera, se muestra la variación a escala semanal de los cuatro componentes principales de PM₁₀ y PM_{2.5}, mientras que en la segunda se presenta la variación a escala anual de diferentes componentes y elementos. Este análisis permite detectar variaciones en los niveles y la composición química del material particulado debidos a fluctuaciones en los patrones de emisión de origen antropogénico (por ejemplo, descensos en las emisiones del tráfico durante los fines de semana), pero también aquellos debidos a factores naturales como la meteorología (por ejemplo, el incremento de las temperaturas correspondiente a los meses estivales, o la incidencia de intrusiones africanas).

Según estos resultados, los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} muestran una cierta tendencia semanal con mínimos durante el fin de semana, que son evidentes tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5}. Otro componente con marcada variabilidad a escala semanal es la materia mineral, que de este modo parece tener una componente antropogénica importante, muy probablemente a través de la resuspensión por el tráfico de polvo mineral depositado en las vías. Se detectan así niveles mayores de materia mineral durante los días laborables con respecto al fin de semana, también para ambas fracciones granulométricas. Este descenso se corresponde con el descenso del volumen del tráfico vehicular en la ciudad durante los fines de semana. Se detecta también el mismo descenso aunque mucho más ligero de los niveles de OM+EC los fines de semana, lo cual era esperable dado que el tráfico vehicular es generalmente la fuente principal de aerosoles carbonosos. Sin embargo, el hecho de que el descenso durante el fin de semana sea sólo ligero podría interpretarse como la existencia de otras fuentes adicionales de aerosoles carbonosos en la zona de estudio, como se vio anteriormente (fuente industrial).

Por el contrario, los niveles de compuestos inorgánicos secundarios (SIA) no presentan en promedio variaciones significativas a lo largo de la semana, aunque parecen detectarse valores ligeramente inferiores los viernes. La ausencia de una

tendencia semanal definida puede ser debida al carácter esencialmente regional de estos compuestos, y a su mayor tiempo de residencia en la atmósfera, y también a su origen industrial (ya que la actividad industrial no suele seguir ciclos semanales).

A lo largo del año, las concentraciones de los elementos y componentes analizados varían en función de sus fuentes de emisión y de los escenarios meteorológicos característicos de la zona de estudio. La Figura 2.5.11 muestra en primer lugar la evolución de los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} durante 2011, así como los días en los que se registraron aportes de material particulado desde los desiertos africanos. Destacan en la serie temporal los niveles máximos registrados en febrero y octubre, los cuales coinciden aunque no en todas ocasiones con episodios de aporte de polvo mineral africano. Además, se observa también un ligero incremento coincidiendo con los meses de agosto y septiembre, posiblemente relacionado con la mayor tasa de resuspensión de materia mineral debida a las mayores temperaturas y la mayor convección.

La evolución de los elementos crustales mayoritarios y traza, por otra parte, confirma el impacto del polvo mineral africano en los niveles de partículas atmosféricas en Monzón. Los elementos Al, Ca, Fe, K, Ti, Rb y Sr presentan la misma variación durante los episodios africanos. Por el contrario, en ausencia de aportes africanos los elementos mayoritarios parecen seguir una evolución temporal similar, que se diferencia de la tendencia observada para los elementos traza. Así, los elementos traza presentan una tendencia similar, incrementando de forma conjunta bajo los episodios africanos para mostrar tendencias más dispares el resto del año.

Los aerosoles carbonosos presentan una tendencia relativamente constante a lo largo del año si no se consideran los meses de enero y febrero, en los que los datos son anormalmente elevados. El resto del año, se aprecian episodios puntuales de OC, especialmente en el mes de abril. De este modo, a pesar de que los niveles de aerosoles carbonosos suelen representar las emisiones del tráfico vehicular, en Monzón se detecta la influencia de otras fuentes de emisión que influyen en los niveles de OC y EC de tal modo que desaparece la tendencia característica de las emisiones vehiculares (máximos invernales y mínimo estival). Esta tendencia, por otra parte, sí que es apreciable en los trazadores de las emisiones del tráfico y del polvo de carretera o rodadura (Zn, Cu, Ba).

Los aerosoles inorgánicos secundarios (sulfato, nitrato, amonio, Figura 2.5.11) parecen mostrar un ligero mínimo estival, aunque la ausencia de datos dificulta su interpretación. Los niveles de sulfato podrían presentar el característico máximo estival de este compuesto, que resulta de la mayor tasa de oxidación de SO₂ a SO₄²⁻ durante este periodo (Hidy, 1994; Querol et al., 1999). Por su parte, los niveles de NO₃⁻ parecen maximizar en invierno, de acuerdo con lo esperado, aunque es necesario destacar que el mínimo estival que se registra es muy ligero. El origen de los mínimos valores de nitrato durante el verano se encuentra en la inestabilidad térmica de NH₄NO₃ (Seinfeld y Pandis, 1998).

El aerosol marino, como se ha visto en secciones anteriores, es escaso en Monzón. Su evolución estacional muestra una escasa correlación entre Na y Cl⁻, con un cierto máximo estival de Na posiblemente relacionado con la llegada a la zona de estudio de masas de aire de origen mediterráneo.

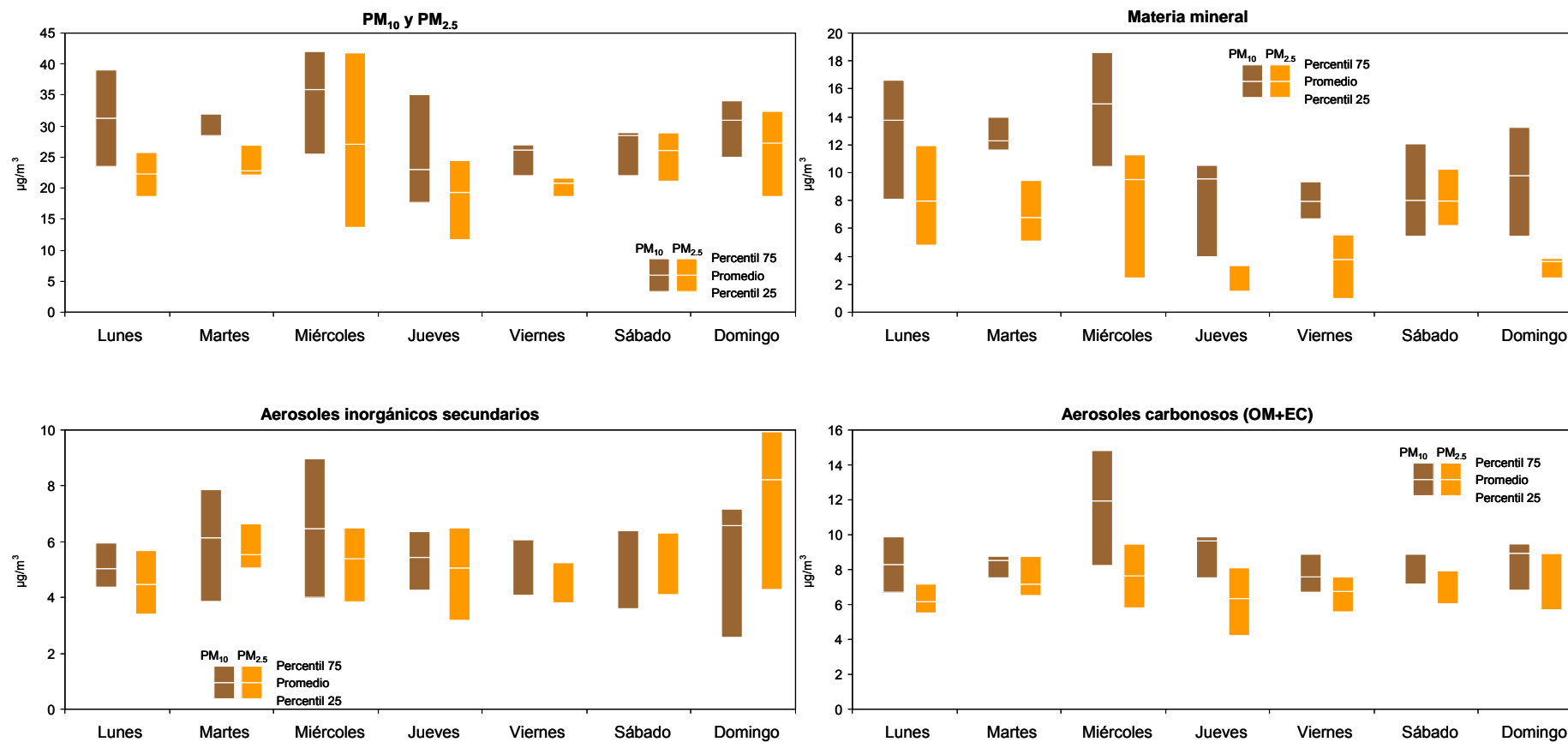


Figura 2.5.10. Variación semanal de los niveles de los componentes mayoritarios en PM₁₀ y PM_{2.5} en Monzón.

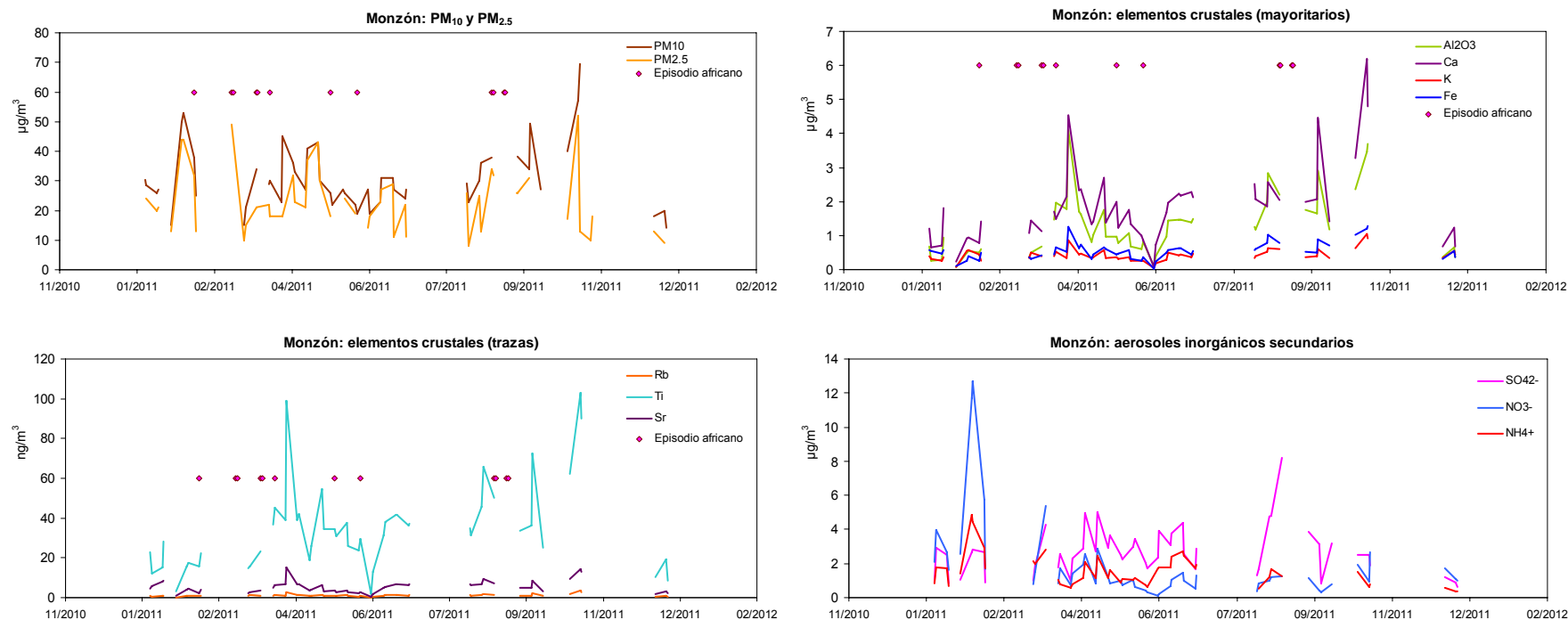


Figura 2.5.11. Evolución estacional de los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} durante 2011 en Monzón, así como los días en los que se registraron aportes de material particulado africano. Se ha representado también la evolución estacional de los componentes mayoritarios y traza en la fracción PM₁₀.

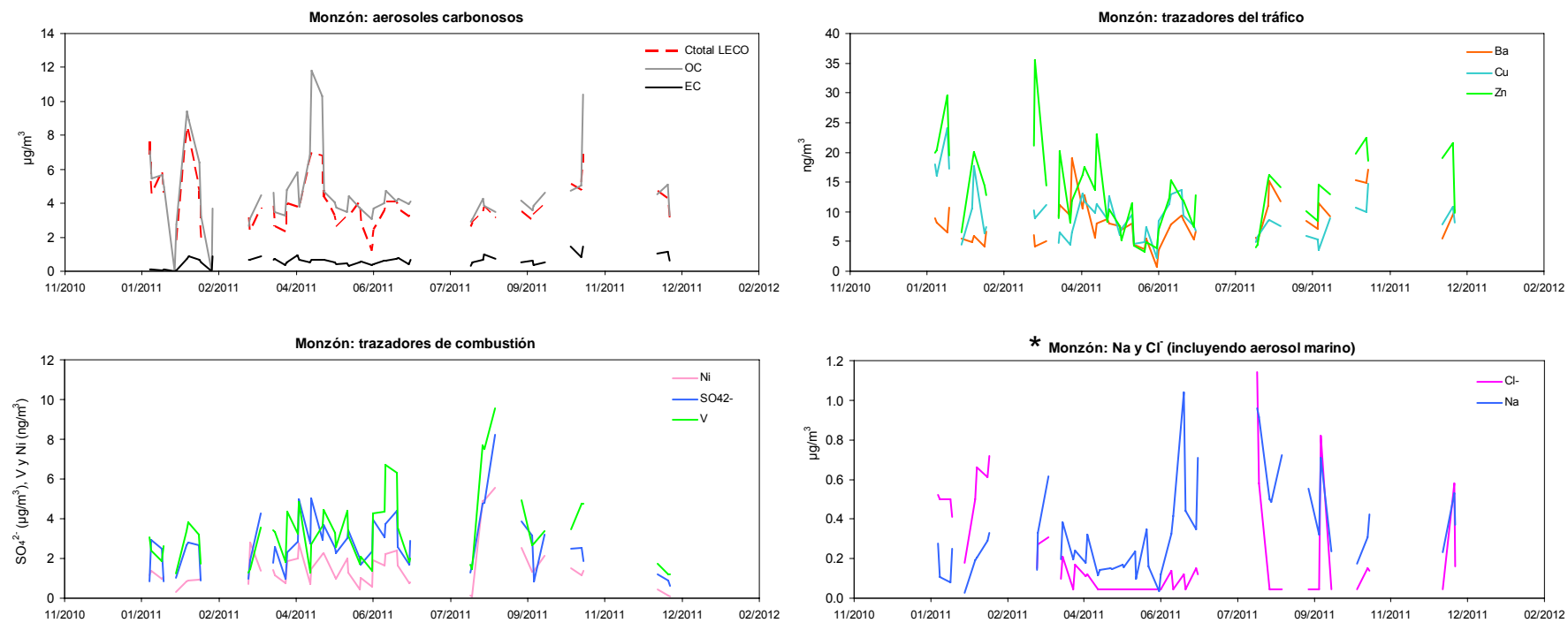


Figura 2.5.11. Continuación. *Los valores de Cl⁻ inferiores al límite de detección se sustituyeron por un valor constante de 0.045 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Por último, se han analizado también los trazadores de las emisiones de procesos de combustión, concretamente la combustión de fuel-oil a través de sus trazadores V, Ni y sulfato. Se observa una buena correlación entre sulfato y V, que disminuye ligeramente entre sulfato y Ni. No se observa ninguna variación estacional definida, ya que la variabilidad de estos trazadores es elevada y parece reproducir episodios puntuales de contaminación. Se observa un muy ligero máximo estival, que podría estar relacionado, al igual que el aerosol marino, con la llegada de masas de aire de origen mediterráneo que transportan las emisiones del transporte marítimo en el este de la cuenca mediterránea.

2.5.6. Relación entre niveles y componentes de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y la dirección del viento

La correlación entre los aportes de PM_{10} y $PM_{2.5}$ y la dirección del viento proporciona con frecuencia información adicional acerca de la naturaleza de las fuentes de material particulado, ya que permite observar incrementos de ciertos componentes coincidiendo con direcciones de viento determinadas. Tal como se describió en secciones anteriores, en Monzón la dinámica atmosférica se caracteriza por una dirección de viento predominante (300°), que coincide con la dirección del río Cinca a su paso por Monzón. Se observa así una canalización principal de los vientos desde el norte que bajaría a lo largo del río Cinca (300°), en la cual las masas de aire atravesarían el Polígono industrial de Las Paules antes de su llegada a la estación de medida. Además, destaca la dirección 100° , a través de la cual se transportan contaminantes emitidos por el núcleo urbano hacia la estación y que se produce en la fase nocturna.

En la Figura 2.5.12 se representa la correlación (en diagrama de rosa de vientos) entre la dirección del viento y diferentes componentes de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en Monzón, teniendo en cuenta también la frecuencia de las diferentes direcciones del viento. Los resultados muestran que las concentraciones se distribuyen entre las dos direcciones del viento predominantes (300° y 100° , aproximadamente). En la dirección 100° , desde la que son transportados hacia la estación de medida contaminantes emitidos por el núcleo urbano, se registran concentraciones elevadas de trazadores del tráfico vehicular (OC, EC, Al, NO_3^- , Sb) y también de aerosoles secundarios procedentes del transporte a larga distancia y/o de emisiones industriales (SO_4^{2-} , V, Ni). Esta dirección coincidiría también con el transporte de masas de aire de origen mediterráneo, por lo que los niveles elevados de V y Ni podrían estar al menos parcialmente relacionados con las emisiones del transporte marítimo. Es muy interesante observar, por otra parte, la rosa de viento del carbono orgánico (OC), ya que aunque se observan niveles elevados en la dirección 100° , los niveles máximos se detectan coincidiendo con la dirección 300° y por tanto coincidiendo con las emisiones del polígono industrial (en el que se encuentra ubicado el secadero de cereales). La ausencia de valores máximos de EC en esta última dirección del viento confirma esta interpretación. Por otra parte, otros elementos que presentan concentraciones máximas en la dirección 300° son los metálicos de origen industrial (Mn, Cd, Fe) y los minerales (Ca, Sr, Ti), aunque en ambos casos se observan también concentraciones elevadas en la dirección 100° . Estos patrones se interpretan como la existencia de fuentes específicas de elementos metálicos y materia mineral en el polígono industrial, aunque este tipo de emisiones no constituya la fuente exclusiva de estos elementos en Monzón.

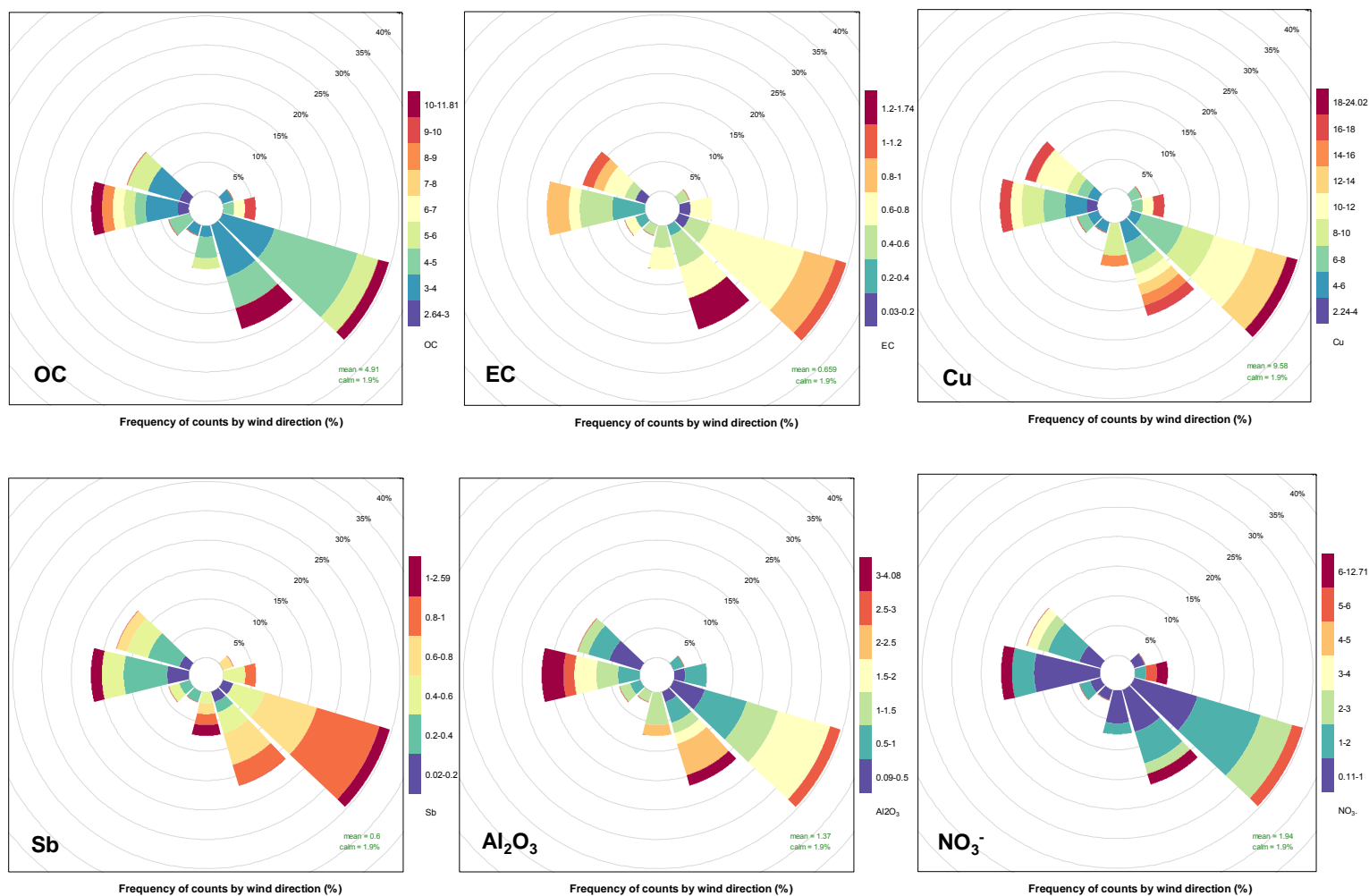


Figura 2.5.12. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las concentraciones de diferentes elementos trazadores de emisiones específicas de PM_{10} . Unidades: $\mu\text{g}/\text{m}^3$, excepto V, Ni, Sb, Cu, Mn, Cd, Sr y Ti (ng/m^3).

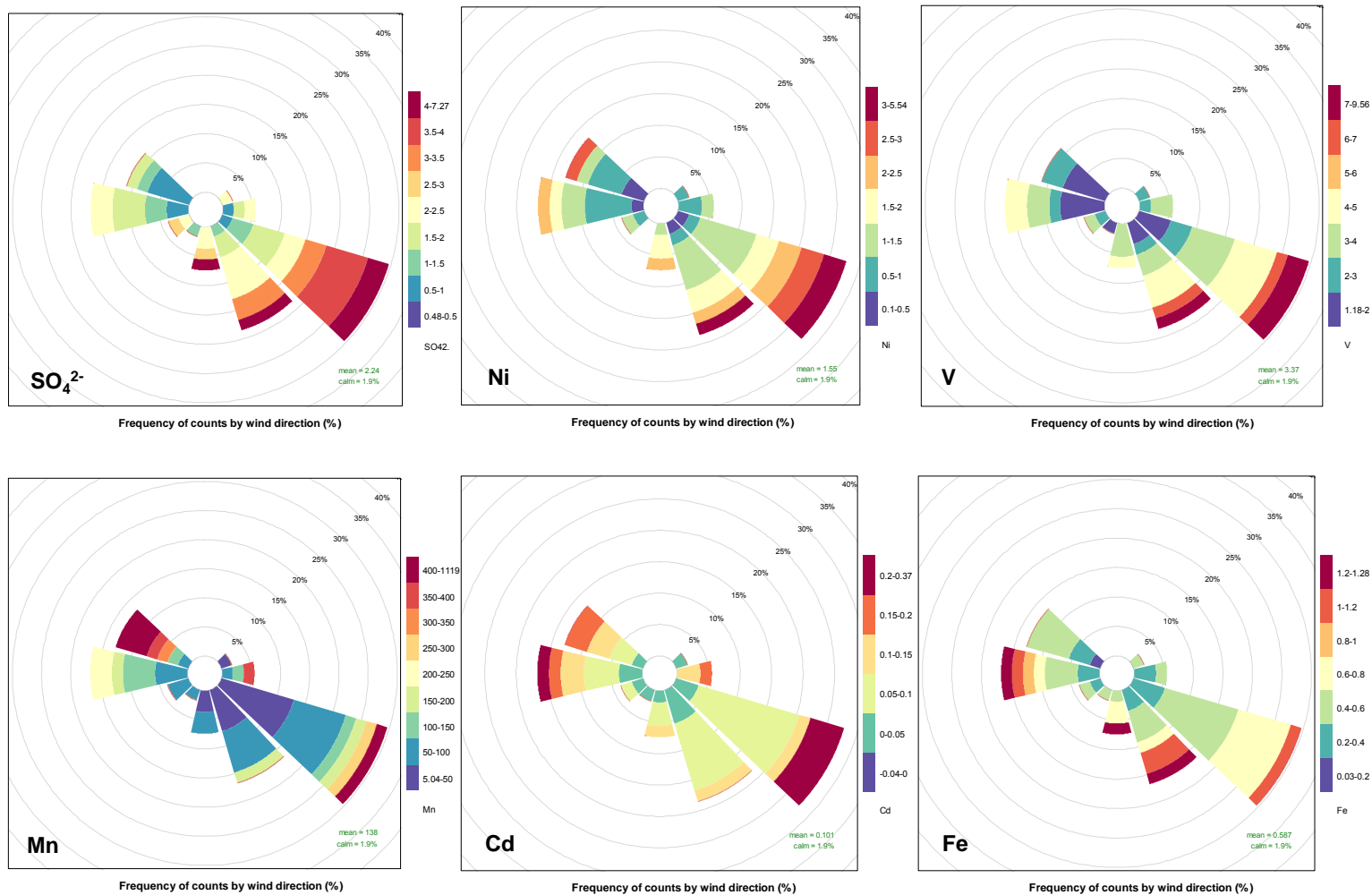


Figura 2.5.12. Continuación.

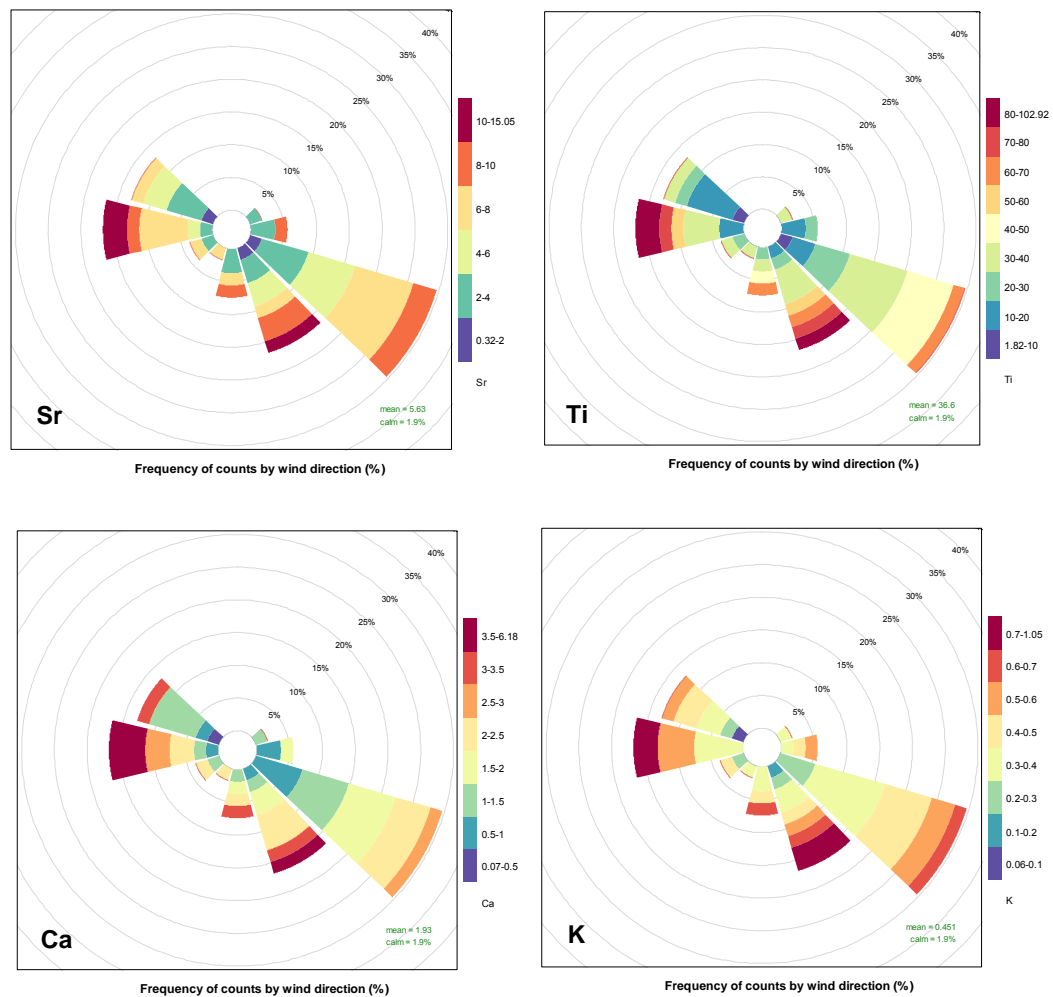


Figura 2.5.12. Continuación.

Por otra parte, desde la dirección Norte-Noreste en la que se encuentra ubicado el polígono industrial, la frecuencia de vientos es muy reducida, y sólo es posible destacar los niveles relativamente elevados de Cu, EC, Sb y NO₃⁻, en su mayoría trazadores del tráfico. Por el contrario, y como era de esperar, los niveles de trazadores del transporte a escala regional como SO₄²⁻, V o Ni no presentan valores máximos en esta dirección del viento y lo hacen, por el contrario, a lo largo del cauce del río Ebro. Concretamente, las máximas concentraciones de V, Ni y SO₄²⁻ coinciden con el cauce del Ebro en dirección Sudeste, en dirección al Mar Mediterráneo. Ello podría indicar la influencia de emisiones industriales generadas en regiones costeras así como de emisiones de barcos en el Este de la cuenca mediterránea.

2.5.7. Identificación y cuantificación de fuentes

La identificación y cuantificación de las fuentes que contribuyen a los niveles de partículas atmosféricas en una determinada zona de estudio es posible a través de la aplicación de modelos receptores (Bruinen de Bruin et al., 2006). En el presente estudio, se aplica el modelo PCA-MLRA (Thurston & Spengler, 1985) debido a que el número de muestras disponible es demasiado reducido para la aplicación del modelo PMF (Positive Matrix Factorization, Paatero & Tapper, 1994). El modelo receptor consta de dos fases: la identificación de las fuentes y la posterior cuantificación de sus contribuciones a la masa de PM₁₀ o PM_{2.5}. En el caso de Monzón, este modelo se ha aplicado a una matriz compuesta por 50 muestras y 26 variables en PM₁₀, y 48 muestras y 26 variables en PM_{2.5}. Es necesario destacar que el número de muestras disponible en ambas fracciones es muy reducido para un análisis de este tipo, y que ello incrementa la incertidumbre en los resultados. Es necesario destacar también que tres variables relevantes, Na, NH₄⁺ y Cl⁻, han sido excluidas del análisis debido a la elevada incertidumbre de estos datos.

2.5.7.1. Fuentes de PM₁₀

Al aplicar el modelo a los datos de PM₁₀ se alcanzó la convergencia con una solución válida que contempla 5 factores, caracterizados por los siguientes trazadores:

- Materia mineral: Al₂O₃, Ca, Fe, K, Mg, Li, Ti, Rb, Sr, Ba, con trazas de EC (41% de PM₁₀).
- Industria (metalurgia): Mn, Zn, Cd y Pb, con trazas de Co (no incluido en el análisis final) (12% de PM₁₀).
- Sulfato secundario/combustión de fuel-oil: SO₄²⁻, V, Ni (8% de PM₁₀).
- OC + nitrato secundario: OC, NO₃⁻, NH₄⁺, con trazas de EC (33% de PM₁₀).
- Tráfico vehicular: OC, Cu, Zn, Sb, Ba, Pb (7% de PM₁₀).

Los perfiles químicos de los factores obtenidos se resumen en la Tabla 2.5.4. La interpretación de estos factores como fuentes de emisión es la siguiente:

Materia mineral: esta fuente, de marcado origen mineral, contiene trazadores de procesos como la resuspensión de materia mineral de origen natural (Al₂O₃, Ca, K, Mg), emisiones antropogénicas (EC, Fe, Ba) y aportes de materia mineral de origen africano (Al₂O₃, Ti, Rb). Por tanto, representa con elevada probabilidad una mezcla de fuentes minerales de origen natural y antropogénico (del tráfico e industrial). Su contribución relativa a la masa de PM₁₀ es elevada (41%), tal como se observó en secciones anteriores.

Industria (metalurgia): se trata de una fuente de tipo industrial y que refleja las emisiones recibidas desde el polígono industrial situado al Noroeste de Monzón. En

dicho polígono industrial se encuentran numerosas industrias dedicadas a la metalurgia con actividades como fabricación de ferroaleaciones, cloruro férrico, carburos de calcio, material plástico y policloruro de vinilo, así como un secadero de cereales. Este tipo de industria coincidiría con la emisión de trazadores como Mn, Zn, Cd y Pb.

Sulfato secundario/combustión de fuel-oil: fuente de aerosoles secundarios, de origen principalmente regional pero también con una componente local (industrial). Incluso a escala regional, el origen último de los sulfatos suele ser antropogénico y más concretamente industrial, por lo que se encuentran generalmente asociados a trazadores de la combustión de fuel-oil como son V y Ni. En el caso de Monzón y dada la asociación de estos trazadores con la dirección Este-Sudeste, esta fuente podría estar también al menos parcialmente ligada a las emisiones de barcos en el Este de la cuenca Mediterránea.

OC + nitrato secundario: se trata de una fuente que representa claramente una mezcla de emisiones locales y de transporte a escala regional de contaminantes. La elevada contribución de OC a esta fuente, con sólo trazas de EC, parecería indicar que reproduce al menos parcialmente las emisiones industriales del secadero de cereales. La contribución de nitrato y amonio, de origen secundario, indica un cierto transporte de las masas de aire en la meso-escala, y podría representar las emisiones industriales pero también aquellas asociadas al tráfico vehicular. Se concluye por tanto que esta fuente es una mezcla de focos industriales y vehiculares. Su contribución a la masa de PM₁₀ es mayoritaria (33%).

Tabla 2.5.4. Perfil químico de los 5 factores identificados en PM₁₀ en Monzón, tras el análisis con PCA. Las correlaciones >0.70 se destacan en rojo.

	Mineral	Industrial (metalurgia)	Sulfato secundario	OC+nitrato secundario	Tráfico
OC	0.23	0.07	-0.12	0.68	0.40
EC	0.55	-0.03	0.04	0.48	-0.03
Al ₂ O ₃	0.95	-0.09	0.21	-0.03	0.02
Ca	0.95	0.03	0.02	-0.06	-0.03
Fe	0.91	0.03	0.19	-0.07	0.25
K	0.89	0.13	0.08	0.31	0.11
Mg	0.94	0.13	0.15	-0.03	-0.18
SO ₄ ²⁻	0.10	-0.09	0.89	0.16	0.10
NO ₃ ⁻	-0.10	0.17	0.00	0.87	0.16
NH ₄ ⁺	-0.29	0.21	0.30	0.75	-0.06
Li	0.96	0.04	0.07	-0.01	-0.07
Ti	0.97	-0.08	0.16	0.00	0.04
V	0.39	-0.10	0.85	0.07	0.11
Mn	-0.02	0.75	-0.19	-0.22	-0.28
Ni	0.23	0.04	0.91	-0.11	0.02
Cu	0.09	0.45	0.01	0.18	0.73
Zn	0.20	0.81	0.05	0.18	0.32
Rb	0.96	0.16	0.09	0.03	-0.04
Sr	0.90	0.15	0.08	-0.04	0.18
Cd	0.11	0.79	-0.07	0.22	0.15
Sb	0.03	0.04	0.41	0.21	0.62
Ba	0.86	0.06	0.14	-0.11	0.30
Pb	0.00	0.69	0.09	0.45	0.24

Tráfico vehicular: generalmente, una fuente denominada “tráfico” engloba las emisiones del tubo de escape y también la materia mineral depositada en las vías y elementos metálicos y trazas derivados del desgaste de frenos, ruedas y otras partes del vehículo. En este caso, los trazadores OC, Cu, Zn, Sb, Ba y Pb indican la influencia de ambos tipos de emisión, pero llama la atención la ausencia de contribución de carbono elemental EC. Este hecho es difícil de explicar, ya que el EC aparece repartido entre las fuentes mineral y OC+nitrato. Es probable que se trate de un solapamiento entre fuentes, muy probablemente debido al número de muestras disponibles (muy limitado) y que afecta a la capacidad del modelo para discernir fuentes.

La reconstrucción de la masa de PM₁₀ a partir de la suma de los factores identificados permite simular en promedio el 99% de la masa de partículas (Figura 2.5.13), con una buena correlación entre los valores diarios modelizados y los obtenidos por gravimetría. Se confirma de este modo la validez de esta solución.

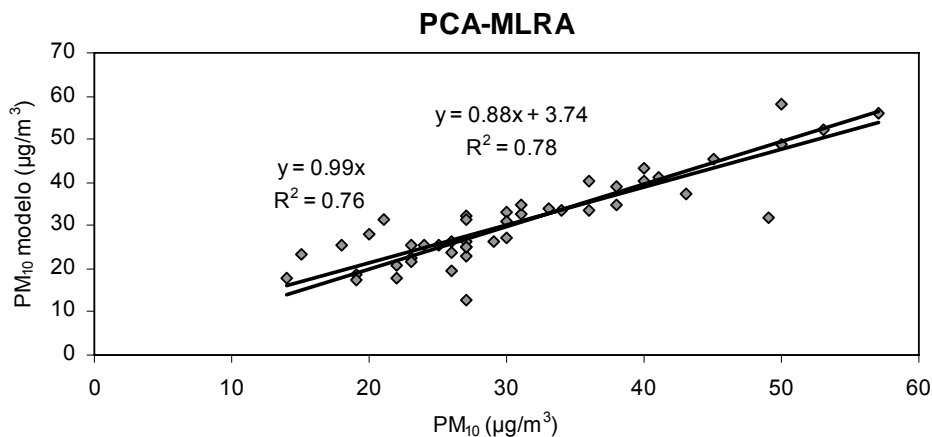


Figura 2.5.13. Correlación entre los valores diarios de PM₁₀ determinados por gravimetría y aquellos modelizados, en Monzón.

En términos de masa, la Figura 2.5.14 muestra la contribución media de los 5 factores al promedio de PM₁₀ anual, así como durante los episodios con mayores (PM₁₀>35 µg/m³) y menores (PM₁₀<percentil 25) niveles de partículas. Destaca la elevada similitud en la composición relativa del PM₁₀ en las tres situaciones analizadas, que indica que al margen de las variaciones de las concentraciones absolutas de PM₁₀, en términos relativos la composición del material particulado permanece constante a lo largo del año. Al igual que se destacó en secciones anteriores y también en el caso de Zaragoza, esto indicaría que los niveles de contaminantes atmosféricos en Monzón vienen determinados principalmente por procesos meteorológicos de dilución o concentración de contaminantes, que alivian o agravan los episodios de contaminación causados por emisiones locales que permanecen relativamente constantes.

En la Figura 2.5.3 (composición química media de PM₁₀ y PM_{2.5} en Monzón durante diferentes tipos de episodio) se observó esta misma característica. En promedio anual, los resultados demuestran que la materia mineral constituye la principal fuente de PM₁₀ en Monzón (41%), seguida por la fuente industrial y de tráfico compuesta por OC y nitrato secundario (33%), la industria dedicada a la metalurgia (12%), los sulfatos secundarios (8%) y el tráfico vehicular (7%). Al comparar estos datos con la composición química (Tabla 2.5.1.a), se observa que existe una buena concordancia entre los componentes comunes: materia mineral 11.2 µg/m³ (análisis químicos) frente a 12.7 (PCA) y sulfato secundario 2.7 µg/m³ frente a 2.5 µg/m³ (PCA).

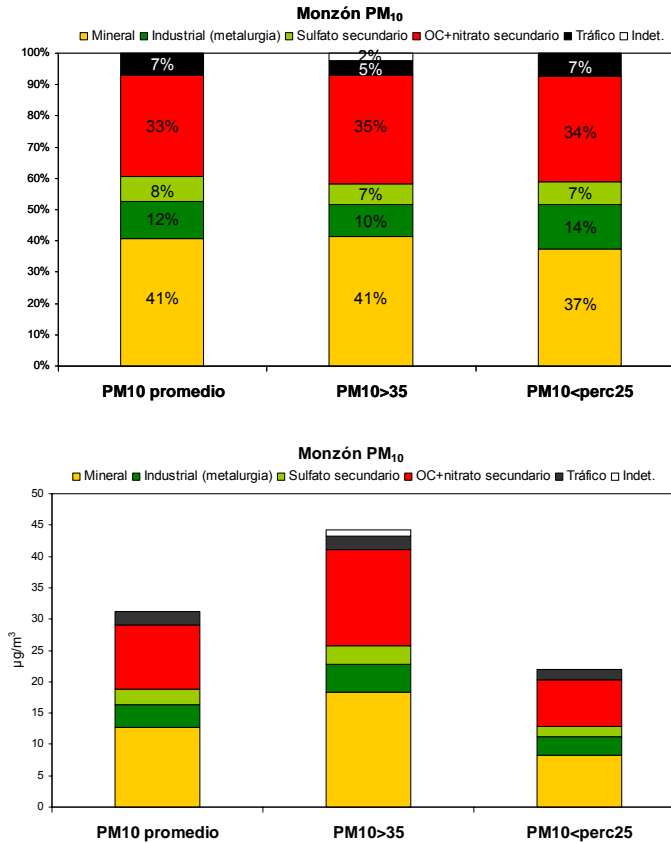


Figura 2.5.14. Contribución de fuentes para los niveles de PM₁₀ en Monzón durante el año 2011. Contribución de las fuentes identificadas a la media anual, durante los días con niveles elevados (35 µg/m³) y reducidos (PM₁₀<percentil 25).

Para finalizar el análisis de contribución de fuentes, es posible alcanzar un mayor nivel de detalle al incluir tres consideraciones finales:

- k) Es posible descomponer la materia mineral en aportes locales o regionales, y aportes desde los desiertos africanos.
- l) Según los inventarios de emisiones, se estima que el 70% de los nitratos de origen secundario son producto de las emisiones del tráfico, y por lo tanto su contribución debe añadirse a la del factor tráfico. Sin embargo, dado que en este análisis la fuente de nitrato aparece mezclada con OC, en este caso se ha decidido aplicar un factor de 50% en lugar de 70% para la contribución de los nitratos al tráfico vehicular.
- m) Tal como se describió con anterioridad, el origen último de los sulfatos y nitratos atmosféricos es antropogénico y ligado a la actividad industrial, ya sea en el entorno directo del emplazamiento de medida (escala urbana) o por medio del transporte a larga distancia desde entornos más alejados en los que se produce la emisión de NO_x y SO₂ (por ejemplo, durante la generación eléctrica en instalaciones alejadas de todo núcleo urbano). De este modo, es posible considerar que la totalidad de la fuente de sulfato y el 50% de la fuente de OC+nitrato (tras descontar el 50% de nitrato del tráfico vehicular) es de origen industrial.

Al aplicar estas consideraciones finales, se obtiene la contribución de fuentes en promedio anual para PM₁₀ que se muestra en la Figura 2.5.15. Se observa de este modo que la contribución final del tráfico vehicular alcanza el 23% de PM₁₀, mientras que los aportes industriales representan el 36% y la materia mineral, el 41%.

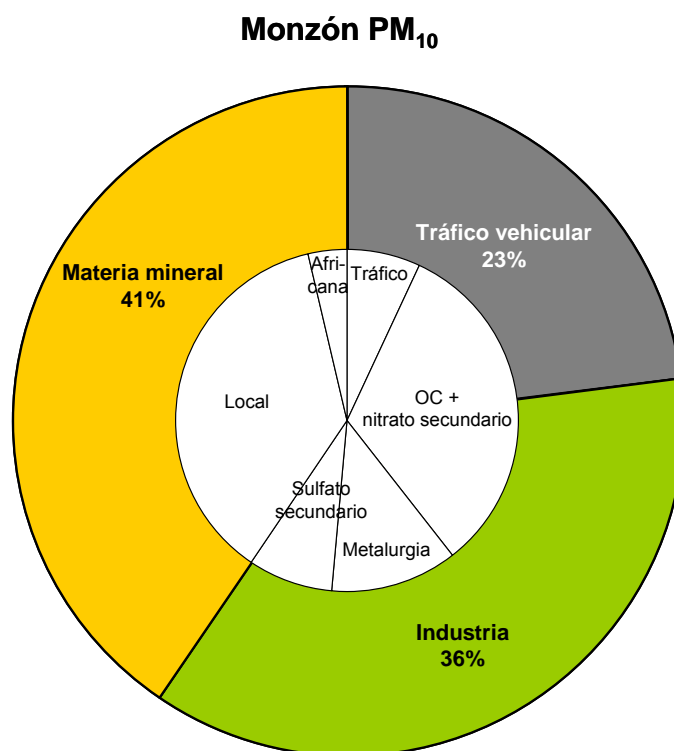


Figura 2.5.15. Contribución de fuentes definitiva al promedio anual de PM₁₀, aplicando consideraciones específicas.

Finalmente, la distribución geográfica de las fuentes de PM₁₀ se confirma a través de diagramas de rosas de viento (Figura 2.5.16). Al igual que en la Figura 2.5.13, se observa que las contribuciones de fuentes se distribuyen entre las dos direcciones del viento predominantes. Las contribuciones de la materia mineral presentan dos componentes, que sugieren un origen ligado al tráfico (dirección 100-120°) pero también a la industria (dirección 270-300°) y de carácter posiblemente regional. Las emisiones de la metalurgia tienen un origen claro en la dirección 270-300°, pero también contribuciones en la dirección 100° probablemente como consecuencia la resuspensión del polvo de carretera. Los sulfatos secundarios original del Sur-Sudeste, coincidiendo con el transporte de masas de aire a larga distancia y desde el Mediterráneo. Las emisiones del tráfico maximizan en dirección al núcleo urbano (100-120°), y por último la fuente de OC+nitrato secundario muestra una componente importante coincidiendo con el tráfico vehicular (100-120°) y una menor en la dirección del polígono industrial (270°).

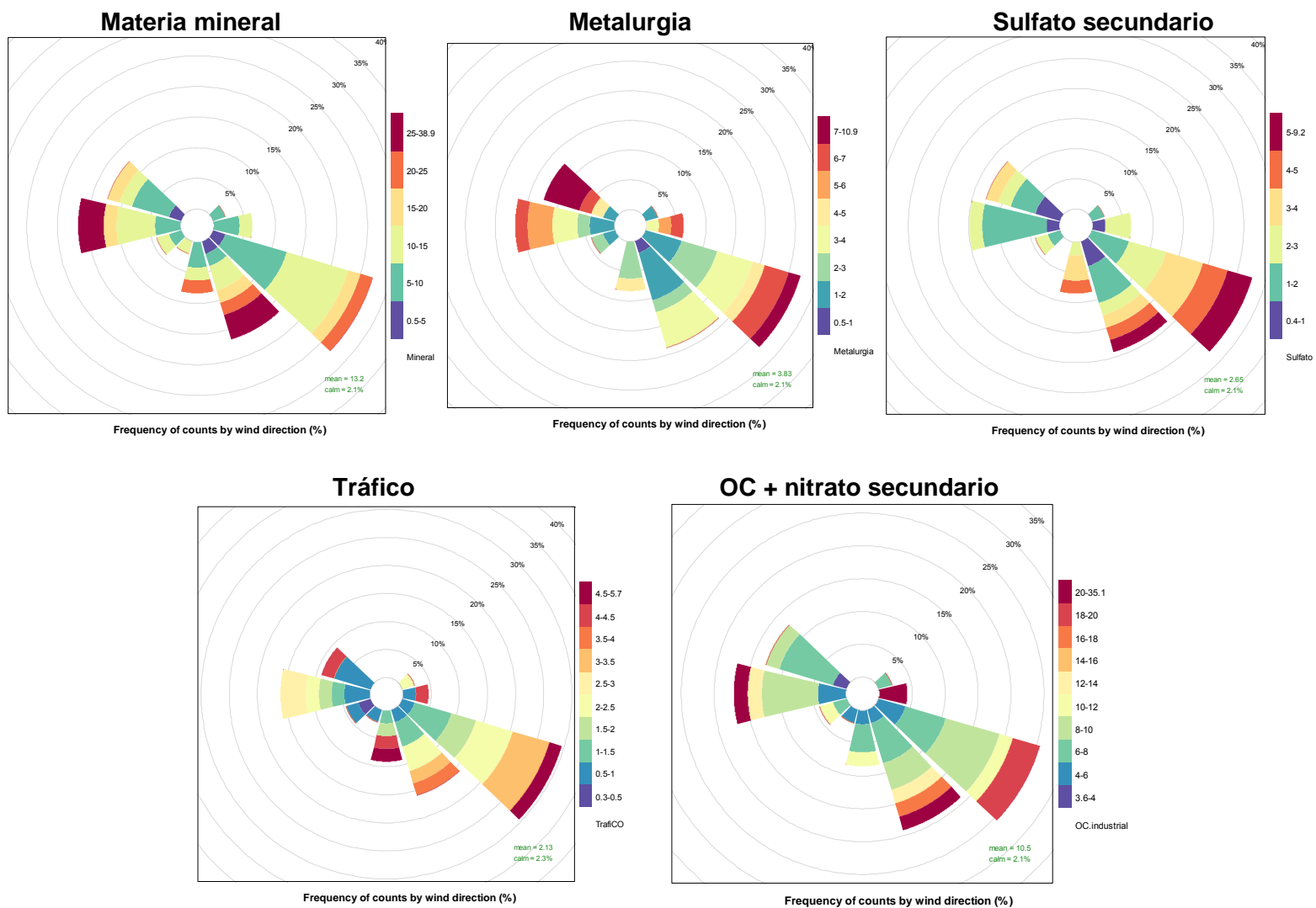


Figura 2.5.16. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las contribuciones de los factores de PM₁₀ identificados.

Análisis estacional de la contribución de los factores de PM₁₀

El análisis de contribución de fuentes con PCA permite normalmente observar la evolución estacional de las contribuciones de las diferentes fuentes (Figura 2.5.17). En el caso de Monzón, y debido a los numerosos huecos en la serie de datos, este análisis no proporciona demasiada información adicional. No se observa ninguna tendencia estacional marcada para ninguna de las fuentes de PM₁₀, con la única excepción posiblemente de la fuente de sulfato secundario, que muestra un ligero máximo estival. Las contribuciones de la fuente de materia mineral coinciden en ocasiones con episodios africanos aunque no en todas, debido a que como se ha visto anteriormente esta fuente incluye emisiones de materia mineral de diversos orígenes.

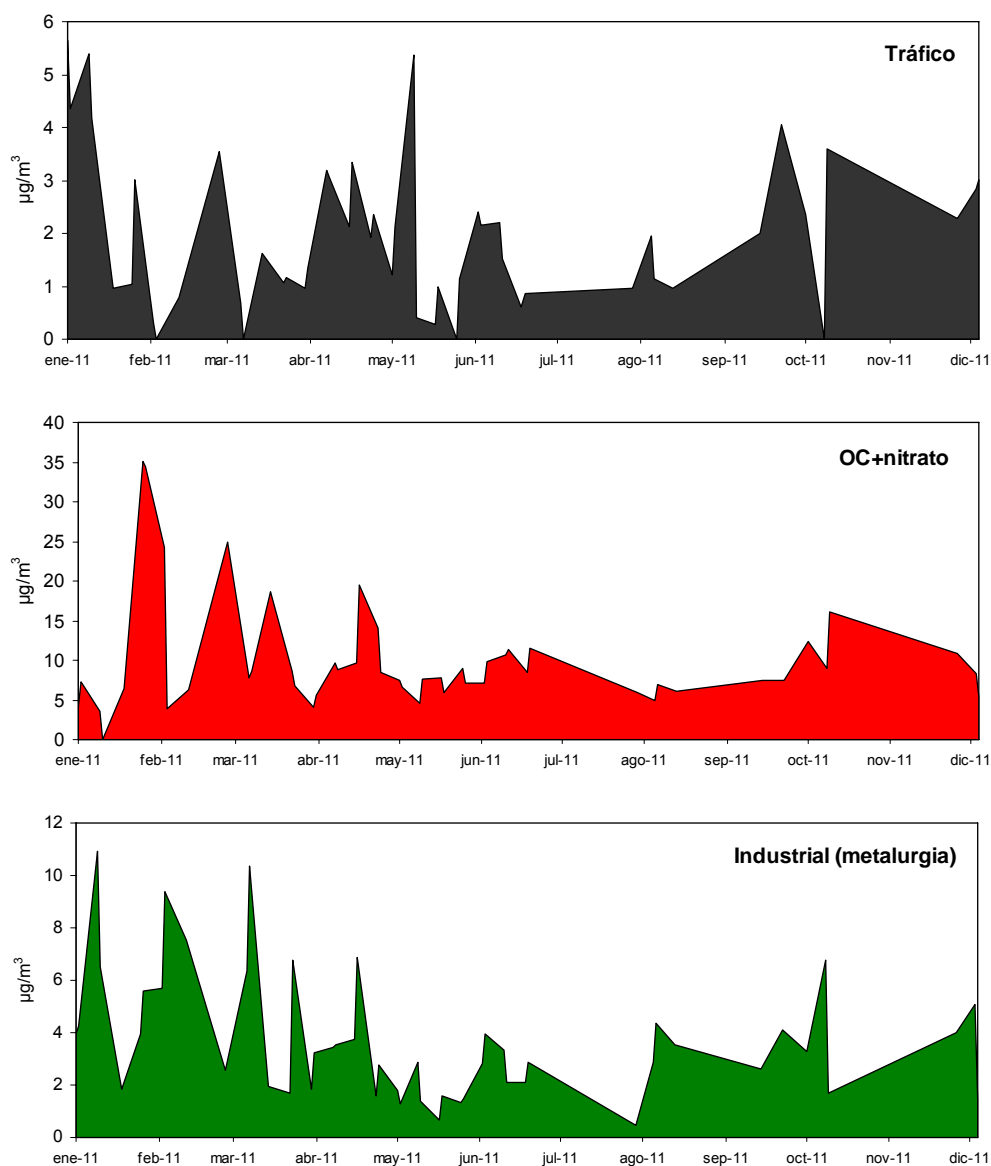


Figura 2.5.17. Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de PM₁₀ identificadas en Monzón.

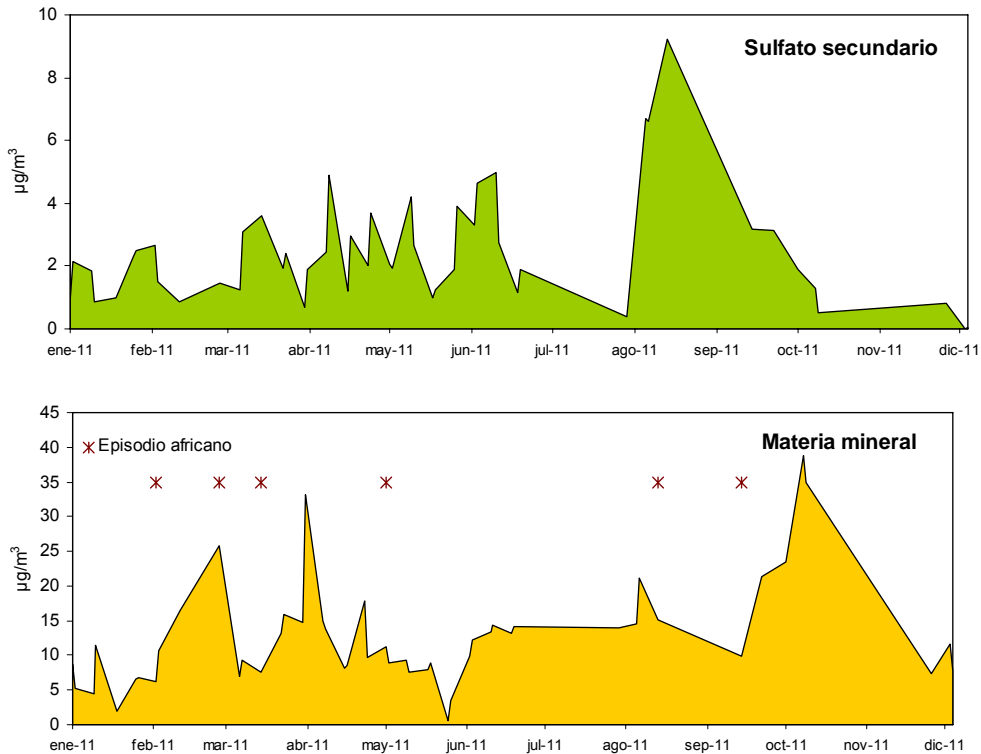


Figura 2.5.17. Continuación.

2.5.7.2. Fuentes de PM_{2.5}

Al aplicar el modelo a los datos de PM_{2.5} se alcanzó la convergencia con la solución de 4 factores, los mismos que en PM₁₀ combinando los factores “tráfico” y “metalurgia” en uno solo:

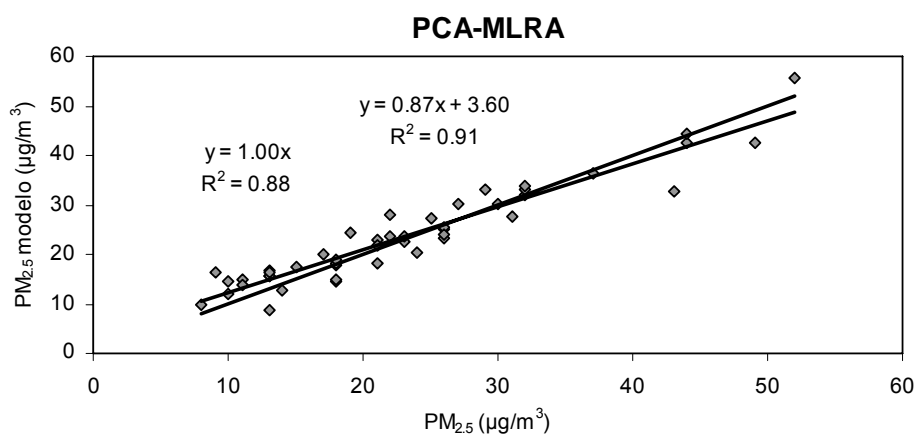
- Materia mineral: Al₂O₃, Ca, Fe, K, Mg, Ti, Co, Rb, Sr, Ba, con trazas de EC (27% de PM_{2.5}).
- OC + nitrato secundario: OC, NO₃⁻, NH₄⁺, con trazas de EC y Pb (49% de PM_{2.5}).
- Sulfato secundario/combustión de fuel-oil: SO₄²⁻, V, Ni, con trazas de Sb (15% de PM_{2.5}).
- Tráfico vehicular e industria (metalurgia): Cr, Mn, Cu, Zn, Ba y Pb (9% de PM_{2.5}).

Los perfiles químicos de los factores obtenidos se resumen en la Tabla 2.5.5. La interpretación de estos factores como fuentes de emisión es la misma que en el caso de PM₁₀, con la única diferencia de que los factores de tráfico vehicular e industria metalúrgica aparecen unificados en una sola fuente.

La reconstrucción de la masa de PM_{2.5} a partir de la suma de los factores identificados permite simular en promedio el >99% de la masa de partículas (Figura 2.5.18), con una buena correlación entre los valores diarios modelizados y los obtenidos por gravimetría. Se confirma de este modo la validez de esta solución.

Tabla 2.5.5. Perfil químico de los 4 factores identificados en PM_{2.5} en Monzón, tras el análisis con PCA. Las correlaciones más significativas se destacan en rojo.

	Mineral	OC+nitrato	Sulfato secundario	Tráfico+ industria
OC	0.22	0.83	0.17	0.26
EC	0.43	0.33	0.06	-0.08
Al ₂ O ₃	0.93	-0.06	0.31	0.09
Ca	0.95	-0.07	0.18	0.09
Fe	0.88	-0.05	0.40	0.16
K	0.85	0.35	0.02	0.22
Mg	0.96	-0.03	0.14	0.08
Na	0.64	-0.01	0.27	-0.29
SO ₄ ²⁻	0.10	0.15	0.90	-0.03
NO ₃ ⁻	-0.07	0.93	-0.14	0.15
NH ₄ ⁺	-0.29	0.76	0.22	0.06
Ti	0.92	-0.04	0.31	0.11
V	0.33	0.04	0.85	-0.13
Cr	0.61	0.04	0.26	0.54
Mn	0.54	-0.09	-0.28	0.38
Co	0.84	0.00	0.39	0.23
Ni	0.25	0.08	0.85	0.11
Cu	0.42	0.05	0.62	0.36
Zn	0.21	0.21	0.05	0.87
Rb	0.94	0.02	0.07	0.19
Sr	0.85	-0.04	0.17	0.29
Sn	0.17	-0.10	0.87	0.02
Sb	0.22	0.19	0.61	0.57
Ba	0.81	0.09	0.35	0.32
Pb	0.13	0.52	-0.04	0.69

Figura 2.5.18. Correlación entre los valores diarios de PM_{2.5} determinados por gravimetría y aquellos modelizados, en Monzón

En términos de masa, la Figura 2.5.19 muestra la contribución media de los 4 factores al promedio de PM_{2.5} anual, así como durante los episodios con mayores (PM_{2.5}>25 µg/m³) y menores (PM_{2.5}<percentil 25) niveles de partículas. En general, no se observan diferencias entre los tres escenarios, al igual que se observó para PM₁₀ y también en el análisis de la composición química de PM_{2.5}. En promedio anual, la fuente de OC y nitrato secundario predomina en la composición de PM_{2.5} en todos los escenarios, con un 46-62% de la masa que representaría así la suma de emisiones

antropogénicas (tráfico e industria) en Monzón. La segunda fuente con mayor contribución en cuanto a masa de PM_{2.5} es la materia mineral (16-32% de PM_{2.5}), seguida por el sulfato secundario (13-15%) y la suma de los factores tráfico y metalurgia (7-9%).

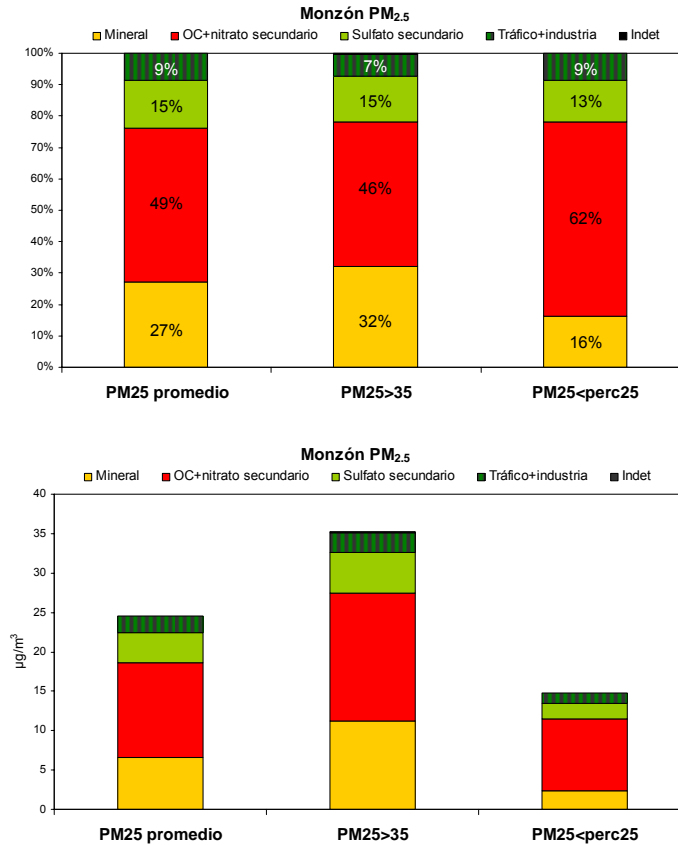


Figura 2.5.19. Contribución de fuentes para los niveles de PM_{2.5} en la estación de Monzón durante el año 2011: Contribución a la media anual, a los días con PM_{2.5} > valor límite anual de 25 µg/m³, y a los días con PM_{2.5}<percentil 25.

Para finalizar el análisis de contribución de fuentes, es posible alcanzar un mayor nivel de detalle al incluir las tres consideraciones finales descritas para PM₁₀:

- e) Es posible descomponer la materia mineral en aportes locales y africanos.
- f) Se considera que el 50% de la fuente de nitrato contribuye al tráfico vehicular.
- g) Se considera que la totalidad de la fuente de sulfato y el 50% de la fuente de OC+nitrato (tras descontar el 50% de nitrato del tráfico vehicular) es de origen industrial.
- h) Se distribuye la fuente "tráfico+industria" al 50% entre el tráfico y la industria.

Al aplicar estas consideraciones finales, se obtiene la contribución de fuentes en promedio anual para PM_{2.5} que se muestra en la Figura 2.5.20. Se observa de este modo que la contribución final del tráfico vehicular alcanza el 29% de PM_{2.5}, mientras que los aportes industriales representan el 44% y la materia mineral, el 27%. Se confirma por tanto el elevado grado de influencia industrial en Monzón. Además, tal como se ha descrito anteriormente se considera que una fracción de la materia mineral tiene también un origen industrial. Sin embargo, al no ser posible estimar dicha fracción en base a datos concretos, se ha preferido no aplicar ningún factor a esta fuente. Por tanto, este debe considerarse un análisis conservador en cuanto a la contribución industrial, que es posiblemente superior al 44% de PM_{2.5}. La contribución

de la materia mineral en PM_{2.5} se reduce notablemente con respecto a PM₁₀ (27% frente a 41% en PM₁₀), mientras que incrementan en PM_{2.5} las contribuciones del tráfico (29% frente a 23% en PM₁₀) e industrial (44% frente a 36% en PM₁₀).

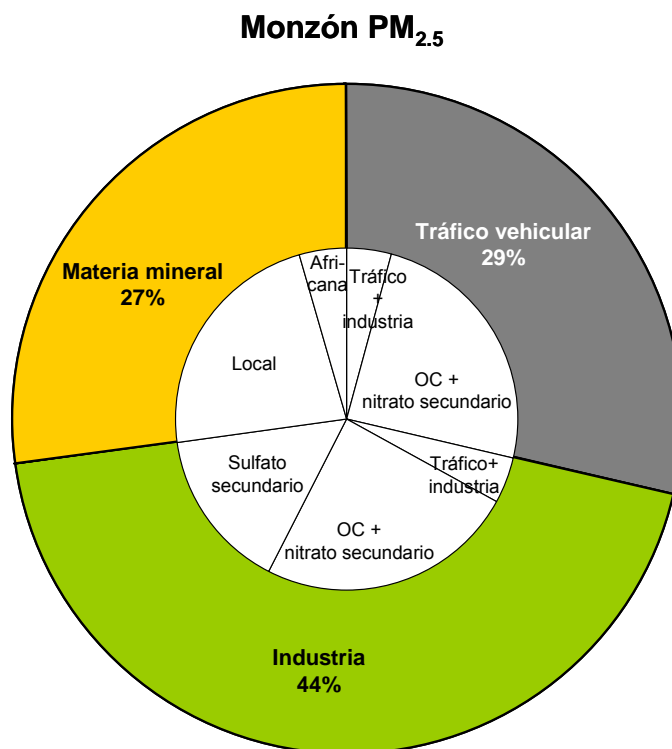


Figura 2.5.20. Contribución de fuentes definitiva al promedio anual de PM_{2.5}, aplicando consideraciones específicas.

Finalmente, la distribución geográfica de las fuentes de PM_{2.5} se confirma a través de diagramas de rosas de viento (Figura 2.5.21). Al igual que se describió para PM₁₀, la materia mineral se distribuye entre las direcciones aproximadas 300° y 100°, mientras que los sulfatos predominan en la dirección 100°-120° y el tráfico en la dirección 100° coincidiendo con el núcleo urbano. La fuente de OC y nitrato muestra concentraciones máximas desde la dirección 270° al igual que en PM₁₀, con un máximo relativo a 90°.

Análisis estacional de la contribución de los factores de PM_{2.5}

Al igual que en PM₁₀, el análisis estacional de las fuentes proporciona escasa información dado el reducido número de muestras disponible (Figura 2.5.22). No se observa ninguna tendencia estacional marcada para ninguna de las fuentes, con la única excepción de la fuente de sulfato secundario, que muestra un ligero máximo estival. Las contribuciones de la fuente de materia mineral coinciden en ocasiones con episodios africanos aunque no en todas, debido a que como se ha visto anteriormente esta fuente incluye emisiones de materia mineral de diversos orígenes.

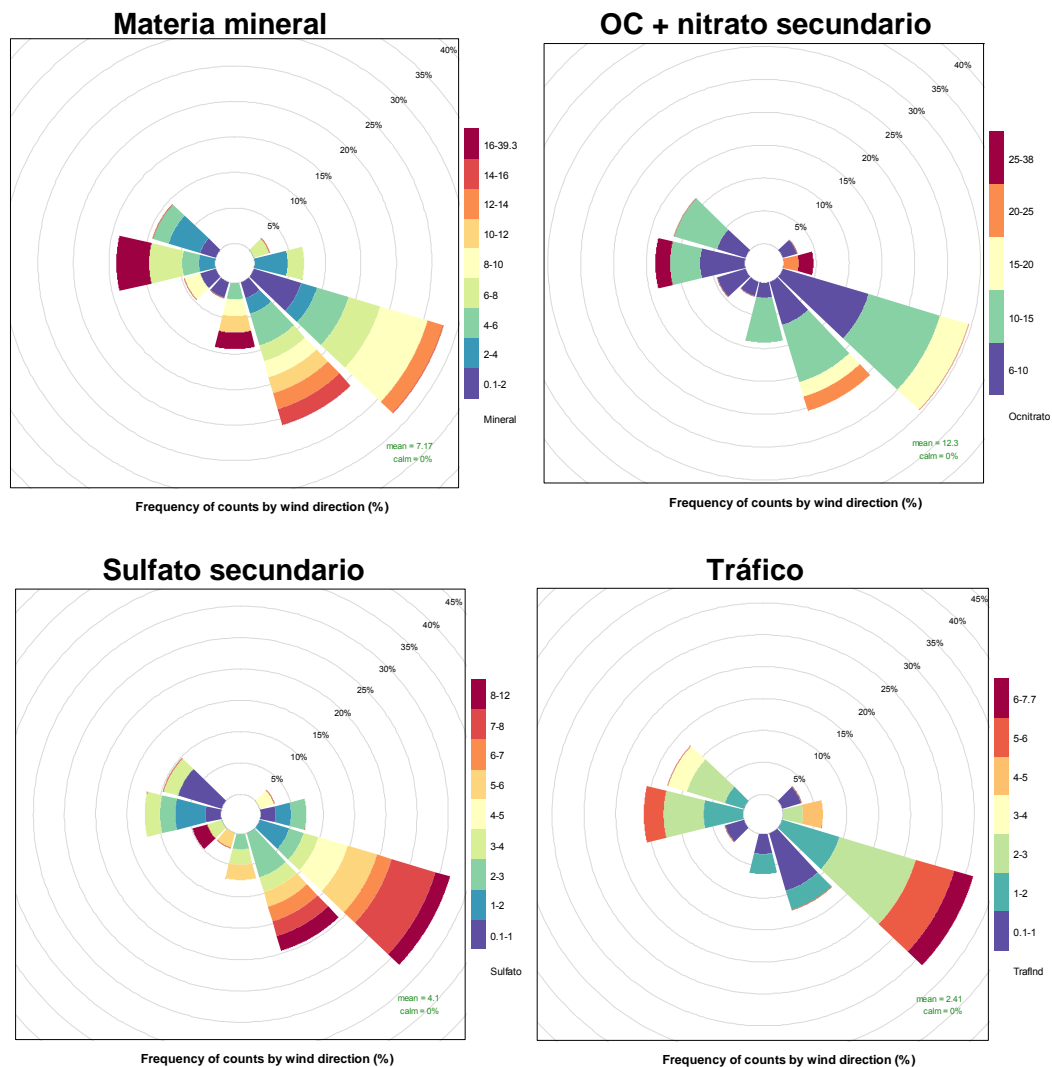


Figura 2.5.21. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las contribuciones de los factores de PM_{2.5} identificados.

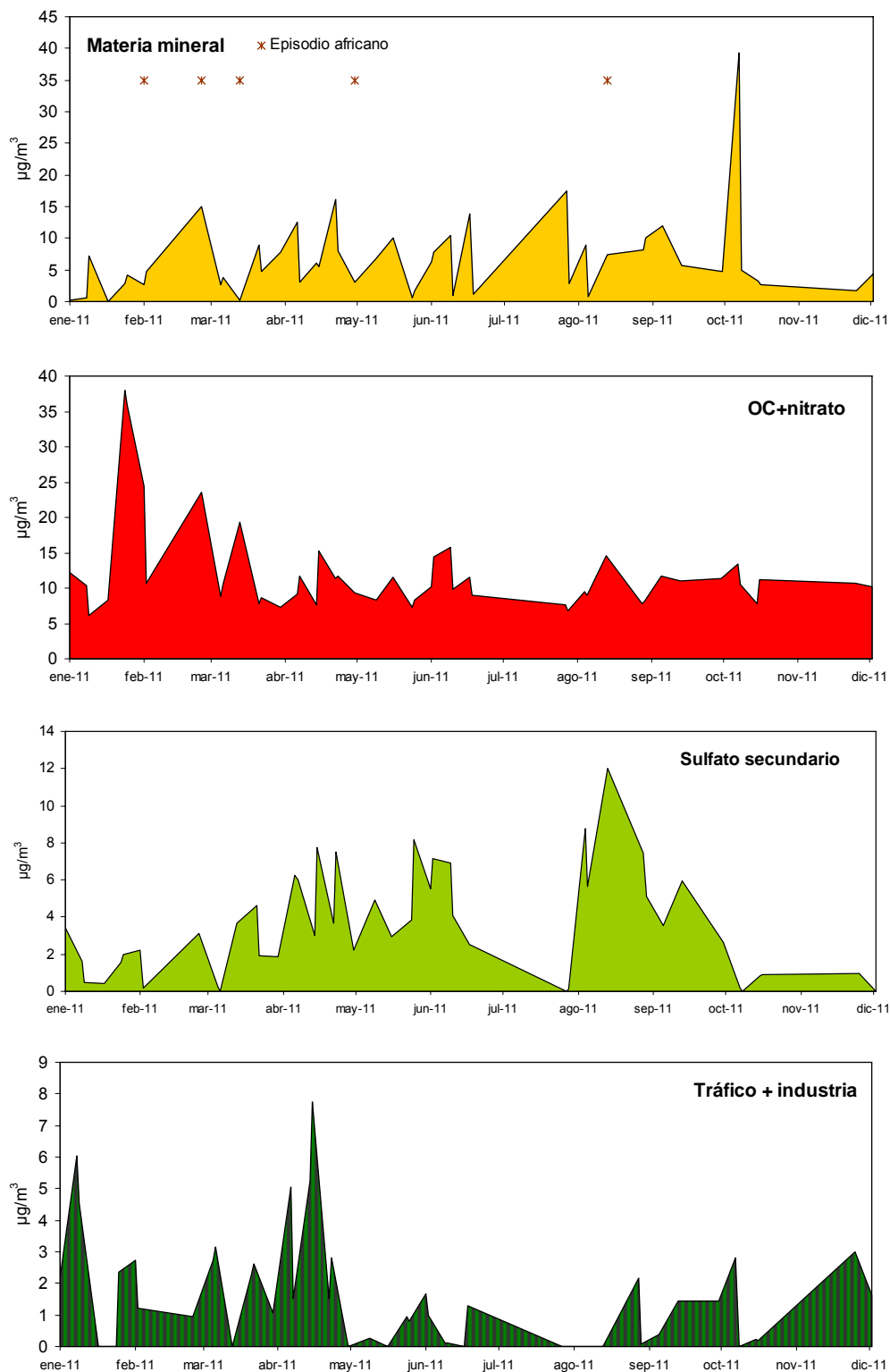


Figura 2.5.22. Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de PM_{2.5} identificadas en Monzón.

2.5.8. Conclusiones

El muestreo de material particulado atmosférico (PM₁₀ y PM_{2.5}) en una estación de fondo urbano con influencia industrial de Monzón fue llevado a cabo entre 12/01/2011 y 15/12/2011. La estación de medida se ubicó en la C/ Calvario, en las inmediaciones de un parque infantil próximo a una escuela municipal, con coordenadas geográficas 41°54'55"N y 0°11'31"O y a una altitud de 272 m sobre el nivel del mar. Este emplazamiento se seleccionó dado su carácter representativo del fondo urbano con influencia de tráfico e industrial, ya que al Este del término municipal de Monzón se encuentra un polígono industrial.

Los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} oscilaron durante el periodo de estudio entre 14 y 69 µg/m³ (PM₁₀) y 8-52 µg/m³ (PM_{2.5}), con un promedio anual de 32 µg/m³ de PM₁₀ y 23 µg/m³ de PM_{2.5}. Estos valores se consideran medios para PM₁₀, pero elevados para PM_{2.5} en base al tipo y tamaño del núcleo urbano de Monzón. Los principales componentes de PM₁₀ en Monzón son la materia mineral (34% de PM₁₀) y los aerosoles carbonosos (30%, 28% de materia orgánica, OM, y 2% carbono elemental, EC), seguidos por los compuestos inorgánicos secundarios (SIA; 19%, sulfato, nitrato y amonio). El aerosol marino y los elementos traza representan fracciones menores, con el 2% y 1% de la masa, respectivamente. Una distribución similar se encuentra al analizar la fracción fina (PM_{2.5}), aunque en ella predomina la materia carbonosa (31%, compuesta por 29% OM y 2% EC) sobre la mineral (27%), también seguidos por los compuestos secundarios inorgánicos (SIA, 24%). De nuevo, el aerosol marino y los elementos traza son minoritarios (1% en ambos casos). Destaca la contribución de la materia mineral en PM_{2.5}, ya que aunque esta disminuye con respecto a PM₁₀ como era esperable, la fracción mineral se mantiene relativamente elevada en PM_{2.5} (27%). Como rasgos característicos de este emplazamiento de medida destacan la relativa similitud en la composición relativa de las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5}, y los niveles de materia mineral (principalmente en PM₁₀). Este resultado es similar a los obtenidos en Zaragoza (materia mineral = 23% de PM₁₀ y 22% de PM_{2.5}), aunque en aquel caso la granulometría de la materia mineral era fina.

Del conjunto de elementos traza analizados, el Pb cuenta con un nivel límite anual en la legislación de 500 ng/m³. Se contemplan también niveles objetivo para 2013 de Cd (5 ng/m³), As (6 ng/m³) y Ni (20 ng/m³). Los niveles medios anuales de estos elementos en Monzón (Pb=4 ng/m³, Cd= 0.1 ng/m³, As=0.4 ng/m³, Ni=1.5 ng/m³) se encuentran por tanto muy por debajo de dichos valores límite y objetivo, en promedio anual. Destaca por otra parte el promedio anual de Mn (135 ng/m³), el segundo valor más elevado registrado hasta el momento en España y muy próximo al umbral recomendado por la OMS para la protección de la salud humana.

Al igual que se observó en Zaragoza, durante los episodios de contaminación en Monzón la composición química de los aerosoles no varía en gran medida con respecto al promedio anual, detectándose en términos generales un cierto incremento en los aerosoles inorgánicos secundarios en los días con PM₁₀>50 µg/m³ y de la fracción mineral en los días con PM₁₀>35 µg/m³. Así, los días con niveles de PM₁₀ >50 µg/m³ y >35 µg/m³ destacan por una mayor contribución de la materia mineral (29% y 36%), seguida por los aerosoles carbonosos (29% y 27%) y los inorgánicos secundarios (26% y 21%). Durante los episodios africanos, la contribución de estas tres fracciones es muy similar (26-27% de la masa cada una), mientras que incrementa la fracción indeterminada. En PM_{2.5}, el material particulado en los principales episodios de contaminación (PM_{2.5}>25 µg/m³, 19 días) se caracteriza por presentar rasgos muy similares a la fracción gruesa (PM₁₀) y por mostrar un incremento relativo de la fracción mineral. Así, predomina la materia mineral (32%), seguida por los aerosoles carbonosos (27%), y por los aerosoles secundarios

inorgánicos (23%). Al igual que en el caso de PM₁₀, esta composición no es muy diferente al promedio anual, aunque con un ligero incremento de la materia mineral. Por tanto, estos resultados parecerían indicar la presencia de un foco de materia mineral en el entorno de la estación de muestreo, mientras que el resto de fuentes de emisión permanece relativamente constante.

Al evaluar los aerosoles carbonosos, se observa que el ratio OC/EC promedio en Monzón es de 7.0-7.5, valores elevados para una estación urbana, en las que los ratios característicos suelen encontrarse entre 2 y 5. Durante el año 2011 se llegaron a alcanzar valores máximos de este ratio (OC/EC=17 y 14 en PM₁₀ y PM_{2.5}) que son altamente inusuales para una estación urbana y que fueron causados por niveles muy elevados de OC (9-11 µg/m³, con 0.6-0.7 µg/m³ de EC). Estos resultados parecerían indicar la influencia, durante estos episodios puntuales, de fuentes específicas de OC como podría ser el secadero de cereales (foco industrial).

El cálculo del ratio OC/EC característico de las emisiones primarias (OC/EC_{prim}) permite cuantificar la contribución de los aerosoles carbonosos primarios y secundarios al aerosol orgánico total: los aerosoles orgánicos secundarios (SOC) representan el 50% del carbono orgánico, frente al 50% de los aerosoles orgánicos primarios (POC). La contribución primaria es así superior a la obtenida en otras regiones españolas (por ejemplo, 40% en Zaragoza), lo cual podría deberse a la influencia del secadero de cereales. Los aerosoles orgánicos primarios y secundarios constituyen así el 44% del carbono total (TC), y el 8% de la masa de PM₁₀.

Además, la correlación entre OC y EC permite también calcular la fracción de OC (en µg/m³) que procede de fuentes que no son de combustión. Estas fuentes suelen considerarse el fondo de OC a escala regional, aunque en el caso de Monzón podría tratarse de fuentes primarias de OC. Así, esta contribución representaría en promedio el 54% de la masa total de aerosoles carbonosos, valor más elevado que el obtenido por ejemplo en Zaragoza (46%). Este valor parece extremadamente elevado para un núcleo urbano de las características de Monzón, y por ello se concluye la existencia de al menos un foco emisor de carbono orgánico en el entorno de la estación de medida o a escala urbana, que emitiría carbono orgánico no asociado a carbono elemental (por tanto, por un proceso no de combustión). Debido a estas características y como se ha descrito anteriormente, podría tratarse del secadero de cereales.

La distribución granulométrica de los diferentes elementos y compuestos analizados en Monzón se caracteriza por ser más fina de lo habitual para la mayoría de los componentes analizados. En promedio anual el ratio PM_{2.5}/PM₁₀ es de 0.74, valor ligeramente elevado si se compara con otras regiones españolas en las que este ratio oscila entre 0.5-0.7. En este análisis destaca el hecho de no encontrar ningún elemento o componente con granulometría gruesa (PM_{2.5}/PM₁₀<50%), lo cual es habitual en otras zonas de estudio.

La identificación y cuantificación de las fuentes que contribuyen a los niveles de partículas atmosféricas en una determinada zona de estudio es posible a través de la aplicación de modelos receptores, en este caso el modelo PCA-MLRA (Principal Component Analysis – Multilinear Regression Analysis). En Monzón, este modelo se ha aplicado a una matriz compuesta por 50 muestras y 26 variables en PM₁₀, y 48 muestras y 26 variables en PM_{2.5}. Es necesario destacar que el número de muestras disponible en ambas fracciones es muy bajo para un análisis de este tipo, y que ello incrementa la incertidumbre en los resultados.

Al aplicar el modelo a los datos de PM₁₀ se alcanzó la convergencia con una solución válida que contempla 5 factores, caracterizados por los siguientes trazadores:

- Materia mineral: Al₂O₃, Ca, Fe, K, Mg, Li, Ti, Rb, Sr, Ba, con trazas de EC (41% de PM₁₀).
- OC + nitrato secundario: OC, NO₃⁻, NH₄⁺, con trazas de EC (33% de PM₁₀).
- Industria (metalurgia): Mn, Zn, Cd y Pb, con trazas de Co (no incluido en el análisis final) (12% de PM₁₀).
- Sulfato secundario/combustión de fuel-oil: SO₄²⁻, V, Ni (8% de PM₁₀).
- Tráfico vehicular: OC, Cu, Zn, Sb, Ba, Pb (7% de PM₁₀).

Al agrupar las fuentes en base a consideraciones finales definidas en el texto, se obtiene que la contribución final del tráfico vehicular alcanza el 23% de PM₁₀, mientras que los aportes industriales representan el 36% y la materia mineral, el 41%.

Estas fuentes se interpretan como:

Materia mineral: esta fuente representa con elevada probabilidad una mezcla de fuentes minerales de origen natural (resuspensión a escala regional incluyendo aportes africanos) y antropogénico (del tráfico e industrial).

Industria (metalurgia): se trata de una fuente de tipo industrial y que refleja las emisiones recibidas desde el polígono industrial situado al Noroeste de Monzón.

Sulfato secundario/combustión de fuel-oil: fuente de aerosoles secundarios, de origen principalmente regional pero también con una componente local (industrial) y al menos parcialmente ligada a las emisiones de barcos en el Este de la cuenca Mediterránea.

OC + nitrato secundario: se trata de una fuente que representa una mezcla de emisiones locales (industriales y vehiculares) y de transporte a escala regional de contaminantes. La elevada contribución de OC a esta fuente parecería indicar que reproduce al menos parcialmente las emisiones industriales del secadero de cereales. La contribución de nitrato y amonio, de origen secundario, indica transporte de las masas de aire en la meso-escala, y podría representar las emisiones industriales pero también aquellas asociadas al tráfico vehicular.

Tráfico vehicular: fuente característica del tráfico que engloba trazadores de las emisiones del tubo de escape (OC) y de la resuspensión del polvo de carretera (Cu, Zn, Sb, Ba y Pb).

Al aplicar el mismo modelo a los datos de PM_{2.5} se alcanzó la convergencia con la solución de 4 factores, los mismos que en PM₁₀ combinando los factores “tráfico” y “metalurgia” en uno solo:

- OC + nitrato secundario: OC, NO₃⁻, NH₄⁺, con trazas de EC y Pb (49% de PM_{2.5}).
- Materia mineral: Al₂O₃, Ca, Fe, K, Mg, Ti, Co, Rb, Sr, Ba, con trazas de EC (27% de PM_{2.5}).
- Sulfato secundario/combustión de fuel-oil: SO₄²⁻, V, Ni, con trazas de Sb (15% de PM_{2.5}).
- Tráfico vehicular e industria (metalurgia): Cr, Mn, Cu, Zn, Ba y Pb (9% de PM_{2.5}).

Al aplicar las mismas consideraciones finales se obtiene que la contribución final del tráfico vehicular alcanza el 29% de PM_{2.5}, mientras que los aportes industriales representan el 44% y la materia mineral, el 27%. Se confirma por tanto el elevado grado de influencia industrial en Monzón.

3. SÍNTESIS DE RESULTADOS

3.1. Introducción

Debido al efecto de los importantes contrastes regionales, tanto climáticos como orográficos, existentes en España entre las regiones montañosas del interior de la Península, las costeras de las vertientes Mediterránea y Atlántica y los archipiélagos (Canario y Balear), se han detectado variaciones significativas en la composición y la evolución estacional de los contaminantes particulados atmosféricos registrados en las zonas urbanas de estas regiones. Los factores que producen variaciones en los niveles de PM en España cobran especial relevancia, puesto que las directivas europeas 1999/30/CE y 2008/50/CE son mucho más restrictivas que las anteriormente existentes en vigor en España. Ello crea la necesidad de ejercer un control más efectivo de las emisiones con origen en las fuentes antrópicas. Hay que tener en cuenta que los niveles de PM₁₀ en España están constituidos por partículas naturales y antropogénicas resuspendidas (Querol et al., 2008). Por ello la drástica reducción de los niveles límite promedio de 150 µgPST/m³ y 300 µgPST/m³, anual y diario respectivamente vigentes en 2001, a 40 µgPM₁₀/m³ (anual) y 50 µgPM₁₀/m³ (diario, percentil 90.4) en vigor a partir de 2005 representa un importante reto a la hora de que estos requerimientos puedan cumplirse en los entornos “hotspots” urbanos e industriales del país.

Durante la última década, distintos estudios epidemiológicos han hecho especial hincapié en los efectos negativos sobre la salud humana que parecen ejercer las partículas de granulometría fina (<2.5 µm) principalmente (e.g. Dockery et al., 1993; Abbey et al., 1999; Hoek et al., 2002; Pope et al., 2002). Esta asociación entre niveles de PM_{2.5} y efectos adversos sobre la salud promovió así el que la Comisión Europea considerara la adopción de nuevos valores límite de concentración basados en medidas de PM_{2.5} (Directiva 2008/50/CE). Se propuso un valor objetivo anual de 25 µgPM_{2.5}/m³, el cual se convertirá en valor límite en 2015, que no debe ser superado en ningún emplazamiento de medida de la UE, incluyendo “hotspots” desde el 1 de Julio de 2010. Además se establece una reducción a la exposición (en porcentajes variables dependiendo de los niveles registrados) de niveles medios de PM_{2.5} para emplazamientos de fondo urbano desde 2010 hasta 2020.

La elección de los emplazamientos de las estaciones de medida en los diferentes estados miembros de la UE, se basa en las distintas estrategias diseñadas por los órganos competentes de cada país. En consecuencia el número de estaciones de medida situadas en emplazamientos de carácter rural, urbano, de tráfico e industriales en cada país varía enormemente. De acuerdo con la base de datos Airbase (<http://air-climate.eionet.eu.int/>) el número de estaciones en España situadas en hotspots constituía el 30% de las estaciones totales en 2008 (actualmente esta cifra se habrá reducido por haberse cerrado muchas de las estaciones de tráfico existentes en España), mientras que en el resto de los estados miembros el número de este tipo de estaciones constituye entre el 3 y el 60%, con la mayoría de países presentando una cifra inferior al 15%. El hecho de que España tenga un porcentaje elevado de estaciones de medida situadas en emplazamientos hotspots con respecto a otros países tiene su explicación en que en los entornos urbanos del Sur de Europa la población vive muy próxima al tráfico, concentrada en los núcleos urbanos. Por tanto esta mayor proporción de estaciones de tráfico debe mantenerse.

Por otro lado, hay que señalar el hecho de que en comparación con el valor límite de concentración de PM_{2.5} considerado en los EEUU (15 µg/m³), el valor objetivo/límite de la UE puede parecer relativamente permisivo, sin embargo no lo es, dado que a

diferencia del primero, el de la CE también ha de aplicarse en los emplazamientos de medida *hotspots*.

Una vez expuestos los retos a los que se enfrenta actualmente la legislación europea sobre calidad del aire, se presenta en este trabajo un resumen de los resultados obtenidos a partir del análisis de datos de contaminación atmosférica por material particulado, recopilados a lo largo de un periodo 1999-2011 en un elevado número de emplazamientos de medida de distintas características. De esta manera se ha incrementado notablemente la base de datos analizada en estudios previos (Querol et al., 2004 a y b, 2008), lo que ha permitido caracterizar con mayor exactitud los principales factores que controlan las concentraciones ambientales de material particulado en las distintas regiones del país.

El presente informe forma parte de los estudios realizados en el marco de la encomienda de gestión entre la D.G. Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial, del Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, con el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Una de las partes de dicha encomienda incluye el estudio del origen de PM en 5 estaciones de vigilancia y control de la calidad aire de España durante 2011. Además del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua del CSIC (Anteriormente Instituto de Ciencias de la Tierra 'Jaume Almera'), participan también en este estudio el Instituto de Salud Carlos III y el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Las estaciones seleccionadas en 2011 fueron: Albacete (fondo urbano), Avilés (fondo urbano), Madrid-Escuelas Aguirre (tráfico), Zaragoza (fondo urbano) y Monzón (fondo urbano con influencia industrial).

3.2. Niveles de PM en 2011

3.2.1. Albacete

Los niveles y variación diaria y estacional del material particulado atmosférico fueron objeto de estudio en la ciudad de Albacete (Castilla La Mancha) durante el año 2011. Para ello, se ubicó una estación de medida en un pequeño parque en el extremo Sureste del casco urbano, en una zona comercial residencial, representativa del fondo urbano de la ciudad y por tanto de los niveles de material particulado y otros contaminantes atmosféricos a los que se encuentra expuesta la población de forma habitual.

Los niveles medios anuales de material particulado atmosférico en Albacete fueron de 22 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 13 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$. Las especies contaminantes gaseosas han presentado valores reducidos de SO₂, CO, NO₂ y NO (3 $\mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$, 0,14 mgCO/m^3 , 17 $\mu\text{gNO}_2/\text{m}^3$ y 6 $\mu\text{gNO}/\text{m}^3$) y moderados de O₃ (58 $\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$). Los niveles medios de PM₁₀ y PM_{2.5} estarían comprendidos en el rango de variación correspondiente a las estaciones de fondo rural (14-21 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 12-17 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$) según la clasificación previa realizada por Querol et al. (2012) aunque en el caso del PM₁₀ se exceda ligeramente del límite superior del rango.

En esta evaluación, se ha llevado a cabo un análisis de la evolución de los niveles de partículas y gases registrados en Albacete y en dos estaciones representativas de entornos suburbano-industrial y de fondo regional, a lo largo del periodo 2000-2010. Los resultados muestran la existencia de una tendencia decreciente, estadísticamente significativa, en los niveles de SO₂ en todos los emplazamientos estudiados, de O₃ en los 2 emplazamientos suburbanos y de PM₁₀, NO y CO exclusivamente en Albacete. Esta disminución generalizada en los niveles de SO₂ y de partículas y ciertos gases en

un emplazamiento suburbano de tráfico, se ha asociado en parte a la disminución del uso de carbón en instalaciones de combustión y en parte al aumento del número de vehículos diesel que incorporan desde los últimos años tecnologías para la reducción de las emisiones de partículas. Sin embargo, en el caso de los niveles de PM₁₀ registrados en el emplazamiento suburbano de tráfico, se ha detectado una disminución brusca durante el periodo 2006-2007 de hasta 10 µg/m³ en su media anual. Aunque no se ha podido determinar una causa clara que explique este comportamiento, podría estar relacionado con el desarrollo urbanístico producido en el entorno de la estación que habría quedado apantallada frente a las emisiones de polvo mineral procedentes de las zonas rurales localizadas al Sur y Este de la misma. Por otro lado, en el entorno suburbano-industrial en el que hay influencia de fuentes diferentes del tráfico, los niveles de PM₁₀, CO, NO y NO₂ no han mostrado tendencias a la reducción. En el caso del PM_{2.5} sólo se ha podido determinar la evolución de sus niveles en el emplazamiento de fondo rural, donde la tendencia ha resultado ser claramente negativa entre los años 2001 y 2010, apreciándose claramente la disminución en los niveles de concentración de fondo de PM_{2.5}, asociados a la influencia de la crisis económica en la reducción de emisiones a partir del año 2008.

Con respecto a los valores límite establecidos por la directiva 2008/50/CE, se observa que en Albacete los promedios anuales registrados se encuentran por debajo del valor límite anual (40 µgPM₁₀/m³, frente a 22 µgPM₁₀/m³ en este estudio). La contribución neta de material particulado africano a la media anual fue de 2 µg/m³ de PM₁₀. Asimismo, frente al máximo de 35 superaciones anuales del valor límite diario (50 µgPM₁₀/m³) permitidas, en Albacete se registraron 5 superaciones totales y 3 de ellas coincidieron con aportes africanos, por lo que el cómputo final sería de 2 superaciones anuales.

Estacionalmente, los resultados muestran máximos valores durante los meses Febrero (28 µgPM₁₀/m³) y en los de Julio y Agosto (26-27 µgPM₁₀/m³). Por otro lado los máximos valores medios mensuales de concentración de PM_{2.5} se produjeron en Enero, Febrero y Diciembre (16-23 µgPM_{2.5}/m³). Los altos niveles relativos de concentración de PM₁₀ registrados durante los meses de verano han sido producto de la incidencia de numerosos episodios de recirculación regional de masas de aire y de transporte de polvo desértico Africano. Los eventos de polvo Africano también han tenido un efecto apreciable en los meses de Febrero (3 días episódicos con niveles medios diarios asociados del orden de 36-67 µgPM₁₀/m³) y Abril (10 días episódicos con niveles medios diarios asociados del orden de 21-52 µgPM₁₀/m³). Los elevados niveles relativos de concentración de PM_{2.5} obtenidos en los meses de invierno (incluidos los de PM₁₀ especialmente en Febrero) han resultado ser el producto de la acumulación de emisiones antropogénicas típicas de este periodo del año en entornos urbanos (tráfico, instalaciones residenciales de calefacción y agua caliente) durante periodos de alta estabilidad atmosférica. Este tipo de emisiones se caracterizan por presentar una granulometría característica en el rango de las partículas finas.

Desde el punto de vista de la dinámica atmosférica, en Albacete durante el 2011 han destacado las intrusiones de masas de aire con elevada carga de polvo mineral de origen desértico norteafricano (80 días episódicos durante 2011) y principalmente entre los meses de Abril y Septiembre (niveles medios de 28 µgPM₁₀/m³ y 15 µgPM_{2.5}/m³). En los meses de primavera y sobre todo en el periodo comprendido entre Julio y Septiembre (50 días episódicos en total) se han detectado además altos niveles relativos de concentración en condiciones de circulación regional de las masas de aire, (niveles medios de 24 µgPM₁₀/m³ y 12 µgPM_{2.5}/m³) estando asociados en general a altos niveles de O₃. Durante los meses de invierno han destacado los episodios de altos niveles de concentración de partículas asociados a las emisiones procedentes de fuentes antropogénicas locales en situaciones de estancamiento anticiclónico (niveles

medios de 28 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 17 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$). En estos casos los aumentos en la concentración de partículas han estado asociados a altos niveles producidos casi simultáneamente de NO, CO, SO₂ y NO₂. En un menor porcentaje, también se ha detectado en la zona algunos episodios de altos niveles relativos de concentración de partículas caracterizados por un patrón de transporte sinóptico de masas de aire del continente europeo (niveles medios de 25 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 22 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$) y según las el modelo NAAPS, un aumento en los niveles de sulfato particulado (8 días episódicos). En estos periodos las principales fuentes emisoras de partículas han sido de origen local, aunque con un aporte de material particulado transportado desde el continente Europeo.

3.2.2. Avilés

El valor medio de PM₁₀ para el año 2011 (34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) se sitúa en el rango de estaciones de fondo urbano (28-42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). En el caso de los valores gravimétricos, el valor medio anual fue de 33 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 20 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$. Los niveles medios anuales de contaminantes gaseosos alcanzaron los 5 $\mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$, 28 $\mu\text{gNO}_2/\text{m}^3$, 23 $\mu\text{gNO}/\text{m}^3$, 0.2 mgCO/m^3 y 39 $\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$. En lo referente a material particulado la estación de Avilés-Plaza de la Guitarra no excedió el valor límite anual de 40 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ establecido por la directiva 2008/50/CE. Seis de las superaciones del valor límite diario de 50 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ se atribuyeron a episodios de aporte de PM desde el continente africano). En cuanto a los niveles de contaminantes gaseosos, únicamente el ozono superó 8 veces el valor octohorario de 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de la legislación durante el año 2011.

Los niveles de PM₁₀ mostraron cierta constancia a lo largo del año (22-33 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, 11-16 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$), aunque no obstante los niveles mensuales más elevados se registraron durante los periodos de otoño e invierno (Septiembre-Noviembre y Enero-Abril, 34-44 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, 19-31 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$). En lo referente a los contaminantes gaseosos se observa un ascenso en los niveles de ozono durante los meses de Abril a Agosto, opuesta, como cabría esperar, a la tendencia de los valores de NO y NO₂, con una tendencia al aumento durante los meses de invierno (Enero-Febrero, Octubre-Diciembre). Por otro lado los niveles medios diarios de SO₂ son muy variables a lo largo del año, mostrando valores máximos puntuales en Marzo y Abril

El estudio de la tendencia de los niveles medios de PM₁₀ durante los diez últimos años (2000-2010) tanto en el entorno urbano como en estaciones de tráfico y de fondo rural del Principado de Asturias, muestra concentraciones comparativamente más elevadas durante los años 2000-2001. Se observa un descenso en los niveles de PM₁₀ en las estaciones de fondo rural (66%) y más claramente en la estación de fondo urbano a partir del año 2007 (35%), mientras que la estación urbana de tráfico presenta una tendencia constante durante el periodo 2003-2008, con ascenso de los niveles en el año 2009 y un posterior descenso durante el 2010. En los entornos urbanos es muy evidente el descenso de SO₂ (39%), mientras que en el fondo rural solo se observa durante los últimos 6 años. Los valores de concentración de NO descendieron paulatinamente en la estación de tráfico (46%), pero tanto en Plaza de la Guitarra como en la estación rural ascendieron durante 2000-2003 y descendieron desde el 2008 en el ambiente urbano y 2006 en el rural. El NO₂ fue constante desde el 2004 en el fondo urbano, y hasta el 2007 en la estación de tráfico, mientras que en la estación rural fue en general descendiente. El ozono siguió un comportamiento opuesto al NO aunque sus concentraciones se movieron en un rango de valores muy corto. Las concentraciones de CO fueron muy irregulares en el entorno rural pero claramente descendentes en el fondo urbano (73% desde el 2001 al 2010).

La variación a escala diaria de los contaminantes atmosféricos muestra niveles máximos por la mañana y al final de la jornada laboral, coincidiendo con las horas

punta del tráfico. Durante los meses de Marzo a Septiembre el segundo máximo fue más suave y se aprecia un tercer máximo, de menor intensidad, al mediodía no relacionado con la actividad del tráfico. Los valores de NO más elevados se registraron también durante los meses de invierno, mostrando durante los meses de Marzo a Septiembre un único nivel máximo alrededor de las 07-09:00h (mayor intensidad de tráfico). Durante el resto de meses (invierno: Octubre a Febrero) se observó además un segundo máximo, de 19-21:00h en la mayoría de los casos, relacionado posiblemente con el menor espesor de la capa de mezcla de aire en estos meses del año, que favorece una concentración más elevada de contaminantes. Los niveles de NO₂ siguieron el mismo comportamiento que el NO, con la diferencia de que el máximo a última hora de la tarde ocurre en la mayoría de los meses y no solo en los meses de invierno, siendo incluso superior al de la mañana para los meses de Septiembre a Febrero, indicando la posible adición de varias fuentes de aporte de dicho gas además del tráfico. Los valores medios horarios de SO₂ muestran un valor máximo puntual de corta duración en las horas del mediodía, alrededor de las 11-12:00h, durante todos los meses aunque de manera mucho más marcada durante los meses no estivales. Por último los niveles de ozono siguieron un comportamiento diario mínimo durante la noche, alcanzando niveles máximos al mediodía al no consumirse éste con la reacción de oxidación del NO. La relación entre los niveles de contaminantes particulados y gaseosos en la estación de muestreo con la dirección del viento indica que los niveles de PM₁₀ fueron comparativamente más elevados con vientos del cuadrante NE (coincidente con la ubicación de la ría, el puerto y las industrias más cercanas a la costa), seguidos por vientos del SE (núcleo urbano y vías de tráfico más importantes). En el caso de los contaminantes gaseosos, los vientos de componente SE son los que muestran niveles más elevados de NO₂ y CO. En el caso del benceno parece observarse una tendencia a concentraciones más elevadas con vientos del SE. Por último las concentraciones de SO₂ fueron más elevadas con vientos del N y E, en correlación con la localización de las industrias de la zona.

La frecuencia anual de los diferentes escenarios de transporte definidos para la zona de Asturias indica el transporte predominante desde los diversos sectores del océano Atlántico (Norte y Oeste), registrando el 66% de los días. El 34% restante se divide entre los patrones de transporte regional (14%), europeo (10%), africano (8%) y mediterráneo (2%). Las concentraciones medias de PM₁₀ registradas bajo cada escenario fueron muy similares, en el rango entre 47 µg/m³ bajo transporte de masas de aire originadas en el mediterráneo, hasta 40 µg/m³ si viene del continente africano, mientras que las concentraciones mínimas se produjeron bajo escenarios de transporte de masas del Atlántico (28-29 µg/m³).

3.2.3. Madrid

Con el propósito de evaluar los niveles de concentración del material particulado atmosférico (PM₁₀ y PM_{2.5}), así como de algunos contaminantes gaseosos (SO₂, NO, NO₂, O₃ y CO) en la ciudad de Madrid, se llevó a cabo un estudio durante el año 2011. Este estudio se desarrolló en la estación Escuelas Aguirre de la red de medida del Ayuntamiento de Madrid, que está situada en el centro de la ciudad en un entorno urbano-residencial bajo la influencia directa del tráfico rodado.

Los niveles medios de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en Madrid durante el periodo de estudio fueron 31 y 18 µg/m³, respectivamente, respetándose el actual límite anual de PM₁₀ y el valor límite anual para el año 2015 de 25 µgPM_{2.5}/m³, así como el valor objetivo para 2015 de 20 µgPM_{2.5}/m³. Las especies contaminantes gaseosas han presentado valores reducidos de SO₂, CO y NO, 7 µgSO₂/m³, 0,31 mgCO/m³ y 36 µgNO/m³ y moderados de O₃ y NO₂, 36 µgO₃/m³, y 60 µgNO₂/m³. Estos niveles medios se encuentran dentro del rango de variación de estaciones de fondo

urbano en España, según la clasificación previa realizada por Querol et al. (2012). A lo largo de 2011 el valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³, se superó en Escuelas Aguirre durante 43 días. Según el estudio de identificación de situaciones episódicas de altos niveles de concentración de partículas, 18 de estas superaciones se produjeron durante episodios de intrusión de polvo desértico Africano. En lo que respecta a estos episodios, se ha calculado un aporte neto de polvo de origen desértico a la media anual de PM₁₀ de 3 µgPM₁₀/m³ y un total de 16 superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³, atribuibles específicamente a dichos aportes. En consecuencia una vez eliminados tales aportes naturales, se obtendría en Escuelas Aguirre un valor medio anual de PM₁₀ de 28 µgPM₁₀/m³ y un total de 27 superaciones del valor límite diario de concentración de PM₁₀, no atribuible en principio a causas naturales, estando por debajo del máximo anual permitido de 35 superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³.

La evolución mensual de los niveles medios de PM₁₀ presentó sus máximos valores durante los meses de Septiembre y Octubre (>40 µgPM₁₀/m³) y en los de Abril y Agosto (34 µgPM₁₀/m³). Por su parte el valor medio mensual de PM_{2.5} ha registrado un grado de variabilidad intermensual muy bajo a lo largo del año, entre 15 y 20 µgPM_{2.5}/m³. El valor medio mensual máximo fue de 20 µgPM_{2.5}/m³ durante los meses de Septiembre, Octubre y Diciembre.

Es importante destacar que respecto a estudios previos realizados en el mismo emplazamiento en los años 1999-2000 y 2007, se ha producido una disminución en los niveles medios de concentración tanto de partículas como de gases con excepción del O₃. Los resultados del análisis estadístico de tendencias llevado a cabo, han mostrado una tendencia decreciente, estadísticamente significativa, en los niveles de concentración de SO₂, CO, NO_x, NO₂, CO y PM₁₀ registrados entre los años 1999 y 2010 en Escuelas Aguirre. Los estimadores obtenidos de la pendiente de la tendencia son más elevados para SO₂, CO y NO_x que para PM₁₀ y NO₂. En el caso del PM_{2.5}, los niveles medios de PM_{2.5} obtenidos con el método gravimétrico durante los distintos estudios llevados a cabo en Escuelas Aguirre, se redujeron de 35 µgPM_{2.5}/m³ en 1999-2000 a 19 µgPM_{2.5}/m³ en 2007 y 18 µgPM_{2.5}/m³ en 2011. El mismo tipo de estudio realizado en estaciones de medida de fondo urbano y de fondo rural, ha permitido obtener resultados muy similares. Como se ha indicado anteriormente, estos descensos se han asociado en parte al plan de sustitución de las instalaciones de combustión de tipo residencial que utilizan calderas comunitarias de carbón en la ciudad de Madrid y en parte al aumento de vehículos diesel en la flota de Madrid.

Se realizó un estudio pormenorizado de las diferentes situaciones meteorológicas para averiguar la influencia de los distintos escenarios sobre los niveles de los contaminantes atmosféricos analizados. Se ha detectado una mayor incidencia durante los meses de invierno de episodios de altos niveles por fuentes antropogénicas locales en situaciones de estancamiento anticiclónico (niveles medios de 41 µgPM₁₀/m³ y 23 µgPM_{2.5}/m³). En estos casos los aumentos en la concentración de partículas han estado asociados a altos niveles simultáneos fundamentalmente de NO, CO, SO₂ y NO₂. Las intrusiones de masas de aire con elevada carga de polvo mineral de origen desértico norteafricano (niveles medios de 42 µgPM₁₀/m³ y 22 µgPM_{2.5}/m³) se han detectado a lo largo de todo el año, pero con mayor frecuencia en los meses de primavera (Marzo y Abril) y verano (Junio, Agosto y Septiembre). Durante el resto de los meses, especialmente entre Enero y Mayo, los aportes de polvo desértico normalmente se han solapado a las emisiones antropogénicas locales en periodos de baja dispersión atmosférica. Durante los meses de primavera y en el periodo comprendido entre Agosto y Octubre, se han detectado además altos niveles relativos de concentración en condiciones de circulación regional de las masas de aire, (niveles medios de 40 µgPM₁₀/m³ y 21 µgPM_{2.5}/m³) estando asociados en general a

altos niveles de O₃. De modo esporádico se han detectado también algunos episodios de altos niveles relativos de concentración de partículas caracterizados por un patrón de transporte sinóptico de masas de aire del continente europeo

3.2.4. Aragón

Con el objetivo de determinar los niveles de concentración de partículas en distintos rangos de tamaño y de estudiar su evolución diaria y estacional así como los principales procesos y fuentes involucrados en su emisión, se ha realizado un estudio en las ciudades de Zaragoza y Monzón durante el año 2011. Para ello se han recogido y estudiado los datos tanto de concentración de partículas como de distintas especies contaminantes gaseosas en emplazamientos representativos de los niveles a los que se encuentra expuesta la población de forma habitual.

En la mesoescala, la ubicación de Zaragoza y Monzón a lo largo de cauces fluviales (del río Ebro en Zaragoza, y del Cinca en Monzón) es el principal factor determinante de la dinámica atmosférica. En ambos casos el transporte de masas de aire es canalizado de forma preferente por los cauces del Ebro y el Cinca, lo cual tiene como resultado que las direcciones de viento predominantes y el transporte de contaminantes se produce desde estas direcciones. Según este patrón de circulación mesoescalar, en el caso de Zaragoza las emisiones de un polígono industrial cercano no son transportadas preferentemente hacia la estación de medida, mientras que en el caso de Monzón se favorece el transporte de las emisiones de un polígono industrial cercano hacia el núcleo urbano.

Zaragoza

Los niveles medios de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados durante 2011 han sido de de 25-31 µg/m³ de PM₁₀, 20-26 µg/m³ de PM_{2.5} y 21 µg/m³ de PM₁ (rangos obtenidos entre los equipos gravimétricos y automáticos corregidos con respecto a los gravimétricos). Estos niveles se encuentran en el límite inferior del rango habitual para las estaciones de fondo urbano en el caso de PM₁₀, y dentro o ligeramente por encima de este rango para PM_{2.5}. En consecuencia, los promedios obtenidos se pueden considerar como representativos de estaciones de fondo urbano españolas. A través del análisis de las tendencias temporales diarias y anuales se evidenció que el tráfico vehicular es en efecto la principal fuente de contaminación antropogénica en la estación urbana seleccionada. Al comparar los niveles medios de PM₁₀ obtenidos para Zaragoza en 2011 (31 µg/m³ con el equipo automático corregido) con los valores límite establecidos por la directiva 2008/50/CE y el RD 102/2011 se observa que los niveles en la estación de medida no habrían superado el valor límite anual con el equipo gravimétrico (de referencia, 25 µg/m³) ni con el automático (31 µg/m³), aunque es preciso destacar que el número de muestras recogidas para gravimetría a lo largo de 2011 (74 muestras de PM₁₀) no sería suficiente para calcular el promedio anual. Por otra parte, la directiva contempla un valor objetivo de 25 µg/m³ de PM_{2.5}, así como un índice medio de exposición (IME) inferior a 18 µg/m³ de PM_{2.5} para el año 2020. En Zaragoza, según los resultados obtenidos el promedio anual de PM_{2.5} se encontraría próximo o por debajo del valor objetivo, y sería superior en la actualidad al IME previsto para el año 2020. Finalmente, la directiva establece un máximo de 35 superaciones anuales del valor límite diario de 50 µg/m³ de PM₁₀. En los casos en que la disponibilidad de datos diaria es reducida, se establece el percentil 90.4 como valor límite diario, que debe ser inferior a 50 µg/m³. En el caso de Zaragoza, el percentil 90.4 corresponde a 40 µg/m³, y por lo tanto se cumple la normativa en lo referente al valor límite diario. Los aportes de materia mineral africana fueron muy escasos en el año 2011, con una contribución máxima estimada de 1.1 µg/m³ a la media anual de PM₁₀, y 2 superaciones anuales del valor límite diario de las 8 totales.

Con objeto de identificar posibles tendencias temporales de los niveles medios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ y de contaminantes atmosféricos en Aragón, se contó con datos desde el año 2000 de una estación urbana y otra de fondo regional. El objetivo de este análisis es doble: en primer lugar, se pretende evaluar si los niveles de partículas y gases en la estación urbana (Zaragoza) presentan alguna tendencia interanual determinada, tanto de incremento o descenso progresivo. En el caso de determinar que efectivamente existe una tendencia temporal, el segundo objetivo es determinar si dicha tendencia es exclusiva del entorno urbano, y por tanto dependiente de factores antropogénicos, o si por el contrario la tendencia se detecta también en el fondo regional y es debida, en ese caso, a factores de origen natural (por ejemplo, la meteorología). Como resultado de este análisis se concluye que en la estación urbana de El Picarral en Zaragoza y durante el periodo 2000-2010 se produjo un descenso progresivo y estadísticamente significativo de los niveles de NO₂ y CO (1.04 µg/m³ por año y 0.05 mg/m³ por año, respectivamente), que fue acompañado por un incremento de los niveles de O₃ urbano (2.14 µg/m³ por año). El origen de estas tendencias parece ser local y de tipo antropogénico, ya que las mismas no se detectan en la estación de fondo regional de Bujaraloz. Este descenso de los niveles de NO₂ ha sido también detectado en estaciones urbanas españolas, y sugieren que las causas de estas tendencias podrían ser antropogénicas como la reducción del volumen de vehículos (especialmente a partir del año 2008, como consecuencia de la crisis económica). El descenso de CO podría estar relacionado con la disminución del número de vehículos gasolina (con mayores tasas de CO) a favor del aumento del parque móvil diesel, o con las nuevas normas EURO que reducen las emisiones de CO de los vehículos de gasolina.

La evolución a lo largo de los meses de los niveles medios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en Zaragoza muestra una tendencia clara en la que todas fracciones granulométricas (PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁) maximizan en invierno, como consecuencia de periodos de estancamiento anticiclónico (con frecuentes inversiones térmicas) bajo los cuales se favorece la acumulación de contaminantes antropogénicos emitidos localmente y de granulometría característica fina. La influencia de los episodios de polvo africano fue mínima en Aragón en 2011.

El ciclo diario de los contaminantes particulados y gaseosos (a excepción del O₃) muestran una clara influencia de las emisiones del tráfico vehicular, al mostrar dos máximos muy marcados a las horas de mayor tráfico en la mañana y la tarde (8-9h y 18-19h). El origen del segundo de los incrementos de partículas está relacionado con las emisiones del tráfico en el casco urbano, pero también con la concentración de los contaminantes en la capa de mezcla, cuyo espesor decrece hacia el final del día como consecuencia del descenso de las temperaturas superficiales. Estas tendencias se repiten de lunes a viernes y se hacen menos evidentes los fines de semana. El ciclo diario del ozono (O₃) es inverso al del NO₂ debido a que el ozono es consumido por los óxidos de nitrógeno procedentes de las emisiones vehiculares en entornos urbanos. Al evaluar la relación entre los niveles de contaminantes particulados y gaseosos con la dirección del viento, se detectó que las concentraciones de PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁, NO₂ y CO son máximas en el entorno directo de la estación de medida y también desde la dirección del viento de aproximadamente 100-120°, que se corresponde con el cauce del río Ebro. Este patrón indicaría que los principales focos de partículas en la estación de medida en Zaragoza son las emisiones locales (tráfico vehicular) y los aportes recibidos desde el núcleo urbano y transportados por el viento que se canaliza a lo largo del cauce del Ebro.

Monzón

Los niveles medios anuales registrados en Monzón en 2011 fueron 28-31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM₁₀, 23-26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{2.5} y 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM₁ (rangos obtenidos entre los equipos gravimétricos y automáticos corregidos con respecto a los gravimétricos). Estos niveles se encuentran dentro del rango característico del fondo urbano para PM₁₀ y en el límite superior de este rango para PM_{2.5}. Sin embargo, dada la población de Monzón (17.215 habitantes) estos niveles son relativamente elevados para este tipo de núcleo urbano-industrial si se comparan con otras ciudades con mayor número de habitantes. Los niveles de NO₂, por otra parte, son reducidos si se comparan con los de Zaragoza, con lo cual parecería que la fuente principal de emisión en Monzón no estaría relacionada tanto con el tráfico vehicular como con la industria.

El promedio anual de PM₁₀ en Monzón durante 2011 no superó el valor límite anual establecido por la Directiva 2008/50/CE (40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), el promedio de PM_{2.5} se encuentra muy próximo al valor objetivo de 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Estos valores se consideran medios para PM₁₀, pero elevados para PM_{2.5} en base al tipo y tamaño del núcleo urbano de Monzón. Se supera ligeramente en la actualidad el índice medio de exposición (IME) de 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{2.5} previsto para el año 2020. Finalmente, la directiva establece un máximo de 35 superaciones anuales del valor límite diario de 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM₁₀. En los casos en que la disponibilidad de datos diaria es reducida, se establece el percentil 90.4 como valor límite diario, que debe ser inferior a 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. En el caso de Monzón, el percentil 90.4 corresponde a 47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, y por lo tanto se cumple la normativa en lo referente al valor límite diario. Los aportes de materia mineral africana fueron muy escasos en el año 2011, con una contribución máxima estimada de 1.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a la media anual de PM₁₀, y 5 superaciones anuales del valor límite diario. No se ha podido realizar un análisis de tendencias desde el año 2000 dada la ausencia de datos para este periodo.

La interpretación de la variación mensual de los niveles medios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ muestra máximos invernales coincidentes con la acumulación de contaminantes bajo situaciones de estancamiento atmosférico. Se observa una única excepción a esta tendencia en los niveles de PM₁₀ en noviembre y diciembre, donde no se registra el esperado incremento invernal. La causa de este descenso podría estar relacionada con periodos de precipitación, que inhiben la resuspensión de materia mineral de granulometría gruesa, tanto por el lavado atmosférico como por el lavado del material particulado depositado sobre el firme de rodadura que no es por tanto resuspendido por el tráfico rodado.

La variabilidad a escala horaria de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ y contaminantes gaseosos (NO₂, O₃ y CO) en Monzón mostró también ciclos diarios gobernados por las emisiones del tráfico vehicular en el entorno de la estación y en el núcleo urbano de Monzón. El ciclo diario de las tres fracciones de PM se caracteriza por presentar dos máximos muy marcados a las horas de mayor tráfico en la mañana y la tarde, con niveles por la tarde muy superiores a los registrados durante el máximo matinal. Esta diferencia se observa sobre todo en la fracción gruesa, por lo que podría ser debida a los aportes de partículas procedentes del cauce del Cinca (resuspensión de materia mineral regional, o aportes industriales) cuya influencia es mayor a partir del mediodía como consecuencia de la activación de la convección y los fenómenos de transporte mesoescalares. Este ciclo se repite semanalmente, con mínimos los domingos. En cuanto a los contaminantes gaseosos, el tráfico vehicular parece ser la fuente principal de NO y NO₂, con los niveles de NO₂ incrementando de forma marcada en el máximo de la tarde. Ello podría ser debido a la existencia de una fuente adicional de NO₂ por la tarde, además de a la oxidación de NO a NO₂ y NO_x a lo largo del día. Como cabría esperar, el ciclo diario del ozono (O₃) es inverso al del NO₂.

El estudio de los niveles de contaminantes particulados y gaseosos según la dirección del viento mostró concentraciones de PM_{2.5} y PM₁, NO₂ y NO_x más elevadas en la dirección del núcleo urbano y con velocidades intermedias o bajas, lo cual sugiere el tráfico vehicular como su fuente principal. Esta dirección del viento contribuye también al PM₁₀, por resuspensión del polvo de carretera en el núcleo urbano y también del propio parque en el que se encontraba ubicada la estación de medida. Sin embargo, las concentraciones más elevadas de PM₁₀ coinciden con la dirección del cauce del río Cinca, con lo que se concluye que las masas de aire canalizadas a través del cauce del río constituyen un aporte de concentraciones elevadas de PM₁₀, posiblemente procedente de la resuspensión a escala regional de materia mineral o de las industrias ubicadas en el polígono industrial de Las Paules (resuspensión de materias primas, por ejemplo). Esta dirección del viento contribuye también a los niveles de NO₂, lo que indica que probablemente el polígono industrial de Las Paules constituye una fuente adicional de NO₂ en la zona de estudio.

Zaragoza y Monzón

El análisis conjunto de los datos de contaminantes particulados y gaseosos obtenidos a lo largo de 2011 con la evaluación de los principales escenarios meteorológicos y de transporte de masas de aire identificados en Aragón permitió identificar los tipos de episodio de partículas más recurrentes en la zona de estudio: a) episodios de recirculación regional de masas de aire, b) episodios de contaminación de origen antropogénico local, c) intrusiones de masas de aire africano, d) aporte de material particulado desde el continente europeo, y e) advección desde la cuenca mediterránea. Se trata así de episodios con impacto en los niveles de material particulado atmosférico, y todos ellos se caracterizan por generar incrementos en los niveles de partículas. Los resultados muestran que los episodios más frecuentes en 2011 fueron los de recirculación regional de masas de aire, que en Zaragoza generaron también el mayor impacto en los niveles de partículas. Los episodios de aporte de contaminantes antropogénicos y de origen local tuvieron una especial influencia en Monzón, al ser el segundo tipo más frecuente y caracterizarse por alcanzar de forma puntual (3-5 horas) niveles especialmente elevados. Las intrusiones de masas de aire africano fueron relativamente escasas en 2011, aunque su impacto sobre los niveles de partículas fue elevado en determinados episodios. Finalmente, la frecuencia de los episodios de advección europea y mediterránea fue menos relevante en comparación con los demás tipos de episodio de partículas.

3.2.5. Comparación de las áreas de estudio con otras zonas de España

Con objeto de evaluar los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en las 5 zonas de estudio en 2011, se llevó a cabo la comparación con los rangos de variación de PM₁₀ característicos de diferentes tipos de estaciones en España obtenidos a partir de medidas en estaciones EMEP españolas y de las 42 estaciones rurales, urbanas e industriales donde hemos realizado estudios con anterioridad. La comparación se muestra en la Figura 3.2.1. Según estos resultados, los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en Albacete se encuentran muy por debajo del rango característico en estaciones urbanas, incluso para el periodo 2009-2010, cuando se ve un descenso significativo de los niveles, dado que esta estación está localizada en una área suburbana. En esta estación los niveles de PM_{2.5} quedan incluso en el límite inferior del rango característico en estaciones rurales. Madrid se sitúa dentro del rango obtenido en estaciones urbanas durante 2009-2010 tanto para PM₁₀ como para PM_{2.5}, y lo mismo ocurre en Zaragoza para la fracción PM₁₀, mientras que la concentración de PM_{2.5} es comparativamente más elevada y se encuentra en el límite superior del rango obtenido durante 1999-2007. La estación de Monzón se encuentra dentro del

rango característico de estaciones urbanas-industriales para 2009-2010, aunque con la fracción PM_{2.5} en el límite superior. Por último, en Avilés se registran los niveles más altos de este estudio, situándose dentro del rango para estaciones urbanas-industriales correspondiente a los años 1999-2007.

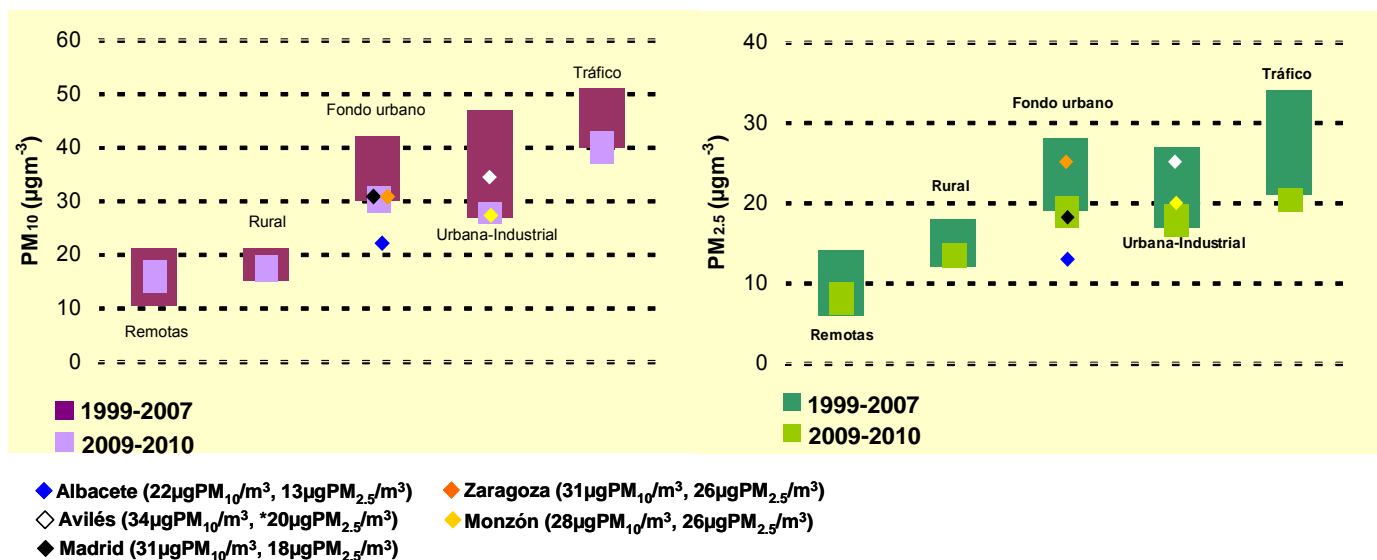


Figura 3.2.1. Rangos habituales de PM₁₀ (izquierda) y PM_{2.5} (derecha) en estaciones remotas, rurales, urbanas, industriales y tráfico españolas (periodo 1999-2010), y niveles medios anuales, según datos de equipos de medida en tiempo real corregidos respecto a gravimétricos, registrados en las 5 estaciones de estudio en 2010.*Datos gravimétricos.

La Figura 3.2.2 muestra la variación estacional de los niveles de PM₁₀ en las 5 estaciones de estudio en 2011, obtenidos a partir de los equipos gravimétricos de referencia. Según estos resultados, la variación de los niveles medios mensuales presenta ciertas similitudes a lo largo del país. El origen de los incrementos observados para cada estación está relacionado en gran medida con la dinámica atmosférica (procesos de naturaleza convectiva durante episodios de recirculación regional de masas de aire y con episodios anticiclónicos), aunque también con aportes de partículas de los desiertos africanos. Así, se observan valores máximos en los meses de febrero-marzo, en los que vemos alternancia de episodios antropogénicos en condiciones de alta estabilidad atmosférica (ligados especialmente a las emisiones del tráfico y de las instalaciones de calefacción en zonas residenciales) con episodios de intrusión de masas de aire africanas, así como en el periodo septiembre-octubre, en el que los episodios de recirculación regional son los máximos responsables de los incrementos en la concentración de partículas. Durante el mes de Enero se observan niveles elevados en las estaciones de Avilés y Zaragoza, ligados a episodios de recirculación regional en el caso de Zaragoza y a episodios antropogénicos en el caso de Avilés. En Albacete, destaca la escasa variabilidad de los niveles medios de PM₁₀ y PM_{2.5} a lo largo de 2011, con rangos de variación inferiores a $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM₁₀ y PM_{2.5} entre los distintos meses.

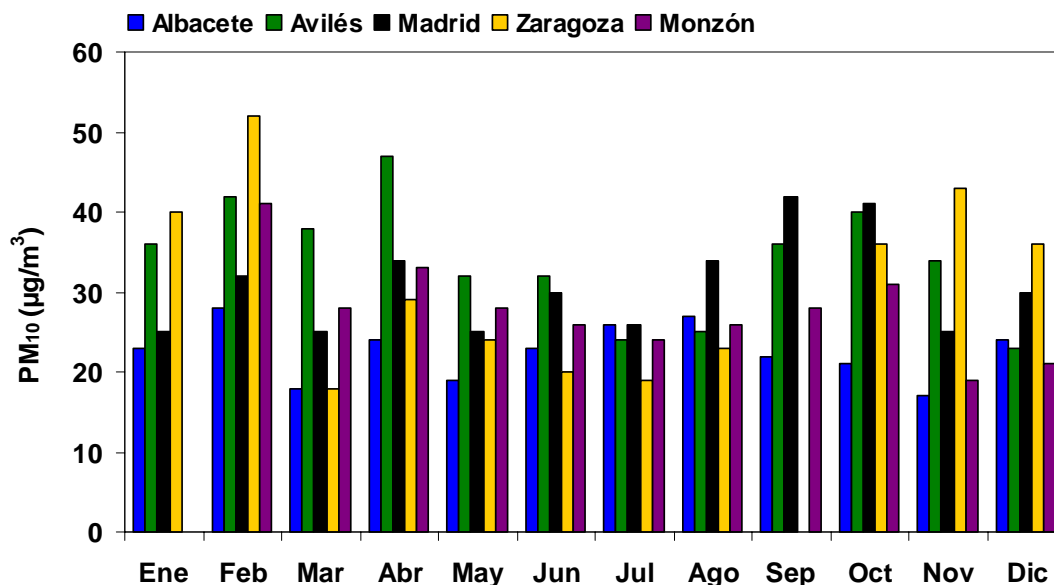


Figura 3.2.2 Variación estacional de los niveles de PM₁₀ en las 5 estaciones de estudio en 2011. Valores medios mensuales de PM₁₀ registrados con equipos gravimétricos de referencia.

Finalmente, se ha estimado también el número de superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ atribuibles a los mismos aportes de polvo africano, en las diferentes zonas de estudio y a lo largo del periodo 2001-2011. Dichas superaciones son debidas a causas naturales, y por tanto pueden ser descontadas del cómputo total según las directivas 1999/30/CE y 2008/50/CE. Los resultados se presentan en la Tabla 3.2.1, y muestran que el número de superaciones africanas en un año es variable en función de la región geográfica, variando entre 2 y 16 en el caso de las zonas de estudio de 2011. Asimismo, la contribución de polvo africano al promedio anual de PM₁₀ presenta una clara reducción con respecto a estudios de años anteriores en los que se seleccionaron estaciones situadas más al sur del país, donde la influencia de estos episodios es mayor (tanto en valor absoluto como en términos relativos) Como muestra la Figura 3.2.3 la contribución anual media de polvo africano calculada con los datos de las 5 estaciones estudiadas, coincide con los rangos habituales obtenidos en años anteriores.

Tabla 3.2.1. Percentil 90.4 (µg/m³) establecido por la directiva 2008/50/CE para las 5 estaciones de estudio, superaciones debidas a episodios africanos (total y % del total) y contribución africana al promedio anual de PM₁₀ (µg/m³ totales y % de la masa de PM). *Dada la disponibilidad de datos no se ha podido realizar el cómputo anual de superaciones.

	Percentil 90.4	Superaciones africanas	Contribución africana media anual PM ₁₀
Albacete	29	3 (60%)	2 (9%)
Avilés	53	6 (12%)	1 (3%)
Madrid	48	16 (37%)	3 (10%)
Zaragoza	40	2 (-%)*	1.1 (4%)
Monzón	47	5 (-%)*	1.1 (4%)

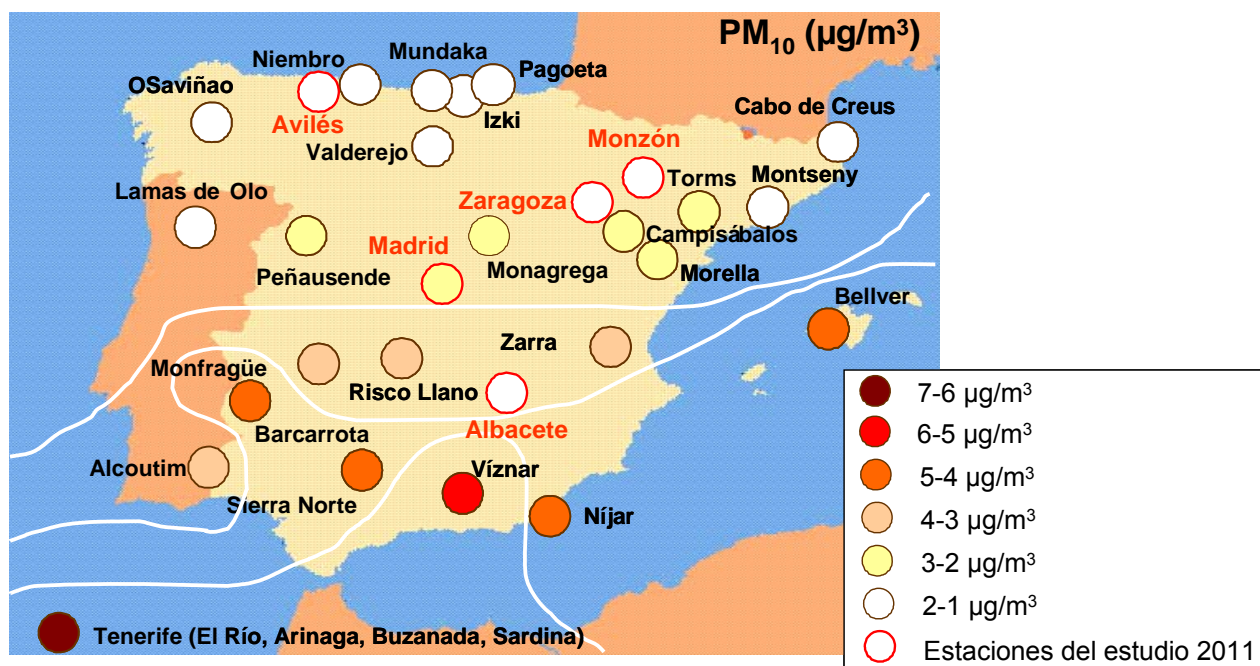


Figura 3.2.3. Contribución de polvo africano al promedio anual de PM₁₀.

3.3. Composición y fuentes de PM en 2011

3.3.1. Albacete

La caracterización físico-química de PM₁₀ y PM_{2.5} (niveles medidos durante 98 días) en Albacete se realizó en el periodo entre el 04/01/2011 y el 24/01/2012, obteniéndose valores medios para el año 2011 de 21 µgPM₁₀/m³ y 14 µgPM_{2.5}/m³. Los componentes mayoritarios de PM₁₀ han sido la suma de materia orgánica y carbono elemental (OM+EC = 7.4 µg/m³, 34% de PM₁₀) y la de ciertos elementos minerales como el cuarzo, los carbonatos y el Ca (CO₃²⁻ = 2.0 µg/m³, SiO₂ = 2.1 µg/m³ y Ca = 1.3 µg/m³, en total 32% de PM₁₀). Dentro de la fracción mineral, se ha estimado una contribución de 2 µg/m³ (29% de la fracción mineral y 9.5% de PM₁₀) correspondiente a aportes recibidos desde el continente africano. Los compuestos inorgánicos secundarios presentan también una contribución a PM₁₀ importante (CIS, 22%, SO₄²⁻ = 2.1 µg/m³, NO₃⁻ = 1.4 µg/m³ y NH₄⁺ = 1.1 µg/m³). En la fracción PM_{2.5} los componentes más abundantes corresponden a OM+EC y CIS que suponen un 48 y un 38 % respectivmanete de la masa de PM_{2.5} (OM+EC = 6.1 µg/m³, SO₄²⁻ = 1.9 µg/m³, NH₄⁺ = 1.0 µg/m³ y NO₃⁻ = 0.71 µg/m³). El contenido de componentes minerales se ha reducido considerablemente en un 75%, ya que en su mayor parte está incluido en la fracción de partículas de tamaño grueso (PM_{2.5-10}).

Los niveles medios de OM+EC en PM₁₀ y PM_{2.5}, se encuentran en el rango de las estaciones de fondo urbano para PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. Ello implica un cierto grado de influencia de las emisiones del tráfico vehicular producidas en el entorno de la estación de medida. El nivel medio de materia mineral en PM₁₀ también se encuentra dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano, mientras que el correspondiente a PM_{2.5} estaría comprendido entre el rango de las estaciones de fondo rural y el de las de fondo sub-urbano. Ello indica que los principales mecanismos de generación de materia mineral en Albacete, tanto la resuspensión de polvo de carretera generada por el tráfico de vehículos como la de polvo del entorno rural o los aportes de polvo africano, afectan esencialmente a las fracciones más gruesas del material particulado. Los compuestos inorgánicos secundarios (CIS, suma de SO₄²⁻,

NO₃⁻, NH₄⁺), trazadores del transporte atmosférico a escala regional y de emisiones industriales, presentan niveles medios muy reducidos, inferiores a los característicos del fondo rural tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5}. De hecho son los valores medios más bajos obtenidos para esta categoría de material particulado, en todos los emplazamientos estudiados de la Península y los archipiélagos. Se confirma así la existencia de una cierta influencia de las emisiones del tráfico en esta estación y el nulo impacto de las emisiones industriales o de instalaciones residencial de calefacción y agua caliente alimentadas por carbón.

De acuerdo con los valores límite establecidos a partir de 2005 por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011, la concentración media anual de PM₁₀ registrada en Albacete no superaría el valor límite anual (40 µg/m³). Por otro lado y tal y como establece el R.D. 102/2011, relativo a los objetivos de calidad de los datos “Si se efectúan mediciones aleatorias para evaluar los requisitos del valor límite de las partículas PM₁₀, debería evaluarse el percentil 90.4, que deberá ser inferior o igual a 50 µg/m³, en lugar del número de superaciones, que está muy influenciado por la cobertura de los datos”. En el caso de Albacete, el percentil 90.4 corresponde a 32 µg/m³, y por lo tanto se cumple la normativa en lo referente al valor límite diario. En el caso de los niveles de concentración de PM_{2.5}, el nivel medio anual registrado ha sido de 14 µgPM_{2.5}/m³, no superándose ni el valor límite anual para el año 2015 de 25 µgPM_{2.5}/m³, ni el valor objetivo para 2015 de 20 µgPM_{2.5}/m³ (Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011). Estos bajos niveles de PM contrastan con los elevados niveles registrados en esta estación en el periodo 2000-2006, en los que se han llegado a registrar valores medios anuales superiores a 50 µg/m³ y numerosas superaciones del valor límite diario (139 de promedio 2001-2003; Moreno et al., 2005).

Los días en que se registran niveles relativamente elevados de PM_{2.5}, son producto principalmente de los aerosoles carbonosos y de los CIS, por lo que deben de ser debidos a emisiones de origen local y regional fundamentalmente antropogénicos. Incluso en los días en que se ha identificado la existencia de aportes africanos de origen natural, predominan los componentes de granulometría fina y de origen mayoritariamente antropogénico.

Al comparar los niveles de materia carbonosa con la literatura, se observa que tanto los niveles de OC y EC como el ratio OC/EC en Albacete se encuentran dentro del rango habitual para estaciones rurales y remotas en Europa. Aplicando la metodología del “*EC tracer Method*” se han podido estimar valores medios de 2.2 y 1.7 µg/m³ de aerosoles carbonosos secundarios (SOC) y de 1.4 y 1.3 µg/m³ de primarios (POC) en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. Así el contenido de SOC en Albacete representa una media del 57 y 61% de las concentraciones de OC en PM₁₀ y PM_{2.5}.

Los resultados de la identificación y cuantificación de las fuentes utilizando el modelo PMF se muestran en la siguiente tabla.

		PM ₁₀		PM _{2.5}	
		Trazador	% contrib.	Trazador	% contrib.
MINERAL	Materia mineral	Ca, Sr, Mg, Fe	18	Ca, Ti, Mg, Fe, Rb, Sr	9
	Polvo africano	Al ₂ O ₃ , Li, Ti, Mn, Sr	18	NI	-
TRAFICO	Tráfico vehicular	OC+EC, Cu, Zn, As, K, Fe	19	OC+EC, As, K, SO ₄ ²⁻	27
	Resuspensión	NI	-	Ca, Fe, Mn, Zn, Se, Pb	8
CIS	Sulfato secundario	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V	14	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V, Se	22
	Nitrato secundario	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , Zn, Pb	21	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , OC+EC, K, Zn, Pb	29
CIS/MARI NO	Compuestos de Na	Na, Mg, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	7	NI	-

Esta tabla incluye tráfico vehicular con trazadores relacionados con diferentes aspectos del tráfico rodado como emisiones del desgaste de frenos, ruedas o tubo de escape, sulfato resultado de la oxidación fotoquímica de óxidos de azufre emitidos inicialmente como gases por emisiones de tipo local que han podido ser transportados a media/larga distancia, nitrato cuyos trazadores indican su relación con las emisiones de NO_x procedentes del tráfico rodado, mineral con elementos crustales característicos del entorno local y regional. De manera independiente se ha identificado en PM₁₀ a los aportes de polvo africano, y a los compuestos de Na que agruparían a las partículas de NaCl de origen marino y a las de sulfato y nitrato sódico. En PM_{2.5} se han identificado de manera independiente los procesos de resuspensión de polvo por efecto del tráfico. Aplicando correcciones específicas se ha podido determinar que en la fracción de tamaño gruesa, la contribución en masa más elevada corresponde a la del tráfico (38%) como suma de las emisiones primarias, el nitrato secundario con origen en las emisiones del tráfico y el polvo resuspendido por el mismo, seguida de la materia mineral como suma de las contribuciones locales y regionales y del polvo africano (32%). En el caso de la fracción fina, la mayor contribución es de nuevo y en mayor medida la del tráfico (55%), cobrando importancia en términos relativos la de los compuestos inorgánicos secundarios (31%) en detrimento de la materia mineral (9%).

3.3.2. Avilés

La caracterización físico-química de PM₁₀ y PM_{2.5} (niveles medidos para cada fracción durante 98 días) en Avilés se realizó entre el 04/01/2011 y el 24/01/2012, obteniéndose valores medios para el año 2011 de 33 µgPM₁₀/m³ y 20 µgPM_{2.5}/m³. La estación de muestreo de Plaza de la Guitarra (43°33'36"N - 5°55'34"O, 14 m snm) se considera de fondo urbano en zona industrial, estando influenciada por, además del tráfico local, diversas actividades industriales localizadas en los alrededores, que incluyen metalurgia, fabricación de vidrio, acero, coquerías, fertilizantes y una central térmica. El PM₁₀ está compuesto por: 37% materia orgánica + carbono elemental (OM+EC, 12 µg/m³ de media), 22% CIS (NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, 7 µg/m³), 17% material cristal (suma de Ca, Fe, Al₂O₃, SiO₂, etc., 5 µg/m³), 9% aerosol marino (Na⁺+Cl⁻, 3 µg/m³), 1% trazas (<1 µg/m³) y un 14% no determinado (4 µg/m³). La proporción de materia mineral relacionada con intrusiones de masas de aire del continente africano se ha calculado para esta zona en 1 µg/m³. La fracción PM_{2.5} está compuesta por: 52% OM+EC (10 µg/m³ de media), 26% CIS (5 µg/m³), 11% cristal (2 µg/m³), 3% marino (<1 µg/m³), 1% trazas (<1 µg/m³) y un 8% no determinado (3 µg/m³). El dominio de compuestos carbonosos y secundarios implica una clara influencia de actividades antropogénicas en la calidad del aire de la zona. Según los resultados, la concentración media anual de PM₁₀ registrada en Avilés no superaría el valor límite anual (40 µg/m³) pero sí el valor límite diario (no superar más de 35 días al año la concentración diaria de 50 µg/m³). Esta es una de las pocas estaciones españolas que incumplen esta norma. El promedio anual de PM_{2.5} es inferior al valor límite anual de 25 µg/m³ establecido para 2015. Finalmente, los niveles medios anuales en Avilés de elementos sometidos a legislación (Pb=20 ng/m³, Cd= 0.4 ng/m³, As=1.2 ng/m³ y Ni=2.6 ng/m³) se encuentran por debajo de dichos valores límite y objetivo, en promedio anual.

En comparación con otras localidades españolas los valores medios de PM₁₀ y PM_{2.5} en Avilés se enmarcan dentro del grupo de estaciones de fondo urbano y de fondo urbano con influencia industrial. En detalle los niveles de OM+EC son superiores a los registrados en otras estaciones similares, y se encuentran en el rango mostrado por estaciones de hotspot de tráfico, considerando que las concentraciones de EC en Avilés son de las más elevadas a nivel nacional, únicamente Madrid presenta mayores concentraciones, posiblemente influenciadas por el uso de carbón (en descenso) en

las calderas de calefacción. La materia mineral es sin embargo más baja del resto de estaciones de este tipo aunque similar a los niveles analizados por ejemplo en Santander. El aporte marino está en el rango de otras localidades próximas a la costa como Torrelavega, y por último los CIS son similares a otras estaciones de fondo urbano/industrial como Villareal y Huelva. En la fracción de PM_{2.5} las concentraciones de OM+EC son similares a otras estaciones de fondo urbano/industrial y equivalentes a las analizadas en Barcelona o Bailén, y la carga mineral se encuentra en el rango inferior de concentraciones en estaciones similares. El aerosol marino es bajo para una estación próxima a la costa, mientras que los CIS no son elevados en comparación con estaciones similares, especialmente en el caso del sulfato (2.9 µg/m³). Las concentraciones de elementos traza se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano, destacando únicamente los niveles de Zn, relacionados con las emisiones de las industrias tanto de vidrio como metalurgia presentes en Avilés que dan lugar a una concentración media anual de 154 ngZn/m³.

De las 49 superaciones del valor límite diario (50 µgPM₁₀/m³), registradas durante el año 2011, 6 serían atribuibles a aportes de polvo africano, es decir a causas naturales. En términos absolutos la concentración de materia mineral descendió 2 y 1 µg/m³ (PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente) los días de episodio africano respecto al total de días que se excedió el valor límite diario, poniendo de manifiesto la baja influencia que en Avilés tuvieron este tipo de intrusiones en la composición del PM durante el 2011. Los días que se sobrepasó este valor límite se analizaron concentraciones más elevadas de todos los componentes químicos, especialmente en el caso de OM+EC y la materia mineral (el doble), mientras que los CIS fueron casi tres veces más elevados. En el caso de PM_{2.5} la composición química durante los días en que se sobrepasaron 25 µgPM_{2.5}/m³ sigue las mismas pautas que las descritas para PM₁₀.

La materia carbonosa está compuesta principalmente por carbono orgánico. El valor medio del ratio OC/EC en la fracción de PM₁₀ fue de 1.7. En el caso de PM_{2.5} el ratio medio OC/EC fue de 2.0, valores que se sitúan en un rango bajo dentro del esperado en estaciones de fondo de tipo urbano (similar a Madrid) Los aerosoles carbonosos secundarios (SOC) son predominantes sobre los primarios (POC) con un factor promedio de 2 y 3.4 para PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente. Los rangos fueron muy variables, con valores de POC representando una media del 42 y 32% de las concentraciones de OC en PM₁₀ y PM_{2.5}.

Los resultados de la identificación y cuantificación de las fuentes utilizando el modelo PMF se muestran en la siguiente tabla.

		PM ₁₀		PM _{2.5}	
		Trazador	% contrib.	Trazador	% contrib.
TRAFICO	Tráfico vehicular	OC, EC, Cu, Sn, Sb	40	OC, EC, Sb	37
INDUSTRIA	Sulfato secundario*	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V	14	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V	23
	Nitrato secundario**	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	7	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	6
	Industrial 1	Fe, Mn (Rb, As, Se)	8	Fe, Mn (Cu, Zn, As)	4
	Industrial 2	EC, OC, Zn, Ni, Cd, As, Pb	6	Cd, Sn, Pb	4
MINERAL	Materia mineral	Ca, Al ₂ O ₃ , Ti, K, Sr	10	Ca, Al ₂ O ₃ , Ti, Se	6
	Polvo africano	Ca, Al ₂ O ₃ , Ti, K, Sr	3	Ca, Al ₂ O ₃ , Ti	3
MARINO	Aerosol marino	Cl ⁻ , Na ⁺ , Mg	12	Cl ⁻ , Na, OC	16***

*Mayoritariamente industrial y de buques; **Mayoritariamente industrial; ***Con alta contaminación regional (3% en proporción de componentes químicos).

Esta tabla incluye tráfico vehicular con trazadores relacionados con diferentes aspectos del tráfico rodado como emisiones del desgaste de frenos, ruedas o tubo de escape, sulfato secundario resultado de la oxidación fotoquímica de óxidos de azufre emitidos inicialmente como gases por emisiones de tipo local y que han podido ser transportados a media/larga distancia, crustal con elementos naturales característicos tanto del entorno local como de posibles aportes típicamente africanos), aerosol marino con valores muy superiores a los obtenidos en otras estaciones costeras a nivel nacional (especialmente en el caso de PM_{2.5} debido a la contaminación con otros compuestos regionales), nitrato secundario cuyos trazadores indican masas de aire envejecidas que provienen de áreas industriales/urbanas más o menos cercanas, y de la oxidación de NO_x procedente del tráfico rodado, y dos factores industriales con elementos trazadores muy específicos como Fe, Mn (posiblemente acerías) o Zn, Pb y Cd provenientes de las industrias al norte de la Ría de Avilés. Las contribuciones de cada uno de estos factores a los niveles de PM fueron más elevadas cuando se incrementaron también los del factor nitrato secundario (emisiones de actividades de tráfico, industrial y agropecuario) favorecido por condiciones anticiclónicas y altas humedades relativas del aire. La relación entre vientos y contribuciones de cada factor de emisión identificado es complicada debido a la influencia del régimen de brisas en la Ría de Avilés, que producen una homogeneización de las fuentes. En ambas fracciones la contribución en masa más elevada corresponde al tráfico, representado 40 y 37% en PM₁₀ y PM_{2.5}, y la industria (suma de las dos fuentes industriales identificadas, más nitrato y sulfato secundarios), 35 y 37% en masa respectivamente. Respecto a la materia mineral de origen africano contribuye únicamente con 3% a la masa de ambas fracciones, frente al 10 y 6% (PM₁₀ y PM_{2.5}) de la materia mineral de origen antropogénico local y regional (construcción/demolición, extracción de mineral). Por último el aerosol marino en la fracción fina es especialmente elevado (16%), debido a la importante contribución de componentes antropogénicos de contaminación regional (3% de acuerdo a las concentraciones de componentes químicos).

3.3.3. Madrid

La caracterización físico-química de PM₁₀ y PM_{2.5} (niveles medidos para cada fracción durante 98 días) en Madrid se realizó en el periodo comprendido entre el 04/01/2011 y el 24/01/2012, obteniéndose valores medios para el año 2011 de 31 µgPM₁₀/m³ y 18 µgPM_{2.5}/m³. Las medidas del material particulado se realizaron en el entorno de la estación de muestreo de Escuelas Aguirre (40°25'32"N, 03°40'52"W, 672 m snm), considerada como urbana de tráfico, si bien los niveles medios registrados en la misma corresponderían a una estación de fondo urbano según los rangos de variación de concentración de partículas en distintos entornos y regiones de España presentados en Querol et al. (2012).

Los componentes mayoritarios de PM₁₀ han sido a partes iguales, la suma de materia orgánica y carbono elemental (OM+EC = 12.0 µg/m³, 38% de PM₁₀) y la de elementos minerales (en total 38% de PM₁₀), de los cuales los más abundantes han sido el cuarzo, los carbonatos y el Ca (SiO₂ = 4.0 µg/m³, CO₃²⁻ = 2.6 µg/m³ y Ca = 1,7 µg/m³). Dentro de la fracción mineral, se ha estimado una contribución de 3.0 µg/m³ (26% de la fracción mineral y 9.7% de PM₁₀) correspondiente a aportes recibidos desde el continente africano. Los compuestos inorgánicos secundarios presentan valores medios elevados (SO₄²⁻ = 1.7 µg/m³, NO₃⁻ = 1.3 µg/m³ y NH₄⁺ = 0.8 µg/m³) aunque hay que destacar que se ha producido una reducción considerable de los niveles de estos compuestos entre el periodo 2007-2008 y el 2011-2012 (45%, 54% y 46% en el caso de SO₄²⁻, NO₃⁻ y NH₄⁺ respectivamente). En la fracción PM_{2.5} los componentes más abundantes corresponden principalmente a OM+EC y en menor

medida a CIS (OM+EC = 11.1 µg/m³, SO₄²⁻ = 1.5 µg/m³, NH₄⁺ = 0.9 µg/m³ y NO₃⁻ = 0.86 µg/m³). En este caso la reducción de su contenido respecto del periodo 2007-2008 ha sido también considerable (35%, 39% y 43% en el caso de SO₄²⁻, NO₃⁻ y NH₄⁺ respectivamente). De hecho los niveles de SO₄²⁻ están por debajo de los rangos habituales de variación para estaciones de fondo rural, fondo sub-urbano y fondo urbano obtenidos hasta ahora en la Península y los archipiélagos, mientras que los de nitrato y amonio, aún siendo también muy reducidos estarían comprendidos en el rango de variación de estaciones de fondo sub-urbano. El contenido de componentes minerales en PM_{2.5} es un 88% más bajo que el de PM₁₀, ya que en su mayor parte está incluido en la fracción de partículas de tamaño grueso (2.5-10).

El dominio de compuestos carbonosos (los niveles medios de OM+EC en PM₁₀ y PM_{2.5} se encuentran en el rango de las estaciones hotspots de tráfico españolas, Querol et al., 2012) implica una clara influencia del tráfico en la calidad del aire de la zona, si bien en la fracción gruesa la contribución de la materia mineral, correspondientes a aportes naturales tanto a escala regional como los recibidos desde el continente africano, a procesos de resuspensión de polvo terrestre principalmente por el tráfico y de desgaste del firme de rodadura y a emisiones asociadas a actividades de construcción y demolición, es muy elevada.

La suma del conjunto de elementos traza analizados alcanza un valor medio de 0.26 y 0.08 µg/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente. Del conjunto de elementos traza, destaca el caso del As, que continúa presentando la tendencia estacional característica, de las emisiones derivadas de la combustión de carbón en los sistemas de calefacción a escala residencial. Por ello parece que el parque de calderas de carbón que aún permanece activo en el área metropolitana de Madrid, aún tiene una pequeña influencia en los niveles y composición del material particulado registrado en esta ciudad.

De acuerdo con los valores límite establecidos a partir de 2005 por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011, la concentración media anual de PM₁₀ registrada en Madrid no superaría el valor límite anual (40 µg/m³). Por otro lado y tal y como establece el R.D. 102/2011 en el primer apartado del Anexo V, relativo a los objetivos de calidad de los datos "Si se efectúan mediciones aleatorias para evaluar los requisitos del valor límite de las partículas PM₁₀, debería evaluarse el percentil 90,4, que deberá ser inferior o igual a 50 µg/m³, en lugar del número de superaciones, que está muy influenciado por la cobertura de los datos". En el caso de Escuelas Aguirre, el percentil 90.4 corresponde a 53 µg/m³, y por lo tanto se incumple la normativa en lo referente al valor límite diario. En el caso de los niveles de concentración de PM_{2.5}, el nivel medio anual registrado en la estación de Escuelas Aguirre ha sido de 18 µgPM_{2.5}/m³, por lo que no se superarían ni el valor límite anual para el año 2015 de 25 µgPM_{2.5}/m³, ni el valor objetivo para 2015 de 20 µgPM_{2.5}/m³, ambos establecidos por la Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011.

Se ha determinado que en los días en los que en Madrid se registran altos niveles relativos de concentración de PM₁₀ el principal contribuyente es la materia mineral, si bien durante los días en los que PM₁₀>50 µg/m³ procede de la resuspensión generada por el tráfico, mientras que durante los episodios africanos su origen es mayoritariamente externo, aunque exista también una componente local. Por otro lado en los días en que se registran niveles relativamente elevados de PM_{2.5} resultan ser producto principalmente de los aerosoles carbonosos y en menor medida de los CIS, incluso en los días en que se ha identificado la existencia de aportes africanos, por lo que deben de ser atribuidos a emisiones de origen local y regional.

En relación con la materia carbonosa obtenida en el periodo de estudio en Escuelas Aguirre, se registró un promedio anual de OC de 4.6 y de 4.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente y de 4.14 y 4.11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de EC, en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. El ratio medio OC/EC ha sido muy similar en ambas fracciones de tamaño, 1.3 en PM₁₀ y 1.2 en PM_{2.5}. Tanto los niveles de OC y EC como el ratio OC/EC en Escuelas Aguirre se encuentran dentro del rango habitual para estaciones urbanas e industriales europeas. Aplicando la metodología del “*EC tracer Method*” se han podido estimar valores medios de 2.4 y 2.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de aerosoles carbonosos secundarios (SOC) y de 2.1 y 1.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de primarios (POC) en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. Así el contenido de SOC en Escuelas Aguirre representa una media del 53 y 55% de las concentraciones de OC en PM₁₀ y PM_{2.5}.

Hay dos aspectos muy peculiares en lo referente a la composición de PM de Madrid.

- Los valores OC/EC registrados en Madrid son los más bajos registrados en España, excepto Avilés-Gijón, con ratios similares. Ello se debe a altos niveles de EC más que a bajos de OC si se comparan con los niveles de la mayoría de las ciudades españolas. Estos valores se podrían deber a la influencia de la combustión del carbón en una proporción baja de calderas domésticas y residenciales o a la proximidad al tráfico, o a ambas.
- Por el contrario, los niveles de nitrato son muy bajos en comparación con otras ciudades españolas con menor volumen de tráfico rodado y por tanto menores emisiones de NOx. Entre las causas que podrían causar estos bajos niveles de nitrato cabe destacar: a) los bajos niveles de NH₃ urbano de Madrid; b) la baja humedad que propicia la mayor volatilización del nitrato.

Los resultados de la identificación y cuantificación de fuentes utilizando el modelo PMF se resumen en la siguiente tabla.

		PM ₁₀		PM _{2.5}	
		Trazador	% contrib.	Trazador	% contrib.
MINERAL	Materia mineral	Ca, Al ₂ O ₃ , Mg, Ti, K, Mn, Sr	26	Ca, Al ₂ O ₃ , Ti, Mg, K, Mn	8
	Polvo africano	Al ₂ O ₃ , Mg, Ti, V, Sr	20	NI	-
TRAFICO	Tráfico vehicular	OC+EC, Fe, Cr, Cu, Zn, Sb, Ba	23	OC+EC, Fe, Cl ⁻ , Cu, Zn, Sb, Pb, Ba	33
	Resuspensión	NI	-	Ca, Ti, OC+EC, Fe, Cu, Sb, Ba	19
CIS	Sulfato	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V, Cu	14	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V	21
	Nitrato	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , As, Se	12	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , As	18
MARINO	Aerosol marino	Cl ⁻ , Na ⁺	5	NI	-

NI: No identificado.

Esta tabla incluye tráfico vehicular con trazadores relacionados con diferentes aspectos del tráfico rodado como emisiones del desgaste de frenos, ruedas o tubo de escape, sulfato resultado de la oxidación fotoquímica de óxidos de azufre emitidos inicialmente como gases por emisiones de tipo local (tráfico e instalaciones de combustión) y sulfatos que hayan podido ser transportados a media/larga distancia, nitrato cuyos trazadores indican un posible origen en la combustión de carbón, mineral con elementos naturales característicos del entorno local y regional. De manera independiente se ha identificado en la fracción PM₁₀ a los aportes de polvo africano, y en la PM_{2.5} a los procesos de resuspensión de polvo por efecto del tráfico. El aerosol marino también ha sido identificado, pero exclusivamente en la fracción gruesa.

Aplicando correcciones específicas sobre la contribución del tráfico a los nitratos, la materia mineral y la resuspensión, se ha podido determinar que en PM₁₀, la

contribución en masa más elevada corresponde a la materia mineral como suma de las contribuciones locales y regionales y del polvo africano (41%) seguida del tráfico (37%). En el caso de PM_{2.5}, la mayor contribución es de lejos la del tráfico (65%), cobrando importancia en términos relativos la de los compuestos inorgánicos secundarios (26%) en detrimento de la materia mineral (9%).

3.3.4. Zaragoza

El muestreo de material particulado atmosférico (PM₁₀ y PM_{2.5}) en una estación de fondo urbano de la ciudad de Zaragoza fue llevado a cabo entre 13/01/2011 y 31/12/2011. La estación de medida se ubicó en uno de los patios exteriores del edificio de la Cámara de Comercio, en la Avenida San Juan de la Peña, con coordenadas geográficas 41°40'08"N y 0°52'18"O, y a una altitud de 195 m sobre el nivel del mar. Este emplazamiento se seleccionó dado su carácter representativo del fondo urbano con influencia de tráfico e industrial.

Los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} oscilaron durante el periodo de estudio entre 7 y 81 µg/m³ (PM₁₀) y 8-58 µg/m³ (PM_{2.5}), con un promedio anual de 25 µg/m³ de PM₁₀ y 20 µg/m³ de PM_{2.5}. Los principales componentes de PM₁₀ en Zaragoza son los aerosoles carbonosos (32% de la masa, compuesta por 27% de materia orgánica, OM, y 5% carbono elemental, EC), los compuestos inorgánicos secundarios (SIA; 25%) y la materia mineral (23%). El aerosol marino y los elementos traza representan fracciones menores, con el 3% y 1% de la masa, respectivamente. Esta misma distribución se encuentra al analizar la fracción fina (PM_{2.5}), que está esencialmente compuesta por materia carbonosa (36%, compuesta por 31% OM y 5% EC) seguida por los compuestos secundarios inorgánicos (SIA, 26%) y la materia mineral (22%). De nuevo, el aerosol marino y los elementos traza son minoritarios (2% y 1%). En este punto es necesario destacar una anómala contribución de la materia mineral a la fracción fina, lo cual parece un rasgo característico de la estación de medida de Zaragoza ya que, habitualmente, la granulometría de la materia mineral es típicamente gruesa y por ello su influencia en PM_{2.5} suele verse reducida con respecto a PM₁₀. Esto no ocurre en Zaragoza, lo que indicaría la existencia en el entorno de la estación de medida o a escala urbana de fuentes de materia mineral de granulometría fina (diferentes de fuentes típicas de materia mineral gruesa como pueden ser la resuspensión de polvo de carretera o las emisiones ligadas a actividades como construcción y demolición). Ocasionalmente, el aluminio en forma de Al₂O₃ se puede encontrar asociado a procesos industriales, lo cual podría dar lugar a su mayor presencia en la fracción PM_{2.5}. Como rasgo característico de este emplazamiento de medida destacan así la granulometría fina de la materia mineral y la similitud en la composición relativa de las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5}.

Durante los episodios de contaminación en Zaragoza (PM₁₀>50 µg/m³), destaca el mayor porcentaje de masa indeterminada, lo cual podría estar relacionado con una mayor incertidumbre analítica pero también con una mayor humedad relativa ambiental y por tanto un mayor porcentaje de agua absorbida en los filtros. El porcentaje de masa no determinada químicamente disminuye de forma muy marcada desde los episodios de contaminación local o regional hasta los episodios africanos. Al margen de esta diferencia principal, destaca la similitud entre la composición química de PM₁₀ durante los tres tipos de episodio (>50 µg/m³, >35 µg/m³, y NAF), con contribuciones muy similares de los aerosoles carbonosos (26-32%) y los compuestos inorgánicos secundarios (20-25%). Además, esta composición presenta escasas diferencias con respecto al promedio anual. En PM_{2.5}, el material particulado en los principales episodios de contaminación (PM_{2.5}>25 µg/m³) se caracteriza por presentar rasgos muy similares a la fracción gruesa (PM₁₀).

Al evaluar los aerosoles carbonosos, se observa que el ratio OC/EC promedio en Zaragoza es de 4.7 tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5}, que es representativo de estaciones urbanas aunque sin influencia directa de emisiones del tráfico y comparable a otras estaciones urbanas españolas. Los aerosoles orgánicos secundarios (SOC) son predominantes con un 65% del carbono orgánico, frente al 35% de los aerosoles orgánicos primarios (POC). Los aerosoles orgánicos secundarios constituyen así el 75% del carbono total (TC), y el 13% de la masa de PM_{2.5}. De este modo, queda patente la relevancia de la fracción orgánica secundaria a la hora de diseñar planes de mejora de la calidad del aire efectivos para Zaragoza. Se evidencia así también que la principal fuente de aerosoles carbonosos en la estación de medida seleccionada en Zaragoza es de origen secundario, es decir, no se trata principalmente de las emisiones directas de los vehículos sino que existe una componente muy significativa de partículas formadas en la atmósfera, posiblemente a partir de las emisiones del tráfico pero también de otras fuentes (posiblemente, industriales) de compuestos orgánicos gaseosos o semi-volátiles. Es interesante destacar que tanto el análisis de las especies carbonosas como la aplicación de modelos receptores coinciden en asignar a un origen industrial el 45% de la masa de OC en PM₁₀.

La identificación y cuantificación de las fuentes que contribuyen a los niveles de partículas atmosféricas en una determinada zona de estudio es posible a través de la aplicación de modelos receptores, en este caso el modelo PMF (Positive Matrix Factorization). En Zaragoza, este modelo se ha aplicado a una matriz compuesta por 83 muestras y 22 variables en PM₁₀, y 69 muestras y 22 variables en PM_{2.5}. Es necesario destacar que el número de muestras disponible en ambas fracciones es relativamente bajo para un análisis de este tipo, y que ello incrementa la incertidumbre en los resultados. Es necesario destacar que dos variables relevantes, NH₄⁺ y Cl⁻, han sido excluidas del análisis debido a la elevada incertidumbre de estos datos.

Al aplicar el modelo a los datos de PM₁₀ se alcanzó la convergencia con una solución válida que contempla 6 factores, caracterizados por los siguientes trazadores:

- Polvo de carretera o rodadura: Al₂O₃, Cu, Zn, Cr, Sb, Mn, Cr, As (19% de PM₁₀).
- Tráfico vehicular: OC, EC, Al₂O₃, Fe, Cu, Sr, Sb (9% de PM₁₀).
- Materia mineral: Ca, K, Mg, Rb (22% de PM₁₀).
- Sulfato/combustión de fuel-oil: SO₄²⁻, Na, V, Ni, Ba (4% de PM₁₀).
- Nitrato: NO₃⁻, Na (18% de PM₁₀).
- Industrial: OC, Al₂O₃, K, As (24% de PM₁₀).

Al cuantificar las contribuciones de estas fuentes a la masa de PM₁₀ se obtiene que el tráfico vehicular contribuye con el 41% de PM₁₀, mientras que los aportes industriales representan el 34% y la materia mineral, el 23%. Se estima que la fuente de sulfato/combustión de fuel-oil incluye, al menos parcialmente, aportes de emisiones industriales del entorno costero mediterráneo y/o aportes de las emisiones de barcos en el Este de la cuenca mediterránea.

Al aplicar el mismo modelo a los datos de PM_{2.5} se alcanzó la convergencia con soluciones válidas para 4, 5 y 6 factores, pero la interpretación de las fuentes presentaba limitaciones para todas ellas. En general, se considera que la distribución entre las fuentes en los tres casos no es ideal, observándose siempre mezclas entre distintas fuentes. Finalmente se optó por la solución de 6 factores, conscientes de sus limitaciones:

- Tráfico vehicular + Industria: contiene EC del tráfico y los trazadores de la industria identificados en PM₁₀ (OC, Al₂O₃, K, P) (20% de PM_{2.5}).

- Tráfico #2: EC, Fe, Mn, Cu, Zn, Ba (3% de PM_{2.5}).
- Materia mineral: Ca, K, Mg, Rb, Sr (14% de PM_{2.5}).
- Sulfato/combustión de fuel-oil: SO₄²⁻, V, Cr, Ni, As (14% de PM_{2.5}).
- Sulfato + OC: SO₄²⁻, Na, P, V (27% de PM_{2.5}).
- Nitrato: NO₃⁻ (18% de PM_{2.5}).

En PM_{2.5}, la contribución del tráfico vehicular alcanza el 39% de PM₁₀, mientras que los aportes industriales representan el 43% y la materia mineral, el 14%. La contribución de la materia mineral en PM_{2.5} se reduce con respecto a PM₁₀ (14% frente a 23% en PM₁₀), pero sigue destacando por ser especialmente elevada para PM_{2.5}. La contribución del tráfico es ligeramente inferior en PM_{2.5} (39% frente a 41% en PM₁₀), mientras que lo contrario ocurre con la industria (43% frente a 34% en PM₁₀). Al igual que en PM₁₀, en PM_{2.5} se detectan también posibles aportes de emisiones de barcos y/o industrias costeras mediterráneas.

3.2.5. Monzón

Los niveles medios diarios de PM₁₀ y PM_{2.5} oscilaron durante el periodo de estudio entre 14 y 69 µg/m³ (PM₁₀) y 8-52 µg/m³ (PM_{2.5}), con un promedio anual de 32 µg/m³ de PM₁₀ y 23 µg/m³ de PM_{2.5}. Estos valores se consideran medios para PM₁₀, pero elevados para PM_{2.5} en base al tipo y tamaño del núcleo urbano de Monzón. Los principales componentes de PM₁₀ en Monzón son la materia mineral (34% de PM₁₀) y los aerosoles carbonosos (30%, 28% de materia orgánica, OM, y 2% carbono elemental, EC), seguidos por los compuestos inorgánicos secundarios (SIA; 19%, sulfato, nitrato y amonio). El aerosol marino y los elementos traza representan fracciones menores, con el 2% y 1% de la masa, respectivamente. Una distribución similar se encuentra al analizar la fracción fina (PM_{2.5}), aunque en ella predomina la materia carbonosa (31%, compuesta por 29% OM y 2% EC) sobre la mineral (27%), también seguidos por los compuestos secundarios inorgánicos (SIA, 24%). De nuevo, el aerosol marino y los elementos traza son minoritarios (1% en ambos casos). Destaca la contribución de la materia mineral en PM_{2.5}, ya que aunque esta disminuye con respecto a PM₁₀ como era esperable, la fracción mineral se mantiene relativamente elevada en PM_{2.5} (27%). Como rasgos característicos de este emplazamiento de medida destacan la relativa similitud en la composición relativa de las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5}, y los niveles de materia mineral (en PM₁₀ y PM_{2.5}).

Del conjunto de elementos traza analizados, el Pb cuenta con un nivel límite anual en la legislación de 500 ng/m³. Se contemplan también niveles objetivo para 2013 de Cd (5 ng/m³), As (6 ng/m³) y Ni (20 ng/m³). Los niveles medios anuales de estos elementos en Monzón (Pb=4 ng/m³, Cd= 0.1 ng/m³, As=0.4 ng/m³, Ni=1.5 ng/m³) se encuentran por tanto muy por debajo de dichos valores límite y objetivo, en promedio anual. Destaca por otra parte el promedio anual de Mn (135 ng/m³), el segundo valor más elevado registrado hasta el momento en España y muy próximo al umbral recomendado por la OMS para la protección de la salud humana.

Al igual que se observó en Zaragoza, durante los episodios de contaminación en Monzón la composición química de los aerosoles no varía en gran medida con respecto al promedio anual, detectándose en términos generales un cierto incremento en los aerosoles inorgánicos secundarios en los días con PM₁₀>50 µg/m³ y de la fracción mineral en los días con PM₁₀>35 µg/m³. Estos resultados parecerían indicar la presencia de un foco de materia mineral en el entorno de la estación de muestreo, mientras que el resto de fuentes de emisión permanece relativamente constante.

Al evaluar los aerosoles carbonosos, se observa que el ratio OC/EC promedio en Monzón es de 7.0-7.5, valores elevados para una estación urbana, en las que los ratios característicos suelen encontrarse entre 2 y 5. Estos resultados parecerían indicar la influencia, durante estos episodios puntuales, de fuentes específicas de OC como podría ser el secadero de cereales (foco industrial). Los aerosoles orgánicos secundarios (SOC) representan el 50% del carbono orgánico, frente al 50% de los aerosoles orgánicos primarios (POC). La contribución primaria es así superior a la obtenida en otras regiones españolas (por ejemplo, 40% en Zaragoza), lo cual podría deberse a la influencia del secadero de cereales. Los aerosoles orgánicos primarios y secundarios constituyen así el 44% del carbono total (TC), y el 8% de la masa de PM₁₀.

La identificación y cuantificación de las fuentes que contribuyen a los niveles de partículas atmosféricas en una determinada zona de estudio es posible a través de la aplicación de modelos receptores, en este caso el modelo PCA-MLRA (Principal Component Analysis – Multilinear Regression Analysis). Al aplicar el modelo a los datos de PM₁₀ se alcanzó la convergencia con una solución válida que contempla 5 factores, caracterizados por los siguientes trazadores:

- Materia mineral: Al₂O₃, Ca, Fe, K, Mg, Li, Ti, Rb, Sr, Ba, con trazas de EC (41% de PM₁₀).
- OC + nitrato secundario: OC, NO₃⁻, NH₄⁺, con trazas de EC (33% de PM₁₀).
- Industria (metalurgia): Mn, Zn, Cd y Pb, con trazas de Co (no incluido en el análisis final) (12% de PM₁₀).
- Sulfato secundario/combustión de fuel-oil: SO₄²⁻, V, Ni (8% de PM₁₀).
- Tráfico vehicular: OC, Cu, Zn, Sb, Ba, Pb (7% de PM₁₀).

Al agrupar las fuentes en base a consideraciones finales definidas en el texto, se obtiene que la contribución final del tráfico vehicular alcanza el 23% de PM₁₀, mientras que los aportes industriales representan el 36% y la materia mineral, el 41%.

Estas fuentes se interpretan como:

Materia mineral: esta fuente representa con elevada probabilidad una mezcla de fuentes minerales de origen natural (resuspensión a escala regional incluyendo aportes africanos) y antropogénico (del tráfico e industrial).

Industria (metalurgia): se trata de una fuente de tipo industrial y que refleja las emisiones recibidas desde el polígono industrial situado al Noroeste de Monzón.

Sulfato secundario/combustión de fuel-oil: fuente de aerosoles secundarios, de origen principalmente regional pero también con una componente local (industrial) y al menos parcialmente ligada a las emisiones de barcos en el Este de la cuenca Mediterránea.

OC + nitrato secundario: se trata de una fuente que representa una mezcla de emisiones locales (industriales y vehiculares) y de transporte a escala regional de contaminantes. La elevada contribución de OC a esta fuente parecería indicar que reproduce al menos parcialmente las emisiones industriales del secadero de cereales. La contribución de nitrato y amonio, de origen secundario, indica transporte de las masas de aire en la meso-escala, y podría representar las emisiones industriales pero también aquellas asociadas al tráfico vehicular.

Tráfico vehicular: fuente característica del tráfico que engloba trazadores de las emisiones del tubo de escape (OC) y de la resuspensión del polvo de carretera (Cu, Zn, Sb, Ba y Pb).

Al aplicar el mismo modelo a los datos de PM_{2.5} se alcanzó la convergencia con la solución de 4 factores, los mismos que en PM₁₀ combinando los factores “tráfico” y “metalurgia” en uno solo:

- OC + nitrato secundario: OC, NO₃⁻, NH₄⁺, con trazas de EC y Pb (49% de PM_{2.5}).
- Materia mineral: Al₂O₃, Ca, Fe, K, Mg, Ti, Co, Rb, Sr, Ba, con trazas de EC (27% de PM_{2.5}).
- Sulfato secundario/combustión de fuel-oil: SO₄²⁻, V, Ni, con trazas de Sb (15% de PM_{2.5}).
- Tráfico vehicular e industria (metalurgia): Cr, Mn, Cu, Zn, Ba y Pb (9% de PM_{2.5}).

Al aplicar las mismas consideraciones finales se obtiene que la contribución final del tráfico vehicular alcanza el 29% de PM_{2.5}, mientras que los aportes industriales representan el 44% y la materia mineral, el 27%. Se confirma por tanto el elevado grado de influencia industrial en Monzón.

3.3.6. Comparación de las áreas de estudio con otras zonas de España

Con objeto de evaluar los niveles medios anuales de elementos y componentes mayoritarios y traza registrados en las 5 zonas de estudio en 2011, se llevó a cabo la comparación con los rangos de variación habituales de estos parámetros en estaciones rurales, urbanas e industriales en España. La comparación se muestra en la Figura 3.3.1 y 3.3.2. Los resultados muestran que, con respecto a los componentes mayoritarios de PM (Figura 3.3.1), los resultados obtenidos en las 5 estaciones de medida durante 2011 se encuentran en su mayoría dentro de los rangos habituales para estaciones de fondo urbano (Albacete, Avilés, Madrid y Zaragoza) y urbano-industrial (Monzón). Las mayores diferencias entre las estaciones en PM₁₀ se refieren a los niveles de materia mineral y OM+EC. Los niveles de OM+EC son especialmente elevados en Madrid y Avilés tanto para PM₁₀ como para PM_{2.5}, asociado a una contribución elevada de las emisiones del tráfico vehicular. Las mayores concentraciones de materia mineral se registraron en Madrid para la fracción PM₁₀ y en Monzón tanto para PM₁₀ como para PM_{2.5}, mientras que en Madrid el origen de esta elevada contribución se relaciona con el tráfico, en Monzón parece deberse a una mezcla de fuentes minerales naturales y antropogénicas (tráfico e industrial). Por otra parte, los niveles medios de sulfato y amonio en PM₁₀ y PM_{2.5} son relativamente similares en todas las estaciones y se encuentran dentro de los rangos habituales para estaciones españolas. Se detecta una variación ligeramente superior en cuanto a los niveles de sulfato, con las máximas concentraciones en ambas fracciones registradas en la estación de Avilés. Finalmente, tal como se esperaba, los niveles de aerosol marino en PM₁₀ son máximos en Avilés, mientras que en PM_{2.5} los niveles de este componente son similares para todas las estaciones. En todos los casos, los niveles medios anuales se encuentran dentro de los rangos habituales para estaciones españolas.

La Figura 3.3.2 muestra la comparación entre las 5 estaciones de estudio en 2011 y los rangos registrados en estaciones de fondo urbano españolas, en cuanto a los niveles de elementos traza. Los niveles registrados en 2011 escapan de los rangos habituales en los casos de:

- Mn: Monzón y Avilés, probablemente como consecuencia de las emisiones generadas por industrias locales. El Mn es un elemento regulado por la OMS por sus propiedades oxidativas, con valor límite de 150 ng/m³, quedando ambas estaciones por debajo de este valor.
- Zn: Avilés, relacionado con la presencia de coquerías en la zona.

- Cr y Sb: En el límite superior del rango habitual en la estación de Madrid. Ambos elementos son trazadores de las emisiones del tráfico, ya que son generados a partir del desgaste de las pastillas de freno de los vehículos.
- Sn: Madrid, también como consecuencia de la mayor influencia del tráfico vehicular.
- Li: Madrid y Monzón. Es un elemento trazador de emisiones de materia mineral.

Para los elementos legislados por las directivas de calidad del aire (2008/50/CE y 2004/107/CE, Pb, As, Ni, Cd), en las cinco estaciones se cumplirían los valores anuales límite u objetivo.

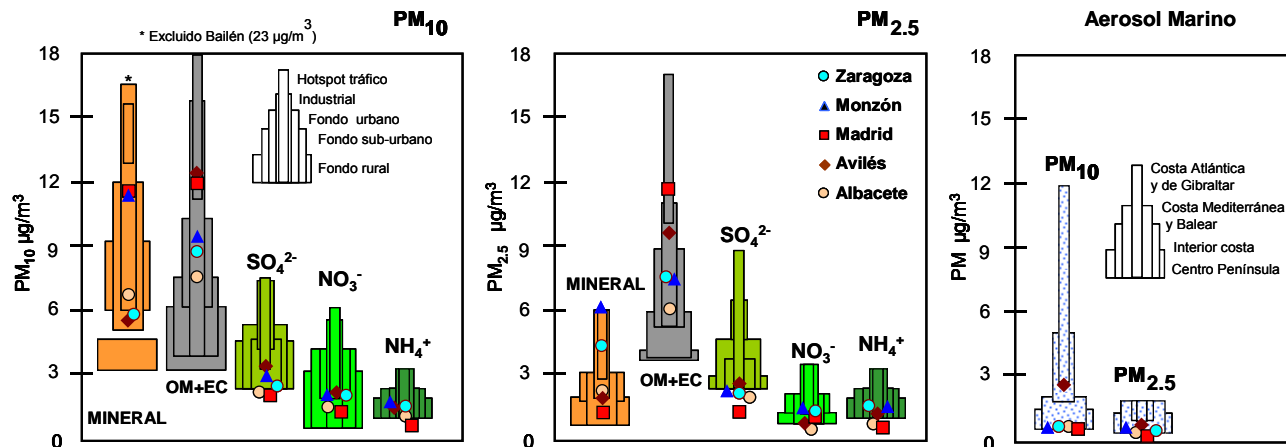


Figura 3.3.1 Rango de niveles de los principales componentes de PM₁₀ y PM_{2.5} en estaciones urbanas en España, y comparación con los valores medios anuales obtenidos para los 5 emplazamientos de estudio.

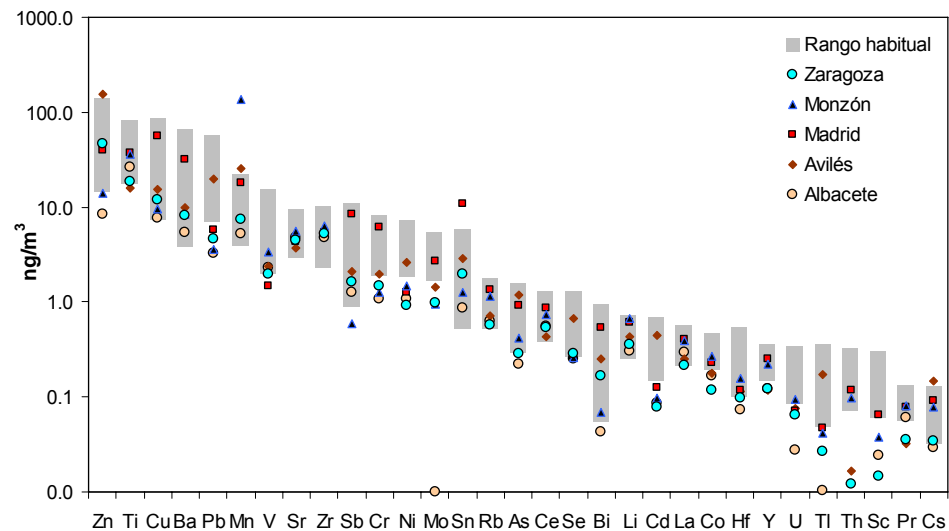


Figura 3.3.2. Rango de niveles de elementos traza en PM₁₀ en estaciones urbanas de España (en sombreado gris), y comparación con los valores medios anuales obtenidos para los 5 emplazamientos de estudio.

3.4. Composición y fuentes de PM en 1999-2011

3.4.1. Metodología

A lo largo del periodo 1999-2011 se seleccionaron distintos emplazamientos de medida, de manera que estuvieran distribuidos a lo largo de la España continental e insular, y que fueran representativos de los principales tipos de condiciones climáticas que se dan en nuestro país y de las distintas actividades antropogénicas que pueden afectar a un entorno de medida. Las áreas de estudio consideradas en la Península Ibérica incluyen Galicia en el noroeste, el País Vasco, Asturias y Cantabria en el norte, la región más oriental a lo largo de la costa Mediterránea, la Meseta Central (tanto la Meseta Norte como la Sur en el interior de la Península), Andalucía como la región más meridional de la Península representando la interfase atlántica-mediterránea, y Extremadura en el área centro-oeste junto a Portugal. Tanto las Islas Canarias y las Islas Baleares, así como Melilla, fueron también seleccionadas como emplazamientos de medida de interés. Las primeras por su proximidad al desierto del Sahara como rasgo diferencial respecto del resto de emplazamientos y las segundas por representar los niveles de PM existentes en entornos insulares del Mediterráneo Occidental. En concreto, en este estudio se muestran los resultados del análisis de los datos obtenidos en 42 emplazamientos de medida. Dichos emplazamientos se distribuyeron del siguiente modo (Figura 3.4.1 y Tabla 3.4.1):

1. Tres estaciones de tráfico: Barcelona-Sagrera, L'Hospitalet y Madrid-E. Aguirre (estudios realizados en 1999-2000, 2007 y 2011)
2. Veintiseis estaciones de fondo urbano con diferente grado de influencia industrial: Alcobendas, Alsasua, Badajoz, Barcelona (CSIC), Cartagena-Bastarache, L'Alcora, Vila-real, Borriana (las últimas tres ciudades situadas en Castellón), La Línea, Algeciras, Los Barrios (las últimas tres ciudades situadas en Cádiz), Huelva-Hospital M. Lois, Llodio, Pamplona, Puertollano, Las Palmas (Gran Canaria), Santa Cruz de Tenerife, Tarragona, Santander, Torrelavega, Melilla, Bailén, Albacete, Avilés, Zaragoza y Monzón.
3. Siete emplazamientos suburbanos con diferente grado de influencia industrial: Valencia-El Saler, Alicante, Burgos, Palma de Mallorca, Onda (Castellón), Cartagena-Santa Ana, y Ponferrada. Las tres últimas estaciones estas situadas en zonas altamente industrializadas o con influencia de emisiones de centrales termoeléctricas.
4. Seis estaciones de fondo regional: la estación de Monagrega-Calanda situada en un entorno semiárido al sur de la cuenca del Ebro, la estación de Bemantes (A Coruña) representativa de un entorno rural fuertemente ventilado por los flujos de viento de origen Atlántico, Morella (Castellón), Montseny, un emplazamiento de medida situado en un bosque de coníferas en una cordillera costera 40 km al noreste de Barcelona, la estación de El Perdón en Navarra, y la estación de Izaña en Tenerife.

Los datos de material particulado fueron obtenidos por el método gravimétrico usando captadores de alto volumen para PM₁₀ y PM_{2.5} (en la mayoría de los emplazamientos se utilizó el equipo de referencia para la medida de PM en la UE según las normas EN12341 y EN14907) y filtros de micro-fibra de cuarzo.

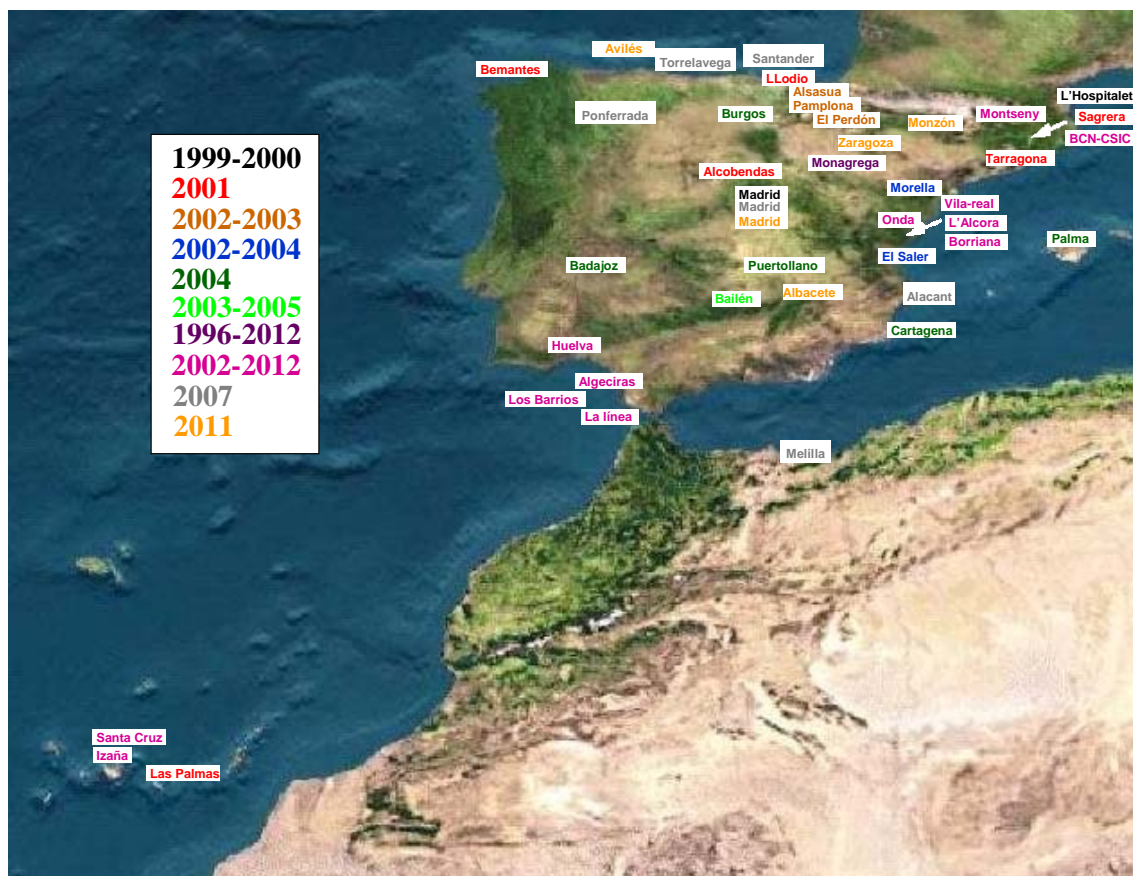


Figura 3.4.1. Ubicación de las estaciones de medida seleccionadas en España y de las que se presentan resultados en este trabajo.

Tabla 3.4.1. Ubicación y características de las 42 estaciones de medida seleccionadas para este estudio.

Localización	Provincia	Longitud	Latitud	Altitud (m.s.l.m.)	Tipo de estación	Periodo de muestreo
Alacant	Alicante	00° 38' 17" W	38° 26' 11" N	312	Suburbana-Industrial	2006-2007
Albacete	Albacete	01° 51' 21" W	38° 59' 44" N	686	Urbana	2011
Alcobendas	Madrid	03° 37' 39" W	40° 32' 42" N	667	Urbana	2001
Algeciras	Cádiz	05° 27' 07" W	36° 08' 16" N	24	Urbana-Industrial	2003-2004
Alsasua	Navarra	02° 10' 00" W	42° 54' 00" N	534	Urbana	2002-2003
Avilés	Asturias	05° 55' 34" W	43° 33' 36" N	14	Urbana	2011
Badajoz	Badajoz	06° 34' 48" W	38° 31' 48" N	188	Urbana	2004
Bailén	Jaén	03° 46' 00" W	38° 06' 00" N	350	Industrial	2003-2006
Barcelona-CSIC	Barcelona	02° 07' 09" E	41° 23' 05" N	68	Urbana-Industrial	2002-2007
Barcelona-Sagrera	Barcelona	02° 11' 22" E	41° 25' 21" N	24	Tráfico-Industrial	2001
Bemantes	A Coruña	08° 10' 50" W	43° 20' 15" N	170	Rural	2001
Borriana	Castellón	00° 05' 10" W	39° 53' 38" N	20	Urbana-industrial	2005
Burgos	Burgos	03° 38' 15" W	42° 20' 06" N	889	Suburbana	2004
Cartagena-Santa Ana	Murcia	01° 00' 40" W	37° 39' 10" N	15	Suburbana-Industrial	2004
Cartagena-Bastarreche	Murcia	00° 58' 28" W	37° 36' 14" N	20	Urbana-Industrial	2004
El Perdón	Navarra	01° 47' 00" W	42° 44' 00" N	900	Rural	2003
Huelva	Huelva	05° 56' 24" W	37° 15' 21" N	10	Urbana-Industrial	2001
Izaña	Tenerife	16° 30' 35" W	28° 18' 00" N	2390	Rural	2004-2009
L'Alcora	Castellón	00° 12' 43" W	40° 04' 07" N	175	Urbana-industrial	2002-2005
L'Hospitalet	Barcelona	02° 06' 40" W	41° 22' 23" N	70	Tráfico-Industrial	1999-2000
La Línea	Cádiz	05° 20' 49" W	36° 09' 37" N	1	Urbana-Industrial	2003-2004
Las Palmas	Gran Canaria	15° 24' 49" W	28° 08' 04" N	20	Urbana	2001
Llodio	Alava	02° 57' 44" W	43° 08' 42" N	122	Urbana-Industrial	2001
Los Barrios	Cádiz	05° 28' 55" W	36° 11' 02" N	45	Urbana -Industrial	2003-2004
Madrid (Esc. Aguirre)	Madrid	03° 40' 52" W	40° 25' 32" N	672	Tráfico-Urbana	1999-2000
Madrid (Esc. Aguirre)	Madrid	03° 40' 52" W	40° 25' 32" N	672	Tráfico-Urbana	2007-2008
Madrid (Esc. Aguirre)	Madrid	03° 40' 52" W	40° 25' 32" N	672	Tráfico-Urbana	2011
Melilla	Melilla	02° 56' 30" W	35° 17' 40" N	10	Urbana	2007

Monagrega	Teruel	00° 19' 15" W	40° 56' 23" N	600	Rural	1999-2000
Montseny	Barcelona	02° 22' 40" E	41° 46' 47" N	730	Rural	2002-2007
Morella	Castellón	00° 05' 34" W	40° 38' 10" N	1154	Rural	2004
Monzón	Aragón	00° 11' 31" W	41° 54' 55" N	272	Urbana-Industrial	2011
Onda	Castellón	00° 15' 09" W	39° 57' 44" N	163	Suburbana-Industrial	2002-2005
Palma de Mallorca	Mallorca	02° 35' 24" E	39° 35' 24" N	117	Suburbana	2004
Pamplona	Navarra	01° 38' 60" W	42° 49' 00" N	449	Urbana	2003
Ponferrada	León	06° 35' 05" W	42° 32' 34" N	541	Suburbana-Industrial	2007-2008
Puertollano	Ciudad Real	04° 05' 19" W	38° 41' 64" N	670	Urbana-Industrial	2004
Santa Cruz	Tenerife	16° 14' 51" W	28° 28' 21" N	52	Urbana	2002-2006
Santander	Santander	03° 47' 25" W	43° 28' 04" N	30	Fondo urbano	2007-2008
Tarragona	Tarragona	01° 14' 52" E	41° 07' 29" N	20	Urbana-Industrial	2001
Torrelavega	Santander	04° 03' 51" W	43° 20' 47" N	20	Urbana-Industrial	2007-2008
Valencia-El Saler	Valencia	00° 19' 08" W	30° 20' 46" N	7	Suburbana costera	2003-2004
Vila-real	Castellón	00° 06' 21" W	39° 56' 30" N	60	Urbana-Industrial	2002-2005
Zaragoza	Aragón	00° 52' 18" W	41° 40' 08" N	195	Urbana	2011

3.4.2. Composición de PM₁₀ y PM_{2.5}

La fracción gruesa del material particulado (aquella superior a 2.5 µm) está compuesta en su mayor parte por partículas de origen mineral, aerosol marino y otras partículas producidas por procesos de desgaste de tipo mecánico o emisiones industriales (cemento, cerámica,...). La fracción de partículas finas (aquella inferior a 2.5 µm) está compuesta principalmente por hollín (*soot*) procedente de procesos de combustión (por ejemplo carbón, o motores diesel), además de nitratos, sulfatos y una gran cantidad de compuestos orgánicos de origen secundario. La fracción ultrafina (aquella inferior a 0.1 µm) es la más desconocida, aunque proviene en su mayoría, y especialmente en el caso de zonas urbanas, de emisiones de tráfico (Bree y Cassee, 2000) y de formación de partículas secundarias.

En las áreas urbanas de España se registra una elevada carga mineral en el material particulado, lo que se atribuye fundamentalmente a cuatro causas:

- Las elevadas tasas de resuspensión del polvo depositado en la calzada, originado bien por el tráfico o por otras fuentes, cuya acumulación se ve además favorecida por el bajo volumen de precipitación que se registra en determinadas regiones de España (sobre todo si se compara con otros países del centro o norte de Europa).
- Las altas emisiones de PM de procesos de demolición y construcción.
- La resuspensión de suelos artificiales (parques, parkings,...) en zonas semi-áridas.
- En menor medida, los aportes de polvo desde África y la resuspensión natural de suelos áridos. Como se ha mostrado anteriormente, las invasiones de polvo desde el norte de África pueden tener una elevada influencia en el número de superaciones del valor límite diario de PM₁₀. No obstante, en zonas urbanas estos episodios tienen una menor influencia en los niveles medios anuales de PM₁₀, excepto en aquellas regiones de España próximas al continente africano (sur y este de la Península Ibérica, Canarias y Baleares).

En cualquier caso es importante considerar que debido a los contrastes regionales, tanto climáticos como orográficos, existentes en España se registran variaciones significativas en lo referente a la composición y la evolución estacional de los contaminantes particulados atmosféricos registrados en las zonas urbanas.

Aunque desde un punto de vista legislativo, el PM se considera como un contaminante único, la gran variabilidad de fuentes emisoras y las reacciones y transformaciones que tienen lugar durante su residencia en la atmósfera dan lugar a una gran diversidad de composición. El PM es una mezcla compleja de diferentes compuestos que pueden estar asociados entre si en la misma partícula o formando partículas diferentes. La

Figura 3.4.2 muestra los componentes principales del PM y su asociación a las principales fuentes de emisión. La concentración relativa de los diferentes componentes del material particulado dependerá de dichas fuentes de emisión y de factores geográficos y climáticos que condicionan su estabilidad, dispersión y deposición. Por ello, el PM se caracteriza también por una gran variabilidad espacial.



Figura 3.4.2. Componentes principales de PM y su composición.

Uno de los componentes mayoritarios del PM son las **partículas carbonosas**. Bajo este término genérico se engloba una gran variedad de compuestos formados principalmente por carbono (C). Dentro de este grupo se incluye el **carbono orgánico (OC)** que forma parte de la **materia orgánica (OM)**, fragmentos vegetales y de insectos, polen, partículas, partículas secundarias formadas a partir de compuestos orgánicos volátiles, etc), y el **carbono elemental (EC)**, emisiones de diesel, etc). La OM se obtiene a partir de los niveles de OC aplicando factores de conversión que varían entre 1.3 y 2.1, según nos alejamos de los focos de emisión antropogénicos (1.4 en fondo urbano, 2.1 en fondo rural). En España, la concentración de OC+EC para las fracciones gruesa y fina, aumenta desde los niveles mínimos en estaciones de fondo de 2-4 µg/m³ (áreas rurales) hasta 4-12 µg/m³ para la mayoría de los emplazamientos urbanos y suburbanos, a excepción de los *hotspots* de tráfico intenso en ciudades (hasta 15 µg/m³ en Madrid) y el caso de la ciudad de Puertollano afectada por la industria petroquímica y la minería del carbón, en la que los niveles superan normalmente los 10 µg/m³. Los niveles más altos están asociados con una fuerte influencia del tráfico (Madrid y Barcelona: Figura 3.4.3).

El ratio OC/EC constituye una herramienta útil para la interpretación del origen de los aerosoles carbonosos. La suma de **OC+EC** es frecuentemente utilizada como trazador de las emisiones del tráfico vehicular y otras fuentes de combustión en zonas urbanas. Sin embargo, el análisis más detallado de ambas fracciones por separado permite obtener información acerca de: (a) las emisiones directas desde el motor de combustión de los vehículos (a través de EC), y (b) los compuestos orgánicos (OC) que pueden haber sido emitidos directamente desde el motor de combustión, formados en la atmósfera a partir de precursores gaseosos emitidos por el mismo motor de combustión, o formados en la atmósfera a partir de otras fuentes de precursores gaseosos (por ejemplo, otros focos de combustión o la vegetación). El

conjunto de compuestos orgánicos formados en la atmósfera a partir de precursores gaseosos tanto antropogénicos como naturales se conoce como **carbono orgánico secundario**, o **SOA** (*Secondary Organic Aerosols*). Estos se diferencian así de los **aerosoles orgánicos primarios**, o **POA** (*Primary Organic Aerosols*). De este modo, variaciones en el ratio OC/EC pueden ser interpretadas como variaciones en las fuentes de aerosoles carbonosos (Viana et al., 2006).

La importancia del estudio de los aerosoles secundarios deriva de su relación con la implantación de planes y programas para la reducción de los niveles de contaminación a los que está expuesta la población. Generalmente, dichos planes y programas se enfocan únicamente hacia las emisiones primarias (basados en inventarios de emisiones, por ejemplo, emisiones primarias de la industria, emisiones directas del tubo de escape de los vehículos, emisiones fugitivas de actividades como la construcción o demolición, etc.). Sin embargo, la aplicación de este tipo de medidas ha tenido un impacto limitado en la reducción de los niveles de contaminación atmosférica (Harrison & Yin, 2008). Al mismo tiempo, estudios recientes (Robinson, 2007; Volkamer et al., 2009) han demostrado que los niveles de partículas orgánicas secundarias se encuentran extremadamente infravalorados de forma generalizada en los modelos actuales, y que su contribución a los niveles de partículas es mayor del esperado. Asimismo, otros estudios (de Gouw y Jiménez, 2009) demuestran que la formación de aerosoles secundarios se ve favorecida en atmósferas contaminadas, por lo que su presencia en entornos urbanos es también mayor de la esperada. Como resultado, dada la mayor contribución de las partículas secundarias a los niveles de contaminación atmosférica, los planes de mejora de la calidad del aire deben contemplar también este tipo de partículas si pretenden alcanzar una mayor efectividad. El estudio en detalle de la proporción de aerosoles primarios y secundarios en la atmósfera urbana permitirá así determinar qué fracción y por tanto qué tipo de medidas es necesario aplicar para reducir la contaminación.

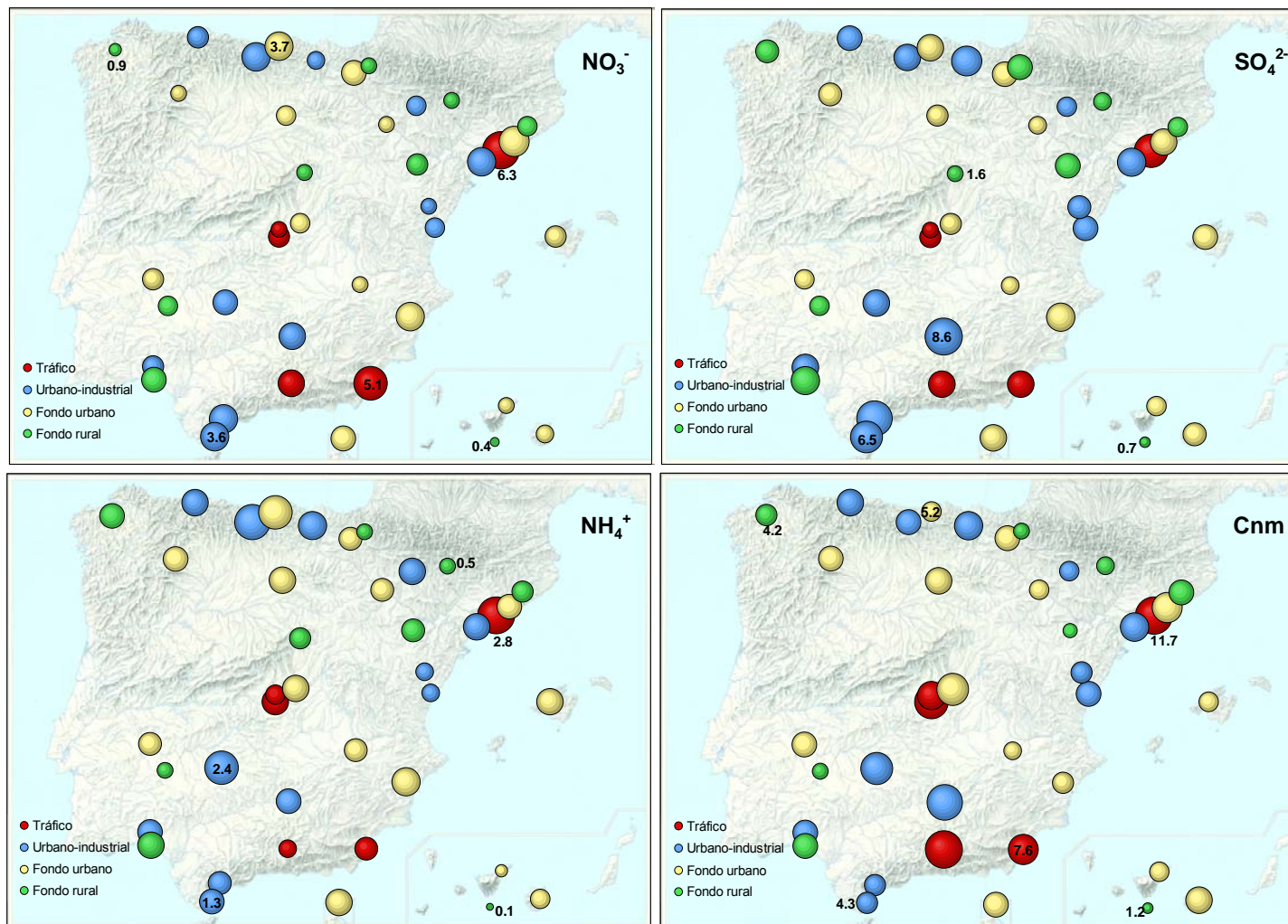


Figura 3.4.3. Distribución espacial de los niveles de nitrato, sulfato, amonio, carbono no mineral (Cnm), materia mineral y aerosol marino (µg/m³) en la fracción PM₁₀. El diámetro de los círculos es proporcional a la concentración del contaminante.

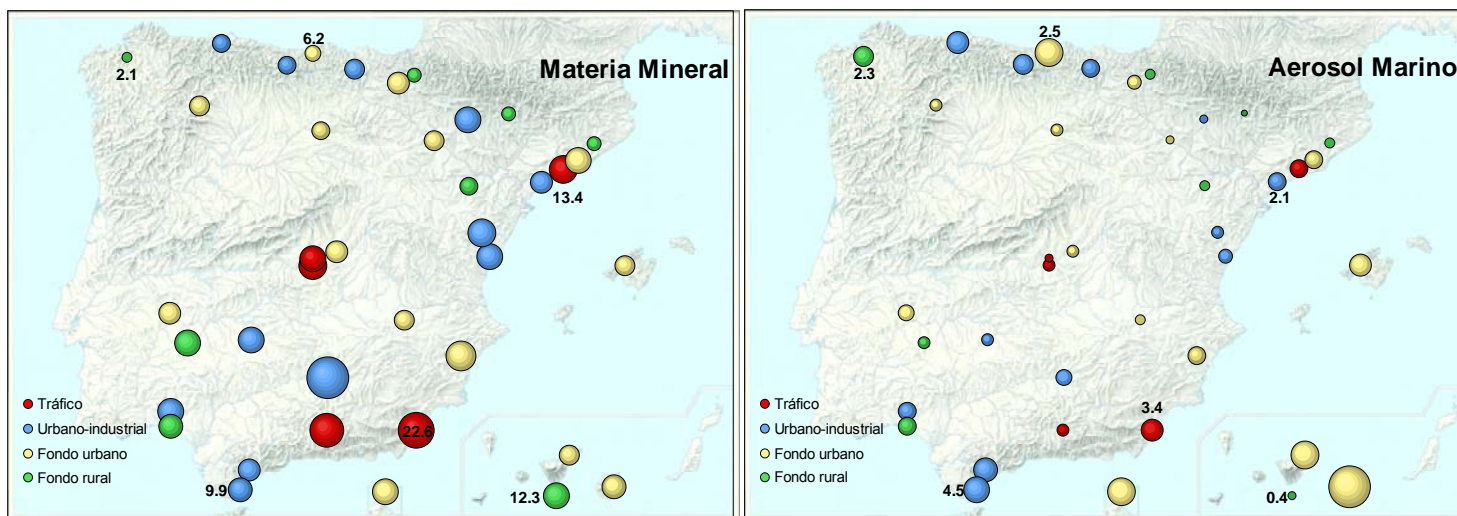


Figura 3.4.3. Continuación.

La Figura 3.4.4 muestra que el ratio OC/TC (carbono orgánico/carbono total) en PM_{2.5} es de alrededor de 0.9 en zonas de fondo regional y de 0.6-0.7 en zonas urbanas. Ello se debe a que los niveles de carbono inquemado o elemental son más elevados cerca del tráfico, la generación de energía, las calefacciones o las industrias. A medida que nos alejamos de estos focos antropogénicos se incrementa la formación de SOA y se diluye el contenido en EC, y por tanto el ratio OC/TC incrementa.

La Tabla 3.4.2 muestra los ratios POA/EC determinados en diferentes estaciones según el método del trazador de EC primario (Salma et al., 2004), modificado de acuerdo con criterios de Docherty et al. (2008).

Tabla 3.4.2. Ratios carbono orgánico primario/carbono elemental y % de aerosoles orgánicos primarios (POA) y secundarios (SOA) sobre la materia orgánica total (OM)

PM ₁₀	OC primario/EC	%OM POA	%OM SOA
Madrid	0.55	47%	53%
Albacete	1.80	39%	61%
Avilés	0.55	42%	58%
Monzón	3.60	50%	50%
Zaragoza	1.20	35%	65%
PM _{2.5}	OC primario/EC	%OM POA	%OM SOA
Madrid	0.30	45%	55%
Albacete	2.10	43%	57%
Avilés	0.45	31%	69%
Monzón	2.60	50%	50%
Zaragoza	1.02	30%	70%

Los resultados parecen indicar que cuando nos acercamos a las fuentes vehiculares el ratio POA/EC está próximo a 1 mientras que cuando nos alejamos a zonas de fondo regional ésta llega a 3-5. Estos deben suponerse los ratios POA/EC máximos, al menos para zonas de tráfico. Según Mohr et al. (2009) el OC primario debe multiplicarse por un factor de 1.2 para convertirlo en POA, y el OC secundario por 1.9 para convertirlo en SOA. Los resultados de composición de la materia orgánica de PM respecto a su origen secundario y primario se muestran en la Tabla 3.4.2.

Así pues, se puede observar como aproximadamente entre un 40 y 70% de la OM registrada en zonas urbanas y de fondo regional de España es SOA, es decir compuestos orgánicos emitidos en fase gas y que dan lugar a PM formado en la atmósfera. En el caso de Madrid y Barcelona estas proporciones suponen que alrededor de 4-5 µg/m³ sobre 11-13 µg/m³ de la materia carbonosa en PM₁₀ no se emiten como tal, sino que se generan a partir de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en la atmósfera, lo que ha de ser tenido muy en cuenta al diseñar los planes de mejora de calidad del aire, puesto que todos los modelos subestiman la contribución del SOA de forma muy marcada.

Además del tráfico rodado como principal fuente de OC+EC (tanto primario como secundario en el caso de OC), se ha de destacar la combustión de biomasa (a escala residencial, agrícola y de incendios forestales) y el uso doméstico y residencial del carbón. Éste último se produce de forma relativamente puntual en España pero con elevado impacto en la calidad del aire. También existen emisiones de POA naturales, como polen, fragmentos de insectos y otras partículas biológicas. En estos casos no hay emisiones de EC, pues este procede exclusivamente de procesos de combustión.

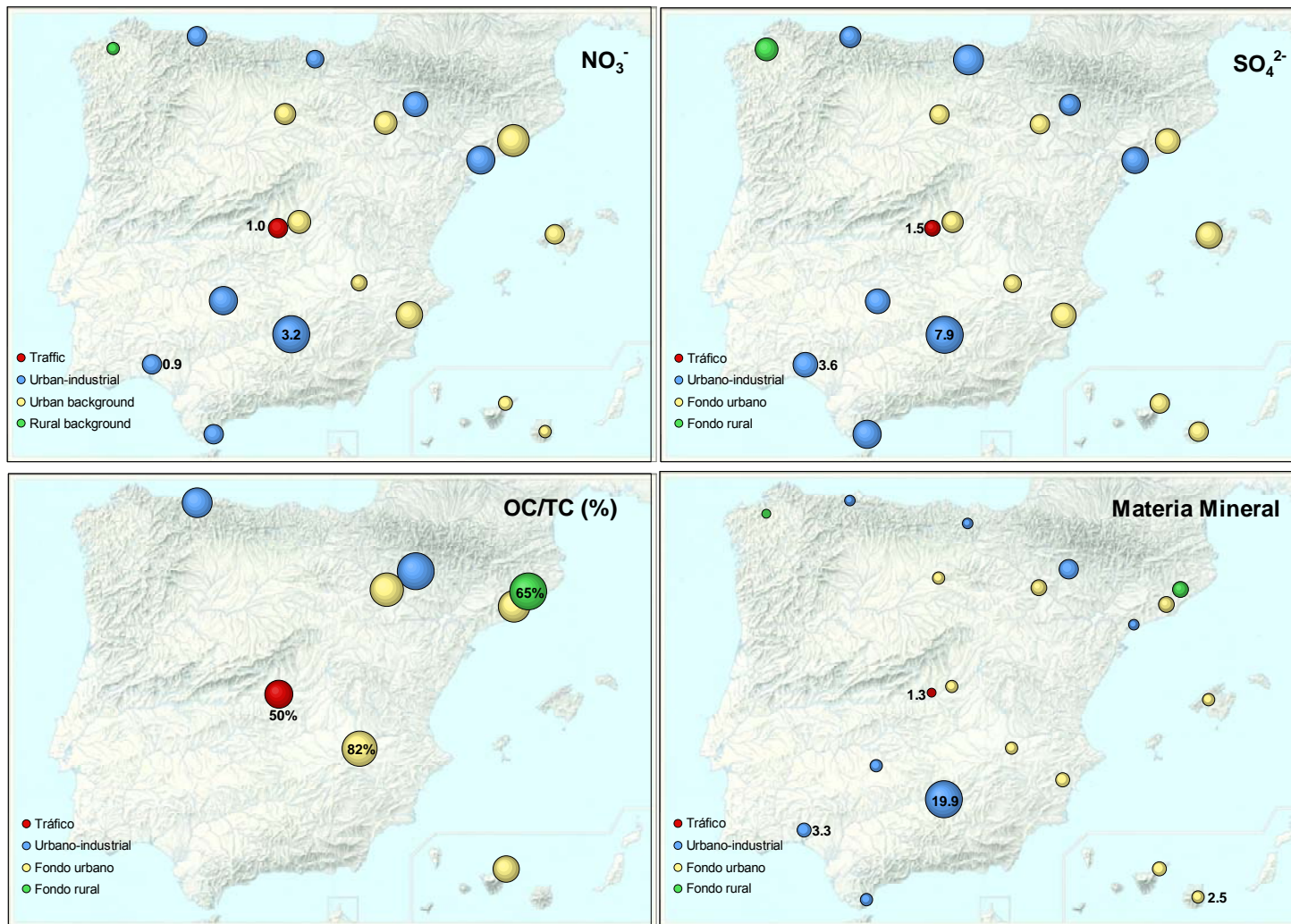


Figura 3.4.4. Distribución espacial de los niveles de nitrato, sulfato, carbono orgánico respecto al total (OC/TC%), materia mineral y aerosol marino ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en la fracción PM_{2.5}.

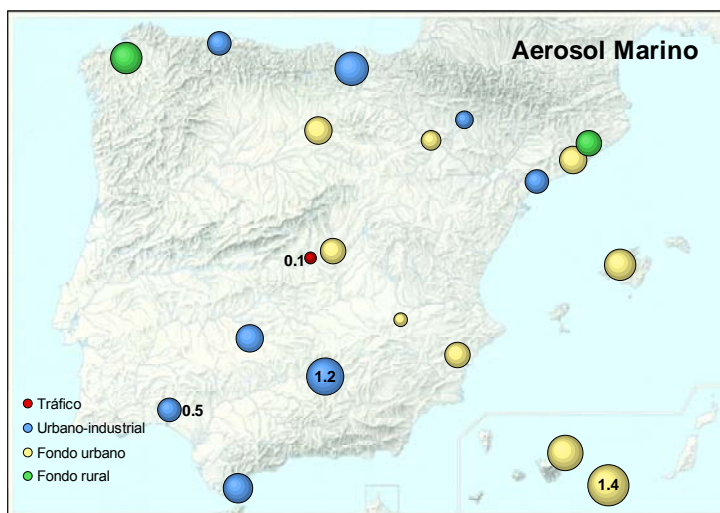


Figura 3.4.4. Continuación

La **materia mineral o crustal** en PM₁₀ aumenta su concentración desde $<6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en estaciones de fondo rural, a $6\text{-}8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en emplazamientos suburbanos, y hasta $>8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en prácticamente el resto de estaciones (Figura 3.4.3). Con excepción de áreas cerámicas (Onda, Vila-real, Borriana y l'Alcora) y zonas bastante áridas con trabajos de construcción y cementeras (Agost y Sant Vicent en Alicante, con construcción de la autovía A-2) donde se ha registrado una carga de materia mineral de $9\text{-}16$ y $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de media anual. Los valores más altos ($12\text{-}15 \mu\text{g}/\text{m}^3$) se han alcanzado en emplazamientos urbanos de tráfico intenso o *hotspots* y cerca de las fuentes industriales de emisiones primarias. Obviamente, la fracción mineral en PM_{2.5} es también elevada cerca de las ubicaciones de tráfico intenso y en emplazamientos industriales específicos ($3\text{-}6 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$), aunque las concentraciones son siempre mucho más bajas que en PM₁₀ ($12\text{-}15 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$). Sin embargo, a pesar de esta disminución relativa es importante destacar las todavía altas concentraciones absolutas de partículas crustales en la fracción fina (PM_{2.5} y por tanto con mayor capacidad para ser inhaladas) en los emplazamientos de fondo urbano y de tráfico intenso, donde los niveles varían en el rango de $2\text{-}6$ y $2\text{-}3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente (Figura 3.4.4), así como en algunas estaciones de fondo urbano en Canarias (cerca de las fuentes africanas de emisión de polvo) que han registrado valores de 3 a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Además del tráfico rodado, como fuente importante de materia mineral, destaca la demolición y construcción en zonas urbanas, así como las grandes obras públicas.

Las emisiones de construcción y demolición pueden representar un foco de primer orden en cuanto a las emisiones de materia mineral. En las zonas con abundantes trabajos de construcción/demolición, los niveles de PM₁₀ depositados sobre el firme de rodadura (y por tanto disponible para su resuspensión) son mucho mayores que en el resto de la ciudad. Así mismo en las vías por las que se transportan residuos de demolición, los niveles de PM₁₀ sedimentados son también muy elevados.

La materia mineral es pues uno de los componentes principales de PM₁₀ en amplias zonas de España. Ello se debe a las elevadas emisiones (productos de abrasión mecánica de vehículos, frenos, ruedas, firme de rodadura, emisiones de demolición/construcción y del transporte de sus residuos, resuspensión natural, aportes de polvo africano,...) que se acumulan en el firme de rodadura. Debido a la escasa precipitación registrada en determinadas épocas del año, el polvo de rodadura se acumula y es continuamente resuspendido, con su consiguiente impacto en los niveles de PM₁₀. En zonas húmedas, la frecuente precipitación causa el lavado del firme y por tanto, se evita la resuspensión. Tal y como muestra la Figura 3.4.5, los

niveles de materia mineral (color anaranjado en los histogramas) son muy superiores en las ciudades del sur de Europa respecto a las del centro del continente. En los países escandinavos, la proporción de materia mineral es también elevada, pero ello se debe a las emisiones de materia mineral derivadas del desgaste del firme de rodadura debido al uso de cadenas con clavos durante el periodo invernal.

Así pues, al ser la resuspensión de polvo de rodadura un importante foco de emisión de PM₁₀ en áreas urbanas de España, el lavado del firme de rodadura con aguas pluviales o freáticas, durante periodos de intensa contaminación, o en épocas de sequía prolongada, podría ayudar a reducir los niveles de este contaminante en aire ambiente.

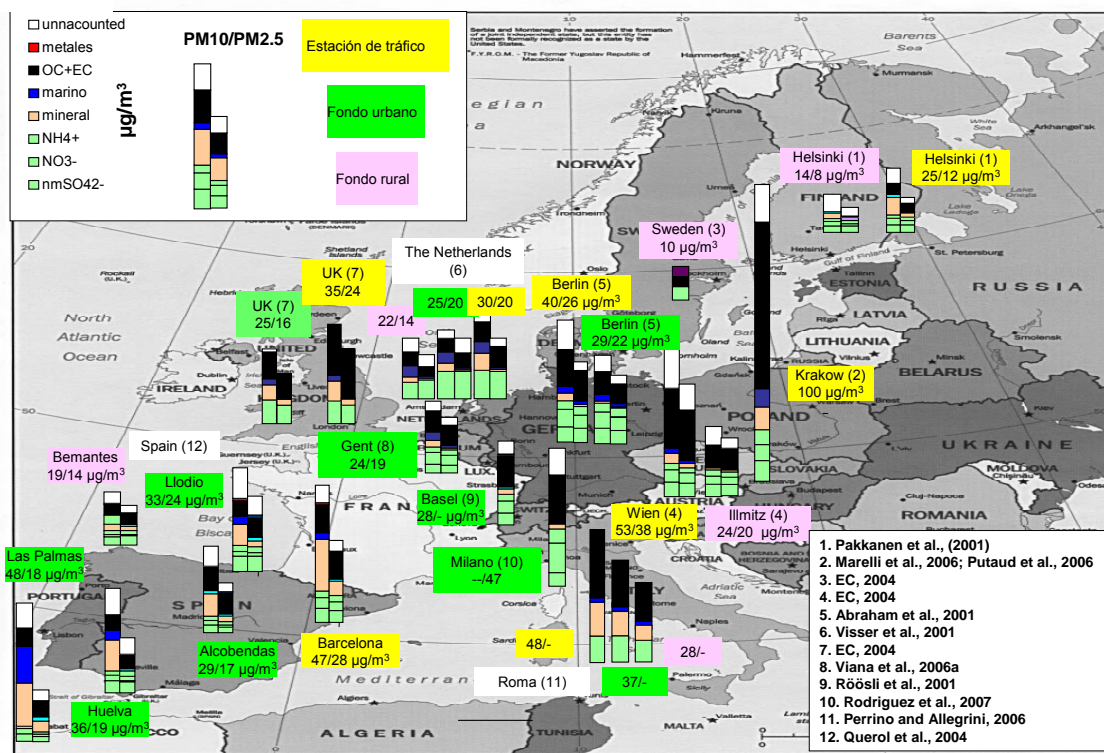


Figura 3.4.5. Composición de PM₁₀ en una selección de zonas urbanas y rurales de Europa. Nótese que los niveles de materia mineral (color anaranjado en los histogramas) son muy superiores en las ciudades del sur de Europa respecto a las del centro del continente. En los países escandinavos, la proporción de materia mineral es también elevada, pero ello se debe a las emisiones de materia mineral derivadas del desgaste del firme de rodadura debido al uso de cadenas con clavos durante el periodo invernal.

Los niveles de **compuestos inorgánicos secundarios** (sulfato, nitrato y amonio) en la fracción gruesa son $<8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la mayoría de las estaciones de estudio, aunque pueden superar el valor de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en varias estaciones industriales y de tráfico (Figura 3.4.3). Una vez más, la fracción fina es inferior a la gruesa (generalmente 65-85%).

Los niveles de **sulfato** no marino en PM₁₀ (mayoritariamente en forma de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) son inferiores en estaciones rurales, suburbanas y de fondo urbano ($<4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) que en estaciones de tráfico e industriales ($4\text{-}7 \mu\text{g}/\text{m}^3$), y la fracción PM_{2.5} es siempre menor que la gruesa (70%). Las mayores concentraciones se miden en las áreas caracterizadas por mayores emisiones de SO₂, aunque la formación de estos compuestos sulfatados también depende de la meteorología. Así, los niveles más

elevados de sulfato se registran en zonas industriales e influenciadas por emisiones de intenso transporte marítimo (costa Mediterránea y estrecho de Gibraltar, Figura 3.4.3). La mayor parte del sulfato es de granulometría fina debido a la preponderancia del sulfato amónico (Figura 3.4.4).

El **nitrato** atmosférico resulta de la oxidación de los NO_x. Este proceso genera HNO₃, cuya deposición atmosférica es muy rápida. En el caso de que los niveles de amoníaco sean elevados, el HNO₃ forma NH₄NO₃ (de tamaño muy fino), especie dominante nitrogenada en PM. Cuando las temperaturas son elevadas (como en los veranos en la península), éste compuesto no es estable y se descompone en ácido nítrico y amoníaco. En este periodo el ácido nítrico puede reaccionar con NaCl o CaCO₃, del aerosol marino y polvo mineral, respectivamente, y generar nitrato sódico o nitrato cálcico, junto a ácido clorhídrico. Estos nitratos son de granulometría mucho mayor y son la causa de que la disminución de nitrato de PM₁₀ a PM_{2.5} sea notable (Figuras 3.4.3 y 3.4.4).

Debido a que aproximadamente el 80 % de las emisiones de NO_x se deben al tráfico rodado, podemos considerar éste como la principal fuente de nitratos. Los niveles de nitrato se caracterizan por presentar un marcado gradiente espacial a través de la Península Ibérica que alcanza su máximo en la costa mediterránea, y que es independiente de las emisiones a escala local o regional de los precursores gaseosos de este compuesto (Figuras 3.4.3 y 3.4.4). Este gradiente se observa al margen del tipo de estación, ya que estaciones industriales de características similares (por ejemplo, Huelva y Tarragona) presentan niveles medios de nitrato muy diferentes (2 y 4 µg/m³ en PM₁₀ respectivamente). Así mismo, Madrid con una flota de vehículos muy superior al resto de las ciudades españolas presenta niveles de nitrato próximos a 2.5 µg/m³, niveles similares a zonas costeras de fondo regional, y muy inferiores a los nitratos de ciudades costeras (sobre todo las mediterráneas), la mayoría >3.5 µg/m³.

Una posible explicación para este gradiente espacial se apoya en los mayores niveles de **amonio** (NH₄⁺) característicos de la costa mediterránea y en especial del NE peninsular, consecuencia de las emisiones agrícolas y ganaderas. De este modo, los máximos niveles de nitrato (4-6 µg/m³) se detectan en áreas altamente industrializadas y urbanas del Mediterráneo mientras que en el resto de estaciones industriales (estaciones en la costa atlántica como Huelva o cantábrica como Llodio), urbanas y regionales se registran niveles de nitrato entre 1-3 µg/m³, y los niveles mínimos se registran en la estación rural del Norte de la península (Bemantes, 1 µg/m³). Otra posible causa del incremento de los niveles de nitrato en algunas zonas costeras de la península es la elevada humedad, que puede favorecer la oxidación de NO_x a HNO₃ y la consiguiente formación de NH₄NO₃.

Los niveles de amonio en las fracciones fina y gruesa son <2 µg/m³ en todas las estaciones analizadas excepto aquellas de Barcelona, Santander y Torrelavega y Puertollano (Figuras 3.4.3 y 3.4.4). En todos los casos se debe a los altos contenidos de nitrato amónico y sulfato amónico, pero mientras en los tres primeros casos la formación de estas sales de amonio se puede deber a las altas **emisiones agropecuarias regionales de amoníaco**, en el último, las altas concentraciones de amoníaco pueden ser de origen industrial. Este hecho es muy relevante, puesto que si no se encuentran en la atmósfera elevadas concentraciones de amoníaco el ácido nítrico puede permanecer en forma de gas y depositarse atmosféricamente en plazos muy breves, mientras que si el ácido nítrico (procedente en un 80% de la oxidación de las emisiones de los NO_x del tráfico rodado) se emite en un escenario regional con elevadas emisiones agropecuarias de amoníaco (Cataluña, Murcia, Cantabria, ...) se forma nitrato amónico con el consiguiente incremento marcado de PM₁₀ y PM_{2.5}, teniendo además el nitrato amónico un tiempo de residencia en la atmósfera de varios

días o incluso una semana. Además de el amonio agropecuario, **las emisiones fugitivas del sistema de los residuos sólidos urbanos, del alcantarillado y depuradoras, o las canalizadas del tráfico** rodado como consecuencia de pérdidas de amoniaco de algunos sistemas catalizadores de los vehículos, pueden tener mucho efecto en la formación de nitrato amónico urbano, y por tanto en el incremento de los niveles de PM_{2.5}. Aunque las emisiones de NH₃ agropecuarias son muy importantes a escala regional, a escala urbana la concentración de amoniaco en aire ambiente urbano (y por tanto la formación de nitrato amónico en PM_{2.5}) está casi totalmente influenciada por emisiones urbanas (que pueden ser menos relevantes en el inventario de emisiones, pero se producen dentro de la ciudad). Estas consideraciones son muy relevantes a la hora de elaborar planes para la mejora de la calidad del aire. Mientras las concentraciones de amoniaco, con origen mayoritario en las emisiones agropecuarias, sean elevadas, la reducción de los niveles de PM secundario inorgánico será difícilmente alcanzable.

En el caso del **aerosol marino**, se observa la misma preferencia por la fracción gruesa (Figuras 3.4.3 y 3.4.4). Tal como era de esperar, los niveles de aerosol marino son especialmente reducidos en el interior peninsular (alrededor de 1 µg/m³) y se multiplican en entornos costeros, llegando a alcanzar 11.5 µg/m³ en la estación de Las Palmas de Gran Canaria (Figura 3.4.3). La contribución del aerosol marino en PM₁₀ en las estaciones ubicadas en la costa atlántica, costa de Baleares y suroeste de la cuenca Mediterránea (Gibraltar, Melilla) alcanza niveles de entre 4 y 6 µg/m³ como promedio anual. Incluso en Canarias la contribución de aerosol marino puede variar muy marcadamente según la ubicación de la zona de análisis, en función de si está o no protegida de los vientos alisios. Los niveles de aerosol marino en PM_{2.5} son inferiores y siempre menores de 2 µg/m³ (Figura 3.4.4).

A modo de resumen, en las Tablas 3.4.3, 3.4.4 y 3.4.5 se muestran los rangos de variación de los principales componentes de PM₁₀ y PM_{2.5} en estaciones españolas en función del tipo de estación: fondo rural, fondo suburbano, fondo urbano, y *hotspots* de tráfico o industriales.

Tabla 3.4.3a. Composición de PM₁₀ en diferentes ubicaciones de España. N: número de muestras; OM+EC, materia orgánica + carbono elemental; CIS: compuestos inorgánicos secundarios; nmSO₄²⁻, sulfato no marino. ND: Sin datos. * Valor en días laborables, entre paréntesis valor promedio incluyendo fines de semana. MON, Monagrega; BEM, Bemantes; MONT, Montseny; MOR, Morella; SAL, El Saler-Valencia; BU, Burgos; PM, Palma de Mallorca; CAR-SA, Cartagena Santa Ana; PONF, Ponferrada; OND, Onda; ALC, Alcobendas; BA, Badajoz; MEL, Melilla; SANT, Santander; LPM, Las Palmas de Gran Canaria; L'AL, L'Alcora; TOR, Torrelavega; BCN-CSIC, Barcelona CSIC; HUE, Huelva; ALG, Algeciras; LBAR, Los Barrios; LIN, La Línea; VLR, Vila-real; LLO, Llodio; PUE, Puertollano; BAIL, Bailén; CAR-BA, Cartagena-Bastarreche; T, Tarragona; M-99, M-07 y M-11 Madrid (Escuelas Aguirre) campaña 1999-2000, 2007 y 2011; L'H, L'Hospitalet; BCN-SAG, Barcelona Sagrera; ALB, Albacete; AVL, Avilés; ZAR, Zaragoza; MONZ, Monzón. #Cartagena-Santa Ana registra valores altos de aporte mineral debido a los trabajos de construcción próximos a la estación de medida durante el periodo de estudio.

	MON	BEM	MONT	MOR (TSP)	SAL (TSP)	BU	PM	CAR- SA#	PONF	OND	ALC	BA	MEL	SANT	LPM	ALB	M-11	ZAR
µg/m³	Fondo rural				Fondo sub-urbano			Fondo suburbano- industrial			Fondo urbano							
PM₁₀	21	19	19	24	ND	29	28	45*	23	28	32	32	39	35	44	21	31	25
N	132	87	157	10	77	98	86	92	100	270	84	89	105	113	88	92	83	86
OM+EC	2.8	5.5	3.8	2.2	9.2	7.8	5.1	4.7	7.1	3.9	10.4	6.7	8.7	5.9	7.9	7.4	12.3	5.1
Mineral	5.2	2.5	4.8	4.5	ND	6.0	7.8	16.7#	6.8	9.4	8.6	9.0	11	4.3	11.6	6.8	11.6	6.0
Marino	0.7	2.6	0.5	1.7	4.5	1.1	3.1	2.3	1	0.9	1.2	1.7	5	4.8	11.5	0.6	0.5	0.7
CIS	7.5	5.2	6.0	6.8	9.6	6.4	7.6	9.9	5.8	6.1	6.4	5.7	9	10	4.9	4.7	3.8	6.3
nmSO ₄ ²⁻	3.7	3.0	2.8	3.4	4.1	3.0	3.8	4.6	3.3	4.3	2.9	2.4	4.2	4.2	2.7	2.1	1.7	2.7
NO ₃ ⁻	2.5	0.9	2.0	3.1	4.6	1.9	2.3	3.6	1.3	1.1	2.0	2.2	3.2	3.7	1.6	1.4	1.3	2.0
NH ₄ ⁺	1.3	1.3	1.2	0.4	0.9	1.6	1.5	1.7	1.2	0.8	1.5	1.1	1.4	2.1	0.8	1.1	0.8	1.6
indet.	4.8	3.2	3.9	7.0	ND	7.7	4.4	11.4	2.0	7.7	5.4	8.9	5	8.0	8.1	2.0	1.9	3.8
%																		
OM+EC	13	29	20	12	ND	27	18	10	31	14	33	21	22	17	18	34	40	32
Mineral	25	13	25	19	ND	21	28	37#	30	34	27	28	28	13	26	32	38	23
Marino	3	14	3	7	ND	4	11	5	4	3	4	5	13	14	26	3	2	3
CIS	36	27	32	28	ND	22	27	22	25	22	20	18	23	29	11	22	13	25
nmSO ₄ ²⁻	18	16	15	14	ND	10	14	10	14	15	9	8	11	12	6	10	6	11
NO ₃ ⁻	12	5	11	13	ND	7	8	8	6	4	6	7	8	11	4	7	4	8
NH ₄ ⁺	6	7	6	2	ND	6	5	4	5	3	5	3	4	6	2	5	3	6
indet.	23	17	21	8	ND	27	16	25	9	28	17	28	13	24	18	9	6	16

Tabla 3.4.3b (continuación).

	L'AL	TOR	BCN- CSIC	HUE	ALG	LBAR	LIN	VLR	LLO	PUE	BAIL	CAR- BA	T	AVL	MONZ	M-99	M-07	L'H	BCN- SAG
µg/m³	Fondo urbano-industrial															Hotspots de tráfico			
PM₁₀	35	36	45	37	38	28	42	37	32	43	62	47	37	33	32	48	41	50	46
N	327	114	379	91	79	72	90	318	85	110	41	98	88	84	38	69	95	115	90
OM+EC	4.9	8.4	11.2	6.4	5.8	3.9	5.1	6.2	8.2	11.0	15	11.3	8.8	12.1	5.5	17.9	12.7	13.3	11.3
Mineral	16.4	6.0	13.8	11.8	7.6	6.6	10.5	14.1	7.3	13.2	23#	10.7	9.2	5.4	11.2	15.2	12.8	12.9	15.2
Marino	1.1	2.7	1.8	2.8	3.5	2.5	4.9	1.5	2.3	1.1	1.2	1.5	2.3	2.8	0.6	0.8	1.2	2.3	2.4
CIS	6.2	10	11.6	7.9	10.0	9.2	11.4	7.2	8.7	10.0	11.5	9.1	10.2	7.2	6.0	7.7	7.0	15.3	10.8
nmSO ₄ ²⁻	4.2	4.2	5.1	4.7	5.0	5.5	6.5	4.7	5.4	4.7	6.8	5.1	4.9	4.0	2.7	4.4	3.1	6.8	4.9
NO ₃ ⁻	1.3	3.5	5.1	1.8	3.5	2.4	3.6	1.8	1.5	2.9	3.2	2.7	3.9	2.2	1.9	2.1	2.4	5.8	3.9
NH ₄ ⁺	0.7	2.3	1.4	1.5	1.4	1.4	1.3	0.7	1.6	2.4	1.5	1.3	1.5	1.5	1.6	1.2	1.5	2.7	2.0
indet.	6.6	7	6.5	8.1	10.8	6.0	10.1	8.3	5.5	7.7	11.5	14.4	6.5	4.5	4.5	6.4	7.2	6.2	6.3
%																			
OM+EC	14	25	24	17	15	14	12	17	26	26	24	24	24	37	30	37	31	27	25
Mineral	47	18	25	32	20	24	25	38	23	31	37#	23	25	17	34	32	31	26	33
Marino	3	8	4	8	9	9	12	4	7	3	2	3	6	9	2	2	3	5	5
CIS	18	29	27	21	26	33	27	19	27	23	19	19	28	22	19	16	17	31	23
nmSO ₄ ²⁻	12	12	12	13	13	19	15	13	17	11	11	11	13	12	8	9	7	14	11
NO ₃ ⁻	4	10	11	5	9	8	9	5	5	7	5	6	11	6	6	4	6	12	8
NH ₄ ⁺	2	7	4	4	4	5	3	2	5	6	2	3	4	4	5	3	4	5	4
indet.	19	21	20	22	29	21	24	22	17	18	19	31	18	14	14	13	17	12	14

Tabla 3.4.4a. Composición de PM_{2.5} en diferentes ubicaciones de España N: número de muestras; OM+EC, materia orgánica + carbono elemental; nmSO₄²⁻, sulfato no marino, CIS: compuestos inorgánicos secundarios. ND: Sin datos. MON, Monagrega; BEM, Bemantes; MONT, Montseny; MOR, Morella; SAL, El Saler-Valencia; BU, Burgos; PM, Palma de Mallorca; CAR-SA, Cartagena Santa Ana; PONF, Ponferrada; OND, Onda; ALC, Alcobendas; BA, Badajoz; MEL, Melilla; SANT, Santander; LPM, Las Palmas de Gran Canaria; L'AL, L'Alcora; TOR, Torrelavega; BCN-CSIC, Barcelona CSIC; HUE, Huelva; ALG, Algeciras; LBAR, Los Barrios; LIN, La Línea; VLR, Vila-real; LLO, Llodio; PUE, Puertollano; BAIL, Bailén; CAR-BA, Cartagena-Bastarreche; T, Tarragona M-99, M-07 y M-11 Madrid (Escuelas Aguirre) campaña 1999-2000, 2007 y 2011; L'H, L'Hospitalet; BCN-SAG, Barcelona Sagrera; ALB, Albacete; AVL, Avilés; ZAR, Zaragoza; MONZ, Monzón. #Cartagena-Santa Ana registra valores altos de aporte mineral debido a los trabajos de construcción próximos a la estación de medida durante el periodo de estudio.

	MON	BEM	MONT	MOR	SAL	BU	PM	CAR-SA#	PONF	OND	ALC	BA	MEL	SANT	LPM	ALB	M-11	ZAR
µg/m³	Fondo rural				Fondo sub-urbano			Fondo suburbano-industrial			Fondo urbano							
PM_{2.5}	12	14	14	ND	ND	22	18	22	16	20	25	19	19	19	18	14	18	20
N	ND	45	255	ND	ND	98	87	98	99	137	34	95	109	104	47	86	74	67
OM+EC	ND	3.8	3.7	ND	ND	5.4	5.2	4.0	5.7	ND	9.3	5.0	6.8	5.3	6.6	6.1	11.5	4.6
Mineral	ND	1.5	1.3	ND	ND	2.8	2.9	3.1	2.1	ND	2.7	2.6	3	1.4	3.0	1.7	1.4	4.4
Marino	ND	1.0	0.2	ND	ND	0.8	0.9	0.6	0.6	ND	0.6	0.5	1.0	0.9	1.6	0.2	0.1	0.3
CIS	ND	4.4	5.1	ND	ND	5.0	6.4	7.0	5.1	ND	5.3	4.3	6	7	3.0	3.6	3.3	5.3
nmSO ₄ ²⁻	ND	2.9	2.8	ND	ND	2.4	3.6	3.5	2.9	ND	2.7	2.1	3.3	3.3	1.9	1.9	1.5	2.5
NO ₃ ⁻	ND	0.4	1.2	ND	ND	1.2	1.0	1.7	0.9	ND	1.3	1.0	1.0	2.0	0.4	0.7	0.9	1.4
NH ₄ ⁺	ND	1.2	1.1	ND	ND	1.4	1.9	1.9	1.3	ND	1.4	1.1	1.4	1.7	0.7	1.0	0.9	1.5
Indet	ND	3.3	3.4			8.0	2.6	7.3	1.8	ND	7.1	6.6	2	3	3.8	2.0	1.6	2.7
%				ND	ND													
OM+EC	ND	27	27	ND	ND	25	29	18	36	ND	37	26	36	29	37	45	64	36
Mineral	ND	11	12	ND	ND	13	16	14	13	ND	11	14	16	8	17	13	8	22
Marino	ND	7	2	ND	ND	4	5	3	4	ND	2	3	5	5	9	1	1	2
CIS	ND	31	36	ND	ND	23	36	32	32	ND	21	23	32	39	17	27	18	26
nmSO ₄ ²⁻	ND	21	17	ND	ND	11	20	16	18	ND	11	11	17	18	11	14	8	12
NO ₃ ⁻	ND	3	11	ND	ND	5	6	8	6	ND	5	5	5	11	2	5	5	7
NH ₄ ⁺	ND	9	8	ND	ND	6	11	9	8	ND	6	6	7	9	4	8	5	7
Indet	ND	24	22	ND	ND	36	14	33	11	ND	28	35	11	17	21	14	9	13

Tabla 3.4.4b. (continuación).

	L'AL	TORR	BCN- CSIC	HUE	ALG	LBAR	LIN	VLR	LLO	PUE	STC	BAIL	CAR- BA	T	AVL	MONZ	M-99	M-07	L'H	BCN- SAG
* $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Fondo urbano-industrial																Hotspots de tráfico			
PM_{2.5}	24	ND	30	19	25	ND	24	25	24	29	23	33	ND	22	19	23	34	21	35	28
N	146	ND	402	49	82	ND	85	113	44	111	92	40	ND	43	85	49	38	104	63	45
OM+EC	ND	ND	11.0	6.0	5.2	ND	4.7	ND	8.3	8.6	6.0	10.5	ND	7.8	10.0	4.4	17.3	9.8	13.4	12.2
Mineral	ND	ND	4.7	2.7	2.5	ND	2.5	ND	2.3	2.9	5.1	5.8	ND	1.9	2.1	6.3	5.6	2.5	4.2	4.2
Marino	ND	ND	0.6	0.8	0.9	ND	0.8	ND	1.2	0.7	1.4	0.5	ND	1.0	0.5	0.3	0.5	0.6	0.9	0.7
CIS	ND	ND	9.0	5.5	6.7	ND	7.5	ND	7.4	8.3	5.1	8.9	ND	7.2	5.2	5.6	6.5	5.3	13	8.3
nmSO ₄ ²⁻	ND	ND	4.4	3.6	3.9	ND	4.7	ND	4.9	3.7	3.7	5.8	ND	3.9	2.9	2.6	3.8	2.3	5.8	4.2
NO ₃ ⁻	ND	ND	3	0.5	1.2	ND	1.0	ND	0.8	2.0	0.7	1.8	ND	1.9	0.9	1.6	1.3	1.5	4	2.3
NH ₄ ⁺	ND	ND	1.7	1.4	1.5	ND	1.8	ND	1.7	2.5	0.9	1.4	ND	1.4	1.3	1.4	1.4	1.5	3.2	2
Indet	ND	ND	4.8	4.0	9.4	ND	8.5	ND	4.8	8.5	5.4	7.7	ND	4.1	1.6	3.7	4.1	2.3	3.5	2.6
%																				
OM+EC	ND	ND	33	32	21	ND	20	ND	35	30	26	32	ND	35	51	31	51	47	38	44
Mineral	ND	ND	14	14	10	ND	10	ND	10	10	22	17	ND	9	11	27	16	12	12	15
Marino	ND	ND	2	4	4	ND	3	ND	5	2	6	1	ND	5	3	1	1	3	3	3
CIS	ND	ND	31	29	27	ND	31	ND	31	29	22	27	ND	33	26	24	19	26	37	30
nmSO ₄ ²⁻	ND	ND	14	19	16	ND	20	ND	20	13	16	17	ND	18	14	11	11	11	17	15
NO ₃ ⁻	ND	ND	10	3	5	ND	4	ND	3	7	3	5	ND	9	5	7	4	7	11	8
NH ₄ ⁺	ND	ND	6	7	6	ND	8	ND	7	9	4	4	ND	6	7	6	4	7	9	7
Indet	ND	ND	21	21	38	ND	35	ND	20	29	23	23	ND	19	8	16	12	11	10	9

Tabla 3.4.5. Rangos típicos de valores medios anuales (en µg/m³) de PM₁₀ y PM_{2.5} y sus diferentes componentes, en España.

µg/m ³	REG		SUB		URB		URB-IND		TRAF	
	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min
PM ₁₀	21	16	29	23	44	21	62	28	50	41
OM+EC	6	3	8	4	12	5	15	4	18	11
Mineral	5	3	9	6	12	4	16	5	15	13
Marino	3	1	3	1	12	1	5	1	2	1
CIS	8	5	10	6	10	4	12	6	15	7
nmSO ₄₂₋	4	3	5	3	4	2	7	4	7	3
NO ₃₋	3	1	4	1	4	1	5	1	6	2
NH ₄₊	1	1	2	1	2	1	2	1	3	1
indet.	5	3	11	2	9	2	14	5	7	6
PM _{2.5}	14	12	22	16	25	14	33	19	35	21
OM+EC	4	4	6	4	12	5	11	4	17	10
Mineral	2	1	3	2	4	1	6	2	6	3
Marino	1.0	0.2	0.9	0.6	1.6	0.1	1.4	0.3	0.9	0.5
CIS	5	4	7	5	7	3	9	5	13	5
nmSO ₄₂₋	3	3	4	2	3	2	6	3	6	2
NO ₃₋	1.2	0.4	1.7	0.9	2.0	0.4	3.0	0.5	4.0	1.3
NH ₄₊	1.2	1.1	1.9	1.3	1.7	0.7	2.5	0.9	3.2	1.4
indet.	3	3	8	2	7	2	9	2	4	2

(*) Se ha excluido la contribución crustal en Cartagena-Santa Ana y Bailén debido a los trabajos de construcción que se realizaron próximos al primer emplazamiento de muestreo durante el periodo de estudio, y a los extremadamente elevados niveles de materia mineral en Bailén debido a emisiones específicas en esta localidad.

Por último, en lo referente a **elementos traza**, la Tabla 3.4.6 y la Figura 3.4.6 muestran los rangos de concentración de los elementos traza determinados en estaciones españolas (Querol et al., 2008). En los entornos con menores niveles de contaminación (estaciones de fondo rural: Monagrega, Bemantes y Montseny), los niveles de la mayoría de los elementos se encuentran entre 0.1-10 ng/m³, y únicamente Zr, Mo, Ni, V, Ti, Ba, Cu, Pb, Zn (en orden creciente) superan el valor de 1 ng/m³. Los niveles de los elementos traza aumentan según lo hace el grado de contaminación de origen antropogénico, hasta llegar a registrarse en algunas ocasiones niveles de Ti, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Sn, W, Mn y Pb 10 veces superiores a los registrados en estaciones de fondo rural. Tras comparar los resultados obtenidos en las diferentes estaciones de estudio es posible extraer las siguientes conclusiones:

1. Los niveles de antimonio (Sb), cobre (Cu), bario (Ba), zinc (Zn), estroncio (Sr) y titanio (Ti) son relativamente elevados en áreas urbanas respecto a otras zonas con influencia de emisiones industriales variadas. Ello es atribuible, pues, a las emisiones del tráfico rodado. Así, los dos primeros se deben sin duda a las emisiones de la abrasión de los frenos, y los dos segundos a la abrasión de los neumáticos, pues son utilizados típicamente como trazadores de dichas fuentes. Finalmente, los relativamente elevados niveles de Sr y Ti pueden deberse probablemente a la abrasión del firme de rodadura. La Tabla 3.4.6 muestra los análisis de las principales pastillas de frenos de vehículos que existen en España. Como se puede observar, C, Cu, Fe, Sb, S, Mn, Zn y Ba son componentes principales de los frenos, aunque su concentración puede

variar mucho de unas marcas a otras. En cuanto a las ruedas, la misma tabla muestra que las concentraciones de Zn y S son bastante elevadas en las dos marcas analizadas. Analizando la distribución de las concentraciones de Sb en PM₁₀ depositado sobre el firme de rodadura (Amato et al., 2009a) de las principales vías de circulación de Barcelona, se observaron concentraciones superiores en el centro de la ciudad, donde los vehículos frenan con mayor frecuencia. Así pues, la elevada densidad de tráfico rodado y la acumulación de los productos de abrasión sobre el firme de rodadura, ha creado un nuevo escenario, en el que los niveles de los metales citados son más elevados en las aglomeraciones urbanas densamente pobladas no industriales, pero con intenso tráfico, que alrededor de determinados focos industriales.

2. Los niveles de Cr, Mn, Ni, Zn, Mo, Se, Sn y Pb son relativamente elevados en áreas bajo la influencia de industrias del acero. Destacan especialmente los casos de Santander y Monzón con respecto al Mn (elemento regulado por la OMS por sus propiedades oxidativas), donde se registran promedios anuales de 166 y 135 ng/m³, respectivamente, que contrastan con el valor límite de 150 ng/m³ establecido por la OMS. Estas elevadas concentraciones son debidas a la influencia de focos industriales cercanos.
3. Los niveles de V, Cr, Ni y Mo son relativamente elevados en áreas bajo la influencia de industrias dedicadas a la producción de acero inoxidable. Los niveles de V y Ni en zonas costeras (La Línea, Algeciras, Melilla) podrían estar también relacionados con las emisiones de complejos petroquímicos y con la combustión de fuel-oil (centrales térmicas y/o transporte marítimo).
4. Los niveles de As, Bi y Cu son relativamente elevados en zonas bajo influencia de la metalurgia del cobre. Asimismo, se han detectado niveles elevados de As en áreas en las que se produce combustión de carbón con fines residenciales (calefacciones, por ejemplo en Madrid y Ponferrada).
5. Los niveles de Zn son relativamente elevados en zonas bajo la influencia de la metalurgia del zinc.
6. Los niveles de V y Ni son relativamente elevados únicamente en dos de las zonas bajo influencia de complejos petroquímicos y/o transporte marítimo (Algeciras-La Línea, Melilla), y no en el resto (Cartagena, Huelva, Puertollano y Tarragona) en las que los niveles de estos dos elementos se encuentran dentro del rango habitual en estaciones urbanas.
7. El área de producción cerámica en el Este peninsular se caracteriza por los elevados niveles de Zn, As, Se, Zr, Cs, Tl y Pb, que resultan de la producción y uso de componentes de esmaltes cerámicos.
8. Merecen destacarse también, sin ser preocupante, los relativamente elevados niveles de Tl (elemento no regulado en calidad del aire pero de elevada toxicidad) alrededor de procesos industriales que utilizan materia prima mineral y la someten a alta temperatura.

El valor límite anual de 500 ng/m³ establecido para Pb en 2005 por la normativa vigente, no se supera en ninguna de las estaciones de muestreo. Las concentraciones de Pb en entornos urbanos son generalmente inferiores a 30 ng/m³. En cuanto a As, Cd y Ni, los valores objetivo establecidos por la directiva 2004/107/CE y el Real Decreto 812/2007 (6 ngAs/m³, 5 ngCd/m³ y 20 ngNi/m³) se superaron únicamente en escasas ocasiones para Ni en zonas influenciadas por las emisiones de la producción de acero. Los niveles de As en algunas de las estaciones se encuentran próximos al nivel objetivo. Los niveles de Mn registrados en Santander durante 2007 (166 ng/m³) y en Monzón durante 2011 (135 ng/m³) han de ser calificados como de muy elevados, teniendo en cuenta la media anual de 150 ng/m³, recomendados por las guías de calidad del aire de la OMS. Además de estas observaciones, otros estudios realizados por el grupo de trabajo de IDAEA-CSIC muestran problemas en el cumplimiento de valores límite de Pb y objetivos de Ni y Cd en zonas metalúrgicas. A partir de estos

datos, se concluye que en el futuro próximo parece improbable que, con excepción de zonas afectadas por la contaminación de focos de emisión industriales muy concretos, las zonas de calidad del aire españolas se encuentren en dificultades frente al cumplimiento de requisitos establecidos por la normativa vigente de calidad del aire referentes a niveles de elementos traza en aire ambiente. No obstante hay que resaltar que en determinadas zonas metalúrgicas los niveles de estos metales pueden alcanzar niveles extraordinariamente elevados, pero existe tecnología ambiental en el mercado para resolver estos problemas concretos.

Hay una serie de metales que en concentraciones elevadas pueden tener impactos importantes en la salud humana y en ecosistemas. Entre ellos destacan Zn, Hg, V, Tl, Cr, Cu y Sb. Es muy aconsejable comparar los niveles registrados en áreas industriales con el rango frecuente de concentración registrado en zonas urbanas de fondo expuesto en la Tabla 3.4.5. Ello permite de forma sencilla ver contenidos anómalamente elevados de dichos elementos.

Tabla 3.4.6. Rangos de concentración anual de elementos traza (ng/m³) en PM₁₀ determinados en estaciones rurales y de fondo urbano en España, así como en áreas bajo influencia de diferentes tipos de industria. Se resaltan en negrita los trazadores de los diferentes tipos de emisiones. Fuente: Modificado de Querol et al. (2008). * niveles generalmente <1.6, pero superiores en Madrid y Ponferrada por uso de carbón en calefacción. # excluido Santander (166 ng/m³, valor recomendado OMS 150 ng/m³).

ng/m ³	Fondo Rural		Fondo Urbano		Acero	Acero Inox.	Metal. Cobre	Metal. Zinc	Petroquímica		Cerámica Vidrio		Ladrilleras
	Min	max	Min	max	media	media	Media	media	min	max	min	max	media
Li	0.1	0.2	0.2	0.7	0.4	0.8	0.4	0.4	0.4	1.1	0.6	1.2	2.0
Be	0.01	0.02	0.02	0.05	0.06	0.02	0.05	0.06	0.01	0.06	0.02	0.05	0.07
Sc	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.3	0.3	0.5	0.3
Ti	7	19	18	83	25	52	71	35	22	66	33	56	99
V	2	5	2	12	8	25	6	12	8	21	4	6	138
Cr	1	1	2	8	25	35	2	3	3	5	3	7	3
Mn	5	5	4	29#	87	25	15	13	8	12	6	8	23
Co	0.1	0.1	0.2	0.5	0.5	0.7	0.3	0.4	0.2	0.8	0.4	0.7	0.6
Ni	2	3	2	7	33	24	4	7	4	9	3	4	24
Cu	2	8	7	112	33	15	67	17	20	28	4	11	66
Zn	12	26	14	97	420	103	41	492	31	56	45	194	21
Ga	0.1	0.2	0.1	0.3	0.4	0.3	0.4	0.2	0.1	0.4	0.2	0.4	1.2
Ge	0.1	0.3	0.04	0.3	0.2	0.2	0.3	0.04	0.14	0.22	0.05	0.2	0.1
As	0.3	0.4	0.3	2.8*	1.8	1.2	4.9	1.0	0.5	2.1	1.7	5.2	1.6
Se	0.3	0.5	0.3	1.3	2.8	0.7	1.3	0.6	0.5	0.7	1.0	2.4	2.2
Rb	0.5	0.6	0.5	1.8	1.1	1.0	1.5	1.0	0.7	1.6	1.2	2.5	5.6
Sr	1	5	3	10	3	7	4	8	4.7	4.8	3	4	11
Y	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1	0.3	0.3	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4
Zr	3	4	2	10	2	5	2	2	2	7	10	21	4
Nb	0.05	0.1	0.05	0.4	0.1	0.23	0.2	0.14	0.1	0.3	0.2	0.3	0.36
Mo	3	4	2	5	16	20	4	2	2	8	2	5	4
Cd	0.2	0.2	0.1	0.7	1.2	0.3	0.6	0.7	0.1	0.3	0.6	1.6	0.3
Sn	1	1	1	6	38	2	2	2	1.7	2.3	1	1	NA
Sb	0.6	0.6	1	17	2	1.6	2	3.2	1	4	1	6	NA
Cs	0.04	0.04	0.03	0.13	0.10	0.07	0.09	0.07	0.03	0.23	0.14	0.31	0.47
Ba	5	8	4	35	14	17	18	16	8	13	12	16	16
La	0.1	0.2	0.2	0.6	0.3	0.7	0.5	0.4	0.3	0.9	0.3	0.6	1.2
Ce	0.2	0.4	0.4	1.3	0.4	0.9	0.9	0.7	0.5	1.2	0.7	1.9	2.0
Pr	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3
Hf	0.2	0.2	0.1	0.5	0.2	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.4	NA
W	0.02	0.04	0.05	0.64	0.67	0.21	0.11	0.05	0.03	0.16	0.10	0.36	0.15
Tl	0.1	0.1	0.05	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.5	2.7	2.2
Pb	5	9	7	25	103	19	25	20	8	25	35	106	28
Bi	0.1	0.1	0.1	1.0	0.5	0.2	1.0	0.2	0.1	0.2	0.4	1.4	0.2
Th	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3
U	0.1	0.2	0.1	0.3	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	<0.1	0.1	0.1

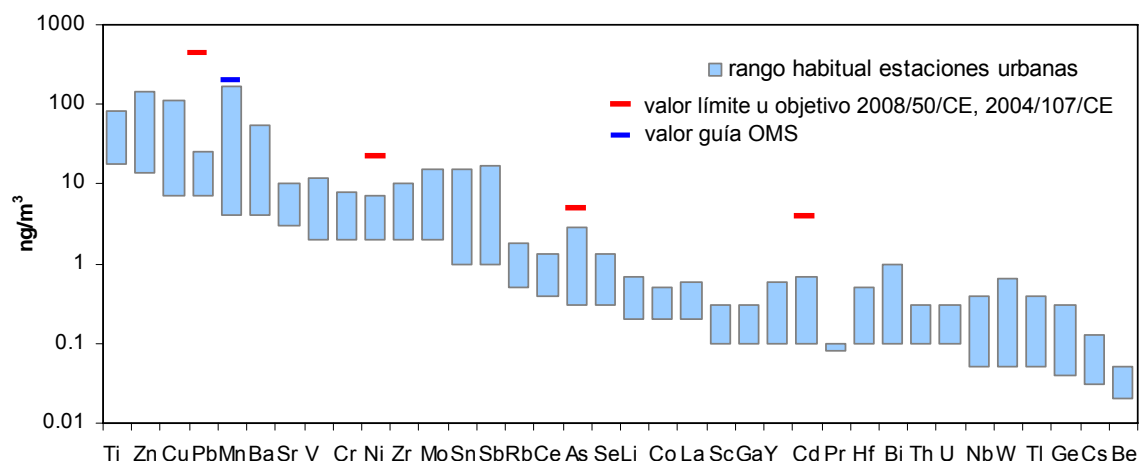


Figura 3.4.6. Rango habitual de niveles de elementos traza en PM₁₀ en estaciones urbanas de España.

Tabla 3.4.7. Composición de las principales pastillas de frenos y ruedas de vehículos que existen en España (Amato et al., 2009a).

	Frenos					Ruedas	
	Ferodo (A)	Bendix	Road House	Bosch	Ferodo (B)	Bridgeston	Michelin
C tot	28	26	28	32	-	83	79
Al	0.4	2.3	0.8	0.9	1.0	0.06	0.06
Ca	0.4	1.8	3.6	1.7	0.3	1.31	0.46
K	<0.1	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	0.04	0.06
Na	<0.1	1.0	0.1	0.1	<0.1	0.03	0.03
Mg	1.0	4.1	0.5	0.8	0.8	0.04	0.01
Fe	50	16	33	30	26	0.02	0.03
S	2.2	2.6	3.6	3.1	1.9	1.17	1.32
P	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Li	1.8	4.4	2.4	1.1	2.2	1.4	0.1
Sc	1	4	1	1	3	<0.1	<0.1
Ti	605	744	567	209	335	31	17
V	173	16	30	42	40	5	4
Cr	210	170	1270	49	2834	1	2
Mn	1783	1703	12636	1464	1827	3	3
Co	26	13	14	19	10	80	94
Ni	51	61	78	74	33	<0.1	<0.1
Cu	82.3	24493	270	13732	117551	4.8	6.9
Zn	66.6	4083	3462	1118	14862	19849	15073
Ga	9.8	5.7	4.1	3.1	6.2	<0.1	<0.1
Ge	2.8	1.4	1.2	0.8	4.1	<0.1	<0.1
As	4.0	5.0	4.6	42	8.4	0.8	0.7
Se	5.0	7.6	3.5	11.0	7.1	<0.1	<0.1
Rb	30.5	38.5	14.3	1.2	4.9	1.1	3.1
Sr	1007	857	818	1773	26	17.8	3.1
Y	0.9	15.5	6.5	1.2	16.4	<0.1	<0.1
Zr	4.4	1260	70.3	12.0	945	1.2	<0.1
Nb	<0.1	<0.1	65.8	1.7	<0.1	<0.1	0.8
Mo	3.1	5.4	16	162	3093	0.4	0.6
Cd	0.5	1.6	0.6	1.9	23	2.7	1.5
Sn	2.4	31	40	147	10	2.5	2.1
Sb	2.1	1293	14.8	7.5	6944	11.5	2.0
Cs	1.0	1.7	0.7	<0.1	1	<0.1	<0.1
Ba	69343	67291	39013	37213	772	10.2	15.5
La	2.3	6.9	32.3	<0.1	5	1.8	3.5
Ce	4.2	14.9	50.7	2.1	11.5	0.5	0.6
Pr	<0.1	1.2	4.0	<0.1	1.2	<0.1	<0.1
Nd	2.8	8.5	17.0	0.8	5.2	21.0	22.9
Hf	<0.1	49.5	1.7	<0.1	36	<0.1	<0.1
Ta	<0.1	<0.1	5.7	<0.1	<0.1	<0.1	0.9
W	<0.1	<0.1	18.7	0.6	<0.1	<0.1	<0.1
Tl	<0.1	<0.1	0.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pb	253	173	42.0	292	6.6	20.0	25.8
Bi	<0.1	23.6	0.0	12.2	<0.1	<0.1	0.6
Th	<0.1	4.1	4.1	<0.1	4	<0.1	<0.1
U	<0.1	4.7	1.5	<0.1	4	<0.1	<0.1

3.4.3. Contribución de fuentes

Los componentes de PM pueden ser emitidos por una gran variedad de fuentes pudiendo reaccionar entre sí durante su residencia en la atmósfera dando lugar a la formación de nuevas partículas o a la modificación de la composición de otras ya existentes. La identificación de las fuentes emisoras y la cuantificación de su contribución a la masa de PM es una tarea compleja. Una de las metodologías existentes para ello consiste en la aplicación de modelos receptores que agrupan los elementos en diferentes grupos o factores de acuerdo a la correlación entre sus concentraciones medias diarias. Para alcanzar resultados representativos desde el punto de vista estadístico, las bases de datos sobre las que se aplica este tipo de modelo deben cumplir una relación entre el número de muestras y de variables de 2 a 1, o idealmente de 3 a 1. Una vez realizada la identificación de las fuentes emisoras del material particulado, estos modelos permiten cuantificar la contribución media diaria y anual de cada una de las fuentes a los niveles de PM. En el marco de las estaciones tratadas en estos capítulos, para las estaciones de medida analizadas anteriormente al año 2007 se aplicó el modelo Principal Component Analysis (PCA-MLRA, Thurston y Spengler, 1985), y para las estaciones de estudio en 2007 se aplicó Positive Matrix Factorization (PMF, Paatero y Tapper, 1994).

Las Figuras 3.4.7 y 3.4.8 muestran los resultados obtenidos tras la aplicación de ambos modelos receptores a las bases de datos de especiación química de PM₁₀ y PM_{2.5} (respectivamente) en las estaciones de estudio. Los resultados se han agrupado en función de las 8 fuentes principales de partículas atmosféricas identificadas mediante la aplicación de modelos receptores en las zonas estudiadas: tráfico vehicular, materia mineral local, industria, sulfato secundario, nitrato secundario, materia mineral africana, emisiones domésticas y residenciales y aerosol marino. Al margen de estas fuentes comunes a la mayoría de estaciones, se ha identificado también la contribución de otro tipo de fuentes como la quema de biomasa a escala residencial, las cuales no se incluyen en las citadas Figuras debido a que su influencia se detecta en un número muy limitado de estaciones (por ejemplo, Ponferrada).

Tráfico: se trata de la fuente de partículas más generalizada en todas las estaciones de estudio, con contribuciones a la masa que oscilan entre el 7% y el 46% de PM₁₀ y 6% y 52% de PM_{2.5}, desde las estaciones de fondo regional a las orientadas al tráfico rodado. Tal como era de esperar, se observa un gradiente en las contribuciones del tráfico vehicular que son máximas en estaciones de tráfico (Madrid-Escuelas Aguirre, Barcelona-Sagrera o Cartagena-Bastarreche), y mínimas en estaciones típicamente industriales o rurales como Puertollano o Monagrega. A pesar de que, en términos relativos (%), destaca la elevada influencia de esta fuente en estaciones de fondo urbano como Madrid-Alcobendas, Palma, Zaragoza, Avilés o Melilla (36-43% de PM₁₀), es necesario recordar que en términos absolutos dicha contribución es menor y se corresponde con los rangos habituales para estaciones de fondo urbano. La fuente de tráfico vehicular engloba tanto las emisiones directas de partículas primarias desde el tubo de escape de los vehículos, como la resuspensión del polvo de carretera generada por la circulación de los mismos. Además, según los inventarios de emisiones, se estima que entre el 70% y el 80% de los nitratos de origen secundario en atmósferas urbanas son producto de las emisiones del tráfico, por lo que su contribución se ha añadido a la del factor primario de los motores de los vehículos, con un porcentaje variable en función del tipo de estación. Finalmente, se han corregido también los aportes de materia mineral ligados a la circulación de los vehículos añadiendo un porcentaje variable (entre 0-20%) de la materia mineral calculada por los modelos, con objeto de incluir también los aportes de polvo de carretera originados por el tráfico pero resuspendidos por efecto de agentes meteorológicos (por ejemplo, el viento). De este modo, la contribución del tráfico reflejada en las Figuras 3.4.7 y 3.4.8

incluye las partículas emitidas desde el tubo de escape (primarias y secundarias) y la resuspensión del polvo de carretera (directa, por los vehículos; e indirecta, resuspendida una vez depositada).

Materia mineral: la materia mineral no africana ni procedente del tráfico vehicular está asociada a procesos de emisión como el de la construcción y demolición (tanto emisiones directas, como las asociadas al transporte de materiales y de residuos) y a la resuspensión de zonas semi-áridas, no pavimentadas y parques, entre otros. La contribución de la materia mineral a los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} se ha detectado en todas las zonas de estudio. En promedio las estaciones urbanas presentan un 10-18% de PM₁₀, excepto en Barcelona que puede llegar hasta un 20%, en Zaragoza con un 22% y en Madrid-Escuelas Aguirre en la que alcanzó un 26% en 2011. Llama la atención la fuerza de esta fuente en Monzón (41% de PM₁₀) aunque probablemente represe una mezcla de fuentes minerales de origen natural y antropogénico (del tráfico e industrial). En las zonas costeras, insulares y de fondo regional esta contribución suele ser menor. En PM_{2.5}, la contribución es inferior y está en la mayoría de los casos entre el 5 y el 10% aunque en el caso de Zaragoza y Monzón se eleva hasta el 14%.

Industrial: la fuente industrial agrupa desde industrias específicas (acerías, cobre, papeleras, secadero de cereales, etc.) hasta las emisiones de los buques, dependiendo de la zona de estudio. Su contribución es máxima en Puertollano, Bemantes, la zona cerámica, Huelva, Monagrega y Monzón, donde se alcanzan valores desde el 37 al 27% de PM₁₀, y algo inferiores en PM_{2.5}. La comparación de la contribución entre áreas es difícil, ya que en muchas zonas con bajo desarrollo industrial, la contribución de la industria está agrupada en un factor de compuestos secundarios regionales, mientras que en zonas industriales, gran parte del factor secundario se agrupa en la contribución industrial. En zonas costeras (Barcelona, Melilla, Gibraltar, Palma), con elevadas emisiones de buques, tanto en el atraque como procedentes del tráfico marítimo (como Gibraltar), la contribución de éstas a los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} se estima entre el 3 y el 5%.

Sulfato regional: la fuente de sulfato secundario se asocia al transporte a meso-escala (aportes regionales industriales) y a larga distancia de masas de aire, dado su elevado tiempo de residencia en la atmósfera. El sulfato amónico se produce en la atmósfera a partir de precursores gaseosos (SO₂, principalmente de la industria y de los buques, y NH₃, procedente en su gran mayoría de las emisiones agropecuarias). Consecuentemente, su contribución a los niveles de PM₁₀ no presenta variaciones especialmente significativas entre las distintas estaciones de medida, y oscila en el rango 8-23% en la mayoría de las zonas de estudio. La contribución más elevada se registra en la estación de fondo regional de Montseny, probablemente debido al carácter regional de esta estación y a la elevada densidad industrial de la región. En PM_{2.5}, la contribución del sulfato secundario oscila en el rango 21-38% de la masa de partículas, con niveles ligeramente inferiores en zonas industriales como Puertollano (18%), debido a la existencia de un factor industrial local al que se asocia mayoritariamente el sulfato. Finalmente, es necesario destacar que el sulfato secundario incluye con frecuencia un porcentaje variable de la varianza del nitrato.

Nitrato regional: la fuente de nitrato regional se asocia a la formación de nitrato amónico a partir de precursores gaseosos (NO₂, principalmente del tráfico vehicular y de la industria, y NH₃, procedente en su gran mayoría de las emisiones agropecuarias). En algunas estaciones esta fuente no se ha identificado, pues el nitrato amónico se ha agrupado con emisiones locales como tráfico rodado e industria. Su contribución a los niveles de PM₁₀ presenta variaciones entre las distintas estaciones de medida, con contribuciones máximas en Albacete (21%), Zaragoza (18%) y en la costa mediterránea (10-16%). En PM_{2.5}, la fuente de nitrato regional se

identifica en un número limitado de zonas de estudio, con contribuciones variables en 5-18% de la masa, con una alta contribución de nuevo en Albacete (29%). Una excepción la constituye Burgos, pero ésta es debida a que en PM₁₀ se agrupa el nitrato en la fuente de sulfato regional, mientras que en PM_{2.5}, es el sulfato el que se agrupa en la fuente regional de nitrato (debido a la incapacidad del modelo de resolver simultáneamente ambas fuentes). Por tanto las elevadas contribuciones de dichas fuentes corresponden en realidad a la suma de las dos.

Materia mineral africana: la contribución de la materia mineral africana a los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} ha sido calculada aplicando la metodología de referencia (Escudero et al., 2007) en todas las estaciones de medida con la excepción de Madrid-Escuelas Aguirre, en la que el modelo PMF permitió discriminar este factor de modo independiente. Se trata de un resultado destacable, dado que es la única estación en este estudio que ha permitido realizar dicha discriminación y cuantificar así la contribución de esta fuente a través de un modelo estadístico. En promedio, se detecta un gradiente decreciente de Sur a Norte de la Península Ibérica independiente del tipo de estación de medida, con contribuciones a la masa de partículas que varían entre 3-20% para PM₁₀ y 2-10% para PM_{2.5}.

Domésticas y residenciales: generalmente la contribución de estas fuentes a los niveles de PM en aire ambiente es muy baja, o aparece incluida en las contribuciones de sulfato y nitrato regionales, o las del tráfico. Solamente en aquellos emplazamientos donde aún se utiliza carbón con fines domésticos y residenciales (Ponferrada, Puertollano y Madrid) se ha identificado de forma aislada esta contribución, que puede llegar a suponer desde el 2% de PM₁₀ en Puertollano, hasta el 9 y el 13% de Madrid y Ponferrada. En PM_{2.5} su contribución aumenta, desde 5% en Puertollano, hasta el 19 y el 18% de Madrid y Ponferrada.

Aerosol marino: el aerosol marino alcanza contribuciones máximas en zonas costeras e insulares atlánticas, llegando al 35% del PM₁₀ en las Palmas y el 20% en Santander. La zona insular mediterránea puede registrar contribuciones de aerosol marino de 16% de PM₁₀ (Bellver en Palma), mientras que la costa mediterránea peninsular y africana alcanza valores en el rango de 5 a 15% de PM₁₀, con valores superiores próximos al estrecho de Gibraltar. En el centro de la Península estas contribuciones varían entre el 3 y el 9%. En lo referente a PM_{2.5}, casi todas las zonas de estudio presentan contribuciones de aerosol marino inferiores a 3%, excepto Avilés, Santander, la zona de Gibraltar y las Palmas, donde se registran contribuciones del 8 al 13%.

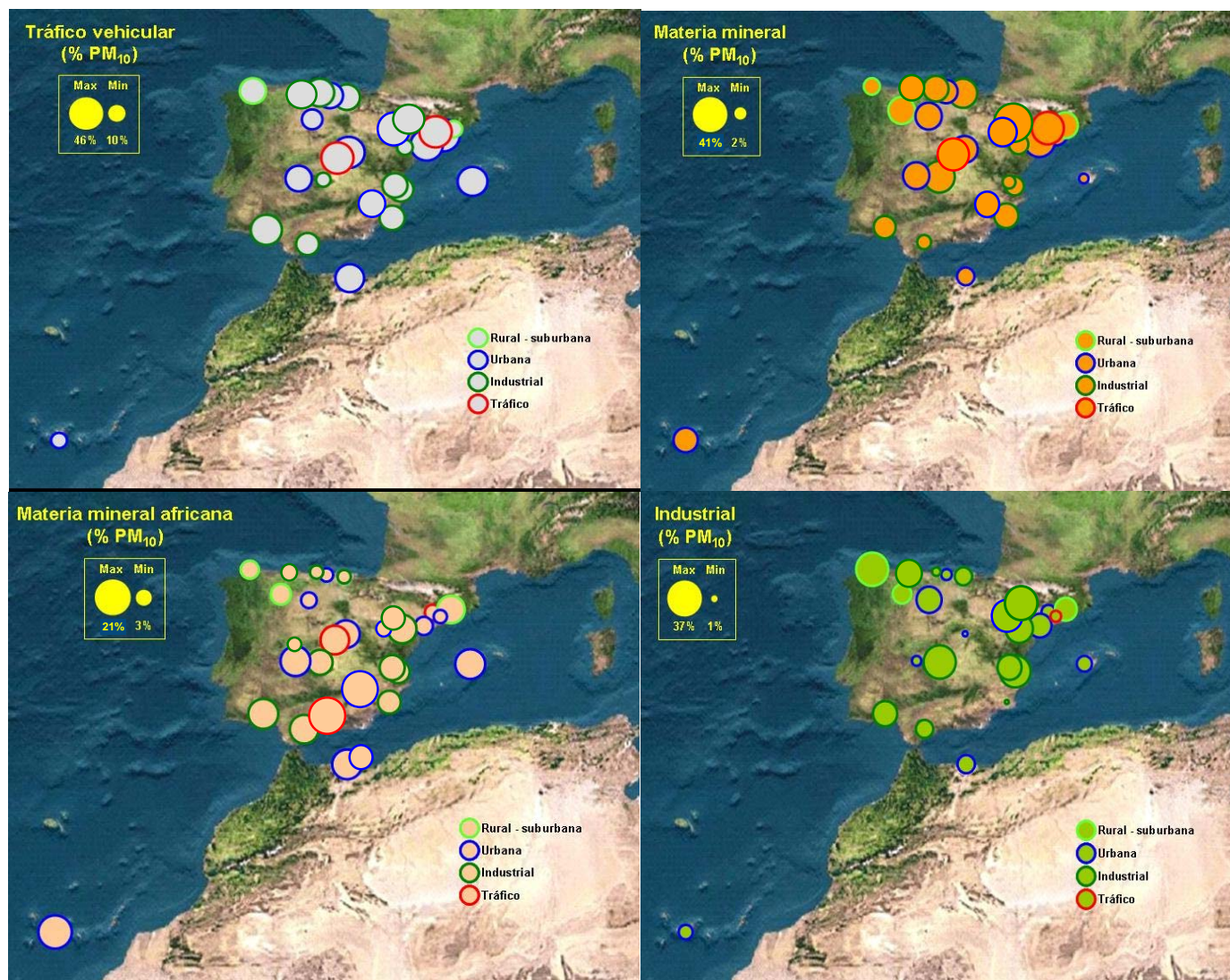


Figura 3.4.7. Contribución de las principales fuentes a los niveles de PM₁₀.

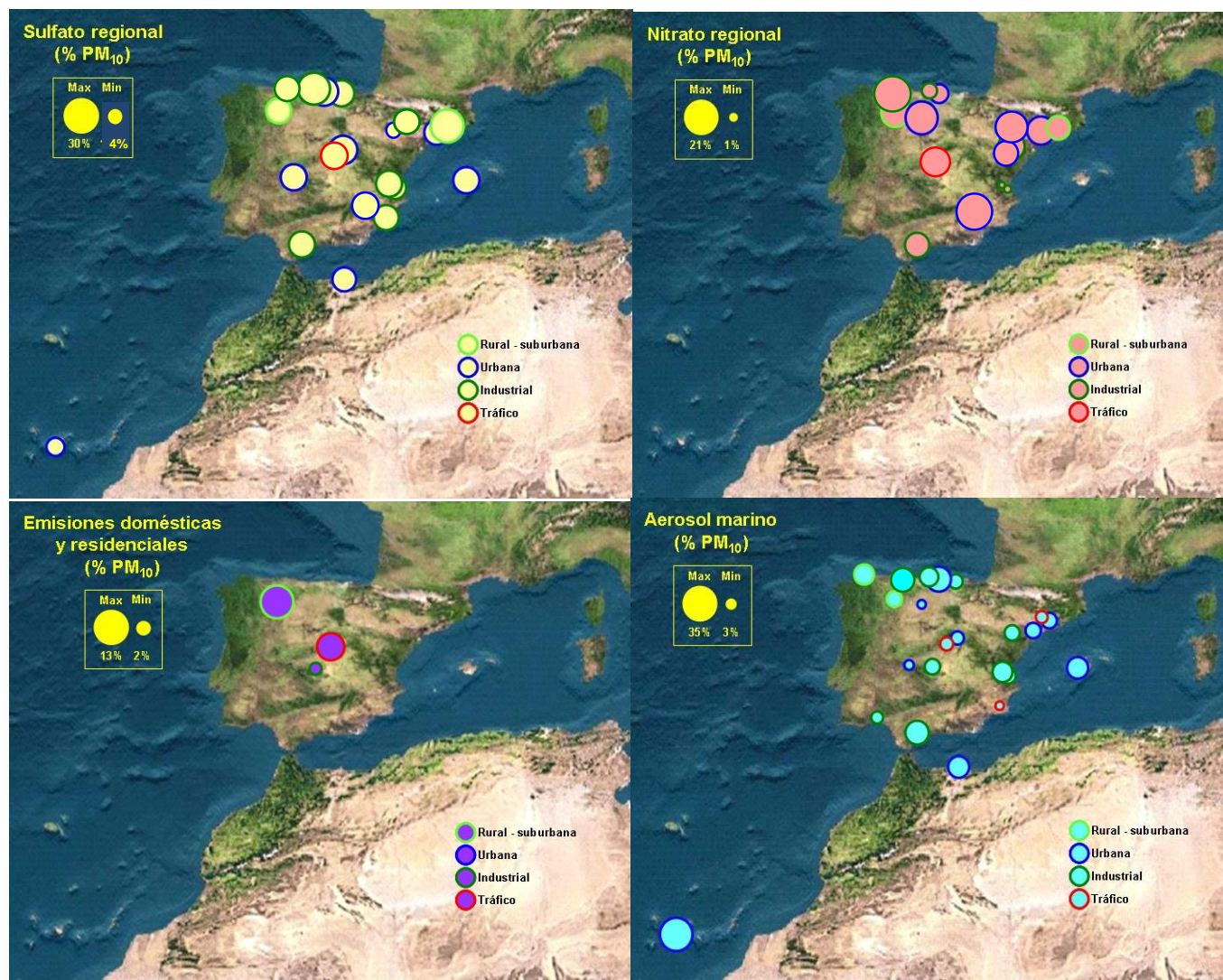


Figura 3.4.7. Continuación.

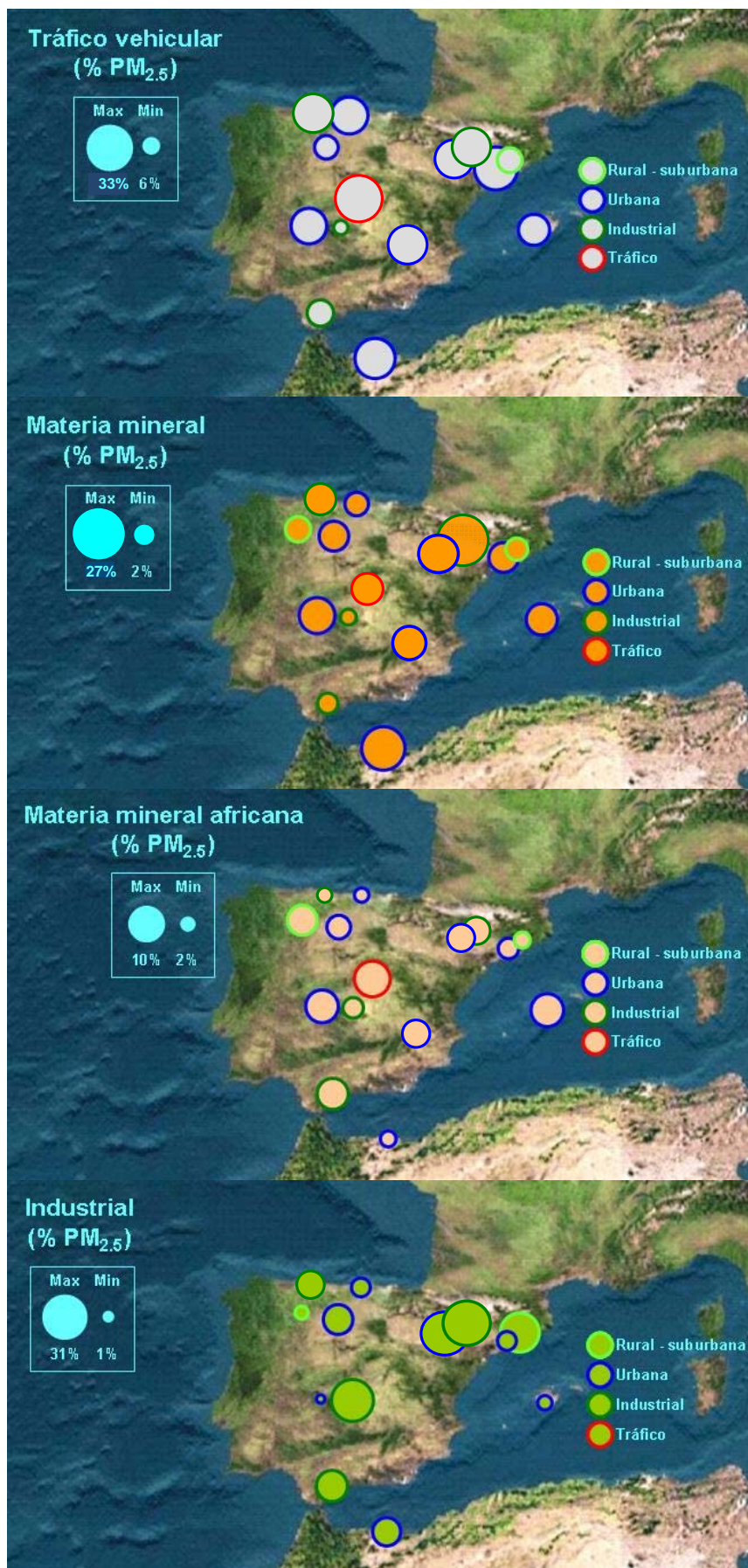


Figura 3.4.8. Contribución de las principales fuentes a los niveles de PM_{2.5}.

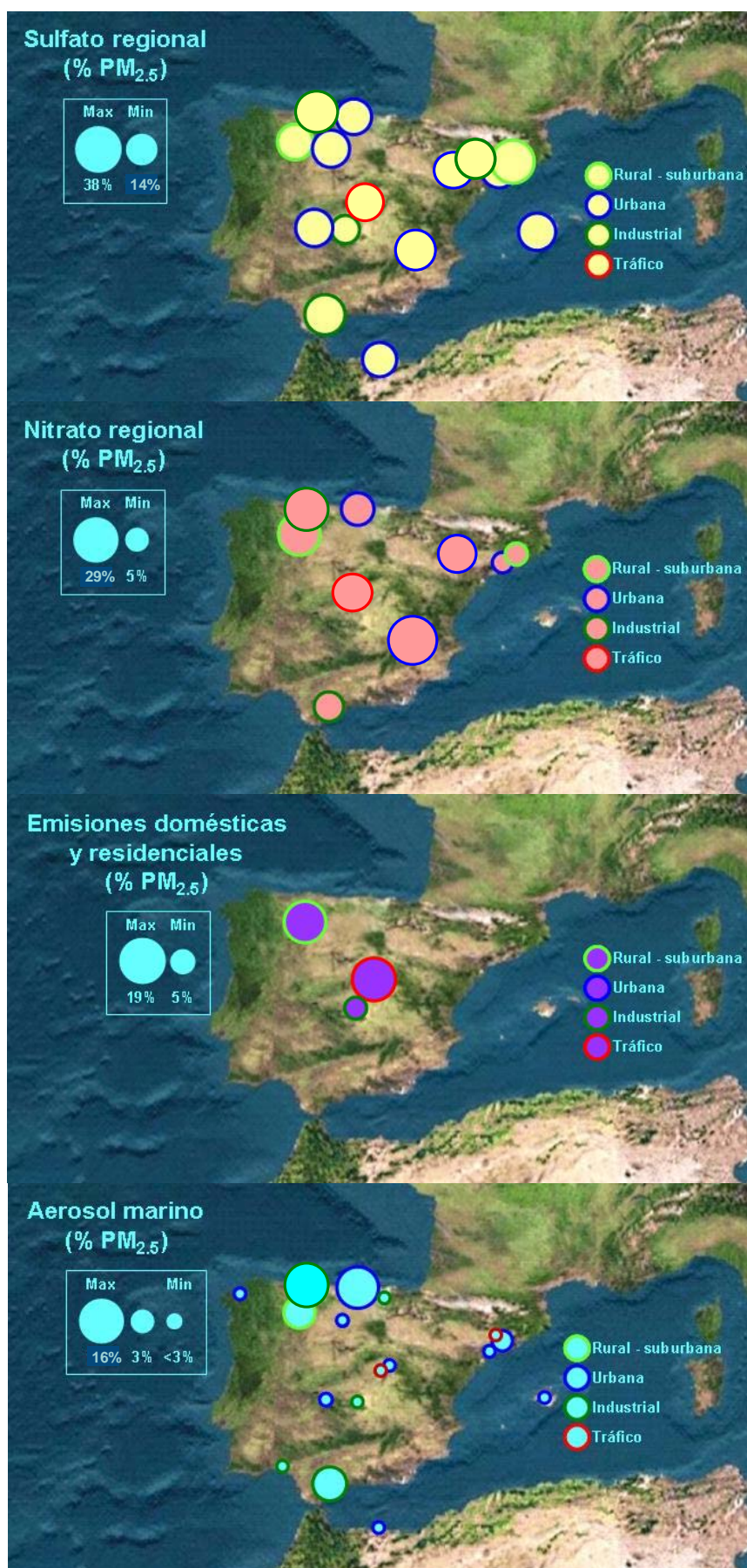


Figura 3.4.8. Continuación.

3.4.4. Tendencia temporal de compuestos mayoritarios y trazas en PM_{2.5}

Con el objetivo de estimar la existencia o no (y en su caso, la magnitud) de la tendencia de series temporales en los datos de diferentes compuestos químicos mayoritarios y trazas en un emplazamiento de tráfico en Madrid, en una estación de fondo urbano en Barcelona y en un entorno rural en el parque natural de Montseny (a 40km al noreste de Barcelona), se ha aplicado el análisis Theil-Sen del software OpenAir (Carslaw and Ropkins, 2011). Este análisis consiste en el cálculo de la pendiente de las series temporales, que al ser positiva o negativa indica un aumento o reducción, respectivamente, en la evolución de los valores de concentración del contaminante estudiado. Las pendientes se han estimado como la mediana de todas las pendientes individuales obtenidas entre los valores diarios. Este método permite realizar estimaciones sobre la incertidumbre de la pendiente (intervalos de confianza) y sobre su significación estadística y para ello el software OpenAir utiliza técnicas de bootstrap (Efron and Tibshirani, 1993; Hopke et al., 1995). La técnica del bootstrap permite estimar parámetros estadísticos y su grado de incertidumbre (intervalos de confianza, desviaciones estándar, tests de hipótesis,...) a partir de la creación, bajo ciertas restricciones, de múltiples muestras aleatorias a partir de los datos originales.

Puesto que los niveles de concentración de contaminantes pueden sufrir importantes variaciones estacionales, se ha intentado estimar el grado de influencia estacional sobre la tendencia general. Para ello se ha utilizado el procedimiento STL (Seasonal-Trend Decomposition) para desagregar las series de valores medios mensuales en sus componentes de tendencia, variabilidad estacionalidad y variación remanente (Cleveland et al., 1990). El método STL consiste en aplicar una secuencia de ajustes a las series de datos, basadas en "loess" (locally-weighted regresión) y está integrado en las funciones del software OpenAir. Para ello precisa de series temporales completas. Por tal motivo interpola linealmente los valores medios mensuales no disponibles en las series de datos.

Los descensos en las concentraciones de los diferentes compuestos atmosféricos que se detallarán a continuación pueden tener su origen en la introducción de medidas correctoras, en las condiciones meteorológicas benévolas para la calidad del aire registradas en 2009 y 2010, y también en la recesión económica que sufre el país. En la actualidad no es posible señalar cuál de estos ha sido el factor más determinante.

En la estación de **Madrid** se cuenta con datos de composición química para los años 1999-2000, 2007-2008 y 2011. En este caso concreto no se ha podido estimar el grado de influencia estacional, ya que no se contaba con información para un periodo lo suficientemente extenso, por lo que es importante tener en cuenta que el análisis estadístico se ha realizado sin tener en cuenta este factor. La Tabla 3.4.8 muestra la concentración media para todo el periodo de estudio de la fracción PM_{2.5} y de varios de sus componentes mayoritarios y traza, así como el porcentaje de reducción anual, la concentración equivalente a estos porcentajes y la significación estadística de la tendencia.

Además de los largos periodos transcurridos entre las diferentes campañas de medida, algunos cambios sufridos en las vías de tráfico cercanas a la estación dificultan poder obtener resultados cuantitativos firmes. No obstante, el análisis sí nos proporciona información sobre aquellos compuestos que han sufrido reducciones más significativas. Este estudio representa una continuación de la evaluación de los efectos en la calidad del aire de los cambios producidos en el área de Madrid, recogida en Salvador et al. (2012). En general, se observan descensos muy importantes entre las concentraciones medidas en 1999-2000 respecto a aquellas medidas en 2007-2008, lo

que puede estar relacionado la introducción de medidas de reducción de emisiones del tráfico rodado, y con una reducción en el consumo de carbón en la ciudad. Por otro lado, los niveles son muy similares entre 2007-2008 y 2011, siendo incluso ligeramente superiores en este último año para ciertos contaminantes.

Así, considerando todo el periodo de estudio, los resultados muestran una reducción media anual del carbono no mineral del 3.6%, que equivale a $0.43\mu\text{g}\text{m}^{-3}$, con un nivel de confianza de 0.1, posiblemente reflejando el impacto de las normas EURO4 y EURO5, destinadas a la reducción en las emisiones de partículas de motores diesel. La reducción de los aerosoles carbonosos es la que tendrá un mayor efecto en la reducción del PM_{2.5} ya que constituyen en promedio un 52% de la masa total en esta estación (promedio para todos los años de estudio). Esta reducción es especialmente notable al comparar el periodo de 1999-2000 con el de 2007-2008, aumentando en una pequeña proporción en 2011. Este pequeño aumento implica que las reducciones observadas en años anteriores pudieron estar favorecidas por una meteorología benigna para la calidad del aire, y que hay que ser cautos a la hora de concluir el efecto de las medidas de reducción, sin relajar el desarrollo e introducción de nuevas estrategias.

Tabla 3.4.8. Concentración media para todo el periodo de estudio de la fracción PM_{2.5} y de varios de sus componentes mayoritarios y traza en la estación urbana de Madrid. Se muestra el porcentaje de reducción anual, la concentración equivalente a estos porcentajes y la significación estadística de la tendencia decreciente. En paréntesis se muestran los intervalos de confianza. "Cnm" significa carbono no mineral y "NC" nivel de confianza.

Compuesto	Concentración media	Sin variación estacional		
		Pendiente (unidades/año)	Pendiente (%/año)	NC
PM _{2.5} ($\mu\text{g}\text{m}^{-3}$)	22.01	-1.06 (-1.72, -0.24)	-3.5 (-4.7, -1.1)	0.05
Compuestos mayoritarios ($\mu\text{g}\text{m}^{-3}$)				
Cnm	8.86	-0.43 (-0.87, 0.02)	-3.6 (-5.5, 0.3)	0.05
Crustal	2.58	-0.33 (-0.48, -0.17)	-7.2 (-7.4, -5.7)	0.001
Aerosol marino	0.70	-	-	-
SO₄²⁻	2.30	-0.18 (-0.29, -0.12)	-4.9 (-6.3, -3.9)	0.001
NO ₃ ⁻	1.28	-0.05 (-0.12, 0.04)	-4.0 (-6.3, 6.7)	-
NH₄⁺	0.98	-0.09 (-0.2, -0.07)	-5.4 (-7.3, -5.1)	0.001
Compuestos traza (ngm^{-3})				
Pb	23.60	-4.21 (-8.83, -1.14)	-9.8 (-11.1, -6.9)	0.001
Cu	20.71	-1.85 (-3.51, -0.97)	-5.7 (-7.3, -3.9)	0.001
Zn	41.67	-4.6 (-6.66, -1.85)	-6.4 (-7.2, -3.9)	0.001
Cr	3.10	-0.13 (-0.26, -0.03)	-3.9 (-5.7, -1.3)	0.05
Mn	5.48	-0.3 (-0.56, -0.08)	-4.2 (-6.0, -1.7)	0.01
P	14.59	-1.99 (-3.37, -1.03)	-7.1 (-8.5, -5.2)	0.001
Ti	9.18	-1.17 (-1.76, -0.61)	-8.1 (-8.7, -6.3)	0.001
Sr	2.12	-0.19 (-0.28, -0.11)	-6.6 (-7.9, -5.9)	0.001
V	1.21	-0.1 (-0.18, -0.04)	-6.3 (-7.4, -4.1)	0.01
Ni	2.42	-0.14 (-0.33, -0.04)	-5.5 (-8.0, -2.1)	0.01

La materia mineral sufre un descenso medio desde 1999 a 2011 del 7.2%, que representa $0.33\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ con un grado de confianza de 0.001. El marcado descenso de aerosoles minerales viene sobre todo asociado a un descenso importante de los compuestos mayoritarios Fe, Ca y Al. Ti y Sr, así como de los elementos traza también de naturaleza mineral, que muestran una reducción significativa del 8.1 y el 6.6% ($1.2\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ y $0.2\mu\text{g}\text{m}^{-3}$), respectivamente. Cabe destacar que analizando las pendientes de las tendencias separadamente por estaciones del año, se aprecia una reducción de niveles de este tipo de aerosoles especialmente significativa en invierno.

Entre los compuestos inorgánicos secundarios (CIS), el SO₄²⁻ desciende en un 4.9% ($0.18\mu\text{g}\text{m}^{-3}$) con un grado de significación del 0.001. Esto puede ser debido a una reducción en las emisiones procedentes de la quema residencial de carbón (Salvador

et al., 2012). Por otro lado, las concentraciones de NH₄⁺ también se ven reducidas en un 5.4% (0.09µgm⁻³), mientras que el NO₃⁻ no experimenta una tendencia clara, lo que estaría relacionado con el aumento de las emisiones de NO₂ al aumentar el porcentaje de vehículos diesel en el parque automovilístico de Madrid (≈18% de 2005 a 2011; DGT, 2012).

Los elementos traza seleccionados para el análisis presentan tendencias significativas, con un nivel de confianza que en la mayoría de casos es del 0.001. Es especialmente notable la reducción del Pb, en casi un 10% (4.2ngm⁻³), desde que se prohibió el Pb en la gasolina, las emisiones de este contaminante han decrecido en dos órdenes de magnitud en Europa (Amato et al., 2009b). Elementos típicamente relacionados con la producción industrial (Cu, Zn, Cr, Mn) presentan tendencias muy similares, con porcentajes de reducción entre 3.9% y 6.4% (0.13ngm⁻³ y 4.6ngm⁻³) entre 1999-2011. Asimismo, también presentan un descenso significativo V (6.3%) y Ni (5.5%), elementos traza de la quema de fuel-oil.

En la estación urbana de **Barcelona** la disponibilidad de datos de manera continua de Marzo de 2003 a Diciembre de 2011 nos permite un análisis más robusto de tendencias. Los resultados obtenidos para diferentes componentes de la fracción PM_{2.5}, tanto eliminando la componente de variabilidad estacional, como sin eliminar esta componente se muestran en la Tabla 3.4.9. En general, esta condición no produce variaciones importantes de las pendientes de las tendencias, exceptuando ciertos compuestos que se detallarán a continuación.

Tabla 3.4.9. Concentración media para todo el periodo de estudio de la fracción PM_{2.5} y de varios de sus componentes mayoritarios y traza en la estación urbana de Barcelona. Se muestra el porcentaje de reducción anual, la concentración equivalente a estos porcentajes y la significación estadística de la tendencia decreciente. En paréntesis se muestran los intervalos de confianza. "Cnm" significa carbono no mineral y "NC" nivel de confianza.

Compuesto	Concentración media	Sin variación estacional			Con variación estacional		
		Pendiente (unidades/año)	Pendiente (%/año)	NC	Pendiente (unidades/año)	Pendiente (%/año)	NC
PM _{2.5} (µgm ⁻³)	25.56	-2.04 (-2.62, -1.55)	-6.2 (-7.2, -4.1)	0.01	-1.96 (-2.48, -1.51)	-5.8 (-6.8, -4.8)	0.001
Compuestos mayoritarios (µgm ⁻³)							
Cnm	6.80	-0.42 (-0.54, -0.30)	-5.4 (-6.1, -3.7)	0.001	-0.44 (-0.54, -0.32)	-5.4 (-6.6, -4.2)	0.001
Crustal	3.66	-0.34 (-0.44, -0.23)	-8.5 (-9.3, -6.8)	0.001	-0.31 (-0.41, -0.22)	-7.2 (-8.5, -5.7)	0.001
Aerosol marino	0.61	-0.02 (-0.04, 0)	-3.1 (-5.5, 0)	-	-0.02 (-0.04, 0)	-3.1 (-5.3, -0.02)	0.05
SO ₄ ²⁻	3.59	-0.27 (-0.39, -0.16)	-6.0 (-7.8, -4.1)	0.001	-0.27 (-0.34, -0.18)	-6.1 (-7.2, -4.6)	0.001
NO ₃ ⁻	2.33	-0.17 (-0.26, -0.1)	-8.1 (-10.0, -5.7)	0.001	-0.17 (-0.25, -0.12)	-6.4 (-8.3, -5.2)	0.001
NH ₄ ⁺	1.54	-0.09 (-0.14, -0.05)	-6.0 (-7.6, -3.7)	0.001	-0.1 (-0.14, -0.05)	-5.7 (-7.6, -3.3)	0.001
Compuestos traza (ngm ⁻³)							
Pb	12.77	-1.56 (-1.97, -1.19)	-9.5 (-10.8, -8.5)	0.001	-1.51 (-1.81, -1.22)	-9.8 (-10.3, -8.6)	0.001
Cu	24.96	-3.89 (-4.78, -2.93)	-10.4 (-10.8, -9.2)	0.001	-3.84 (-4.64, -3.1)	-10.1 (-10.7, -8.9)	0.001
Zn	57.06	-3.77 (-5.13, -2.51)	-6.2 (-7.6, -4.5)	0.001	-3.78 (-4.88, -2.78)	-6.0 (-7.1, -4.7)	0.001
Cr	2.40	-0.10 (-0.16, -0.01)	-4.0 (-5.7, -0.6)	0.01	-0.11 (-0.17, -0.04)	-4.4 (-6.1, -2.0)	0.001
Mn	8.13	-0.73 (-0.95, -0.53)	-7.1 (-8.3, -5.6)	0.001	-0.7 (-0.88, -0.53)	-6.8 (-7.7, -5.5)	0.001
Cd	0.26	-0.03 (-0.04, -0.02)	-8.9 (-10.6, -8.3)	0.001	-0.03 (-0.04, -0.02)	-8.7 (-9.7, -7.7)	0.001
As	0.58	-0.06 (-0.07, -0.05)	-7.9 (-8.7, -6.6)	0.001	-0.06 (-0.07, -0.05)	-7.5 (-8.5, -6.2)	0.001
P	12.35	-0.71 (-1.04, -0.39)	-4.9 (-6.7, -3.1)	0.001	-0.68 (-1.02, -0.38)	-4.9 (-6.4, -3.1)	0.001
Ti	12.84	-1.06 (-1.5, -0.62)	-8.3 (-9.5, -5.8)	0.001	-1.05 (-1.49, -0.67)	-7.5 (-8.9, -5.7)	0.001
Sr	1.74	-0.12 (-0.18, -0.08)	-7.2 (-8.3, -5.6)	0.001	-0.11 (-0.16, -0.08)	-6.5 (-7.7, -5.3)	0.001
Sn	3.28	-0.02 (-0.11, 0.07)	-0.6 (-3.4, 2.6)	-	-0.02 (-0.11, -0.07)	-0.6 (-3.4, 2.5)	-
Sb	1.78	-0.28 (-0.32, -0.23)	-10.2 (-10.9, -9.7)	0.001	-0.28 (-0.31, -0.24)	-10.1 (-10.3, -9.5)	0.001
V	7.68	-0.4 (-0.63, -0.19)	-5.1 (-7.1, -2.8)	0.001	-0.38 (-0.53, -0.22)	-4.9 (-6.1, -3.2)	0.001
Ni	3.49	-0.2 (-0.3, -0.12)	-5.2 (-6.8, -3.3)	0.001	-0.2 (-0.27, -0.13)	-5.1 (-6.5, -3.6)	0.001

A lo largo del periodo de estudio la estación sufrió dos cambios de localización, la primera en Enero de 2009 y la segunda en Marzo de 2011, estando las diferentes localizaciones a menos de 300m entre sí. En todo los casos las fuentes que potencialmente podrían afectar las medidas son a priori las mismas, siendo la Avenida Diagonal, con una densidad de tráfico de 122000 vehículos día⁻¹ (>45% vehículos diesel; DGT, 2012), la vía de tráfico más próxima al lugar de las medidas. Medidas comparativas si advierten de una contribución de materia crustal ligeramente inferior en la segunda localización respecto a la primera. Según el análisis, las

concentraciones de la fracción PM_{2.5} se reducen de forma constante y gradual, con un porcentaje anual en torno al 6% ($2\mu\text{gm}^{-3}$) entre 2003 y 2011, estando esta reducción sujeta a un mayor nivel de confianza cuando se elimina la componente de variabilidad estacional. La tendencia es especialmente marcada desde 2008 a 2010, incrementando en 2011, aunque manteniéndose a niveles muy por debajo de aquellos registrados en el periodo 2003-2007. Como se ha descrito para el caso de Madrid, esto indica que si bien se aprecia un efecto de la introducción de mejoras ambientales, la meteorología, especialmente benévola durante 2009 y 2010, ha tenido un papel importante. La serie de datos disponible en Barcelona también nos permite valorar el efecto del inicio de la crisis económica en 2008, con la consiguiente reducción de actividades ligadas a la economía, que también parece ser un factor potencial a tener en cuenta.

Los resultados muestran una reducción anual media del carbono no mineral en torno al 5.4% ($0.4\mu\text{gm}^{-3}$) con un nivel de confianza del 0.001, asociado principalmente a una reducción de las emisiones vehiculares, que en parte podría derivar de la introducción de las normas EURO4 y EURO5. Este descenso se produce de forma marcada en 2008, manteniéndose después los niveles relativamente constantes hasta que en 2011 se produce un ligero aumento. Elementos traza ligados al tráfico, especialmente el Sb, experimentan una reducción mucho más constante y gradual que el carbono, con una pendiente promedio para el Sb alrededor del 10% (0.3ngm^{-3}). En este caso los niveles mínimos se alcanzaron en 2009-2010, mientras que en 2011 se aprecia un pequeño aumento, pero con niveles lejanos a los registrados antes de 2008.

La material mineral se ve reducida en un 8.5% ($0.34\mu\text{gm}^{-3}$) si no se tiene en cuenta la variación estacional y en un 7.2% ($0.31\mu\text{gm}^{-3}$) si se considera esta variación, en ambos casos el nivel de confianza es del 0.001. Esta reducción se produce bruscamente a partir del año 2009 y se debe principalmente al descenso en los niveles de Ca (Figura 3.4.9). Metales traza de origen mineral como Ti y Mn siguen esta misma tendencia de manera significativa, con pendientes negativas de 6.5-7%. En la Figura 3.4.9 se ha representado un ajuste suavizado no-paramétrico de la serie temporal de los principales componentes minerales mayoritarios, que da una idea de la tendencia general de su variación. La línea de tendencia junto con su intervalo de confianza del 95% se ha determinado con el software OpenAir a partir de "Generalized Additive Modelling" (Carslaw et al., 2007). La tendencia al descenso de la materia crustal es más marcada cuando sólo se consideran los periodos estivales y es de hecho la estación del año a la que está sujeta la alta significación estadística de la tendencia de este componente. Esto podría estar vinculado al descenso en la ocurrencia de episodios de transporte de masas de aire desde el Norte de África en los últimos años (MAGRAMA, 2012).

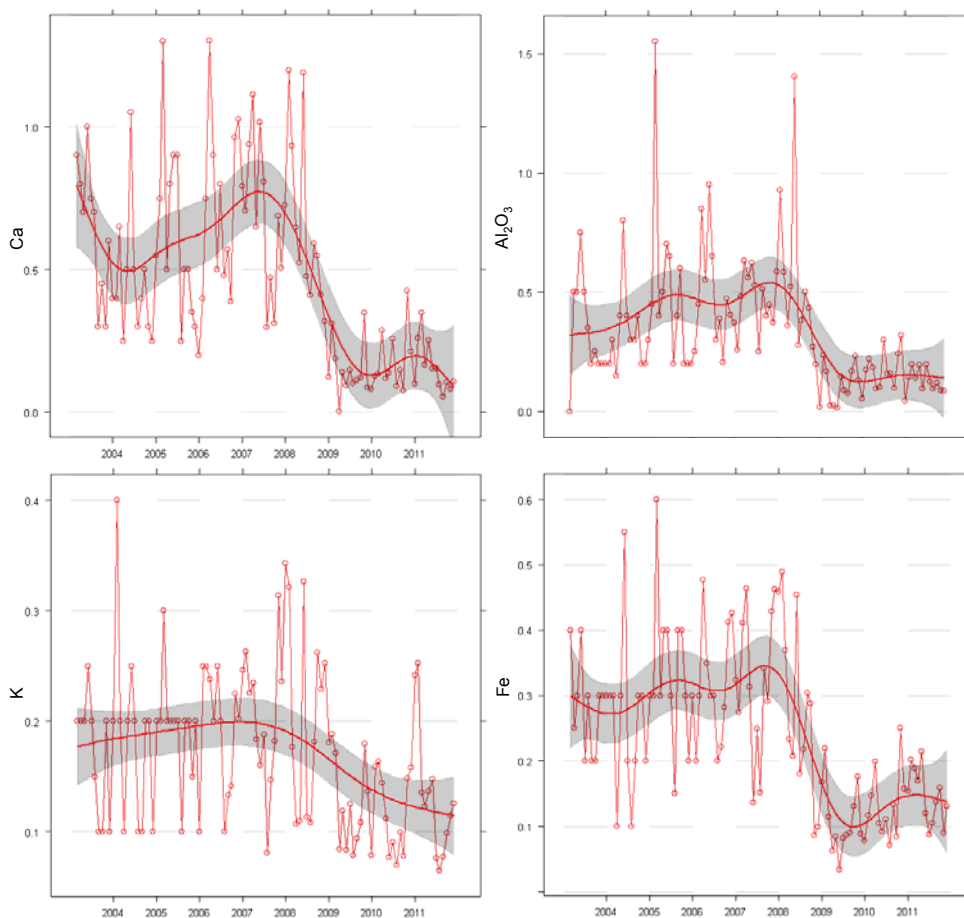


Figura 3.4.9. Ajuste suavizado no-paramétrico de la serie temporal de los principales componentes minerales mayoritarios en la estación urbana de Barcelona. Se representa la línea de tendencia junto con su intervalo de confianza del 95%.

En cuanto a los CIS, la reducción es de aproximadamente un 6% ($0.27\mu\text{g}\text{m}^{-3}$) para SO_4^{2-} y un 6% ($0.09\mu\text{g}\text{m}^{-3}$) para NH_4^+ . Como era de esperar, en el caso de los niveles de NO_3^- , la pendiente en porcentaje varía entre corregir la variación estacional (6.4%) y no considerar este factor (8.1%). Cabe destacar que la reducción de estos compuestos, junto con la sufrida por los aerosoles carbonosos son los principales responsables del descenso en los niveles de PM_{2.5}, ya que en masa los CIS representan cerca de un 40% y el carbono no mineral aproximadamente un 37% de la masa total promedio para el periodo de estudio 2003-2011. Como se ha comentado con anterioridad, la variabilidad de los niveles de NO_3^- está relacionada con las emisiones de NO_2 procedentes del tráfico, sujetas al aumento del porcentaje de vehículos diesel (18% de 2005 a 2011; DGT, 2012) y también a la introducción de nuevas normas EURO. El origen de SO_4^{2-} en Barcelona parece estar muy ligado a las emisiones de SO_2 procedentes de los barcos, con la introducción de la Directiva 2005/33/EC, todos los barcos de puertos Europeos debían usar combustible con un contenido en azufre menor del 0.1% en masa, con efecto a partir del 1 de Enero de 2010. Este hecho parece haber tenido un efecto directo en la formación de SO_4^{2-} . Por otro lado, las emisiones de SO_4^{2-} están también en parte asociadas a la quema de fuel oil para fines industriales, y así la entrada en vigor de la directiva 2008/1/EC como estrategia de mejora ambiental en industrias y centrales eléctricas puede ser también responsable del descenso observado. De hecho desde el año 2007 todas las centrales eléctricas de Barcelona usan gas natural como fuente de energía (Bruno et al., 2007), esto debe haber afectado a los niveles de SO_4^{2-} y en extensión también a los de V y Ni, elementos traza de la quema de fuel oil, que a lo largo del periodo de estudio se

han visto reducidos en alrededor de un 5% y un 6% como promedio anual (0.14ngm⁻³ y 0.10ngm⁻³), respectivamente. Otros elementos traza asociados a la producción industrial en Barcelona (Cu, Zn, Mn, Cd, As, Pb) muestran un descenso notable y significativo (nivel de confianza de 0.001), especialmente a partir de 2009, manteniéndose hasta 2011. Es importante nombrar aquí el posible papel de la introducción de la directiva 2008/50/CE, que establece un valor límite para las concentraciones de Pb, y de la 2004/107/CE, y valores objetivo para Cd, As y Ni.

La estación de fondo rural de **Montseny** se encuentra relativamente alejada de zonas urbanas e industriales, pero dada la alta densidad poblacional e industrial de la región, la estación puede verse afectada por emisiones antropogénicas bajo condiciones meteorológicas concretas, y de ahí que las tendencias que estudiaremos a continuación se asemejen mucho a las descritas para la estación urbana de Barcelona. El estudio de tendencias en esta estación está ampliamente documentado en Cusack et al. (2012), y ha sido actualizado para este informe. El periodo de estudio comprende desde el año 2002 al 2011. Las concentraciones medias, así como los resultados de la pendiente de la tendencia temporal para distintos componentes de la fracción PM_{2.5} y el nivel de confianza de esta tendencia, obtenidos tanto eliminando la componente de variabilidad estacional como sin eliminar esta componente, se muestran en la Tabla 3.4.10.

Tabla 3.4.10. Concentración media para todo el periodo de estudio de la fracción PM_{2.5} y de varios de sus componentes mayoritarios y traza en la estación rural de Montseny. Se muestra el porcentaje de reducción anual, la concentración equivalente a estos porcentajes y la significación estadística de la tendencia decreciente. En paréntesis se muestran los intervalos de confianza. "Cnm" significa carbono no mineral y "NC" nivel de confianza.

Compuesto	Concentración media	Sin variación estacional			Con variación estacional		
		Pendiente (unidades/año)	Pendiente (%/año)	NC	Pendiente (unidades/año)	Pendiente (%/año)	NC
PM _{2.5} (µgm ⁻³)	11.95	-0.65 (-0.96, -0.34)	-4.2 (-5.7, -2.5)	0.001	-0.54 (-0.74, -0.34)	-3.7 (-4.6, -2.5)	0.001
Compuestos mayoritarios (µgm ⁻³)							
Cnm	2.10	-0.08 (-0.40, -0.03)	-3.3 (-4.8, -1.3)	0.01	-0.09 (-0.14, -0.10)	-3.6 (-4.9, -2.2)	0.001
OC	1.78	-0.12 (-0.19, -0.07)	-5.2 (-6.8, -3.2)	0.001	-0.13 (-0.17, -0.08)	-5.4 (-6.7, -3.6)	0.01
EC	0.23	0.00 (0.00, 0.01)	0.6 (-0.3, 5.1)	-	0.00 (0.00, 0.01)	1.5 (-0.6, 5.3)	-
Crustal	0.94	-0.06 (-0.09, -0.03)	-6.9 (-8.8, -4.4)	0.001	-0.06 (-0.09, -0.03)	-6.5 (-8.1, -4.0)	0.001
Aerosol marino	0.29	0.00 (0.00, 0.00)	0.0 (0.0, 0.0)	-	0.00 (0.00, 0.01)	1.3 (-1.6, 5.9)	-
SO ₄ ²⁻	2.21	-0.15 (-0.23, -0.07)	-5.5 (-6.9, -3.2)	0.001	-0.15 (-0.19, -0.11)	-5.1 (-6.1, -4.0)	0.001
NO ₃ ⁻	0.84	-0.02 (-0.07, 0)	-5.3 (-9.2, 0)	0.05	-0.03 (-0.06, -0.02)	-4.9 (-7.3, -2.6)	0.001
NH ₄ ⁺	0.90	-0.09 (-0.11, -0.06)	-7.0 (-8.1, -5.6)	0.001	-0.08 (-0.09, -0.06)	-6.6 (-7.3, -5.6)	0.001
Compuestos traza (ngm ⁻³)							
Pb	3.35	-0.45 (-0.54, -0.32)	-8.3 (-9.1, -6.9)	0.001	-0.46 (-0.56, -0.35)	-8.4 (-9.3, -7.3)	0.001
Cu	2.43	-0.24 (-0.32, -0.13)	-7.9 (-9.3, -5.1)	0.001	-0.26 (-0.35, -0.16)	-8.3 (-9.9, -5.5)	0.001
Zn	11.34	-0.78 (-1.2, -0.36)	-5.5 (-7.1, -3.3)	0.001	-0.76 (-1.13, -0.37)	-5.6 (-6.9, -3.4)	0.001
Cr	0.81	-0.05 (-0.08, -0.02)	-6.2 (-7.1, -2.5)	0.05	-0.06 (-0.08, -0.03)	-6.5 (-7.5, -4.3)	0.001
Mn	2.00	-0.17 (-0.22, -0.12)	-6.4 (-7.5, -5.1)	0.001	-0.17 (-0.21, -0.12)	-6.5 (-7.1, -5.1)	0.001
Cd	0.11	-0.01 (-0.02, 0.00)	-7.4 (-8.8, 0.0)	0.05	-0.01 (-0.02, -0.01)	-7.9 (-9.5, -6.2)	0.001
As	0.19	-0.02 (-0.03, -0.01)	-6.1 (-8.0, -4.6)	0.001	-0.02 (-0.02, -0.01)	-6.7 (-8.2, -4.8)	0.001
P	5.98	-0.14 (-0.32, 0.04)	-2.3 (-4.7, 0.9)	-	-0.13 (-0.31, 0.05)	-2.2 (-4.4, 1.0)	-
Ti	4.76	-0.36 (-0.54, -0.19)	-7.5 (-9.5, -4.9)	0.001	-0.31 (-0.47, -0.18)	-6.6 (-8.5, -4.7)	0.001
Sr	0.54	-0.03 (-0.05, -0.02)	-6.3 (-7.7, -4.6)	0.001	-0.03 (-0.04, -0.01)	-5.7 (-7.8, -3.6)	0.01
Sn	0.75	-0.06 (-0.09, -0.03)	-6.4 (-7.8, -4.4)	0.001	-0.05 (-0.07, -0.03)	-6.1 (-7.3, -4.3)	0.001
Sb	0.25	-0.04 (-0.06, -0.03)	-11.4 (-12.7, -9.1)	0.001	-0.04 (-0.06, -0.03)	-10.7 (-12.1, -8.7)	0.001
V	2.11	-0.14 (-0.22, -0.07)	-5.4 (-7.0, -3.4)	0.001	-0.13 (-0.18, -0.08)	-5.2 (-6.4, -3.7)	0.001
Ni	1.21	-0.09 (-0.16, -0.05)	-6.2 (-8.5, -3.7)	0.001	-0.11 (-0.16, -0.06)	-6.7 (-8.0, -4.2)	0.001

Para esta estación se cuenta con una serie temporal extensa de carbono orgánico (OC) y de carbono elemental (EC). Ambos componentes se comportan de manera muy distinta. Para el OC se observa un descenso medio anual superior al 5% ($\approx 0.13\mu\text{gm}^{-3}$), el análisis muestra un nivel de confianza inferior cuando se tiene en cuenta la variable estacional. El descenso es gradual y como ocurría en Barcelona para el Cnm, se aprecia un aumento en 2011. Este comportamiento está ligado a un descenso de emisiones de OC o precursores desde fuentes antropogénicas, principalmente tráfico rodado. El efecto de cambios en emisiones procedentes de la quema de biomasa de

residuos agrícolas o para calefacción no puede valorarse. En promedio el EC no muestra una tendencia estadísticamente significativa, pero al analizar cada estación del año de manera individual se observa una tendencia creciente en invierno y en otoño ($\approx 8\%$; $0.01\mu\text{g m}^{-3}$) (Figura 3.4.10), siendo la subida especialmente pronunciada en 2011.

En cuanto al material crustal, la bajada en las concentraciones es de alrededor de un 6.5% ($0.06\mu\text{g m}^{-3}$) con un nivel de confianza de 0.001. En Montseny este material se asocia sobre todo a procesos de resuspensión del suelo y a episodios de intrusión sahariana. Esta tendencia se debe principalmente a los descensos experimentados por las concentraciones de Ca y Fe ($\approx 8\%$), importantes en 2009 y 2010. Para el Fe es especialmente notable el incremento de los niveles que se produce en el año 2011, que indica que el descenso anterior estaría de forma significativa ligado a factores meteorológicos.

Los CIS representan aproximadamente un 55% de la masa total de PM_{2.5} en Montseny. Las concentraciones de SO_4^{2-} se vieron reducidas en más de un 5% ($0.15\mu\text{g m}^{-3}$). Como se ha descrito para la estación urbana de Barcelona, esto parece debido a una reducción de las emisiones procedentes de la quema de fuel, de la producción industrial y del transporte marítimo. La reducción de NO_3^- está sujeta a variación estacional, y el análisis ofrece un nivel de confianza mayor cuando se tiene en cuenta este factor, siendo la reducción media anual de un 5% ($0.03\mu\text{g m}^{-3}$). Así, dada la inestabilidad térmica de NO_3^- , no se aprecia una tendencia significativa en verano. Para los niveles de NH_4^+ , se observa una tendencia creciente hasta el año 2005, momento a partir del cuál el descenso es gradual y constante hasta el año 2011. Es importante destacar aquí que la tendencia de este compuesto es decreciente para todo el periodo de estudio si consideramos únicamente la estación de verano.

El origen de elementos traza en el entorno de Montseny es difícil de discernir dada la mezcla y dilución de PM durante el transporte. Tras los máximos alcanzados entre 2003 y 2004, los elementos traza relacionados con la producción industrial (Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, As) decrecen de forma importante y significativa hasta el final del periodo de estudio, con pendientes más altas, e incluso mayor significación estadística en ciertos casos (Cr y Cd), cuando tenemos en cuenta variaciones estacionales. Los porcentajes de reducción se sitúan entre el 5.6% y el 8.4%. En cuanto a los trazadores típicos de la quema de fuel oil, V y Ni, ambos experimentan una reducción gradual significativa desde el año 2004, con una pendiente próxima al 5%, si bien a partir del año 2010, las concentraciones parecen mantenerse constantes, sin cambios significativos. Al igual que ocurría para Barcelona, el Sb es el elemento traza con el porcentaje de reducción más alto ($\approx 10\%$; 0.3ng m^{-3}), produciéndose de modo gradual desde el año 2005 y presentando una subida en los niveles durante el último año. Para elementos de origen mineral (Ti, Mn, Sr), el descenso se hace más patente desde el año 2006 pero desde 2010 la tendencia se pierde y no se aprecia ningún patrón definido.

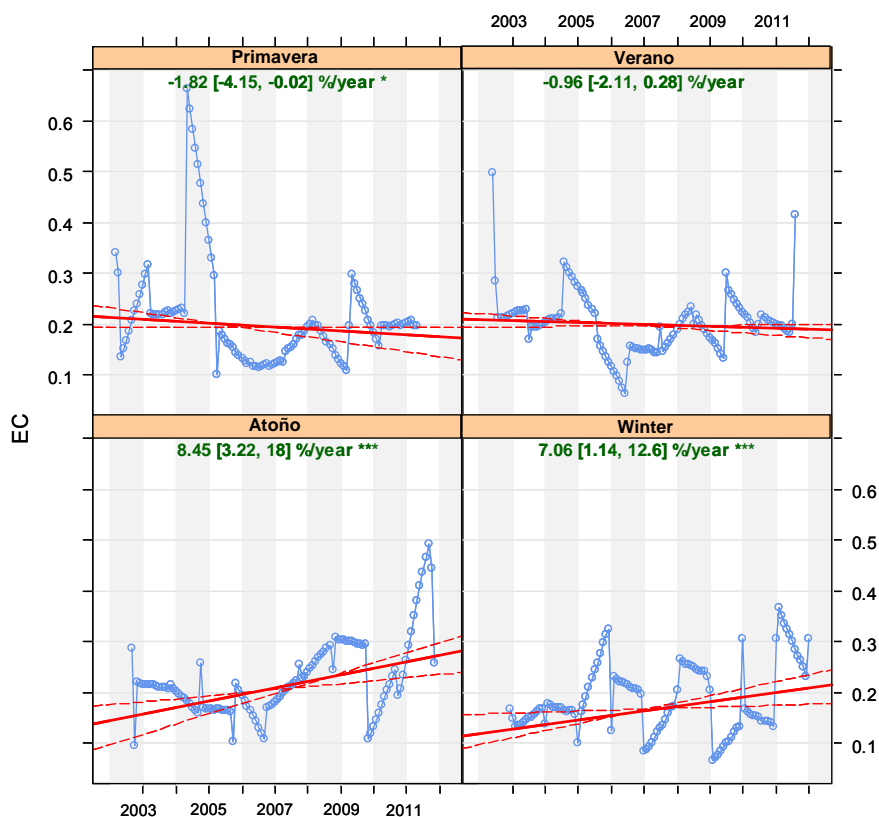


Figura 3.4.10. Pendientes en porcentaje por año y niveles de confianza para la tendencia temporal del carbono elemental (EC) para las diferentes estaciones del año en la estación rural de Montseny.

Tras el análisis de la estación urbana en Barcelona y la rural en Montseny, ambas con series temporales completas y de larga duración, la causa detrás de la tendencia decreciente observada para la mayoría de compuestos químicos que integran la fracción PM_{2.5}, parece residir en la combinación de dos factores: a) la reducción de las emisiones de tráfico rodado y marítimo y de las emisiones industriales debido a la introducción de mejoras ambientales, unidas a la menor actividad económica del país por la situación de crisis y b) las condiciones meteorológicas favorables para la calidad del aire, especialmente durante 2009 y 2010. Si bien se observa una ligera subida de las concentraciones para el año 2011, en ningún caso se alcanzan los niveles registrados a los inicios del periodo de estudio e incluso para la materia crustal y para aquellos elementos traza generados en la producción industrial y en la quema de fuel oil, los niveles se mantienen muy similares entre 2010 y 2011. No obstante, hay que ser prudentes, y no relajar el desarrollo e introducción de mejoras ambientales enfocadas principalmente al tráfico, pues condiciones meteorológicas menos favorables y/o una reactivación de la economía se reflejaría en el aumento de contaminantes atmosféricos perjudiciales desde una perspectiva de salud pública.

3.4.5. Aerosoles carbonosos en ambientes remotos, rurales y urbanos en España: Implicaciones en la legislación de calidad del aire

Introducción

El material atmosférico carbonoso constituye en torno al 10-50% de la concentración total en masa de PM₁₀ (Putaud et al., 2010). El carbono particulado puede ser clasificado en tres componentes: carbono orgánico (OC), carbono elemental (EC, en ocasiones considerado como equivalente a Black Carbon, BC) y carbonato o carbono mineral (CC). El carbono orgánico puede ser de origen tanto primario como secundario, es decir, puede ser directamente emitido a la atmósfera o puede formarse por condensación de compuestos producidos en la atmósfera por fotooxidación de precursores orgánicos volátiles (Fuzzi et al., 2006). Por otro lado, el carbono elemental es exclusivamente de origen primario (procedente de la combustión incompleta del carbono contenido en los carburantes, y en menor grado del desgaste de frenos). La mayoría del PM carbonoso presente en la atmósfera tiene su origen en el uso de combustibles (fósiles ó no). Procesos industriales y emisiones biogénicas también pueden aportar una proporción elevada de la masa de este tipo de aerosoles.

La comunidad científica se ha centrado en este tipo de partículas debido a su impacto en el clima y en la salud (Ramana et al., 2010; Shindell et al., 2012). Los aerosoles carbonosos contribuyen de manera significativa a la absorción y dispersión de radiación en la troposfera causando un forzamiento radiativo directo. Mientras EC absorbe radiación produciendo calentamiento atmosférico, el efecto de la mayoría de los componentes del OC es el opuesto (Kanakidou et al., 2005; Ramanathan y Carmichael, 2008). Numerosos estudios concluyen una relación significativa entre aerosoles carbonosos y los efectos en salud asociados a partículas atmosféricas. Las concentraciones de EC se han usado como un equivalente de la exposición a las emisiones de los tubos de escape de vehículos diesel (Birch and Cary, 1996), los resultados muestran que esas emisiones intensifican la respuesta inmunológica a alérgenos y provocan reacciones inflamatorias con efecto en los sistemas respiratorio y cardiovascular a concentraciones relativamente bajas y cortos periodos de exposición (Brunekreef et al., 1997). Los aerosoles orgánicos también suponen un riesgo significativo para la salud (Verma et al., 2009).

Las medidas en tiempo real de BC se llevan a cabo usando métodos ópticos que miden la atenuación de la luz a través de un filtro donde se recogen partículas atmosféricas. Hasta el momento no existe un método estandarizado para la determinación de este componente, aunque se han realizado numerosas intercomparaciones (Chow et al., 2009; Müller et al., 2011). Se recomienda el término "Black carbon equivalente" (EBC), en lugar de BC para las medidas derivadas de método ópticos (GAW, WMO, 2011). Para la determinación de OC y EC los análisis termo-ópticos son ampliamente utilizados (Phuah et al., 2009).

Esta sección se centrará en las características, tendencias y fuentes de aerosoles carbonosos en entornos urbanos, de tráfico, industriales, rurales y remotos en España. El objetivo es interpretar la variabilidad espacial y temporal de los niveles de OC, EC, ECB y Carbono no mineral (Cnm) en España. Para ello se han recopilado e interpretado los datos obtenidos mediante técnicas comparables a lo largo de 78 estaciones de muestreo durante el periodo 1999-2011. La información recogida en esta sección ha sido aceptada para su publicación en Querol et al. (2013).

Descripción de las estaciones seleccionadas

La determinación de los compuestos descritos en esta sección se llevó a cabo en muestras de 24 horas de PM₁₀ y PM_{2.5}. La Tabla 3.4.11 muestra la concentración media de Cnm, OC, EC y EBC para los periodos especificados (en la mayoría de casos cubriendo más de un año) en las siguientes estaciones:

- 2 estaciones remotas: Montsec e Izaña
- 10 estaciones de fondo rural/regional: Montseny, Monagrega, Becantes, El Perdón, Cortijo Endrinales, San Jorge, Matalascañas, Valverde, Campillos y Can Llompart.
- 10 estaciones industriales-suburbanas: Ponferrada, Plaza Castillo-Almería, Poblado-Córdoba, Torrelavega, Monzón, Alacant, Onda, Arenosillo, Punta Umbria y Santa Cruz de Tenerife.
- 21 estaciones industriales-urbanas: Tarragona, Puertollano, Huelva, La Línea, Punta Mayorga, Los Barrios, Bailén, Alcalá de Guadaíra, L'Alcora, Vila-real, Borriana, Almassora, Agost, Llodio, Bajo Cadagua, Zabalgarbi, Alsasua, Avilés, Torredonjimeno, Jaén y Montcada.
- 7 estaciones suburbanas: Palma de Mallorca, Chapinería, Burgos, Badajoz, Santa Ana-Cartagena, El Vacar-Córdoba y Nerva-Huelva.
- 19 estaciones urbanas: Granada, Moguer, Cádiz, Córdoba, Sevilla, Jaén, Melilla, Las Palmas de Gran Canaria, Albacete, Alcobendas, Madrid, Barcelona, Sabadell, Girona, Zaragoza, Bilbao (2 estaciones), Pamplona y Santander.
- 11 estaciones de tráfico: Sabadell, Girona, Barcelona, Madrid, Granada, Almería, Málaga-Carranque, Cartagena, Barreda-Torrelavega y Bilbao

Las determinaciones de carbono total, OC y EC se realizaron en muestras de PMx recogidas en filtros de fibra de cuarzo mediante captadores de alto y bajo volumen. La única excepción la encontramos en la estación urbana de Madrid, en la cuál se aplicaron técnicas en tiempo real para la determinación de OC y EC. Las medidas en tiempo real de EBC se llevaron a cabo en seis de las estaciones seleccionadas (Barcelona, Huelva, Santa Cruz, Granada, Montseny y Montsec).

Concentraciones ambientales de aerosoles carbonosos

La Figura 3.4.11 muestra las concentraciones anuales de Cnm para las 78 estaciones estudiadas, ordenadas de menor a mayor concentración. Los datos no evidencian una tendencia espacial definida de este contaminante a lo largo de España, pero si puede observarse un incremento de aproximadamente un factor de 5 desde las estaciones remotas y rurales hasta las de tipo tráfico e industrial. Los rangos obtenidos para cada tipo de estación son los siguientes:

- * Estaciones remotas: 1.1-1.3 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$
- * Estaciones rurales: 1.8-2.6 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$, a excepción de la estación localizada en Bemantes, donde se alcanzan niveles de 3.5 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$, probablemente debido a emisiones más elevadas procedentes de la quema de biomasa residencial y en agricultura.
- * Estaciones industriales: 3.3-7.0 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$, las concentraciones varían dependiendo del tipo de industria, pero las concentraciones medias más elevadas se registran en presencia de plantas petroquímicas o de coque o en estaciones industriales-urbanas. En Bailén se alcanzan concentraciones anormalmente elevadas debido a la presencia de antiguas instalaciones de producción de ladrillos y cerámica. Por el contrario, Plaza Castillo-Almería, afectada por plantas de generación eléctrica y Santa Cruz, afectada por emisiones portuarias, presentan niveles relativamente bajos.
- * Estaciones urbanas y suburbanas: 3.0-6.5 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$
- * Estaciones de tráfico: 4.5-6.0 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ en ciudades de pequeño-mediano tamaño (Granada, Almería, Málaga, Barreda-Torrelavega y Bilbao), y 8-10 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ en ciudades de un tamaño mayor o más industrializadas (Madrid, Barcelona, Sabadell y Girona).

Esta variación entre tipos de estaciones indica que los aerosoles carbonosos antropogénicos tienen su origen principalmente en el tráfico rodado con una proporción menor de emisiones procedentes de la quema de biomasa, industriales o marítimas. La contaminación atmosférica urbana en España está dominada por las emisiones del tráfico rodado. Las principales ciudades (especialmente Barcelona) presentan altas densidades de vehículos, muy por encima de la media Europea, con un alto porcentaje de vehículos diesel.

La Figura 3.4.12 muestra la concentración anual promedio de EC, que incrementan de forma marcada, en un factor superior a 50, desde las estaciones remotas hasta las de tráfico y algunas de fondo industrial. Los rangos que se deducen son los siguientes:

- * Estaciones remotas: 0.07-0.13 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$
- * Estaciones rurales: 0.2-0.3 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$
- * Estaciones industriales-suburbanas: 0.5-0.6 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$
- * Estaciones industriales-urbanas: 0.8-1.0 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ para la mayoría de estaciones, 1.7-2.3 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ en entornos afectados por plantas de coque y metalúrgicas, y 3.1 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ en la estación de Bailén, que como se ha mencionado anteriormente está impactada por emisiones de un gran número de antiguas instalaciones dedicadas a la producción de ladrillos.
- * Estaciones urbanas: 0.8-0.9 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ en ciudades de pequeño-mediano tamaño y 1.3-1.7 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ en ciudades grandes. Granada y Melilla también se sitúan dentro del rango de 1.3-1.7 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$, aunque se trate de ciudades de tamaño medio, Granada debido a la localización de la estación de muestreo y Melilla debido a la influencia de emisiones portuarias y de la contaminación transfronteriza de la cercana frontera con Marruecos.
- * Estaciones de tráfico: 1.4 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ en ciudades pequeñas (Barreda-Torrelavega) y 3.2-4.1 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ en ciudades grandes (Madrid, Sabadell).

En cuanto a las concentraciones de OC (Figura 3.4.12) el rango de variación es mucho más estrecho que el de las concentraciones de EC:

- * Estaciones remotas: 1.0-1.2 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$
- * Estaciones rurales: 2.0-2.3 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$
- * Estaciones industriales, incluyendo aquellas industriales/suburbanas: 2.3-4.7 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ en la mayoría de casos, incrementándose hasta 5.3 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ en Bailén.
- * Estaciones urbanas: 2.9-5.5 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$
- * Estaciones de tráfico: 3.8-5.4 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$

Como cabría esperar, los ratios anuales de OC/EC (Figura 3.4.13) decrecen en un factor de 10 desde los entornos rurales hasta los de tráfico e industriales.

Tabla 3.4.11. Listado de las estaciones descritas para este estudio detallando las concentraciones de Cnm, OC, EC y EBC ($\mu\text{g m}^{-3}$). N: número de muestras.

Localización	Código	PMx	Provincia	Longitud	Latitud	Altitud (m.s.n.m.)	Tipo de estación	Periodo de estudio	N Cnm	Cnm	N OC/EC	OC	EC	EBC
Izaña	IZO	PM2.5	Tenerife	16° 30' 35" W	28° 18' 00" N	2390	Remote	2006-2007	99	1.2	35	1.15	0.07	
Montsec	MSC	PM2.5	Lleida	00° 43' 46" E	42° 03' 06" N	1600	Remote	2009-2010	1.7	1.7	280	1.60	0.13	0.18
Bemantes	BEM	PM2.5	A Coruña	08° 10' 50" W	43° 20' 15" N	170	Rural	2001	45	3.8				
Campillos	CAM	PM2.5	Málaga	04° 51' 41" W	37° 02' 44" N	460	Rural	2010	42	1.8				
El Perdón	PER	PM10	Navarra	01° 47' 00" W	42° 44' 00" N	900	Rural	2003	55	2.4				
Endrinal Cortijo	END	PM10	Badajoz	06° 19' 34" W	38° 29' 09" N	490	Rural	2006-2007	60	2.2				
Matalascañas	MAT	PM2.5	Huelva	06° 34' 11" W	37° 00' 59" N	10	Rural	2010	73	2.5				
San Jorge	SJO	PM10	Badajoz	06° 22' 25" W	38° 30' 00" N	560	Rural	2008	15	2.6	15	2.28	0.28	
Valverde del Camino	VALV	PM2.5	Huelva	06° 45' 21" W	37° 34' 47" N	220	Rural	2007-2010	85	2.5				
Monagrega	MON	PM10	Teruel	00° 19' 15" W	40° 56' 23" N	600	Rural	1999-2000	112	2.3	15	2.20	0.20	
Montseny	MSY	PM2.5	Barcelona	02° 22' 40" E	41° 46' 47" N	730	Rural	2002-2010	255	2.4	425	2.01	0.22	0.46
Can Llopart	CLL	PM10	Mallorca	03° 02' 32" E	39° 50' 41" N	25	Rural	2010-2011	163	2.0		1.91	0.20	
Arenosillo	ARE	PM2.5	Huelva	06° 44' 03" W	37° 06' 14" N	44	Indust.-Suburban	2007-2008	43	4.6	21	2.99	0.64	
Alacant	ALA	PM10	Alacant	00° 30' 57" W	38° 23' 14" N	120	Indust.-Suburban	2004-2006		3.5				
Monzón	MOZ	PM2.5	Huesca	00° 11' 31" W	41° 54' 55" N	272	Indust.-Suburban	2011		4.4	51	3.82	0.54	
Onda	OND	PM10	Castelló	00° 15' 09" W	39° 57' 44" N	163	Indust.-Suburban	2000-2007	317	3.7	137	3.03	0.44	
Plaza Castillo	PCAS	PM10	Almería	01° 53' 42" W	36° 59' 48" N	23	Indust.-Suburban	2008-2010	94	2.3				
Poblado	POB	PM10	Córdoba	04° 55' 36" W	38° 06' 36" N	460	Indust.-Suburban	2010	26	3.5				
Ponferrada	PFE	PM2.5	León	06° 35' 05" W	42° 32' 34" N	541	Indust.-Suburban	2007-2008	99	4.1	51	3.88	0.54	
Punta Umbría	PUM	PM2.5	Huelva	06° 57' 46" W	37° 11' 13" N	3	Indust.-Suburban	2007-2010	98	3.9				
Santa Cruz	STC	PM2.5	Tenerife	16° 14' 51" W	28° 28' 21" N	52	Indust.-Suburban	2002-2009	233	1.8	77	0.91	0.94	1.40
Torrelavega	TORR	PM10	Cantabria	04° 03' 51" W	43° 20' 47" N	20	Indust.-Suburban	2007-2008	79	3.7				
Aqost	AGO	PM10	Alacant	00° 38' 17" W	38° 26' 11" N	312	Industrial-Urban	2006-2008	81	4.6				
Alcalá de Guadaira	AGUAD	PM2.5	Sevilla	05° 50' 00" W	37° 20' 31" N	60	Industrial-Urban	2007-2010	70	3.9				
Almassora	ALM	PM2.5	Castelló	00° 03' 23" W	39° 56' 43" N	27	Industrial-Urban	2005	10	3.5				
Alsasua	ALS	PM10	Navarra	02° 10' 00" W	42° 54' 00" N	534	Industrial-Urban	2002-2003	94	5.7				
Avilés	AVI	PM2.5	Asturias	05° 55' 34" W	43° 33' 36" N	14	Industrial-Urban	2011		6.9	85	3.92	2.93	
Bailén	BAIL	PM2.5	Jaén	03° 47' 02" W	38° 05' 34" N	337	Industrial-Urban	2004-2010	67	10.6	34	5.39	3.12	
Bajo Cadaqua	BCAD	PM10	Vizcaya	02° 58' 25" W	43° 15' 30" N	60	Industrial-Urban	2010		6.4	21	4.68	1.71	
Borriana	BOR	PM10	Castelló	00° 05' 10" W	39° 53' 38" N	20	Industrial-Urban	2004-2007	148	5.8	91	3.27	0.80	
Huelva-Campus Univ.	HUE	PM2.5	Huelva	05° 55' 29" W	37° 16' 17" N	17	Industrial-Urban	2000-2010	246	4.2	96	2.42	0.87	1.31
L'Alcora	L'AL	PM10	Castelló	00° 12' 43" W	40° 04' 07" N	175	Industrial-Urban	2002-2005	329	3.9	156	3.18	0.84	
La Línea	LLI	PM2.5	Cádiz	05° 20' 49" W	36° 09' 37" N	1	Industrial-Urban	2005-2010		4.0	47	2.26	0.99	
Llodio	LLO	PM2.5	Alava	02° 57' 44" W	43° 08' 42" N	122	Industrial-Urban	2001	44	6.9				
Los Barrios	LBARR	PM2.5	Cádiz	05° 28' 55" W	36° 11' 02" N	45	Industrial-Urban	2007-2010	139	3.3				
Montcada	MONT	PM10	Barcelona	02° 11' 00" E	41° 28' 00" N	38	Industrial-Urban	2010		6.4	58	4.49	1.87	
Puente Mayorga	PMAY	PM10	Campo Gib	05° 23' 12" W	36° 11' 00" N	15	Industrial-Urban	2007-2010	169	4.2				
Puertollano	PUER	PM2.5	Ciudad Real	04° 05' 19" W	38° 41' 64" N	670	Industrial-Urban	2004	98	6.9				
Tarragona	TAR	PM2.5	Tarragona	01° 14' 52" E	41° 07' 29" N	20	Industrial-Urban	2001	43	6.4				
Torredonjimeno	TDJ	PM2.5	Jaén	03° 56' 46" W	37° 45' 49" N	605	Industrial-Urban	2007-2010	88	5.0				
Vila-real	VIL	PM10	Castelló	00° 06' 21" W	39° 56' 30" N	60	Industrial-Urban	2002-2006	347	5.2				
Zabalgarbi	ZAB	PM10	Vizcaya	02° 58' 13" W	43° 16' 03" N	119	Industrial-Urban	2011		6.0	14	3.65	2.30	

Tabla 3.4.11. Continuación.

Localización	Código	PMx	Provincia	Longitud	Latitud	Altitud (m.s.n.m.)	Tipo de estación	Periodo de estudio	N Cnm	Cnm	N OC/EC	OC	EC	EBC
Badajoz	BAD	PM2.5	Badajoz	06° 34' 48" W	38° 31' 48" N	188	Suburban	2004-2005	95	4.1				
Burgos	BUR	PM2.5	Burgos	03° 38' 15" W	42° 20' 06" N	889	Suburban	2004	85	4.5				
Cartagena-Santa Ana	STAA	PM2.5	Murcia	01° 00' 40" W	37° 39' 10" N	15	Suburban	2004	83	3.0				
Palma de Mallorca	PMM	PM2.5	Mallorca	02° 35' 24" E	39° 35' 24" N	117	Suburban	2004	103	3.3				
Nerva	NER	PM10	Huelva	06° 33' 25" W	37° 41' 75" N	336	Suburban	2010	90	4.5				
El Vacar	VAC	PM10	Córdoba	04° 50' 47" W	38° 04' 35" N	605	Suburban-Rural	2010	34	4.3				
Chapinería	CHA	PM2.5	Madrid	04° 12' 15" W	40° 22' 45" N	675	Suburban-Rural	2004	96	3.9				
Albacete	ALB_UB	PM2.5	Albacete	01° 57' 07" W	38° 58' 45" N	686	Urban	2011		3.7	88	3.03	065	
Alcobendas	ALC_UB	PM2.5	Madrid	03° 37' 39" W	40° 32' 42" N	667	Urban	2001	34	9.3				
Barcelona-CSIC	BCN_UB	PM2.5	Barcelona	02° 07' 09" E	41° 23' 05" N	68	Urban	2003-2011	405	5.6	474	3.05	1.51	2.06
Bilbao P Europa	BIL_UB	PM2.5	Bilbao	02° 54' 08" W	43° 15' 18" N	19	Urban	2009		2.6	30	1.80	0.80	
Girona-Urban	GIR_UB	PM2.5	Girona	02° 48' 37" E	41° 59' 30" N	76	Urban	2009	82	6.2				
Granada University	GRA_UB	PM10	Granada	03° 34' 48" W	37° 10' 48" N	680	Urban	2006-2010	100	6.0	96	4.46	1.51	2.62
Lepanto	CORD_UB	PM2.5	Córdoba	04° 46' 06" W	37° 53' 39" N	108	Urban	2007-2010	98	4.6				
Madrid (CIEMAT)	MAD_UB	PM2.5	Madrid	03° 42' 19" W	40° 25' 05" N	680	Urban	2006-2008		5.1	584	3.80	1.32	
Melilla	MEL_UB	PM2.5	Melilla	02° 56' 30" W	35° 17' 40" N	10	Urban	2007	97	4.6	51	3.85	1.33	
Moguer	MOG_UB	PM10	Huelva	06° 50' 01" W	37° 16' 54" N	10	Urban	2008-2010	119	4.8				
Pamplona*	PAM_UB	PM2.5	Navarra	01° 38' 60" W	42° 49' 00" N	449	Urban	2009*	80	4.0				
Príncipes	SEV_UB	PM2.5	Sevilla	06° 00' 15" W	37° 22' 36" N	8	Urban	2007-2010	98	4.8				
Ronda del Valle	JAE_UB	PM2.5	Jaén	03° 46' 51" W	37° 47' 01" N	480	Urban	2007-2010	91	4.8				
Sabadell P Central	SAB_UB	PM2.5	Barcelona	02° 06' 34" E	41° 31' 22" N	180	Urban	2007		5.8	41	4.11	1.67	
San Fernando	CAD_UB	PM2.5	Cádiz	06° 12' 06" W	36° 27' 43" N	35	Urban	2007-2010	88	3.0				
Santander	SAN_UB	PM2.5	Cantabria	03° 47' 25" W	43° 28' 04" N	30	Urban	2007-2008	101	3.6	51	3.24	0.82	
Zaragoza	ZAR_UB	PM2.5	Zaragoza	00° 52' 18" W	41° 40' 08" N	195	Urban	2011		4.6	67	3.57	1.06	
Las Palmas	LPM_UB	PM2.5	Gran Canaria	15° 24' 49" W	28° 08' 04" N	20	Urban	2001	47	6.6				
Torrelavega Barreda	BARR_T	PM2.5	Cantabria	04° 02' 34" W	43° 22' 03" N	18	Traffic-Industrial	2009	79	4.6	43	3.79	1.43	
Almería Mediterráneo	ALM_T	PM2.5	Almería	02° 27' 25" W	36° 50' 42" N	51	Traffic-Urban	2007-2010	84	4.5				
Barcelona-Sagrera	BCN_T	PM2.5	Barcelona	02° 11' 22" E	41° 25' 21" N	24	Traffic-Urban	2000-2001	108	10.3				
Pamplona-Traffic*	PAM_T	PM2.5	Navarra	01° 38' 60" W	42° 49' 00" N	449	Traffic-Urban	2009*	77	5.0				
Bilbao-Salud	BIL_T	PM2.5	Vizcaya	02° 56' 45" W	43° 15' 08" N	19	Traffic-Urban	2009		5.7	20	3.58	2.16	
Carranque	MAL_T	PM2.5	Málaga	04° 25' 46" W	36° 43' 13" N	36	Traffic-Urban	2007-2010	94	4.4				
Cartagena-Bastarreche	CAR_T	PM10	Murcia	00° 58' 28" W	37° 36' 14" N	20	Traffic-Urban	2004	98	10.1				
Girona-Traffic	GIR_T	PM2.5	Girona	02° 49' 31" E	41° 58' 69" N	76	Traffic-Urban	2009	87	9.5				
Granada Norte	GRA_T	PM2.5	Granada	03° 36' 28" W	37° 11' 51" N	689	Traffic-Urban	2007-2010	72	5.9				
Madrid (Esc. Aguirre)	MAD_T	PM2.5	Madrid	03° 40' 52" W	40° 25' 32" N	672	Traffic-Urban	2011		8.3	75	4.19	4.13	
Sabadell-Gran Vía	SAB_T	PM2.5	Barcelona	02° 06' 05" E	41° 33' 40" N	180	Traffic-Urban	2007		8.6	28	5.43	3.16	

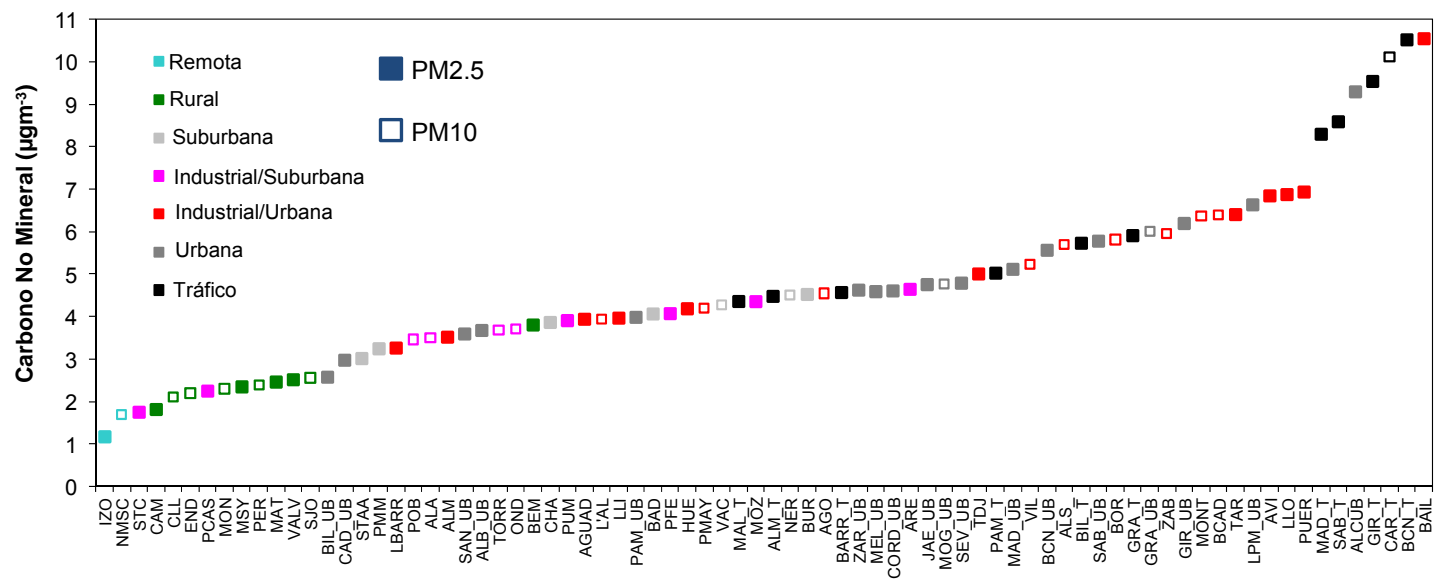


Figura 3.4.11. Concentraciones medias de C_{nm} para las 78 estaciones seleccionadas en este estudio, ordenadas de menor a mayor concentración e indicando el tipo de estación.

Variabilidad interanual

Para la mayoría de las estaciones se observa una tendencia decreciente para los aerosoles carbonosos, con un nivel de confianza de 0.001 a 0.1. Los resultados son más robustos y poseen un mayor grado de significación para series temporales de más de cinco años. La Figura 3.4.14 muestra ejemplos de la tendencia temporal en algunas estaciones seleccionadas, representativas de entornos regionales (Montseny), urbanos (Barcelona), industriales (Bailén), urbanos-industriales (Huelva) y suburbanos-industriales (Santa Cruz).

En la estación remota de Montsec las concentraciones de Cnm no muestran ninguna tendencia definida (2006-2011), probablemente debido a la localización de esta estación (1570 m.s.n.m), frecuentemente por encima de la capa de mezcla, haciendo que las tendencias derivadas de factores antropogénicos apenas se detecten.

Como se ha explicado con anterioridad, en la estación regional de Montseny sí se observa un descenso tanto en los niveles de Cnm ($p=0.01$) como en los de OC ($p=0.001$) de la fracción PM_{2.5}. No se observa ningún patrón significativo en los niveles de EC, registrándose concentraciones medias por debajo de $0.3\mu\text{g m}^{-3}$.

En cuanto a las estaciones de fondo urbano, las concentraciones de Cnm en PM_{2.5} decrecen de forma marcada y significativa en Barcelona, Granada, Córdoba, Cádiz, Jaén, Sevilla y Málaga. De forma similar, los niveles de OC y EC decrecieron en Barcelona para el periodo 2007-2010 con un nivel de confianza de 0.01. El ratio OC/EC en esta estación incrementa para el periodo 2007-2010, indicando un ratio de descenso relativamente superior de los niveles de EC.

La baja disponibilidad de datos en la estación de tráfico de Madrid dificulta poder realizar un análisis de tendencias robusto. No obstante, sí se aprecia un descenso de los niveles de Cnm, similar al registrado en la estación de Barcelona.

Con la excepción de Huelva, en la mayoría de las estaciones de fondo urbano/industrial se aprecian descensos significativos de Cnm tanto en la fracción PM₁₀ como en la fracción PM_{2.5}, pero con un nivel de confianza inferior al observado en las estaciones urbanas ($0.01 < p < 0.1$). Para el periodo 2007-2010, el descenso medio varía entre $0.2-0.6\mu\text{g m}^{-3}\text{año}^{-1}$ (18-27%). El descenso más marcado se registra en la estación de Bailén, durante el periodo 2004-2010 (alrededor del 50%), debido a una reducción de actividades de producción de ladrillos, ligada a la actual crisis económica. En Huelva, las concentraciones de Cnm se mantienen casi constantes entre el año 2000 y 2010. Por otro lado, los niveles muestran una tendencia creciente en la estación regional de Matalascañas y en la estación regional de Plaza Castillo-Almería, afectada por procesos de generación eléctrica. Estos incrementos varían entre 0.1 y $0.4\mu\text{g m}^{-3}\text{año}^{-1}$.

Como se ha descrito en secciones anteriores, los descensos generalizados en los niveles de OC+EC (o Cnm) pueden ser consecuencia de la implementación de planes de acción medioambiental o de nuevas legislaciones, como las normas EURO4 y EURO5 para reducir las emisiones de PM de los vehículos diesel, o la Directiva Europea 1996/61/CE, enfocada a reducir las emisiones industriales. En los últimos años, la crisis económica puede haber favorecido esta tendencia, aunque el descenso ya era notable antes de 2008, año en el que comenzó la recesión económica.

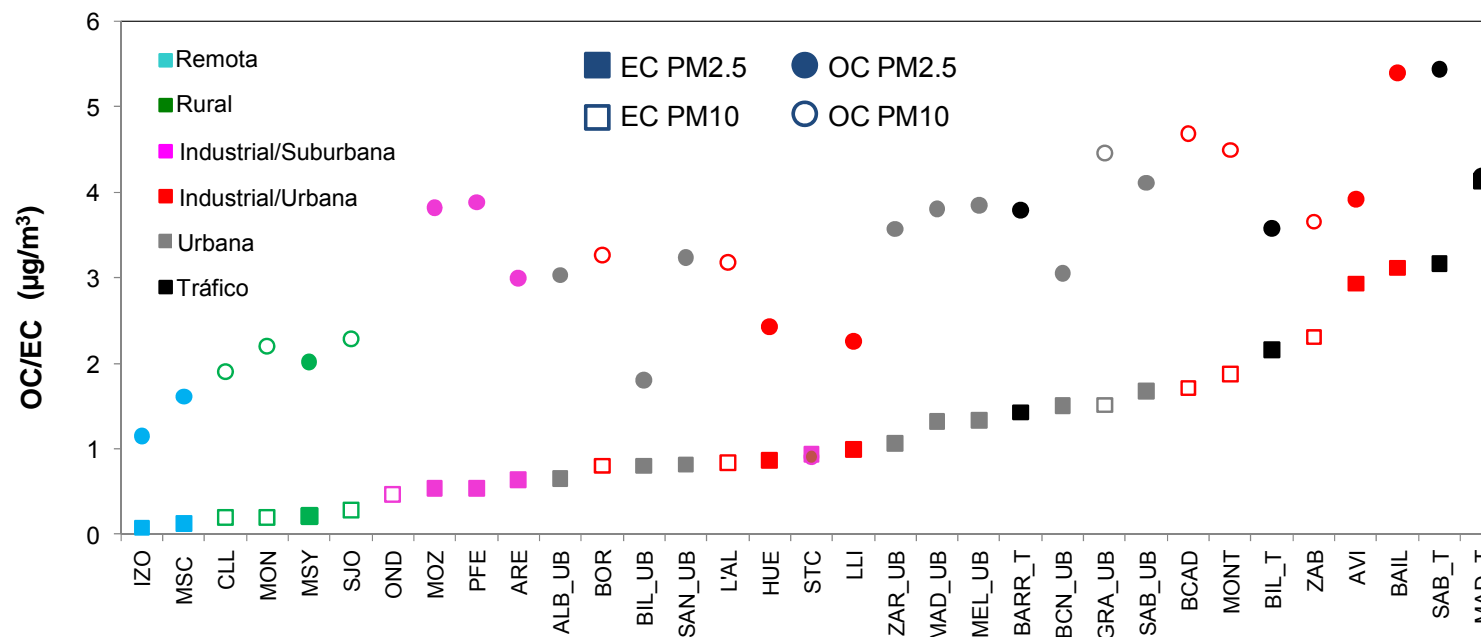


Figura 3.4.12. Concentraciones medias de EC y OC registradas en 33 estaciones seleccionadas en este estudio, ordenadas de menor a mayor concentración e indicando el tipo de estación.

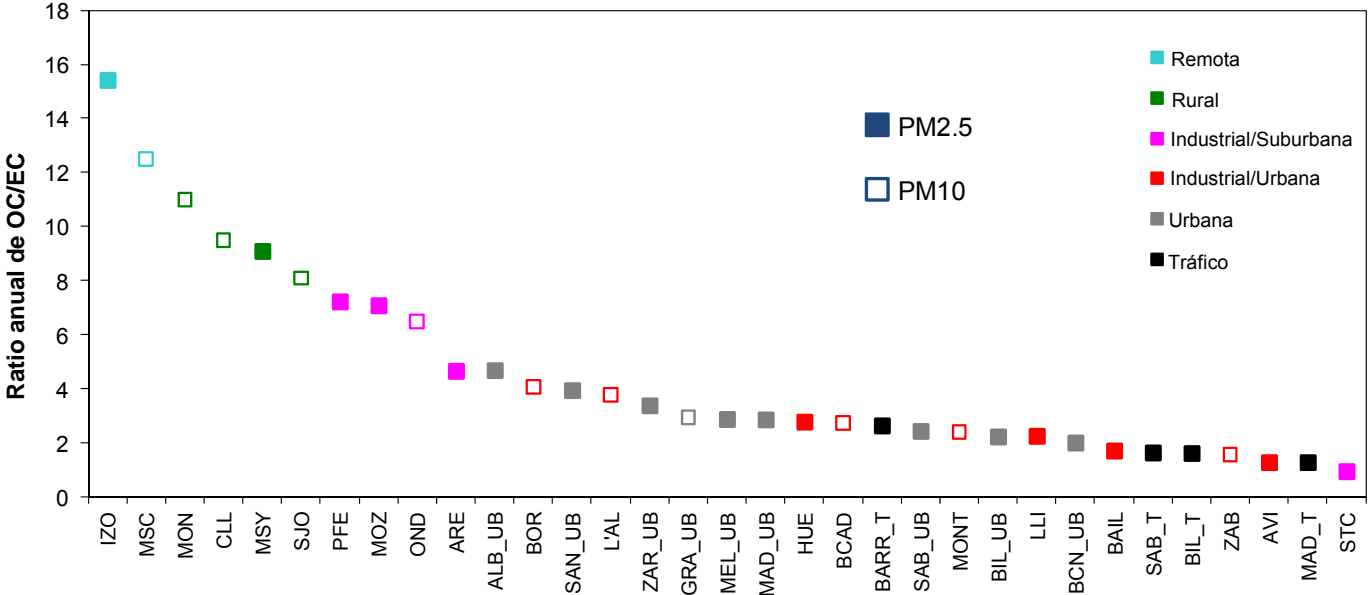


Figura 3.4.13. Ratio anual de OC/EC registrado en 33 estaciones seleccionadas en este estudio, ordenadas de menor a mayor concentración según el tipo de estación.

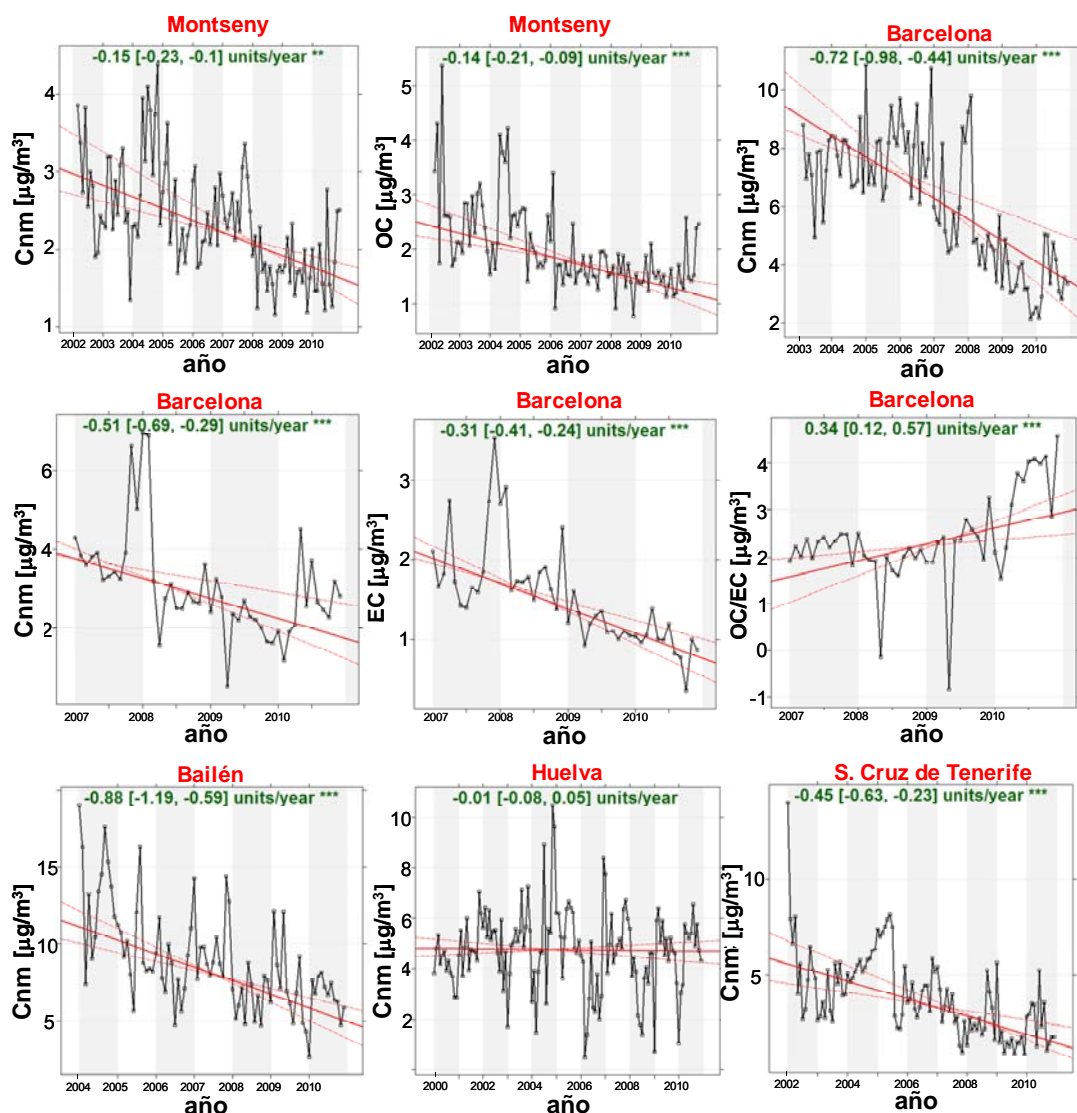


Figura 3.4.14. Análisis de tendencias temporales para el Cnm en la fracción PM_{2.5} en Montseny, Barcelona, Bailén, Huelva y Santa Cruz de Tenerife. La línea roja continua muestra la tendencia estimada y las líneas discontinuas muestran los intervalos de confianza al 95%. La tendencia general y los intervalos de confianza (en paréntesis) se muestran en la parte superior de cada figura en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ por año. ** y *** muestran niveles de confianza de 0.01 y 0.001. También se muestran las tendencias de OC en Montseny y de OC, EC y OC/EC en Barcelona.

Variación estacional

Se observa una variación estacional clara en las concentraciones de OC y EC en estaciones urbanas, regionales y remotas. Como ejemplo, describiremos la variabilidad observada en Madrid, Barcelona, Montseny y Montsec (Figura 3.4.15).

Las concentraciones de OC son más altas durante invierno en las estaciones de tráfico y urbana, decreciendo en los meses más cálidos. Esto puede estar relacionado con las condiciones atmosféricas, con importantes episodios anticiclónicos registrados en la península Ibérica durante invierno, produciendo una acumulación de contaminantes en los entornos cercanos a la fuente de emisión. Además, las bajas temperaturas impiden que los compuestos orgánicos semivolátiles se volatilicen.

Por el contrario, las concentraciones de OC los entornos remoto y rural incrementan durante los meses cálidos. Esto está relacionado con el incremento de emisiones biogénicas durante el verano (Seco et al., 2011), pero también con las condiciones atmosféricas características de esta estación, que favorecen los procesos fotoquímicos (elevadas concentraciones de O₃, elevada radiación UV y elevada temperatura, coincidente con emisiones biogénicas de VOCs) y la recirculación de masas de aire sobre el área (Pérez et al., 2008).

Es posible concluir que la variación de los niveles de OC y EC está principalmente regulada por las condiciones meteorológicas de dispersión. En la estación regional de Montseny, las concentraciones de EC son máximas en invierno, lo que está relacionado con la influencia de episodios de contaminación regional, y en Septiembre-Octubre, cuando estos altos niveles se relacionan con la quema de residuos agrícolas u otras fuentes regionales. En la estación remota de Montsec, el único incremento claro de las concentraciones de EC se produce en Septiembre, probablemente asociado a la quema de biomasa. En invierno no se distingue un máximo claro, probablemente debido a que la estación permanece por encima de la capa de mezcla atmosférica durante la mayor parte del tiempo.

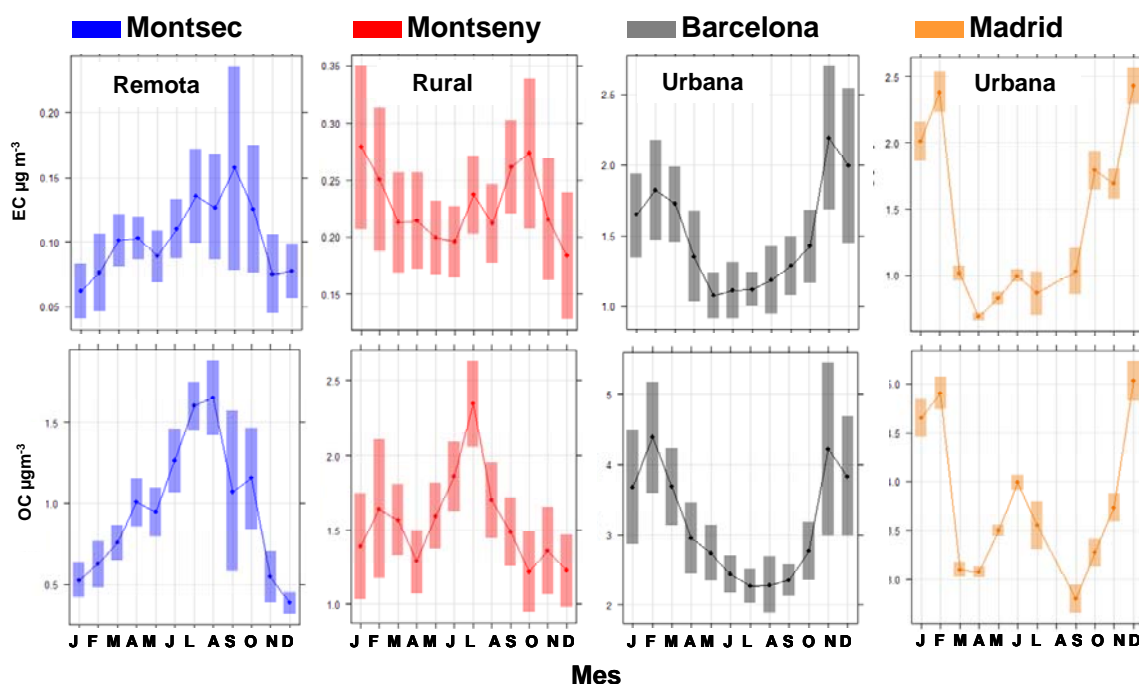


Figura 3.4.15. Concentración media mensual de OC y EC en la fracción PM_{2.5} en Montsec, Montseny, Madrid y Barcelona. Las barras representan el intervalo de confianza al 95%.

Evolución diaria y semanal

Se observan diferencias marcadas en la evolución horaria de los niveles de EBC en los diferentes tipos de estaciones (Figura 3.4.16). En los ambientes urbanos de Barcelona y Granada, las concentraciones de EBC trazan de forma clara la contribución del tráfico rodado, con máximos coincidentes con las horas de máximo tráfico durante los días laborales.

En las estaciones rurales y remotas, sólo se registra un máximo de EBC durante la tarde, coincidiendo con la llegada de contaminación desde las áreas de emisión por medio de la brisa de montaña.

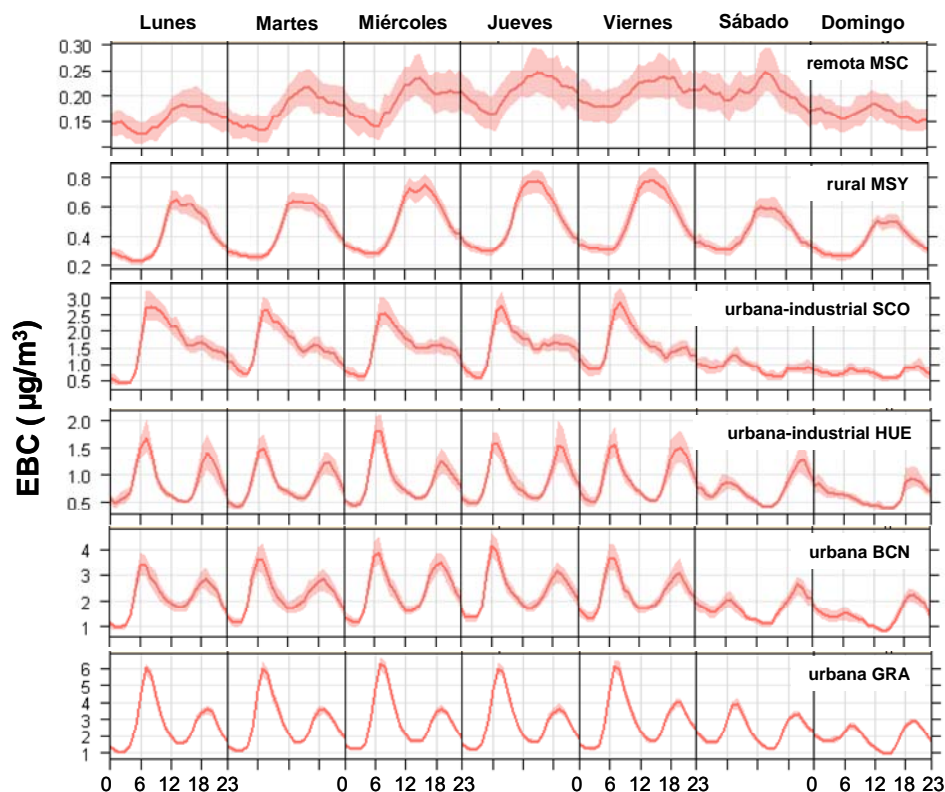


Figura 3.4.16. Patrones diarios promedio de EBC en diferentes estaciones Españolas. El área sombreada representa los intervalos de confianza al 95%.

Conclusiones e implicaciones para la legislación de calidad del aire

La contaminación urbana (y en casos muy concretos la industrial) es la responsable de los incrementos en los niveles de aerosoles carbonosos en España, con un impacto menor de las emisiones procedentes de la quema de biomasa. En WHO (2012) se concluyeron efectos negativos en la salud derivados de las emisiones de BC o de sustancias que condensan sobre el carbono, indirectamente medidas por las determinaciones de BC. Según ese mismo informe, hay evidencias suficientes para concluir una asociación entre morbilidad y mortalidad cardiopulmonar y exposición a BC.

En la actualidad no existe ningún método estandarizado para determinar las concentraciones de EBC o EC, pero en WHO (2013) ya se ha indicado la necesidad de establecer guías de calidad del aire para BC. En un informe técnico para la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA), se concluye que el muestreo de EBC sería viable en las redes actuales de calidad del aire Europeas (Viana et al., 2013).

Las variaciones horarias de EBC reflejan el impacto de las emisiones del tráfico rodado en las estaciones urbanas y por tanto EBC puede ser considerado un buen trazador de este tipo de emisiones. En estaciones rurales y remotas, el origen de este contaminante puede ser atribuido a otras fuentes y procesos, con concentraciones medias considerablemente más bajas y por tanto un impacto mínimo en la calidad del aire y la salud. Los niveles de EBC muestran una correlación significativa y constante

con los niveles de EC en estaciones urbanas a lo largo de España. Así, aunque ambos parámetros no sean exactamente idénticos, pueden ser considerados como equivalentes y ambos serían apropiados para trazar el impacto de emisiones antropogénicas.

La exposición a concentraciones de OC también tiene un impacto potencial en la salud. En Verma et al. (2009), los autores concluyeron una alta actividad redox de este compuesto, tanto en su forma primaria como secundaria. Transformaciones fotoquímicas de emisiones primarias a través del envejecimiento atmosférico intensifican los efectos toxicológicos de las partículas primarias en términos de generación de estrés oxidativo y daño celular. Nuestros resultados muestran un ratio OC/EC muy variable en ambientes urbanos dependiendo de las fuentes de contaminación presentes. Además, en entornos urbanos la formación de compuestos orgánicos secundarios es más rápida debido a la oxidación regional o local de compuestos orgánicos volátiles en un ambiente altamente reactivo. En consecuencia, medidas de las concentraciones de C_{nm} (OC+EC) podrían ser un buen indicador para el control de la calidad del aire, aportando una información más valiosa que las medidas de los niveles de EBC, dado que se espera una reducción de las concentraciones de este contaminante con la entrada en vigor de la norma EURO6.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Composición de PM en aire ambiente

Dada la gran variabilidad de fuentes emisoras y las reacciones y transformaciones que tienen lugar durante su residencia, el PM es una mezcla compleja de diferentes compuestos que pueden estar asociados entre sí en la misma partícula o formando partículas diferentes. La concentración relativa de los diferentes componentes del material particulado dependerá de dichas fuentes de emisión y de factores geográficos y climáticos que condicionan su estabilidad, dispersión y deposición. Por ello, el PM y su composición se caracterizan por una gran variabilidad espacial y temporal.

Uno de los componentes mayoritarios del PM son las **partículas carbonosas**. Dentro de este grupo se incluye el **carbono orgánico (OC)** que forma parte de la **materia orgánica (OM)**, fragmentos vegetales y de insectos, polen, partículas, compuestos orgánicos volátiles, etc), y el **carbono elemental (EC)**, emisiones de diesel, y en general carbono granítico inquemado). En España, la concentración de OC+EC para las fracciones gruesa y fina, aumenta desde los niveles mínimos en estaciones de fondo de 2-4 µg/m³ (áreas rurales) hasta 4-11 µg/m³ para la mayoría de los emplazamientos urbanos y suburbanos, a excepción de los *hotspots* de tráfico intenso en ciudades y algunos *hotspots* industriales, en los que los niveles superan normalmente los 10 µg/m³. Los resultados muestran un ratio OC/EC muy variable en ambientes urbanos dependiendo de las fuentes de contaminación presentes. Además, en entornos urbanos la formación de compuestos orgánicos secundarios es más rápida debido a la oxidación regional o local de compuestos orgánicos volátiles en un ambiente altamente reactivo. En consecuencia, medidas de las concentraciones de C_{nm} (OC+EC) podrían ser un buen indicador para el control de la calidad del aire, aportando una información más valiosa que las medidas de los niveles de EBC, dado que se espera una reducción de las concentraciones de este contaminante con la entrada en vigor de la norma EURO6

El conjunto de compuestos orgánicos formados en la atmósfera a partir de precursores gaseosos tanto antropogénicos como naturales se conoce como **carbono orgánico secundario**, o **SOC** (*Secondary Organic Carbon*). Estos se diferencian así del **carbono orgánico primario**, o **POC** (*Primary Organic Carbon*). Los resultados muestran que entre un 40 y 70% del OM registrado en zonas urbanas y de fondo regional de España es SOA, es decir compuestos orgánicos emitidos en fase gas y que dan lugar a PM formado en la atmósfera. En el caso de Madrid y Barcelona estas proporciones suponen que alrededor de 4-5 µg/m³ sobre 11-13 µg/m³ de la materia carbonosa en PM₁₀ no se emiten como tal sino que se generan a partir de COVs en la atmósfera. Ello ha de ser tenido muy en cuenta al diseñar los planes de mejora de calidad del aire, puesto que todos los modelos subestiman la contribución del SOA de forma muy marcada, y en los inventarios de emisión no se contemplan como tales.

La **materia mineral o cristal** en PM₁₀ aumenta su concentración desde <6 µg/m³ en estaciones de fondo rural, a 6-8 µg/m³ en emplazamientos suburbanos hasta los >8 µg/m³ en prácticamente el resto de estaciones. Con excepción de áreas cerámicas y zonas bastante áridas con trabajos de construcción, cementeras y cerámicas, donde se ha registrado una carga de materia mineral de 9-16 y 18 µg/m³ de media anual, los valores más altos (12-15 µg/m³) se han alcanzado en emplazamientos urbanos de tráfico intenso o *hotspots* y cerca de las fuentes industriales de emisiones primarias. Obviamente, la fracción mineral en PM_{2.5} es también elevada cerca de las ubicaciones de tráfico intenso y en emplazamientos industriales específicos (3-6 µgPM_{2.5}/m³), aunque las concentraciones son siempre mucho más reducidas que en PM₁₀ (12-15 µgPM₁₀/m³). Sin embargo, a pesar de esta disminución relativa es importante destacar

las todavía altas concentraciones absolutas de partículas crustales en la fracción fina (PM_{2.5} y por tanto con mayor capacidad para ser inhaladas) en los emplazamientos de fondo urbano y de tráfico intenso, donde los niveles varían en el rango de 3 a 6 y 2 a 3 µg/m³, respectivamente. Además del tráfico rodado, como fuente importante de materia mineral, es necesario destacar la demolición y la construcción en zonas urbanas, así como las grandes obras públicas.

Los niveles de **compuestos inorgánicos secundarios** (sulfato, nitrato y amonio) en la fracción gruesa alcanzan concentraciones típicamente <8 µg/m³ en la mayoría de las estaciones de medida estudiadas, aunque superan 10 µg/m³ en determinadas zonas industriales y de tráfico. Una vez más, la fracción fina es inferior a la gruesa (generalmente 65-85%).

Los niveles de **sulfato** no marino en PM₁₀ (mayoritariamente (NH₄)₂SO₄) son inferiores en estaciones rurales, suburbanas y de fondo urbano (<4 µg/m³) que en estaciones de tráfico e industriales (4-7 µg/m³), y la fracción PM_{2.5} es siempre menor que la gruesa (70%). Las mayores concentraciones se miden en las áreas caracterizadas por mayores emisiones de SO₂, aunque la formación de estos compuestos sulfatados también depende de la meteorología. Así, los niveles máximos de sulfato se registran en zonas industriales y bajo influencia de transporte marítimo intenso (costa Mediterránea y Estrecho de Gibraltar).

El **nitrato** atmosférico resulta de la oxidación de los NO_x. Los niveles de nitrato se caracterizan por presentar un marcado gradiente espacial a través de la Península Ibérica que alcanza su máximo en la costa mediterránea, y que es independiente de las emisiones a escala local o regional de los precursores gaseosos de este compuesto. Este gradiente se observa al margen del tipo de estación, ya que estaciones industriales de características similares presentan niveles medios muy diferentes (2 y 4 µg/m³ en PM₁₀ respectivamente). Asimismo, grandes ciudades como Madrid, con una flota de vehículos muy superior al resto de ciudades españolas, presenta niveles de nitrato próximos a 2.5 µg/m³, muy inferiores a los de ciudades costeras (sobre todo mediterráneas), la mayoría >3.5 µg/m³. Una posible explicación para este gradiente espacial se apoya en los mayores niveles de **amonio** (NH₄⁺) característicos de la costa mediterránea y en especial del NE peninsular, consecuencia de las emisiones agrícolas y ganaderas de **amoníaco** (NH₃). De este modo, los máximos niveles de nitrato (4-6 µg/m³) se detectan en áreas altamente industrializadas y urbanas del Mediterráneo mientras que en el resto de estaciones industriales (costa atlántica o cantábrica), urbanas y regionales se registran niveles de nitrato entre 2-3 µg/m³, y los niveles mínimos se registran en una estación rural del norte de la Península. Otra posible causa es la elevada humedad en zonas costeras, que puede favorecer la oxidación de NO_x a ácido nítrico y la consiguiente formación de nitrato amónico.

Los niveles de amonio en las fracciones fina y gruesa son <2 µg/m³ en la mayoría de estaciones analizadas, con excepción de aquellas zonas con elevadas **emisiones de amoníaco agropecuario** a escala regional y determinadas zonas industriales. Este hecho es muy relevante, puesto que si no se encuentran en la atmósfera elevadas concentraciones de amoníaco el ácido nítrico puede permanecer en forma de gas y depositarse atmosféricamente en plazos muy breves, mientras que si el ácido nítrico se emite en un escenario regional con elevadas emisiones agropecuarias de amoníaco se forma nitrato amónico en fase particulada, con el consiguiente incremento de PM.

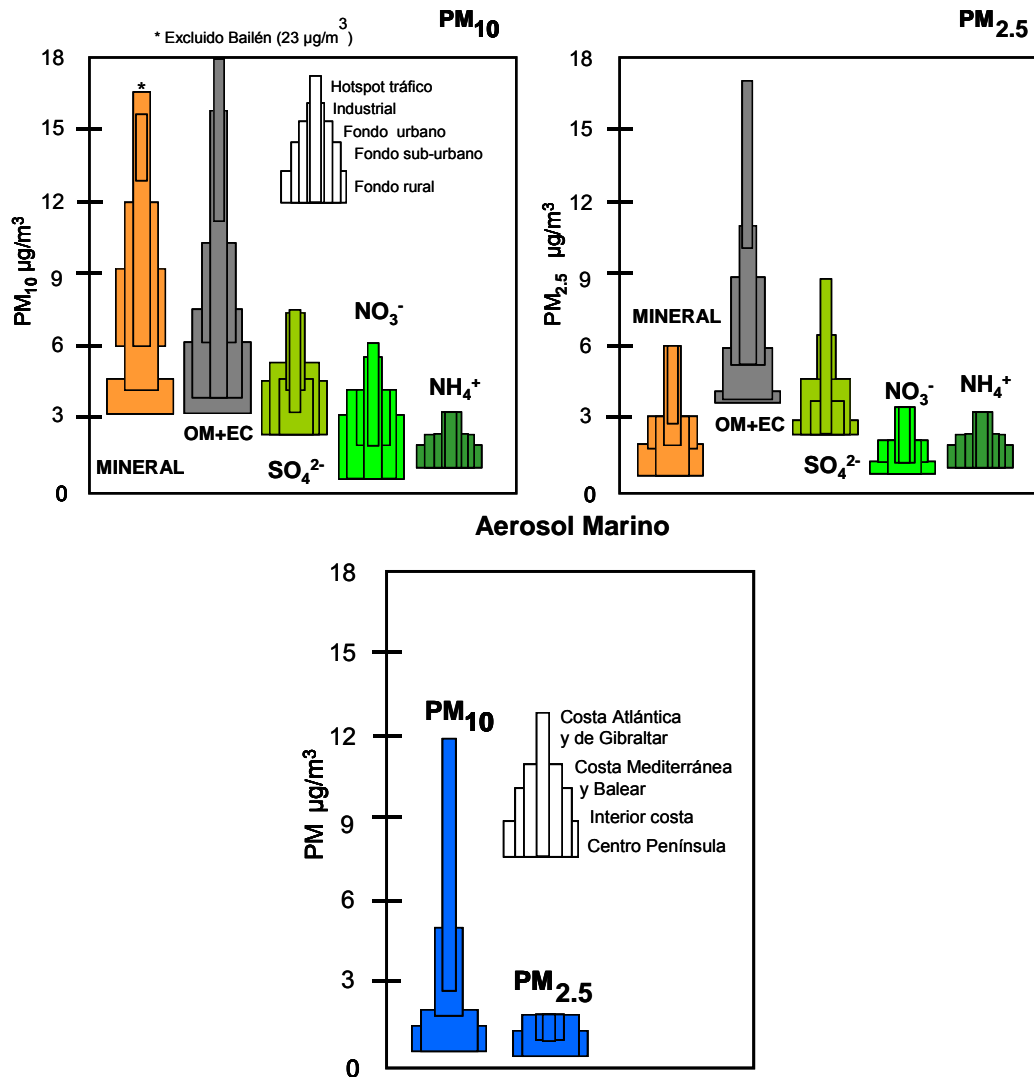


Figura 4.1.1. Rango de niveles de los principales componentes de PM₁₀ y PM_{2.5} en estaciones urbanas, industriales y rurales en España.

En el caso del **aerosol marino**, se observa la misma preferencia por la fracción gruesa que la observada en la materia mineral. Tal como era de esperar, los niveles son especialmente reducidos en el interior peninsular (alrededor de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y se duplican en entornos costeros, alcanzando $11.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Canarias. La contribución del aerosol marino en PM₁₀ en las estaciones ubicadas en la costa atlántica, costa de Baleares y suroeste de la cuenca Mediterránea (Gibraltar, Melilla) alcanza niveles de entre 4 y $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como promedio anual. Los niveles de aerosol marino en PM_{2.5} son inferiores y siempre $< 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

A modo de resumen, en la Figura 4.1.1 se muestran los rangos de variación de los principales componentes de PM₁₀ y PM_{2.5} en estaciones españolas en función del tipo de estación: fondo rural, fondo sub-urbano, fondo urbano, industrial o de tráfico.

Por último, en lo referente a **elementos traza**, en los entornos con menores niveles de contaminación (Monagrega, Bemantes y Montseny), los niveles de la mayoría de los elementos se encuentran entre 0.1 - $10 \text{ ng}/\text{m}^3$, y únicamente Zr, Mo, Ni, V, Ti, Ba, Cu, Pb, Zn (en orden creciente) superan el valor de $1 \text{ ng}/\text{m}^3$. Los niveles de los elementos traza incrementan con el grado de contaminación de origen antropogénico, hasta

alcanzar a registrarse en algunas ocasiones niveles de Ti, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Sn, W, Mn y Pb 10 veces superiores a los registrados en estaciones de fondo rural. Tras comparar los resultados obtenidos en las diferentes estaciones de estudio es posible extraer las siguientes conclusiones:

1. Los niveles de antimonio (Sb), cobre (Cu), bario (Ba), zinc (Zn), estroncio (Sr) y titanio (Ti) son relativamente elevados en áreas urbanas respecto a otras zonas con influencia de emisiones industriales variadas. Ello es atribuible, pues, a las emisiones del tráfico rodado. Así, los dos primeros se deben sin duda a las emisiones de la abrasión de los frenos, y los dos segundos a la abrasión de los neumáticos, pues son utilizados típicamente como trazadores de dichas fuentes. Finalmente, los relativamente elevados niveles de Sr y Ti pueden deberse probablemente a la abrasión del firme de rodadura. C, Cu, Fe, Sb, S, Mn, Zn y Ba son componentes principales de los frenos, aunque su concentración puede variar mucho de unas marcas a otras. En cuanto a las ruedas, las concentraciones de Zn y S pueden ser bastante elevadas. Así, la elevada densidad de tráfico rodado y la acumulación de los productos de abrasión sobre el firme de rodadura, ha creado un nuevo escenario, en el que los niveles de los metales citados son más elevados en las aglomeraciones urbanas densamente pobladas no industriales, pero con intenso tráfico, que alrededor de determinados focos industriales.
2. Los niveles de Cr, Mn, Ni, Zn, Mo, Se, Sn y Pb son relativamente elevados en áreas bajo la influencia de industrias del acero. Destacan especialmente los casos de Santander y Monzón con respecto al Mn (elemento regulado por la OMS por sus propiedades oxidativas), donde se registran promedios anuales de 166 y 135 ng/m³, respectivamente, que contrastan con el valor límite de 150 ng/m³ establecido por la OMS. Estas elevadas concentraciones son debidas a la influencia de focos industriales cercanos.
3. Los niveles de V, Cr, Ni y Mo son relativamente elevados en áreas bajo la influencia de industrias dedicadas a la producción de acero inoxidable. Los niveles de V y Ni en zonas costeras (La Línea, Algeciras, Melilla) podrían estar también relacionados con las emisiones de complejos petroquímicos y con la combustión de fuel-oil (centrales térmicas y/o transporte marítimo).
4. Los niveles de As, Bi y Cu son relativamente elevados en zonas bajo influencia de la metalurgia del cobre. Asimismo, se han detectado niveles elevados de As en áreas en las que se produce combustión de carbón con fines residenciales (calefacciones, por ejemplo en Madrid y Ponferrada).
5. Los niveles de Zn son relativamente elevados en zonas bajo la influencia de la metalurgia del zinc.
6. Los niveles de V y Ni son relativamente elevados únicamente en dos de las zonas bajo influencia de complejos petroquímicos y/o transporte marítimo (Algeciras-La Línea, Melilla), y no en el resto (Cartagena, Huelva, Puertollano y Tarragona) en las que los niveles de estos dos elementos se encuentran dentro del rango habitual en estaciones urbanas.
7. El área de producción cerámica en el Este peninsular se caracteriza por los elevados niveles de Zn, As, Se, Zr, Cs, Tl y Pb, que resultan de la producción y uso de componentes de esmaltes cerámicos.
8. Merecen destacarse también, sin ser preocupante, los relativamente elevados niveles de Tl (elemento no regulado en calidad del aire pero de elevada toxicidad) alrededor de procesos industriales que utilizan materia prima mineral y la someten a alta temperatura.

El análisis de la tendencia temporal de compuestos mayoritarios y traza en una estación de fondo urbano en Barcelona y en un entorno rural en el parque natural de Montseny, revelaron una tendencia decreciente para la mayoría de compuestos

químicos que integran la fracción PM_{2.5}, tanto mayoritarios como traza, cuya causa parece residir en la combinación de dos factores: a) la reducción de las emisiones de tráfico rodado y marítimo y de las emisiones industriales debido a la introducción de mejoras ambientales, unidas a la menor actividad económica del país por la situación de crisis y b) las condiciones meteorológicas favorables para la calidad del aire, especialmente durante 2009 y 2010. Si bien se observa una ligera subida de las concentraciones para el año 2011, en ningún caso se alcanzan los niveles registrados a los inicios del periodo de estudio e incluso para la materia crustal y para aquellos elementos traza generados en la producción industrial y en la quema de fuel oil, los niveles se mantienen muy similares entre 2010 y 2011. No obstante, hay que ser prudentes, y no relajar el desarrollo e introducción de mejoras ambientales enfocadas principalmente al tráfico, pues condiciones meteorológicas menos favorables y/o una reactivación de la economía se reflejaría en el aumento de contaminantes atmosféricos perjudiciales desde una perspectiva de salud pública.

4.2. Contribución de fuentes

La aplicación de modelos receptores a las bases de datos de especiación química de PM₁₀ y PM_{2.5} para la determinación de las contribuciones de las fuentes de emisión a los niveles en aire ambiente han permitido identificar 8 principales fuentes: tráfico vehicular, materia mineral africana, materia mineral local, industria, sulfato secundario, nitrato secundario, aerosol marino y emisiones domésticas y residenciales. Al margen de estas fuentes comunes a la mayoría de estaciones, se ha identificado también la contribución de fuentes como la quema de biomasa a escala residencial.

Tráfico: se trata de la fuente de partículas más generalizada en todas las estaciones de estudio, con contribuciones a la masa que oscilan entre el 7% y el 46% de PM₁₀ y 6% y 52% de PM_{2.5}, desde las estaciones de fondo regional a las orientadas al tráfico rodado. Tal como era de esperar, se observa un gradiente en las contribuciones del tráfico vehicular que son máximas en estaciones de tráfico (Madrid-Escuelas Aguirre, Barcelona-Sagrera o Cartagena-Bastarreche), y mínimas en estaciones típicamente industriales o rurales como Puertollano o Monagrega.

Materia mineral: la materia mineral no africana ni procedente del tráfico vehicular está asociada a procesos de emisión como el de la construcción y demolición (tanto emisiones directas, como las asociadas al transporte de materiales y de residuos) y a la resuspensión de zonas semi-áridas, no pavimentadas y parques, entre otros. La contribución de la materia mineral a los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} se ha detectado en todas las zonas de estudio. En promedio las estaciones urbanas presentan un 10-18% de PM₁₀, excepto en Barcelona que puede llegar hasta un 20%, en Zaragoza con un 22% y en Madrid-Escuelas Aguirre en la que alcanzó un 26% en 2011. Llama la atención la fuerza de esta fuente en Monzón (41% de PM₁₀) aunque probablemente represe una mezcla de fuentes minerales de origen natural y antropogénico (del tráfico e industrial). En las zonas costeras, insulares y de fondo regional esta contribución suele ser menor. En PM_{2.5}, la contribución es inferior y está en la mayoría de los casos entre el 5 y el 10% aunque en el caso de Zaragoza y Monzón se eleva hasta el 14%.

Industrial: la fuente industrial agrupa desde industrias específicas (acerías, cobre, papeleras, etc.) hasta las emisiones de los buques, dependiendo de la zona de estudio. Su contribución es máxima en Puertollano, Bemantes, la zona cerámica, Huelva, Monagrega y Monzón, donde se alcanzan valores desde el 37 al 27% de PM₁₀, y algo inferiores en PM_{2.5}. La comparación de la contribución entre áreas es difícil, ya que en muchas zonas con bajo desarrollo industrial, la contribución de la industria está agrupada en un factor de compuestos secundarios regionales, mientras

que en zonas industriales, gran parte del factor secundario se agrupa en la contribución industrial. En zonas costeras (Barcelona, Melilla, Gibraltar, Palma), con elevadas emisiones de buques, tanto en el atraque como procedentes del tráfico marítimo (como Gibraltar), la contribución de éstas a los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} se estima entre el 3 y el 5%.

Sulfato regional: la fuente de sulfato secundario se asocia al transporte a meso-escala (aportes regionales industriales) y a larga distancia de masas de aire, dado su elevado tiempo de residencia en la atmósfera. El sulfato amónico se produce en la atmósfera a partir de precursores gaseosos (SO₂, principalmente de la industria y de los buques, y NH₃, procedente en su gran mayoría de las emisiones agropecuarias). Consecuentemente, su contribución a los niveles de PM₁₀ no presenta variaciones especialmente significativas entre las distintas estaciones de medida, y oscila en el rango 8-23% en la mayoría de las zonas de estudio. La contribución más elevada se registra en la estación de fondo regional de Montseny, probablemente debido al carácter regional de esta estación y a la elevada densidad industrial de la región. En PM_{2.5}, la contribución del sulfato secundario oscila en el rango 21-38% de la masa de partículas, con niveles ligeramente inferiores en zonas industriales como Puertollano (18%), debido a la existencia de un factor industrial local al que se asocia mayoritariamente el sulfato. Finalmente, es necesario destacar que el sulfato secundario incluye con frecuencia un porcentaje variable de la varianza del nitrato.

Nitrato regional: la fuente de nitrato regional se asocia a la formación de nitrato amónico a partir de precursores gaseosos (NO₂, principalmente del tráfico vehicular y de la industria, y NH₃, procedente en su gran mayoría de las emisiones agropecuarias). En algunas estaciones esta fuente no se ha identificado, pues el nitrato amónico se ha agrupado con emisiones locales como tráfico rodado e industria. Su contribución a los niveles de PM₁₀ presenta variaciones entre las distintas estaciones de medida, con contribuciones máximas en Albacete (21%), Zaragoza (18%) y en la costa mediterránea (10-16%). En PM_{2.5}, la fuente de nitrato regional se identifica en un número limitado de zonas de estudio, con contribuciones variables en 5-18% de la masa, con una alta contribución de nuevo en Albacete (29%). Una excepción la constituye Burgos, pero ésta es debida a que en PM₁₀ se agrupa el nitrato en la fuente de sulfato regional, mientras que en PM_{2.5}, es el sulfato el que se agrupa en la fuente regional de nitrato (debido a la incapacidad del modelo de resolver simultáneamente ambas fuentes). Por tanto las elevadas contribuciones de dichas fuentes corresponden en realidad a la suma de las dos.

Materia mineral africana: la contribución de la materia mineral africana a los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} ha sido calculada aplicando la metodología de referencia (Escudero et al., 2007) en todas las estaciones de medida con la excepción de Madrid-Escuelas Aguirre, en la que el modelo PMF permitió discriminar este factor de modo independiente. Se trata de un resultado destacable, dado que es la única estación en este estudio que ha permitido realizar dicha discriminación y cuantificar así la contribución de esta fuente a través de un modelo estadístico. En promedio, se detecta un gradiente decreciente de Sur a Norte de la Península Ibérica independiente del tipo de estación de medida, con contribuciones a la masa de partículas que varían entre 3-20% para PM₁₀ y 2-10% para PM_{2.5}.

Domésticas y residenciales: generalmente la contribución de estas fuentes a los niveles de PM en aire ambiente es muy baja, o aparece incluida en las contribuciones de sulfato y nitrato regionales, o las del tráfico. Solamente en aquellos emplazamientos donde aún se utiliza carbón con fines domésticos y residenciales (Ponferrada, Puertollano y Madrid) se ha identificado de forma aislada esta contribución, que puede llegar a suponer desde el 2% de PM₁₀ en Puertollano, hasta el 9 y el 13% en Madrid y

Ponferrada. En PM_{2.5} su contribución aumenta, desde 5% en Puertollano, hasta el 19 y el 18% en Madrid y Ponferrada.

Aerosol marino: el aerosol marino alcanza contribuciones máximas en zonas costeras e insulares atlánticas, llegando al 35% del PM₁₀ en las Palmas y el 20% en Santander. La zona insular mediterránea puede registrar contribuciones de aerosol marino de 16% de PM₁₀ (Bellver en Palma), mientras que la costa mediterránea peninsular y africana alcanza valores en el rango de 5 a 15% de PM₁₀, con valores superiores próximos al estrecho de Gibraltar. En el centro de la Península estas contribuciones varían entre el 3 y el 9%. En lo referente a PM_{2.5}, casi todas las zonas de estudio presentan contribuciones de aerosol marino inferiores a 3%, excepto Avilés, Santander, la zona de Gibraltar y las Palmas, donde se registran contribuciones del 8 al 13%.

4.3. Recomendaciones

Las conclusiones sobre los trabajos realizados en la interpretación de la variabilidad de niveles, composición y contribución de fuentes de PM en España han sido resumidas en apartados anteriores. A continuación proponemos recomendaciones en base a dichas conclusiones.

1. Se registran incumplimientos de los valores límite y objetivos de NO₂, PM₁₀ y PM_{2.5}, principalmente en estaciones de tráfico, y de demolición-construcción, además de algunos *hotspots* industriales específicos. La Comisión Europea ha abierto expediente sancionador a 20 zonas de calidad del aire en España por haber sobrepasado los valores límite de PM₁₀, fijados ya desde 2005. En el caso de NO₂, los valores límite a cumplir en 2010, se superan también en una proporción similar de las zonas de calidad del aire. Por estos motivos es urgente desarrollar planes rápidos y efectivos de reducción de emisiones atmosféricas de estos contaminantes.

2. En el caso de NO₂, el problema de las superaciones es casi exclusivo del tráfico rodado en zonas urbanas, debido a la alta densidad del tráfico y a la elevada proporción de vehículos diesel de la flota española. La elevada densidad de motores diesel han causado que el problema del NO₂ primario (emitido del motor, y no producido a partir de la conversión de NO a NO₂) sea el causante de las superaciones de los valores límite. La solución principal es la de disminuir la densidad del tráfico y no la de desviar el tráfico hacia las circunvalaciones. De manera urgente, la medida de reducir la densidad debe ir acompañada con medidas tecnológicas, como la aplicación de catalizadores selectivos a los vehículos de la Administración (transporte público, vehículos de recogida de residuos, entre otros) y de transporte escolar.

3. En el caso del PM las contribuciones del tráfico a los niveles en aire ambiente de PM₁₀ y PM_{2.5}, son generalmente de entre 35 y 50 %. En el caso de PM₁, son superiores al 50%. Existen además *hotspots* de construcción-demolición e industriales en donde estas fuentes son también causantes de las superaciones de los valores límite.

4. Para las zonas industriales hay que destacar tres problemas principales: a) Las emisiones primarias canalizadas, b) las emisiones fugitivas y c) las emisiones de precursores gaseosos que dan lugar a PM secundarios. Las primeras son fácilmente controlables, y en muchos casos están ya controladas, pero en los dos casos últimos son necesarias intervenciones de manera urgente.

5. En el caso de las zonas urbanas, el problema de las superaciones de PM podría resolverse aplicando medidas urgentes sobre las emisiones del tráfico y de la demolición-construcción.

6. En lo referente al tráfico, aunque los valores límite de emisión actuales y futuros (ej. EURO5) son estrictos para los nuevos vehículos diesel, éstos solo tienen efecto sobre los vehículos nuevos, y no sobre la mayoría de la flota. Por tanto estas medidas son con efecto a muy largo plazo (>10 años). Además no existe normativa ni actual ni prevista para las emisiones de abrasión mecánica del tráfico (frenos, ruedas y pavimento). Estas emisiones actualmente suponen la mitad de las emisiones primarias de los vehículos. Por ello las medidas tecnológicas (filtros, EGR,...) deben ser siempre acompañadas en su aplicación por medidas no tecnológicas (reducción de la densidad de vehículos).

7. En cuanto a los autobuses y vehículos pesados también se deben aplicar medidas tecnológicas y no tecnológicas. En algunos estudios hemos constatado que

determinadas superaciones de los valores límite de NO₂ y PM se podrían deber a la concentración de autobuses (transporte público y turístico). Además la mayoría de los combustibles alternativos para transporte urbano, utilizados para disminuir emisiones de PM, requieren catalizadores para reducir las emisiones de NO₂.

8. Determinadas Administraciones han comenzado a aplicar medidas para proteger a la población infantil. Entre ellas recomendamos: a) Utilización de autobuses escolares que cumplan EURO5, o bien aplicación de filtros de PM del tipo SCRT y catalizadores a autobuses anteriores. b) Tener en cuenta la distancia a las vías de tráfico intenso para la ubicación de centros escolares. Generalmente se recomienda > 50 m. Ello se tendría que tener en cuenta al planificar la construcción de nuevos centros, pero también se podría actuar sobre el tráfico rodado intenso cercano a determinados centros.

9. Recomendamos muy encarecidamente que se hagan los planes de reducción de emisiones para la mejora de la calidad del aire en base a estudios receptores y no puramente en base a los inventarios de emisión. Así, en una ciudad probablemente al mayor emisión de contaminantes la genera el tráfico en las circunvalaciones, o en focos estacionarios de generación eléctrica, sin embargo la mayor parte de la población se ve afecta por las emisiones del centro urbano, aunque en tonelaje del inventario sean inferiores a otras. Ello se debe a que aunque sean inferiores su emisión se produce de manera próxima y difusa en el área urbana, donde la población está expuesta.

10. Es muy importante incluir en los planes de reducción de emisiones de PM a los precursores gaseosos de las partículas secundarias. Estos son principalmente: NO_x, SO₂, NH₃, COVNM. Hemos de apuntar que alrededor de un 40% como mínimo de PM está constituido por aerosoles secundarios, por tanto si no se reducen las emisiones de sus precursores, hay un 40% del PM que no va a afectarse. Además, disminuir SO₂, sin disminuir NH₃, puede dar lugar a un incremento de nitratos en PM, especialmente en zonas urbanas. En algunas ciudades donde se han aplicado medidas para reducir emisiones del tráfico, y los niveles de PM no han bajado, se puede deber en gran manera a la actuación casi exclusiva sobre las emisiones de PM primarias.

11. Hay que hacer hincapié pues en las concentraciones de amoníaco, sobretodo agropecuario. Sin la reducción de dichas emisiones, la reducción de los niveles de PM secundario inorgánico será difícilmente alcanzable.

12. La demolición y construcción es una de las principales fuentes urbanas de PM₁₀, y en parte de NO₂. Aunque en España hay ordenanzas encaminadas a disminuir las emisiones de dichas fuentes, con frecuencia dichas normas no se llevan a la práctica ni se controla su aplicación por la administración competente. Es urgente tomar acciones, para obligar a la utilización de las mejores técnicas ambientales disponibles, tanto para obras públicas y privadas, como para obras actuales y futuras. Es necesario desarrollar límites normativos de emisiones fugitivas en obras, y aplicar medidas tecnológicas (filtros-catalizadores SCRT a vehículos *on-* y *off-road* relacionados con las obras) y no tecnológicas (asfaltar o cubrir con grava o escoria zonas favoreables a resuspensión, lavar vías de acceso, regar).

13 Las obras emiten contaminantes atmosféricos, no solo por las emisiones fugitivas de polvo mineral, ni por las emisiones de los motores de vehículos, maquinaria y generadores asociados, sino que en el caso de las grandes obras públicas, éstas llevan asociadas el acceso y salida continua de vehículos pesados de transporte de materia primas y residuos. Es necesaria pues una gestión correcta del flujo de estos

vehículos, ya que si se concentran en determinadas puertas-salidas de acceso, pueden ser la causa de las superaciones. Por tanto se sugiere incluir en los planes ambientales de obra, la dispersión de las entradas y salidas, el lavado de los caminos, y el cumplimiento de cubrir la carga con lonas, o transportar el barro con cisternas, entre otras medidas.

14. Es imprescindible tener en cuenta la densidad y proximidad a las vías de tráfico denso y potenciar y desarrollar el transporte público para diseñar y planificar la ciudad y su crecimiento

15. Aunque no siempre se ha tenido en cuenta es del todo imprescindible compatibilizar y evaluar conjuntamente los planes de reducción de emisiones de CO₂, NO_x y PM. Así, algunas medidas encaminadas a reducir emisiones de CO₂, provocan un incremento de la flota diesel, lo cual repercute negativamente sobre PM y NO_x. En otros casos, la aplicación de filtros CRT a autobuses urbanos puede incrementar las emisiones de NO₂, o bien el uso de combustibles alternativos para reducir las emisiones de CO₂ o de PM, pueden conllevar incrementos de NO₂, O₃ ó CH₄.

5. AGRADECIMIENTOS

El presente estudio ha sido financiado por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, S.G. de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial.

Albacete

Se agradece expresamente la colaboración del personal de la Dirección General de Calidad e Impacto Ambiental de la Consejería de Agricultura de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha. En especial a D^a Mónica Carolina Sánchez Romano, D. José María Michelena García, D. Rafael Quiles Zafra, D. Luis Suarez Lasierra y D. Manuel Callejas Casas.

Avilés

Agradecemos al personal de la Dirección General de Calidad Ambiental de la Consejería de Fomento, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente del Principado de Asturias el apoyo prestado durante la planificación y ejecución del muestreo.

Madrid

Se agradece especialmente la colaboración del Área de Gobierno de Medio Ambiente, Dirección General de Calidad, Control y Evaluación Ambiental, del Ayuntamiento de Madrid por las facilidades prestadas para el muestreo en la estación de Escuelas Aguirre.

Aragón

Se agradece especialmente la colaboración del Gobierno de Aragón y de los ayuntamientos de Monzón y Zaragoza.

Agradecemos a las CCAA de Castilla La Mancha, Asturias, Madrid y Aragón la financiación de estudios cuyos resultados se incluyen en la síntesis de los resultados del presente informe.

6. BIBLIOGRAFÍA

Abbey, D.E., Nishino, N., McDonnell, W.F., Burchett, R.J., Knutsen, S.F., Beeson, W.L., Yang, J.X., 1999. Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*. 159 (2), 373–382.

Alastuey A., Querol X., Rodriguez S., Plana F., Lopez-Soler A., Ruiz C., Mantilla E., 2004. Monitoring of atmospheric particulate matter around sources of secondary inorganic aerosol. *Atmospheric Environment* 38, 4979-4992.

Alastuey A., Querol X., Castillo S., Avila A., Cuevas E., Estarellas C., Torres C., Exposito F., García O., Diaz J.P., Dingenen R.V., Putaud J.P., 2005. Characterisation of TSP and PM_{2.5} at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). *Atmospheric Environment* 39, 4715-4728.

Amato F., Pandolfi M., Escrig A., Querol X., Alastuey A., Pey J., Perez N., Hopke PK., 2009a. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmospheric Environment* 43, 2770-2780.

Amato, F., Pandolfi, M., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., 2009b. Spatial and chemical patterns of PM₁₀ in road dust deposited in urban environment. *Atmospheric Environment*, 43 (9), 1650-1659.

Andrews, E.; Saxena, P.; Musarra, S.; Hildemann, L .M.; Koutrakis, P.; McMurry, P. H.; Olmez, I.; White, W. H., 2000. Concentration and composition of atmospheric aerosols from the 1995 SEAVS experiment and a review of the closure between chemical and gravimetric measurements. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 50: 648-664.

Ayuntamiento de Madrid, Diciembre 2010. Inventario de emisiones de contaminantes a la atmósfera en el municipio de Madrid, 1990-2008. Dirección General de Calidad, Control y Evaluación Ambiental.

Birch, M.E. Cary, R.A., 1996. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, *Aerosol Sci. Technol.*, 25, 221-241.

Bruinen de Bruin Y. Koistinen K., Yli-Tuomi T., Kephelopoulos S. and Jantunen M., 2006. A review of source apportionment techniques and marker substances available for identification of personal exposure, indoor and outdoor sources of chemicals, 54 pp. JRC-European Commission.

Bruneekreef B, Janssen NA, de Hartog J, Harssema H, Knape M, van Vliet P., 1997. Air pollution from truck traffic and lung function in children living near motorways. *Epidemiology* 8:298–303.

Bruno, J., Pon, J., Russi, D., 2007. Report on Air Quality and Health: the cost of improvement of air quality (in Catalan), Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient i Habitatge.

Carslaw D.C., Beevers S.D., Tate J.E., 2007. Modelling and assessing trends in traffic-related emissions using a generalised additive modelling approach. *Atmospheric Environment*, 41(26), 5289-5299.

Carslaw, D., Ropkins, K., 2011. Openair: Open-source tools for the analysis of air pollution data. R package version 0.5-11.

Castro L.M., Pio C.A., Harrison R.M., Smith D.J.T., 1999. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmospheric Environment*, 33, 2771-2781.

Chow J.C., Watson J.G., Doraiswamy P., Chen L.-W.A., Sodeman D.A., Lowenthal D.H., Park K., Arnott W.P., Motallebi N., 2009. Aerosol light absorption, black carbon, and elemental carbon at the Fresno Supersite, California. *Atmospheric Research*, 93, 874-887.

Cleveland, R.B., Cleveland, W.S., McRae, J.E., Terpenning, I., 1990. STL: A Seasonal-Trend Decomposition Procedure Based on Loess. *Journal of Official Statistics*, 6, 3-73.

Cusack, M., Alastuey, A., Pérez, N., Pey, J., Querol, X., 2012. Trends of particulate matter (PM_{2.5}) and chemical composition at a regional background site in the Western Mediterranean over the last nine years (2002-2010). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 8341-8357.

de Gouw J., Jiménez J.L., 2009. Organic Aerosols in the Earth's Atmosphere. *Environmental Science and Technology*, in press, Apr. 2009.

Dirección General de Tráfico (DGT), 2012. Available at: <http://apl.dgt.es/EST2/>.

Docherty, K. S., Stone, E. A., Ulbrich, I. M., DeCarlo, P. F., Snyder, D. C., Schauer, J. J., Peltier, R. E., Weber, R. J., Murphy, S. M., Seinfeld, J. H., Eatough, D. J., and Jimenez, J. L. (2008) Apportionment of Primary and Secondary Organic Aerosols in Southern California during the 2005 Study of Organic Aerosols in Riverside (SOAR), *Environ. Sci. Technol.* 42, 7655–7662.

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

Dupont A. (2003) Gelatine sizing of paper and its impact on the degradation of cellulose during aging: a study using size-exclusion chromatography. Dissertation, Faculty of Science, file ID 68922.

Efron, B.; Tibshirani, R., 1993. *An Introduction to the Bootstrap*. Boca Raton, FL: Chapman & Hall/CRC.

Escudero M., Querol X., Pey J., Alastuey A., Pérez N., Ferreira F., Alonso S., Rodríguez S. and Cuevas E., 2007. A methodology for the quantification of the net African dust load in air quality monitoring networks. *Atmospheric Environment* 41, 5516-5524.

Fuzzi, S., Andreae, M. O., Huebert, B. J., Kulmala, M., Bond, T. C., Boy, M., Doherty, S. J., Guenther, A., Kanakidou, M., Kawamura, K., Kerminen, V. M., Lohmann, U., Russell, L. M., and Poschl, U., 2006. Critical Assessment of the Current State of Scientific Knowledge, Terminology, and Research Needs Concerning the role of Organic Aerosols in the 1 Atmosphere, Climate, and Global Change. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2017–2038.

Gangoiti G., Millán M.M., Salvador R., Mantilla E., 2001. Long-range transport and re-circulation of pollutants in the Western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area. *Atmospheric Environment* 35, 6267-6276.

GAW/WMO, 2011. Position of the GAW Scientific Advisory Group on the use of Black Carbon terminology. GAW/WMO SAG – AEROSOL.

Gelencsér A., May B., Simpson D., Sanchez-Ochoa A., Kasper-Giebl A., Puxbaum H., Caseiro A., Pio C. A. and Legrand M., (2007). Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin. *Journal of Geophysical Research*, 112, D23S04, doi:10.1029/2006JD008094.

Harrison R.M., Pio C., 1983. Size differentiated composition of inorganic aerosol of both marine and continental polluted origin. *Atmospheric Environment* 17, 1733-1738.

Harrison, R.M., Sturges, W.T., 1984. Physico-chemical speciation and transformation reactions of particulate atmospheric nitrogen and sulphur compounds. *Atmospheric Environment* 18, 1829–1833.

Harrison R.M., Kito A.M.N., 1990. Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants. *Atmospheric Environment* 24, 2633-2640.

Harrison R.M., Stedman J., Derwent D., 2008. New Directions: Why are PM10 concentrations in Europe not falling? *Atmospheric Environment* (42), 603-606.

Harrison R.M., Yin J., 2008. Sources and processes affecting carbonaceous aerosol in central England. *Atmospheric Environment* 42, 1413-1423.

Harrison, R.M., Yin, Y., Tilling, R.M., Cai, X., Seakins, P.W., Hopkins, J.R., Lansley, D.L., Lewis, A.C., Hunter, M.C., Heard, D.E., Carpenter, L.J., Creasey, D.J., Lee, J.D., Pilling, M.J., Carslaw, N., Emmerson, K.M., Redington, A., Derwent, R.G., Ryall, D., Mills, G., Penkett, S.A., 2006. Measurement and modelling of air pollution and atmospheric chemistry in the UK West Midlands conurbation: overview of the PUMA consortium project. *Science of the Total Environment* 360, 5–25.

Hidy, G.M. 1994. *Atmospheric Sulfur and Nitrogen Oxides: Eastern North America Source receptor Relationships*. Academic Press Inc., San Diego, 447 p.

Hoek, G., Brunekreef, B., Goldbohm, S., Fischer, P., van den Brandt, P.A., 2002. Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study. *Lancet* 360, 1203-1209.

Hopke P.K., Li C.L., Ciszek W., Landsberger S., 1995. The use of bootstrapping to estimate conditional probability fields for source locations of airborne pollutants. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 30, 69-79.

Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053-1123.

MAGRAMA, 2009. Niveles, composición y fuentes de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en España; Cantabria, Castilla León, Madrid y Melilla. Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, IDÆA-CSIC, CIEMAT, Instituto de Salud Carlos III, Universidad de Huelva, Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino, S.D.G. de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial. Junio de 2009.

Millán M.M., Salvador R., Mantilla E., Artífano B., 1996. Meteorology and photochemical air pollution in southern Europe: experimental results from EC research projects. *Atmospheric Environment*, 30(12) 1909-1924.

Millán M., Salvador R., Mantilla E., Kallos G., 1997. Photo-oxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: results from European research projects. *Journal of Geophysical Research* 102, 8811-8823.

Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente de España. Junio de 2009. NIVELES COMPOSICIÓN Y FUENTES DE PM₁₀, PM_{2.5} Y PM₁ EN ESPAÑA: Cantabria, Castilla León, Madrid y Melilla. 404 pp. S.D.G. de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial.

Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente de España y la Agência Portuguesa do Ambiente, (2010): PROCEDIMIENTO PARA IDENTIFICACIÓN DE EPISODIOS NATURALES AFRICANOS DE PM₁₀ Y PM_{2.5}, Y LA DEMOSTRACIÓN DE CAUSA EN LO REFERENTE A LAS SUPERACIONES DEL VALOR LÍMITE DIARIO DE PM₁₀.

<http://www.marm.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/gestion/Naturales.aspx>

MAGRAMA, 2012. Niveles De PM10 y PM2.5 en España: Aragón, Asturias, Castilla La Mancha, y Madrid. Informe realizado para el MAGRAMA, Octubre de 2012.

Ministerio de Medio Ambiente, 2005. Rosas de Viento (1971-2000). Edita: Centro de Publicaciones. Secretaría General Técnica del Ministerio de Medio Ambiente. ISBN: 84-8320-209-3.

Mohr, C., Huffman, J. A., Cubison, M. J., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Kimmel, J. R., Ulbrich, I. M., Hannigan, M. P., and Jimenez, J. L. (2009) Characterization of Primary Organic Aerosol Emissions from Meat Cooking, Trash Burning, and Motor Vehicles with High-Resolution Aerosol Mass Spectrometry and Comparison with Ambient and Chamber Observations, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2443–2449

Moreno T., Querol X., Alastuey A., Pey J., Minguillón MC., Pérez N., Bernabé R., Blanco S., Cárdenas B., Gibbons W., 2008. Lanthanoid Geochemistry of Urban Atmospheric Particulate Matter. *Environmental Science and Technology* 42, 6502-6507.

Moreno T., Querol X., Alastuey A., Viana M., Gibbons W., 2005. Exotic dust incursions into central Spain: Implications for legislative controls on atmospheric particulates. *Atmospheric Environment*, 39, 6109-6120.

Müller, T., Henzing, J. S., de Leeuw, G., Wiedensohler, A., Alastuey, A., Angelov, H., Bizjak, M., Collaud Coen, M., Engström, J. E., Gruening, C., Hillamo, R., Hoffer, A., Imre, K., Ivanow, P., Jennings, G., Sun, J. Y., Kalivitis, N., Karlsson, H., Komppula, M., Laj, P., Li, S.-M., Lunder, C., Marinoni, A., Martins dos Santos, S., Moerman, M., Nowak, A., Ogren, J. A., Petzold, A., Pichon, J. M., Rodriguez, S., Sharma, S., Sheridan, P. J., Teinilä, K., Tuch, T., Viana, M., Virkkula, A., Weingartner, E., Wilhelm, R., and Wang, Y. Q., 2011. Characterization and intercomparison of aerosol absorption photometers: result of two intercomparison workshops, *Atmospheric Measurement Techniques*, 4, 245–268.

Paatero P., Tapper U., 1994. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111-126.

Pacyna J.M., 1998. Source inventories for atmospheric trace metals. *Atmospheric particles* (Eds: Harrison R.M. & Van Grieken R.E.). IUPAC series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, 5, 387-423.

Pakkanen T.A., 1996. Study of formation of coarse particle nitrate aerosols. *Atmospheric Environment* 30 (14), 2475-2482.

Pérez N., Pey J., Castillo S., Viana M., Alastuey A. and Querol X., 2008. Interpretation of the variability of levels of regional background aerosols in the Western Mediterranean. *Science of the Total Environment*, 15, 407(1):527-40.

Pey J., Pérez N., Castillo S., Viana M., Moreno T., Pandolfi M., López-Sebastián J.M., Alastuey A. & Querol X., 2009. Geochemistry of regional background aerosols in the Western Mediterranean. *Atmospheric Research*, 94, 422-435.

Phuah, C. H., Peterson, M. R., Richards, M. H., Turner, J. H., and Dillner, A. M., 2009. A Temperature Calibration Procedure for the Sunset Laboratory Carbon Aerosol Analysis Lab Instrument, *Aerosol Science and Technology*, 43, 1013–1021.

Pio C.A., Cerqueira M., Harrison R.M., Nunes T., Mirante F., Alves C., et al., 2011. OC/EC ratio observations in Europe: re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmospheric Environment* 45, 6121-6132.

Pio C.A., Lopes D.A., 1998. Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere. *Journal of Geophysical Research* (103), 25263-25272.

Plaza J., Artífano B., Salvador P., Gómez-Moreno F.J., Pujadas M., Pio C., 2011. Short-term secondary organic carbon estimations with a modified OC/EC primary ratio method at a suburban site in Madrid (Spain). *Atmospheric Environment* 45, 2496-2506.

Polissar, A., Hopke, P., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F., 1998. Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources. *Journal of Geophysical Research*, 103(D15), 19045-19057.

Pope III, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurnston, G.D., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Journal of the American Medical Association*, 287 (9), 1132-1141.

Putaud, J. P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyryse, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Herrmann, H., Hitenberger, R., Huglin, C., Jones, A. M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Koussa, A., Kuhlbusch, T. A. J., Loschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., and Raes, F., 2010. A European aerosol phenomenology-3: physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe, *Atmos. Environ.*, 44, 1308–1320, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.12.011.

Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Plana F., Mantilla E., Juan R., Ruiz C.R. and Orden A.L. (1999) Characterisation of atmospheric particulates around a coal-fired power station. *International Journal of Coal Geology* 40(2-3), 175-188.

Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Plana F., Ruiz C.R., Cots N., Massagué G., Puig O., 2001. PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan Area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment* 35, 6407-6419.

Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artífano B., Salvador P., García do Santos S., Patier R.F., de la Rosa J., de la Campa A.S., Menendez M. and Gil J.I., 2003. PM₁₀ and PM_{2.5} composition at rural, urban and industrial sites of Spain. *Proceedings of the European Aerosol Conference 2003*, 1-5 September 2003, Madrid, Spain.

Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artífano B., Salvador P., Mantilla E., Santos S.G.D., Patier R.F., Rosa J.D.L., Campa A.S.D.L., Menedez M., 2004a. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *The Science of Total Environment* 334-335, 359-376.

Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Rodríguez, S., Artífano, B., Salvador, P., Garcia do Santos, S., Fernández-Patier, R., Ruiz, C.R., de la Rosa, J., Sanchez de la Campa, A., Menendez, M., Gil, J.I., 2004b Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in Spain. *Journal of Aerosol Science*, 35, 9, 1151-1172.

Querol X., Viana M., Alastuey A., Amato F., Moreno T., Castillo S., Pey J., Rosa J.d.l., Campa A.S.d.l., Artífano B., Salvador P., Santos S.G.D., Fernández-Patier R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillón M.C., Monfort E., Gil J.I., Inza A., Ortega L.A., Santamaría J.M., Zabalza J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 7219-7231.

Querol X., Alastuey A., Moreno T., Viana M., Castillo S., Pey J., Rodríguez S., Artífano B., Salvador P., Sánchez M., Garcia Dos Santos S., Herce Garraleta M.D., Fernandez-Patier R., Moreno-Grau S., Minguillón M.C., Monfort E., Sanz M.J., Palomo-Marín R., Pinilla-Gil E., Cuevas E., 2008. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) across Spain 1999-2005. *Atmospheric Environment* 42, 3964–3979.

Querol X., Pey J., Pandolfi M., Alastuey A., Cusack M., Pérez N., Moreno T., Viana M., Mihalopoulos N., Kallos G., Kleanthous S., 2009. African dust contributions to mean ambient PM₁₀ mass-levels across the Mediterranean basin. *Atmospheric Environment* 43, 4266-4277.

Querol et al., 2012. Bases científico-técnicas para un Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, serie "Informes CSIC". ISBN: 978-84-00-09475-1.

Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Reche, C., Minguillón, M.C, Ripoll, A., Pandolfi, M., Amato, F., Karanasiou, A., Pérez, N., Pey, J., Cusack, M., Vázquez, R., Plana, F., Dall'Osto, M., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., Pío, C., Alados-Arboledas, L., Titos, G., Artiñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández Patier, R., 2013. Variability of carbonaceous aerosols in remote, rural, urban and industrial environments in Spain: Implications for air quality policy. Aceptado para publicación en *Atmospheric Chemistry and Physics*.

Ramana, M V., Ramanathan, V., Feng, Y., Yoon, S.C., Kim, S.W., Carmichael, G R., and Schauer, J.J., 2010. Warming influenced by the ratio of black carbon to sulphate and the black-carbon source, *Nature Geosci.* 3, 542-545.

Ramanathan, V., Carmichael, G., 2008. Global and regional climate changes due to black carbon. *Nature Geoscience*, 1, 221-227.

Robinson A.L., Donahue N.M., Shrivastava M.K., Weitkamp E.A., Sage A.M., Grieshop A.P., Lane T.E., Pierce J.R., Pandis S.N., 2007. Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging. *Science* (315), 1259.

Salma I., Chi X., Maenhaut W, 2004. Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary. *Atmospheric Environment* 38, 27-36.

Salvador, P., Artiñano, B., Pío, C., Afonso, J., Legrand, M., Puxbaum H., Hammer, S., 2010. Evaluation of aerosol sources at European high altitude background sites with trajectory statistical methods. *Atmospheric Environment*, 44, 2316-2329.

Salvador P., Artiñano B., Viana M., Alastuey A., Querol X., 2012. Evaluation of the changes in the Madrid metropolitan area influencing air quality: analysis of 1999-2008 temporal trend of particulate matter. *Atmospheric Environment*, In press, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.04.026.

Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusà, J., Molowny-Horas, R., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., Hansel, A., 2011. Contrasting winter and summer VOC mixing ratios at a forest site in the Western Mediterranean Basin: the effect of local biogenic emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 13161-13179, doi: 10.5194/acp-11-13161-2011.

Seinfeld J.H. and Pandis S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, Inc. pp 1323.

Shindell, D., Kuylenstierna, J.C.I., Vignati, E., van Dingenen, R., Amann, M., Klimont, Z., Anenberg, S.C., Muller, N., Janssens-Maenhout, G., Raes, F., Schwartz, J., Faluvegi, G., Pozzoli, L., Kupiainen, K., Höglund-Isaksson, L., Emberson, L., Streets, D., Ramanathan, V., Hicks, K., Oanh, N.T.K., Milly, G., Williams, M.L., Demkine, V., Fowler, D., 2012. Simultaneously mitigating near-term climate change and improving human health and food security. *Science*, 335, 183-189, doi:10.1126/science.1210026.

Thurston, G.D., Spengler, J.D., 1985. A quantitative assessment of source contribution to inhalable particulate matter pollution in Metropolitan Boston. *Atmospheric Environment* 19, 9-25.

USEPA (1999) Kraft Pulp Mill Compliance Assessment Guide (CAA, CWA, RCRA and EPCRA), United States Environmental Protection Agency, Office of Enforcement and Compliance Assurance, Office of Compliance, Manufacturing, Energy and Transportation Division, 357 pp.

USEPA, 2002. Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust. EPA/600/8-90/057F. National Center for Environmental Assessment, Washington, DC.

Verma, V., Ning, Z., Cho, A.K. Schauer, J.J., Shafer, M.M., Sioutas, C., 2009. Redox activity of urban quasi-ultrafine particles from primary and secondary sources. *Atmospheric Environment* 43 6360–6368.

Viana M., Chi X., Maenhaut W., Querol X., Alastuey A., Mikuška P., Vecera Z., 2006. Organic and elemental carbon concentrations during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain. *Atmospheric Environment* 40, 2180-2193.

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

Viana M., Salvador P., Artiñano B., Querol X., Alastuey A., Pey J., Latz A.J., Cabañas M., Moreno T., García S., Herce M., Diez P., Romero D., Fernández R., 2010. Assessing the performance of methods to detect and quantify African dust in airborne particulates. *Environmental Science & Technology* 44, 8814-8820.

Viana M., Querol X., Reche C., Favez O., Malherbe L., Ustache A., Bartonova A., Liu H-Y., Guerreiro C., 2013. Particle number (PNC) and black carbon (BC) in EU urban air quality networks. ETC/ACM Technical Paper 2012/6

Volkamer R., Martini F.S., Salcedo D., Molina L.T., Jimenez J.L, Molina M.J., 2008. A Missing Sink for Gas-Phase Glyoxal in Mexico City: Formation of Secondary Organic Aerosol. *Geophysical Research Letters* 34, L19807.

Wakamatsu, S., Utsunomiya, A., Suk Han, J., Mori, A., Uno, I., Uehara, K. (1996). Seasonal variation in atmospheric aerosols concentration covering northern Kyushu, Japan and Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 30, 2343-2354.

WHO, 2012 Health effects of black carbon. Janssen N.A.H., Gerlofs-Nijland M.E., Lanki T., Salonen R.O., Cassee F., Hoek G., Fischer P., Brunekreef B., Krzyzanowski. WHO's Regional Office for Europe, Copenhagen, 86 pp. ISBN 9789289002653 http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0004/162535/e96541.pdf

WHO, 2013. Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP. First Results. WHO's Regional Office for Europe, Copenhagen, 28 pp. http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0020/182432/e96762-final.pdf

Wilson, W., Suth, H., 1997. Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47, 1238-1249.