

# **NIVELES, COMPOSICIÓN Y FUENTES DE PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> Y PM<sub>1</sub> 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***



## 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 GONZÁLEZ, María PALLARÉS, Santiago JIMÉNEZ,  
*Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino, 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, Andrés ALASTUEY, Teresa MORENO  
*Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), C/ Lluís Solé i Safaris  
s/n, 08028 Barcelona;*

### MADRID

Pedro SALVADOR, Begoña ARTÍÑANO, María del Mar VIANA,  
*Centro de Investigaciones Energéticas, Mediambientales y Tecnológicas, CIEMAT, Avda.  
Complutense 22, 28040 Madrid*  
*Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), C/ Lluís Solé i Safaris  
s/n, 08028 Barcelona;*

### MELILLA

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

### PONFERRADA (CASTILLA LEÓN)

Pedro SALVADOR, Begoña ARTÍÑANO, Jorge PEY, Marco PANDOLFI,  
*Centro de Investigaciones Energéticas, Mediambientales y Tecnológicas, CIEMAT, Avda.  
Complutense 22, 28040 Madrid*  
*Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), C/ Lluís Solé i Safaris  
s/n, 08028 Barcelona;*

### SANTANDER Y TORRELAVEGA (CANTABRIA)

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

### SÍNTESIS DE RESULTADOS

Xavier QUEROL, María del Mar VIANA, Jorge PEY, Andrés ALASTUEY, Teresa MORENO,  
Marco PANDOLFI, María Cruz MINGUILLON, Fulvio AMATO, Noemí PÉREZ, Cristina RECHE,  
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 GONZÁLEZ, María PALLARÉS, Santiago JIMÉNEZ,

*Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial, Ministerio de Medio  
Ambiente, Medio Rural y Marino, Plaza S. Juan de la Cruz, s/n, 28071 Madrid*

Begoña ARTÍÑANO, Pedro SALVADOR, Miguel SÁNCHEZ

*Centro de Investigaciones Energéticas, Mediambientales 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**


---

	<b>Página</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN Y METODOLOGÍA</b>	
<b>1.1 ANTECEDENTES DEL ESTUDIO</b>	<b>1</b>
<b>1.2 MARCO NORMATIVO</b>	<b>1</b>
<b>1.3 OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
<b>1.4 METODOLOGÍA</b>	<b>3</b>
<b>1.4.1 ZONAS DE ESTUDIO</b>	<b>3</b>
<b>1.4.2 MÉTODOS DE MEDIDA Y MUESTREO DE PM</b>	<b>7</b>
<b>1.4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS</b>	<b>8</b>
<b>1.4.4 MÉTODOS DE ANÁLISIS DE CONTRIBUCIÓN DE FUENTES</b>	<b>9</b>
<b>2. RESULTADOS: NIVELES DE PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> Y PM<sub>1</sub></b>	
<b>2.1. MELILLA</b>	<b>11</b>
2.1.1 Zona de estudio	11
2.1.2 Metodología	14
2.1.3 Dinámica atmosférica	15
2.1.4 Niveles de partículas en suspensión en 2007	16
2.1.5 Patrones diarios y estacionales	22
2.1.6 Interpretación de series mensuales de PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>1</sub>	25
2.1.7 Episodios de partículas	30
2.1.8 Resumen y Conclusiones	37
<b>2.2. SANTANDER y TORRELAVEGA</b>	<b>39</b>
2.2.1 Zona de estudio	39
2.2.2 Metodología	46
2.2.3 Dinámica atmosférica	48
2.2.4 Niveles de partículas en suspensión en 2007	50
2.2.5 Patrones diarios y estacionales	57
2.2.6 Interpretación de series mensuales de PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>1</sub>	65
2.2.7 Episodios de partículas	72
2.2.8 Resumen y Conclusiones	80
<b>2.3. PONFERRADA</b>	<b>85</b>
2.3.1 Zona de estudio	85
2.3.2 Metodología	87
2.3.3 Dinámica atmosférica	89
2.3.4 Niveles de partículas en suspensión en 2007	91
2.3.5 Patrones diarios y estacionales	97
2.3.6 Interpretación de series mensuales de PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>1</sub>	100
2.3.7 Episodios de partículas	106
2.3.8 Resumen y Conclusiones	114
<b>2.4. MADRID</b>	<b>117</b>
2.4.1 Zona de estudio	117
2.4.2 Metodología	119
2.4.3 Dinámica atmosférica	121
2.4.4 Niveles de partículas en suspensión en 2007	123
2.4.5 Patrones diarios y estacionales	130

2.4.6 Interpretación de series mensuales de PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>1</sub>	133
2.4.7 Episodios de partículas	139
2.4.8 Resumen y Conclusiones	146

### 3. RESULTADOS: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE PM<sub>10</sub> Y PM<sub>2.5</sub>

<b>3.1. MELILLA</b>	<b>149</b>
3.1.1 Niveles y composición de PM	149
3.1.2 Composición química durante episodios con altos niveles de PM	157
3.1.3 Cuantificación de aerosoles orgánicos secundarios	159
3.1.4 Granulometría y balance iónico	162
3.1.5 Variabilidad temporal de la composición química	165
3.1.6 Relación niveles y composición con la dirección del viento	172
3.1.7 Identificación y contribución de fuentes	173
3.1.8 Conclusiones	188
<b>3.2. SANTANDER y TORRELAVEGA</b>	<b>191</b>
3.2.1 Niveles y composición de PM	191
3.2.2 Composición química durante episodios con altos niveles de PM	199
3.2.3 Cuantificación de aerosoles orgánicos secundarios	200
3.2.4 Granulometría y balance iónico	203
3.2.5 Variabilidad temporal de la composición química	206
3.2.6 Relación niveles y composición con la dirección del viento	218
3.2.7 Identificación y contribución de fuentes	221
3.2.8 Conclusiones	242
<b>3.3. PONFERRADA</b>	<b>247</b>
3.3.1 Niveles y composición de PM	247
3.3.2 Composición química durante episodios con altos niveles de PM	255
3.3.3 Cuantificación de aerosoles orgánicos secundarios	257
3.3.4 Granulometría y balance iónico	260
3.3.5 Variabilidad temporal de la composición química	263
3.3.6 Relación niveles y composición con la dirección del viento	269
3.3.7 Identificación y contribución de fuentes	270
3.3.8 Conclusiones	282
<b>3.4. MADRID</b>	<b>285</b>
3.4.1 Niveles y composición de PM	285
3.4.2 Composición química durante episodios con altos niveles de PM	294
3.4.3 Cuantificación de aerosoles orgánicos secundarios	295
3.4.4 Granulometría y balance iónico	299
3.4.5 Variabilidad temporal de la composición química	302
3.4.6 Relación niveles y composición con la dirección del viento	307
3.4.7 Identificación y contribución de fuentes	309
3.4.8 Conclusiones	331

### 4. SÍNTESIS DE RESULTADOS

<b>4.1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>335</b>
<b>4.2 NIVELES, COMPOSICIÓN Y FUENTES DE PM EN 2007</b>	<b>336</b>
4.2.1. Melilla	336
4.2.2. Santander y Torrelavega	338

4.2.3. Ponferrada	341
4.2.4. Madrid	343
4.2.5. Comparación con otras zonas de España	346
<b>4.3. NIVELES, COMPOSICIÓN Y FUENTES DE PM EN 1999-2007</b>	<b>351</b>
4.3.1. Metodología	351
4.3.2. Interpretación meteorológica	354
4.3.3. Niveles de PM	357
4.3.4. Composición de PM <sub>10</sub> y PM <sub>2.5</sub>	364
4.3.5. Contribución de fuentes	380
<b>5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	
<b>5.1. NIVELES DE PM</b>	<b>387</b>
<b>5.2. COMPOSICIÓN DE PM EN AIRE AMBIENTE</b>	<b>388</b>
<b>5.3. CONTRIBUCIÓN DE FUENTES</b>	<b>392</b>
<b>5.4. RECOMENDACIONES</b>	<b>394</b>
<b>6. AGRADECIMIENTOS</b>	<b>397</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>399</b>





## 1. INTRODUCCIÓN Y METODOLOGÍA

### 1.1. Antecedentes del estudio

El presente estudio se ha realizado en el marco de la encomienda de gestión de investigación “*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 2006-2009. Este convenio sucede a dos encomiendas de gestión anteriores, firmadas entre las mismas partes, que cubrieron los periodos de 2001-2003 y 2004-2006. 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 y Tarragona. En el presente convenio el estudio se ha extendido a Madrid, Melilla, Ponferrada (Castilla León), Santander y Torrelavega (Cantabria).

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, antiguo Instituto de Ciencias de la Tierra ‘Jaume Almera’), CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medio Ambientales y Tecnológicas), y el Instituto de Salud Carlos III. En la realización de dichos estudios han colaborado la Junta de Castilla León, el Gobierno de Cantabria (a través del CIMA), la Comunidad Autónoma de Madrid y el Ayuntamiento de la Ciudad Autónoma de Melilla.

El propósito del estudio es profundizar en el conocimiento de la contaminación atmosférica por material particulado (PM) en España, tanto en los niveles de partículas de diámetro inferior a 10, 2.5 y 1  $\mu\text{m}$  (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> respectivamente) como en su composición química y en las 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 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> en las cinco zonas de estudio seleccionadas: Madrid, Melilla, Ponferrada (Castilla León), Santander y Torrelavega (Cantabria).

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 (Montseny), para el Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Valencia (Zona cerámica de Castellón y Alicante), ENDESA (Monagrega). En total se adjuntan datos de 32 estaciones.

### 1.2. Marco normativo

La determinación de los niveles de material particulado en la atmósfera 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 MPA 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 PM<sub>10</sub> (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 PM<sub>10</sub> los fijados para 2005 (valor límite anual de 40 µg/m<sup>3</sup> y límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> para el percentil 90.4%, con 35 superaciones anuales permitidas). Además de estos valores límite de PM<sub>10</sub>, en la nueva Directiva 2008/50/CE, se establece un valor objetivo para PM<sub>2.5</sub> de 25 µg/m<sup>3</sup> para 2010, que en 2015 se convertirá en valor límite. Además se establece un índice de exposición medio (IEM) para PM<sub>2.5</sub>, 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 será la concentración media de los años 2008, 2009 y 2010. Índice de exposición nacional medio para PM<sub>2.5</sub>. 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/m<sup>3</sup> en 2015 y de 18 µg/m<sup>3</sup> en 2020. Al margen de la regulación de los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2003) expone que la fracción 2.5-10 µm puede tener también impacto en la salud.

Tabla 1.1. Valores límite anual y diario de PM<sub>10</sub> 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<sub>2.5</sub> establecidos por la Directiva Europea 2008/50/CE.

Parámetro de referencia	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>
Valor objetivo anual (µg/m <sup>3</sup> )		25 (2010)
Valor límite anual (µg/m <sup>3</sup> )	40	25 (2015)
Valor límite anual (µg/m <sup>3</sup> ) (Fase 2)		20 (2020)
Valor límite diario (µg/m <sup>3</sup> )	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<sub>2.5</sub> en estaciones de fondo urbano en 2013-2015

\*\* Reducción de la media trienal de PM<sub>2.5</sub> en estaciones de fondo urbano desde 2009-2011 a 2018-2020.

Además de los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, la Directiva 2008/50/CE establece un valor límite anual de Pb en PM<sub>10</sub> de 500 ng/m<sup>3</sup> (a cumplir desde 2005), y la Directiva 2004/107/CE unos valores objetivo de As, Cd y Ni en PM<sub>10</sub> de 6, 5 y 20 ng/m<sup>3</sup> (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/m<sup>3</sup>, y un valor diario de 1000 ng/m<sup>3</sup> 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 (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>) y a los metales, durante 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 proyecto de investigación 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 y de su composición química. Para ello se consideran los siguientes objetivos específicos:

1. Interpretación de la variabilidad temporal de niveles de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> 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 PM<sub>10</sub> en aire ambiente.
3. Identificación y contribución de las principales fuentes en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en España, para completar el mapa elaborado a lo largo del periodo 2000-2006 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.
4. Análisis de componentes específicos en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> 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 4 objetivos del proyecto. Se resumen los resultados referentes a la evaluación de los niveles de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>, así como de la interpretación de su variabilidad temporal y la influencia de episodios de contaminación de origen natural (africanos), todo ello referido al periodo 2007-2008. Además para 2007 se lleva a término un estudio de composición química de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> y 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 Madrid (Escuelas Aguirre), Melilla (Ayuntamiento), Ponferrada (Castilla León), Santander y Torrelavega (Cantabria).

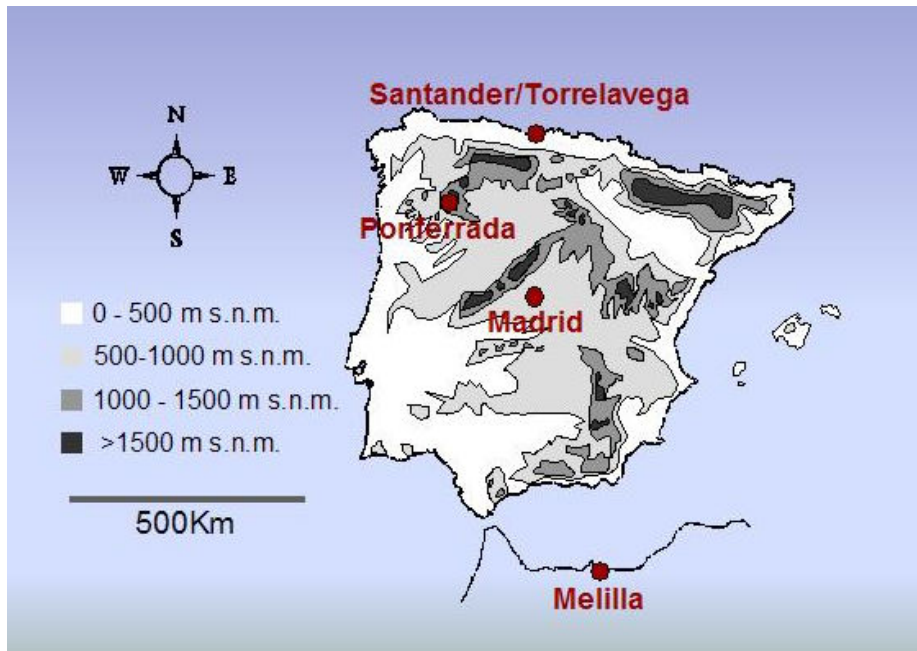


Figura 1.1. Situación de las 5 estaciones de medida seleccionadas para el estudio de material particulado en España.

#### 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 SNM. 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.

#### Melilla

La Ciudad Autónoma de Melilla se encuentra ubicada en el extremo noroeste del continente africano, junto al Mar de Alborán y frente a las costas de Granada y Almería. El emplazamiento seleccionado para la ubicación de la estación de control de calidad del aire se encuentra en la Plaza de España, sobre una de las terrazas del Ayuntamiento (35°17'33.06"N, 2°56'12.99"W). Las principales fuentes de material particulado en el entorno directo de la estación son el tráfico de vehículos que circula por la ciudad y especialmente por la Plaza de España, los puertos deportivo y granelero, y la central térmica. La ciudad de Melilla destaca, por tanto, por contar con un elevado número de focos de emisión de material particulado de diferente granulometría, y de origen antropogénico, en un área relativamente reducida (13.4 km<sup>2</sup>). Asimismo, debido a su ubicación sobre el continente africano la Ciudad Autónoma se encuentra con frecuencia sometida a la influencia de aportes de materia mineral desde los desiertos africanos. Finalmente, existe un interés adicional en el estudio del material particulado en Melilla debido a la ausencia de estudios en la zona (existe un único estudio llevado a cabo por el antiguo Ministerio de Medio Ambiente en 2005).

### Ponferrada (Castilla León)

La ciudad de Ponferrada (42°33'00"N, 6°34'59"O) es la capital de la comarca del Bierzo, situada en la provincia de León y perteneciente a la Comunidad de Castilla y León. La estación de medida seleccionada para el presente estudio ha sido la de Ponferrada 2 perteneciente a la red gestionada por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Castilla y León. Sus coordenadas geográficas son 42°32'34"N, 06°35'05"O con una altitud de 541 m SNM. Se encuentra situada en un pequeño prado en el extremo Sureste del casco urbano, en lo que podría considerarse como un entorno de fondo urbano. Las vías de tráfico más cercanas corresponden a pequeñas carreteras, con un nivel de circulación de vehículos bastante reducido. Las principales actividades contaminantes 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 de la central térmica de Compostilla a unos 8 km al Norte de la estación, así como de las empresas Aceros Roldán y Cementos Cosmos situadas respectivamente a unos 4 y 16 km al NE y E de la estación. Mientras que Aceros Roldán desarrolla actividades relacionadas con el sector de la siderurgia en una planta de tamaño mediano, Cementos Cosmos lo hace en relación con la fabricación y manipulación del cemento y de sus componentes.

### Santander y Torrelavega (Cantabria)

La ciudad de Santander, capital de la Comunidad Autónoma de Cantabria, está situada en la costa norte de España y rodeada de mar por N, E y S. La ciudad cuenta con 181.802 habitantes (INE 2007), y una densidad de población de 5.192 hab/km<sup>2</sup>. La estación de medida elegida para este estudio se denomina "Tetuán" y se encuentra localizada en la calle Tetuán nº 59 (3° 47' 25" W, 43° 28' 4" N, 30 m de altitud). Se trata de una estación urbana de fondo en la que se miden en tiempo real PM<sub>10</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, CO y O<sub>3</sub>, y que registra emisiones relacionadas principalmente con el tráfico y actividades de tipo doméstico. La estación pertenece a la Red Automática de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria.

La localidad de Torrelavega está situada en el centro septentrional de la comunidad autónoma de Cantabria, a 25 km al SO de Santander, y a una altitud de 25 m s.n.m., en la confluencia de los ríos Saja y Besaya. Torrelavega, con 58.225 habitantes es la segunda ciudad cántabra en cuanto a población. Torrelavega posee un marcado carácter industrial, por esa razón se ha elegido la estación de muestreo de Zapatón para el estudio que aquí se presenta, ya que se trata de una estación urbana de fondo influenciada por emisiones generales de tipo industrial en la que se miden PM<sub>10</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, CO, O<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>S, y que registra por tanto emisiones relacionadas principalmente con actividades industriales, de tráfico y domésticas. La estación de medida de Zapatón se encuentra localizada en la calle Maestro Mediavilla, s/n dentro del Parque del Zapatón (4° 3' 51" W, 43° 20' 47" N, 20 m de altitud) y se trata al igual que la estación de Santander de una de las 11 estaciones de medida de la Red Automática de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria.

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 <sub>10</sub> y PM <sub>2.5</sub> (y disponibilidad)		Periodo de medidas	Numero días muestreo PM <sub>10</sub> /PM <sub>2.5</sub>	Disponibilidad equipo automático
						Andersen n 89%*	Digital 98%*			
Escuelas Aguirre (Madrid)	3°40'52"W	40°25'32"N	672	Entorno comercial-residencial urbano	Urbana	Andersen n 89%*	Digital 98%*	08/01/2007 28/04/2008	101/111*	TEOM 95%
Melilla	2°56'12.99"W	35°17'33.06"N	10	Plaza España (Ayuntamiento)	Fondo urbano	MCV 96%	MCV 95%	10/01/2007 28/04/2008	100/98	GRIMM 1107 93%*
Ponferrada (León)	6°35'05"W	42°32'34"N	541	Prado en el extremo SE del casco urbano	Fondo urbano	Digital 97%*	Digital 93%*	24/01/2007 28/04/2008	104/99**	Beta PM10-96% PM2.5-86%
Santander (Cantabria)	3°47'25"W	43°28'4"N	30	C/Tetuán 59	Fondo urbano	Andersen n 98%	MCV 96%	08/01/2007- 26/04/2008	116/114	MET ONE (BAM1020) 96%
Torrelavega (Cantabria)	4°3'51"W	43°20'47"N	20	Parque Zapatón	Fondo urbano	Andersen n 93%	--	08/01/2007- 26/04/2008	113/--	MET ONE (BAM1020) 98%

- \* cobertura de datos entre 10/01/2007 y 19/12/2007, debido a una avería en el equipo después de esta fecha.

- \*\* con datos disponibles hasta Marzo 2008.

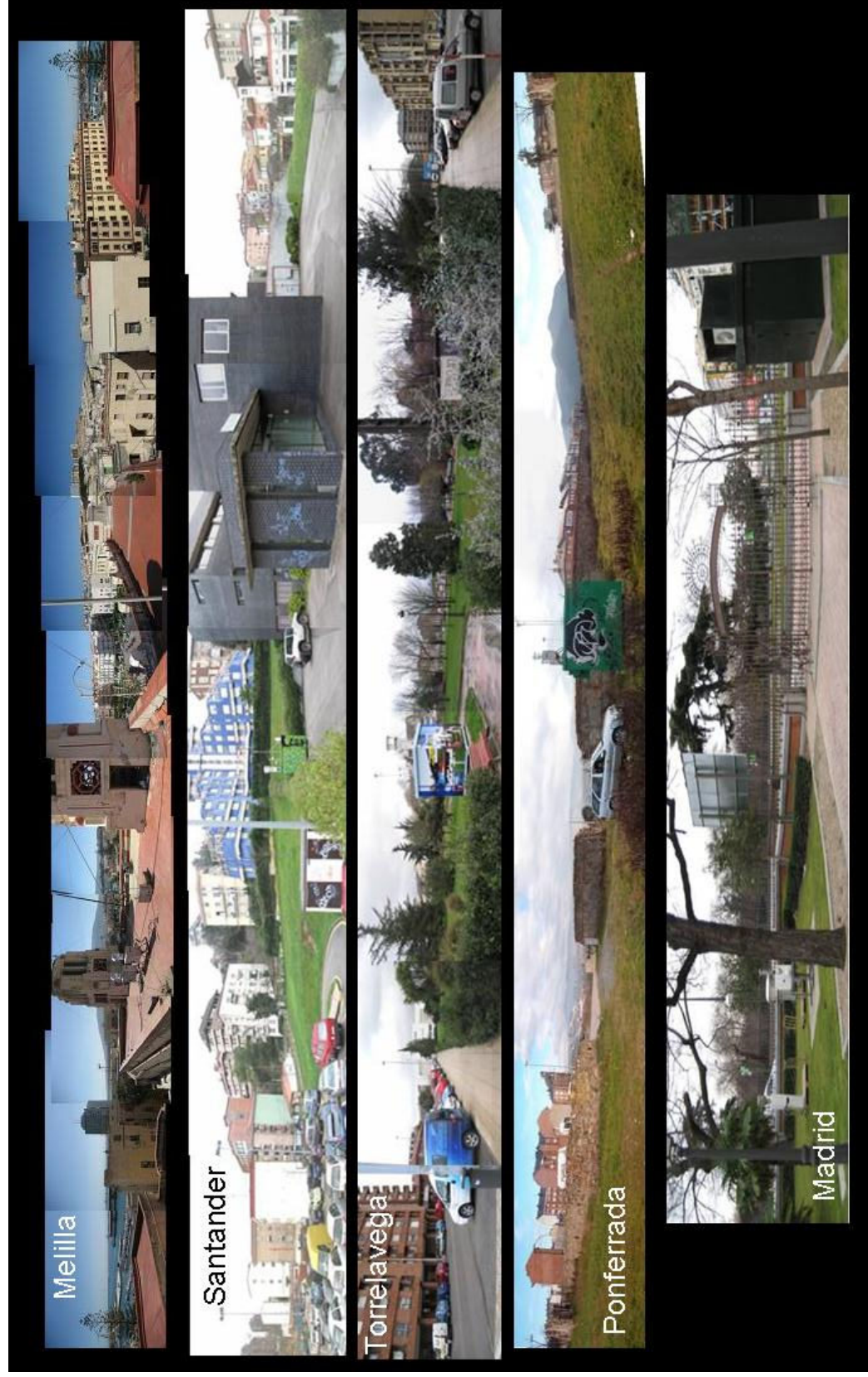


Figura 1.2. Estaciones de muestreo seleccionadas.



### 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 PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> con resolución diaria (24h). El muestreo se efectuó entre enero de 2007 y abril de 2008, 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 para la determinación en continuo de los niveles de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>, con resolución horaria. Las medidas se realizaron en continuo desde enero de 2007 a marzo de 2008, con la excepción de Melilla (de enero a diciembre de 2007 debido a una avería en el equipo). Los datos automáticos fueron corregidos en todas las estaciones con respecto a los equipos gravimétricos.

- Instrumentación automática para la medida de niveles de PM<sub>10</sub>, del tipo TEOM 1400a Rupprecht & Patashnik, o monitores de atenuación beta (Beta Met One BAM 1020 o Dasibi 710), en todas las estaciones excepto Melilla. Las medidas obtenidas con estos equipos fueron también corregidas con respecto a las gravimétricas

- Monitores para la determinación de las concentraciones de contaminantes gaseosos (SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y CO), en todas las estaciones excepto en Melilla.

### 1.4.3. Métodos analíticos

#### Determinaciones químicas

Para el muestreo de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> se utilizaron filtros de fibra de cuarzo Munktell. 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 PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> 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 PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, los 2 filtros semanales de PM<sub>10</sub> y 2 de PM<sub>2.5</sub> 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 HNO<sub>3</sub> 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 HClO<sub>4</sub>, 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 HNO<sub>3</sub>, se añade agua bi-distilada (grado MilliQ) y se enrasa a 50 ml en un matraz aforado para obtener soluciones finales del 5% HNO<sub>3</sub> 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 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 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<sub>total</sub> a partir de secciones de una pulgada de diámetro. Adimismo, en una sección de 1.5 cm<sup>2</sup> 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 SiO<sub>2</sub> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a partir de ecuaciones experimentales obtenidas en trabajos anteriores por el grupo de investigación: 3\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = SiO<sub>2</sub> y 1.5\*Ca = CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Una vez determinados indirectamente los contenidos en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> se procede a determinar las concentraciones de C<sub>no mineral</sub> (o C<sub>elemental+orgánico</sub>), mediante la sustracción de los niveles de C como CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> del C<sub>total</sub>. Como última aproximación, el contenido en materia orgánica y carbono elemental (OM+EC) se determina aplicando un factor de 1.2 al contenido en C<sub>no mineral</sub>.

### Determinación de los 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 (Kallos 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).

#### 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

Con el fin de identificar y cuantificar las principales fuentes de material particulado con influencia en las estaciones de muestreo sujetas a estudio, se ha realizado un análisis a partir del modelo Positive Matrix Factorization (PMF). El PMF es una técnica de optimización por mínimos cuadrados, en la cual el modelo de ajuste está basado en el balance de materia.

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} .$$

La concentración  $x_{ij}$  de la especie química  $j$  registrada el día  $i$  puede expresarse por la suma de los productos de la contribución de cada fuente de material particulado  $g_{ik}$  (la concentración que resultaría en caso de sólo existir la fuente  $k$ ) por su contenido en dicha especie  $f_{kj}$ , extendida a las  $p$  fuentes implicadas. La PMF determina  $g_{ik}$  y  $f_{kj}$ , por medio de un esquema de mínimos cuadrados ponderados por una estimación de la incertidumbre asociada a cada dato experimental  $x_{ij}$ . Esto permite que la solución obtenida sea óptima (estimadores de mínima varianza), en contraste con otras técnicas de análisis factorial en las que se suele tomar como pesos la propia desviación estándar de  $x_{ij}$  (Paatero y Tapper, 1993). Conjuntamente, las composiciones y contribuciones de cada fuente en PMF se restringen a ser no negativas, puesto que valores negativos de estas magnitudes no tienen significado físico (Paatero y Tapper, 1994).

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 PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> registrados en las estaciones estudiadas.

## 2. RESULTADOS: NIVELES DE PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> Y PM<sub>1</sub>

### 2.1. Melilla

#### 2.1.1. Zona de estudio

La Ciudad Autónoma de Melilla se encuentra ubicada en el extremo noroeste del continente africano, junto al Mar de Alborán y frente a las costas de Granada y Almería (coordenadas 35°17'40" N, 2°56'30" W, Figura 2.1.1). Se encuentra dispuesta en un amplio semicírculo en torno a la playa y el puerto, en la cara oriental de la península de cabo Tres Forcas, a los pies del monte Gurugú y en la desembocadura del río de Oro, a 1 metro de altitud sobre el nivel del mar. Su máxima altura apenas sobrepasa el centenar de metros sobre el nivel del mar.

Con una extensión de 13.4 km<sup>2</sup>, Melilla cuenta con una población de 69.440 habitantes (datos de 2007, [www.ine.es](http://www.ine.es)) y una elevada densidad de población de 4990 hab/km<sup>2</sup>, comparable a las de municipios como Móstoles (4665 hab/km<sup>2</sup>), Sevilla (5029 hab/km<sup>2</sup>), o Madrid (5198 hab/km<sup>2</sup>). La población censada se ve incrementada, diariamente, con más de treinta mil visitantes que atraviesan la frontera que separa la ciudad de Marruecos. Se observa así una fuerte presión demográfica en Melilla, cuya repercusión sobre el medio ambiente no pasa inadvertida. La población de Melilla se caracteriza por la mezcla de culturas: el 60% de la población es originaria de la Península Ibérica, el 30% es de origen rifeño o de otros lugares de Marruecos, y el 10% restante corresponde a población de tradición hebrea e hindú.

De los 20 km de perímetro de Melilla, 9 son pertenecientes al litoral y 11 a la zona terrestre. El territorio en que se ubica la Ciudad Autónoma es llano en la costa y ligeramente ondulado hacia el interior, especialmente en las laderas del macizo Gurugú. La pequeña península, en la que se ubicó la Ciudad Vieja (el primer asentamiento), es su principal accidente costero. La mayor parte de su superficie está urbanizada.

El clima de Melilla destaca por presentar las características típicas del clima mediterráneo, con veranos calurosos e inviernos suaves (Capel Molina, 1981). Las temperaturas medias son de 13 °C en invierno y 24 °C en verano, con una temperatura media anual de 19 °C y una débil oscilación térmica. El clima es considerado mediterráneo con precipitaciones relativamente bajas (400 mm como media anual).

La economía de la Ciudad Autónoma se sustenta principalmente del sector comercial, con la siguiente distribución de las actividades económicas: 83% sector terciario, 10% construcción, 6% secundario y 1% primario. En la actualidad existen más de 3.400 empresas, de las que más del 50% pertenece al sector inmobiliario y hostelero, destacando el sector comercial, seguido del manufacturero, constituido por industrias fabricantes de elementos metálicos para la construcción, elementos quirúrgicos, ortopédicos e industrias orientadas a las artes gráficas ([www.melillense.net](http://www.melillense.net)). Melilla es puerto franco desde mediados del siglo pasado. El parque de vehículos se compone de aproximadamente 57000 turismos, al margen de los 6000 vehículos que entran diariamente en Melilla a través de la frontera con Marruecos. El número de motocicletas es especialmente elevado (84700, datos suministrados por la DGT).

Las principales actividades potencialmente generadoras de contaminación atmosférica antropogénica en Melilla se encuentran relacionadas, por tanto, con el tráfico rodado de vehículos (principalmente de pasajeros, turismos y motocicletas), las actividades del puerto franco (tráfico naviero del puerto deportivo y en menor medida carga y

descarga de mercancías en contenedores), la generación de electricidad en la central térmica de ENDESA (con combustible de fuel-oil y una potencia instalada de 84.42 MW), y el aeropuerto (situado a sólo 3 kilómetros del centro de la ciudad, Figura 2.1.1). Otras actividades con impacto en la ciudad son la construcción y demolición dentro del casco urbano, la extracción de áridos en la periferia, y la incineradora. No se tiene constancia de actividades industriales de magnitud significativa. Al margen de estas fuentes de partículas, es necesario destacar los focos de contaminación ubicados en suelo marroquí y que por su proximidad a Melilla ejercen una importante influencia sobre su calidad del aire. En particular, destacan las emisiones del puerto vecino de Beni-Enzar (Figura 2.1.1, 1 Km de la frontera con Melilla), puerto granelero en el que son habituales las descargas de mineral y grano, y en el que no se observa la existencia de medidas para minimizar las emisiones (en base a las imágenes de satélite). En la falda del monte Gurugú, también en Marruecos (2.3 Km de la frontera), se encuentra una cantera dedicada a la extracción de áridos.

Las emisiones más características de estas actividades pueden resumirse como:

- Tráfico rodado: material particulado, NO<sub>x</sub>, CO
- Actividades portuarias: material particulado, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>
- Generación de energía eléctrica: material particulado, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>
- Aeropuerto: material particulado, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>
- Construcción/demolición: material particulado, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>
- Incineración: material particulado, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, COV
- Extracción de áridos: material particulado, NO<sub>x</sub>, CO

Consecuentemente, en función de las fuentes anteriormente descritas se concluye que una elevada proporción de los focos de material particulado en Melilla se caracteriza por la emisión de partículas de origen mineral y granulometría gruesa (por ejemplo, actividades portuarias, tráfico, construcción/demolición y extracción de áridos).

Al margen de los focos de contaminación de origen antropogénico, debido a su localización en la costa africana destaca la elevada influencia de aportes de tipo natural como son el aerosol marino y el 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 se producen de forma puntual aunque con una determinada tendencia estacional, como se discutirá a lo largo de este estudio. Los aportes de las fuentes de origen natural se caracterizan por:

- Intrusiones africanas: material particulado (materia mineral)
- Aerosol marino: material particulado (aerosol marino)

El emplazamiento seleccionado para la ubicación de la estación de control de calidad del aire objeto de este estudio se encuentra en la céntrica Plaza de España, sobre una de las terrazas del Ayuntamiento (35°17'33.06"N, 2°56'12.99"W, Figura 2.1.1). Dicho emplazamiento fue seleccionado debido a que representa los niveles de material particulado y otros contaminantes atmosféricos a los que se encuentra expuesta la población de forma habitual. Se considera, por tanto, representativo de los niveles de fondo urbano de Melilla. Las principales fuentes de material particulado en el entorno directo de la estación son el tráfico de vehículos que circula por la ciudad y especialmente por la Plaza de España (a menos de 50 m al Este de la estación, Figura 2.1.2), el puerto (al Oeste, 150 m), y la central térmica (al Sur, 300 m). Al Este de la estación destaca, por su extensión, el Parque Hernández (con 350 m de largo, a aproximadamente 170 m de la estación, Figura 2.1.1). En la Figura 2.1.2 se muestra una vista panorámica desde la estación de muestreo.

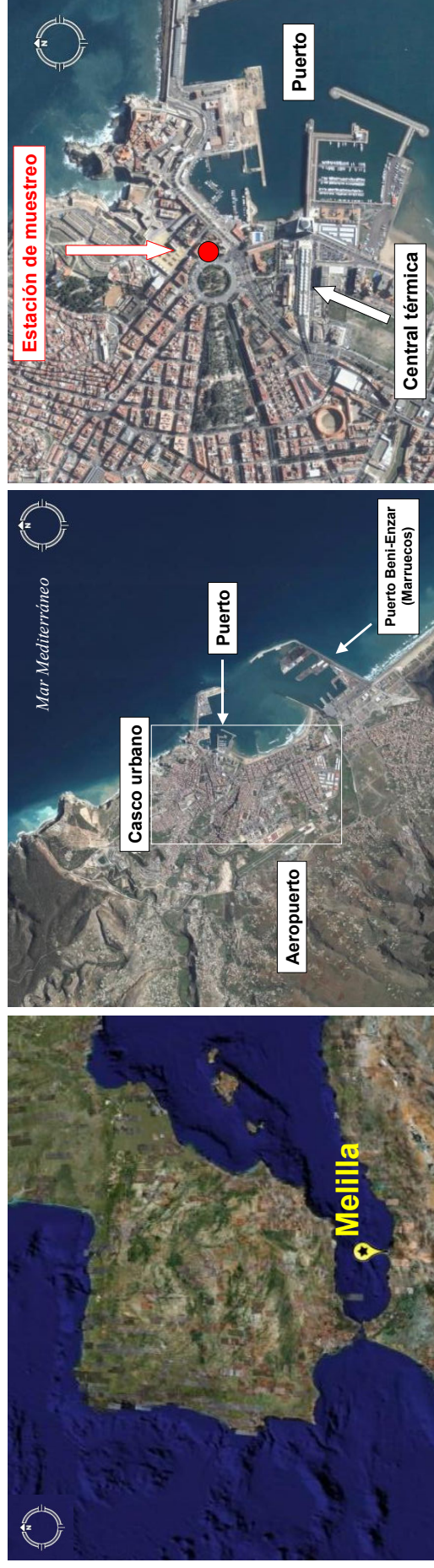
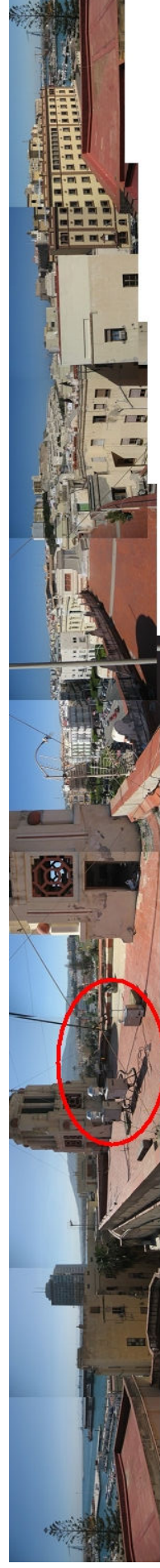


Figura 2.1.1. Mapa de situación de la Ciudad Autónoma de Melilla (izquierda), de su casco urbano (centro) y de la estación de muestreo de Plaza de España (derecha), en las que se señala la ubicación de algunos de los principales focos puntuales de emisión de material particulado atmosférico.



**Equipos de muestreo y medida de PM**

Figura 2.1.2.1. Vista panorámica desde la estación de muestreo de Plaza de España.

### 2.1.2 Metodología

El objetivo del presente estudio es determinar los niveles de material particulado atmosférico en un emplazamiento representativo del fondo urbano de Melilla (estación de Plaza de España), así como caracterizar la composición química y el origen de las partículas atmosféricas. Para ello, a lo largo del año 2007 y hasta final de abril de 2008 se llevaron a cabo muestreos periódicos de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, que permitieron determinar los niveles de ambos parámetros por gravimetría, y disponer de muestras del citado material particulado para su posterior caracterización química. Además se realizó el registro automático de los niveles horarios de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>, y se recopilaban datos meteorológicos indicadores de la dinámica atmosférica en Melilla (velocidad y dirección del viento), estos últimos procedentes de la estación del aeropuerto perteneciente a la red de la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET). Debido a que el muestreo se realizó en un emplazamiento habilitado especialmente a estos efectos, y no se trata de una cabina de control de calidad del aire, no se cuenta para este estudio con registros de los contaminantes gaseosos habituales en las redes de calidad del aire (NO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub>).

El muestreo de material particulado (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) en la estación de Plaza de España se realizó entre el 10/01/2007 y 28/04/2008, con una duración total de 16 meses. 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 manuales de alto volumen PM1025 MCV a 30 m<sup>3</sup>/h con cabezales de corte para PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, utilizando filtros de fibra de cuarzo QF20 Schleicher and Schuell. Semanalmente se tomaron dos muestras de PM<sub>10</sub> y dos de PM<sub>2.5</sub>, lo que al final del periodo de estudio resultó en un total de 100 muestras válidas de PM<sub>10</sub> y 98 de PM<sub>2.5</sub> (78 muestras de PM<sub>10</sub> y 77 de PM<sub>2.5</sub> hasta diciembre de 2007). Se recogieron, así, el 96 y el 95% de las muestras de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> planeadas. 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 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>. La cobertura de datos fue del 93% de los días para este equipo en 2007, debido a que una incidencia técnica ocurrida el 19/12/2007 impidió la descarga de datos a partir de esta fecha. Por lo tanto, el registro automático de niveles de partículas con el equipo GRIMM cubre el periodo anual entre 10/01/2007-19/12/2007.

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 PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> gravimétricos y el contador óptico láser, 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 PM<sub>10</sub> monitoring and Intercomparisons with the reference method* (<http://europa.eu.int/comm/environment/air/pdf/finalwgreporten.pdf>). Se aplicó la misma corrección a los niveles de PM<sub>1</sub>, al no disponer de medidas gravimétricas para esta fracción granulométrica.

Los resultados de los ejercicios de intercomparación se muestran en la Figura 2.1.3. Se observa una buena correlación entre los valores del método gravimétrico, especialmente para la fracción PM<sub>10</sub>, aunque es necesario destacar que la dispersión de los puntos en ambos casos es relativamente elevada ( $r^2$  en torno a 0.60). 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 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> a escala horaria para el

periodo de muestreo. Sin embargo, es necesario destacar que el equipo automático no cumple los requisitos de la citada Guía para la medida de PM<sub>10</sub>, ya que ésta exige valores de  $R^2 > 0.8$  y que el corte con el eje de ordenadas (b) sea  $< 5$ , mientras que en este estudio se han obtenido valores de  $R^2$  de 0.60-0.65 y  $b=2.7$  y 5.3.

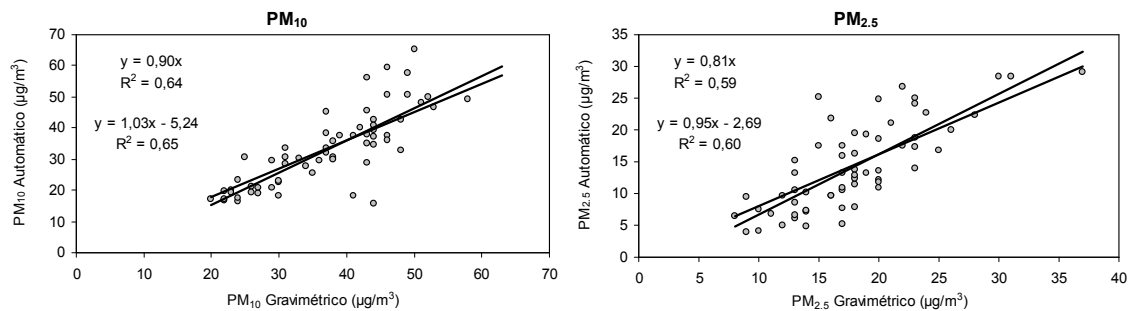


Figura 2.1.3. Intercomparación entre las medidas gravimétricas y automáticas (contador óptico) realizada para las fracciones PM<sub>10</sub> (izquierda) y PM<sub>2.5</sub> (derecha).

A lo largo del año 2007 y hasta el final de abril de 2008 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 retro trayectorias con el modelo Hysplit v.4 y la evaluación de mapas de aerosoles SKIRON, NAAPs, DREAM y de imágenes satélite SeaWIFS (para la detección de episodios africanos).

La composición química y el análisis de identificación y cuantificación de fuentes de emisión a los niveles en aire ambiente de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> se ha realizado de acuerdo a lo expuesto en el apartado de 'Metodología'.

### 2.1.3. Dinámica atmosférica

La dinámica atmosférica en Melilla se encuentra determinada por dos factores principalmente: su ubicación en el extremo occidental de la cuenca mediterránea y la influencia del anticiclón de las Azores.

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 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 y, a pesar de que su influencia es mayor en la mitad Norte de la Península Ibérica (Millán et al., 1997; Gangoiti et al., 2001), también tiene como consecuencia el incremento de la tasa de precipitación en mitad Sur y en Melilla (especialmente entre los meses de octubre y enero).

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), y sobre el Norte de África se desarrolla una baja térmica debido al intenso calentamiento del terreno.

En la mesoescala, la meteorología en Melilla se caracteriza por contemplar dos tipos de situaciones: aquellas en que predominan las condiciones advectivas, y aquellas en las que dominan las condiciones difusivas, que corresponden a situaciones de vientos en calma. Las situaciones de vientos nulos son relativamente raras, con porcentajes de ocurrencias muy bajos, y están ligadas generalmente a periodos transitorios. Dichos periodos transitorios marcan la alternancia entre procesos advectivos de levante y poniente, que constituyen el rasgo más característico de la meteorología de la zona de estudio (Ramos et al., 2008). Así, en los niveles de superficie existe una clara simetría en la distribución de direcciones del viento, que se agrupan en torno al eje Este/Oeste, y con pocas ocurrencias en direcciones intermedias (Figura 2.1.4). Se aprecian dos direcciones del viento predominantes a escala diaria, que corresponden con los vientos de poniente (270°) y levante (90°). El levante se origina con altas presiones sobre Baleares y bajas presiones entre Canarias y el golfo de Cádiz. El poniente es un viento húmedo y templado, y se halla asociado a borrascas atlánticas que aciertan a cruzar por latitudes peninsulares (Capel Molina, 1981). Por otra parte, en la troposfera media predomina una circulación de componente oeste, con intensidades sensiblemente superiores.

A escala anual, predomina la componente de levante en verano y de poniente en invierno, mientras que la distribución suele ser aproximadamente similar en los periodos equinociales. La velocidad del viento, por otra parte, se ha representado a escala diaria para cada mes (Figura 2.1.4), lo cual permite detectar un máximo a lo largo de todo el año en torno al mediodía, coincidiendo con las horas de máxima insolación. Se concluye de este modo que la intensidad del viento depende en gran medida de procesos convectivos desarrollados a escala local. La dirección del viento se ha representado a escala diaria (en lugar de horaria) ya que esta representación permite observar con mayor claridad la alternancia entre los vientos de poniente y levante.

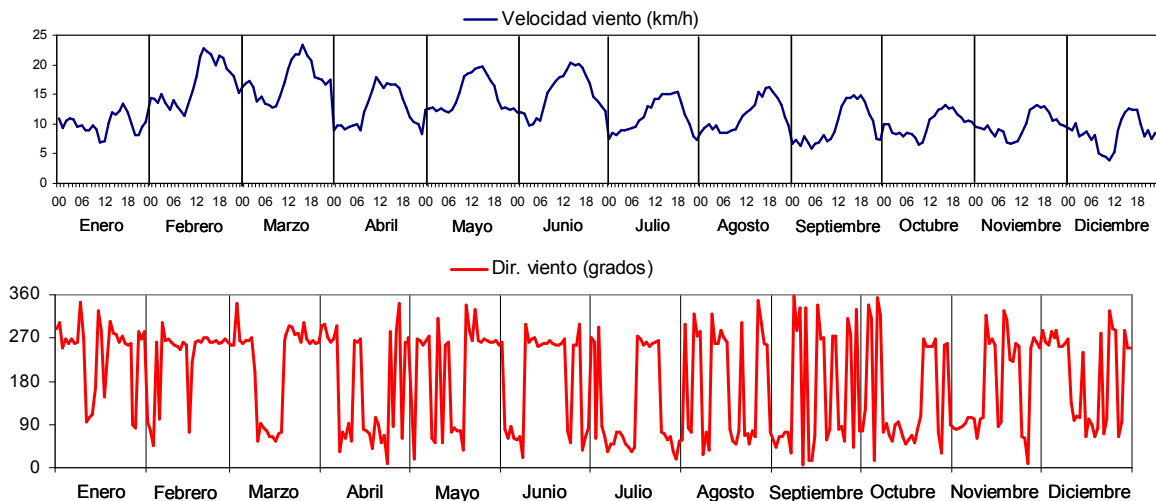


Figura 2.1.4. Evolución anual de los valores de velocidad (horaria, hora local) y dirección (diaria) del viento en la estación del aeropuerto de Melilla. Datos suministrados por AEMET.

#### 2.1.4. Niveles de partículas en suspensión en 2007

Los niveles medios mensuales y anuales de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> en la estación de Plaza de España para el periodo anual de enero hasta diciembre de 2007 (no se consideran

aquí los datos de 2008) se recogen en la Tabla 2.1.1. Los niveles del equipo automático (contador óptico) están corregidos con respecto a los equipos manuales de referencia (Grav., Tabla 2.1.1):

- PM<sub>10</sub>: promedio anual de 38 µg/m<sup>3</sup> (Grav., 63/365 días), 42 µg/m<sup>3</sup> (contador óptico).
- PM<sub>2.5</sub>: promedio anual de 19 µg/m<sup>3</sup> (Grav., 60/365 días), 19 µg/m<sup>3</sup> (contador óptico).
- PM<sub>1</sub>: promedio anual de 12 µg/m<sup>3</sup> (contador óptico).

Se observa de este modo que la corrección aplicada a la fracción PM<sub>2.5</sub> tiene como resultado un mejor ajuste entre los datos automáticos y gravimétricos que en el caso de PM<sub>10</sub>. En ambos casos se considera esta corrección como aproximadamente válida, con las limitaciones de R<sup>2</sup> y b expuestas anteriormente. Además, es necesario destacar que el contador óptico cuenta con datos siarios, mientras que para los contadores gravimétricos únicamente se cuenta con datos en los días de muestreo.

A modo de referencia, es posible comparar estos resultados con datos de niveles de material particulado disponibles en la actualidad para Melilla, que corresponden a un estudio realizado por el Ministerio de Medio Ambiente en el año 2005 (MMA, 2005). Existen datos anteriores de un estudio realizado en 1999, aunque se refiere a niveles de PST (partículas en suspensión totales) y por tanto no es directamente comparable con los niveles de PM<sub>10</sub> o PM<sub>2.5</sub>. El estudio del Ministerio de Medio Ambiente de 2005 consistió en 3 campañas de muestreo consecutivas en 3 ubicaciones de la ciudad, realizadas por medio de un laboratorio móvil, y durante un periodo aproximado de 15 días cada una. Los principales resultados del estudio del Ministerio de Medio Ambiente se pueden resumir de la siguiente manera:

- Estación del Parque Hernández: se trata de la estación más próxima al emplazamiento de Plaza de España. Se registraron niveles medios diarios de 66 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y 19.5 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>. Durante la campaña se registraron niveles medios diarios de 8.8 µgNO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, 0.45 mgCO/m<sup>3</sup>, y un máximo diario de SO<sub>2</sub> de 7 µg/m<sup>3</sup>.
- Estación de Pinares de Rostrogordo: ubicada en un pinar al Norte de la ciudad, en una zona alejada del casco urbano. Se registraron niveles medios diarios de 59 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y 18 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>. Durante la campaña se registraron niveles medios diarios de 5.0 µgNO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, 0.21 mgCO/m<sup>3</sup>, y 2.2 µg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.
- Estación del aeropuerto: ubicada en el aeropuerto. Se registraron niveles medios diarios de 56 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y 21.7 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>. Durante la campaña se registraron niveles medios diarios de 10.9 µgNO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, 0.45 mgCO/m<sup>3</sup>, y 2.5 µg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.

Destacan así los elevados promedios de PM<sub>10</sub> registrados en las tres estaciones, aunque especialmente en la estación del Parque Hernández (66 µg/m<sup>3</sup>), con respecto a los niveles registrados durante los meses de verano en este estudio (42-45 µg/m<sup>3</sup>). Sin embargo, los niveles de PM<sub>2.5</sub> son muy similares a los obtenidos en el presente estudio (19-22 µg/m<sup>3</sup>). Estas diferencias indican que el origen de los niveles elevados de PM<sub>10</sub> durante las campañas de 2005 se encuentra en una fuente de partículas de granulometría predominantemente gruesa, como son los aportes de material particulado de origen africano y a la resuspensión local. El estudio de retrotrayectorias y mapas de aerosoles confirma que durante las campañas de 2005, se registraron aportes africanos al menos durante 4 días durante la campaña del Parque Hernández, y 3 días durante la campaña de la estación Pinares de Rostrogordo.

Al realizar la misma comparación con los niveles registrados en diferentes ciudades españolas (Querol et al., 2004, 2008), los niveles registrados en la estación de Plaza de España de Melilla se encuentran dentro del rango habitual para las estaciones de fondo urbano (32-44 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, 18-25 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>), y coinciden con los de ciudades como Badajoz. Esta tendencia se observa tanto para PM<sub>10</sub> como para PM<sub>2.5</sub>. Sin embargo, es necesario destacar que la población de la ciudad de Badajoz duplica la de Melilla, por lo que los niveles registrados en esta última pueden considerarse elevados para el volumen de población. Tal como se discutirá más adelante, una de las causas de estos elevados niveles son las intrusiones de masas de aire de origen africano, debido a la proximidad de nuestra zona de estudio a los desiertos africanos. El hecho de que el promedio de PM<sub>10</sub> obtenido en Melilla se encuentre entre los valores más elevados del rango para estaciones de fondo urbano, mientras que el promedio de PM<sub>2.5</sub> se encuentra entre los valores más bajos, confirma el elevado impacto de la materia mineral (de granulometría gruesa) en los niveles de partículas en Melilla.

Tabla 2.1.1. Niveles medios anuales y mensuales de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> registrados en la estación de Plaza de España con un contador óptico láser (valores corregidos con respecto a gravimetría) y dos captadores gravimétricos (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) durante el año 2007. Grav.: medidas obtenidas con los captadores gravimétricos. Aut.: medidas obtenidas con el contador óptico. n>50: número de superaciones del valor límite diario establecido para 2010 por la directiva 1999/30/CE (50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>). n>50 Afr: número de estas superaciones debidas a la incursión de masas de aire de origen africano. SD: disponibilidad de datos <60%.

	<b>PM<sub>10</sub> Grav.</b>	<b>PM<sub>2.5</sub> Grav.</b>	<b>PM<sub>10</sub> Aut.</b>	<b>PM<sub>2.5</sub> Aut.</b>	<b>PM<sub>1</sub> Aut.</b>	<b>n&gt;50 Grav.</b>	<b>n&gt;50 Aut.</b>	<b>n&gt;50 Afr Aut.</b>
Ene	42	28	63	25	19	2	10	9
Feb	34	15	33	15	9	0	2	2
Mar	32	16	36	15	9	0	4	2
Abr	38	22	48	24	15	2	12	10
May	36	15	37	15	9	0	4	1
Jun	34	17	34	15	9	0	4	2
Jul	42	18	45	19	11	2	10	10
Ago	44	22	56	27	16	1	17	16
Sep	45	19	42	22	14	1	7	5
Oct	33	16	32	16	13	0	1	0
Nov	39	16	42	18	13	0	6	1
Dic	49	21	38	18	13	1	2	1
<b>Anual</b>	<b>39</b>	<b>19</b>	<b>42</b>	<b>19</b>	<b>12</b>	<b>8</b>	<b>79</b>	<b>59</b>

Las Directivas 1999/30/CE (traspuesta a la legislación española por medio del Real Decreto 1073/2002) y 2008/50/CE establecen un valor límite anual de 40 µg/m<sup>3</sup> para 2010, y un valor límite diario (VLD) de 50 µg/m<sup>3</sup> 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 Melilla no superarían el promedio anual basándonos en los equipos gravimétricos (38 µg/m<sup>3</sup>, Tabla 2.1.1) pero sí según los equipos automáticos (corregidos con respecto al gravimétrico y con un mayor número de medidas diarias, 42 µg/m<sup>3</sup>). En cualquier caso, el promedio anual registrado se encuentra muy próximo al valor límite anual. En cuanto a las superaciones del VLD, en 2007 se registraron 79 superaciones aunque 59 de ellas coincidieron con episodios africanos (75% de superaciones africanas). Según las Directivas, se excluirán del cómputo total de superaciones anuales aquellas registradas simultáneamente con episodios de aporte de material particulado desde el continente africano, de modo que en Melilla en 2007 el total de superaciones no africanas es de 20. Así, se cumple con el máximo número de superaciones del VLD permitido, de origen antropogénico, lo cual se corresponde

con el tamaño y la población de una ciudad de relativamente pequeñas dimensiones como Melilla.

Por otra parte, la identificación de los días con aportes de los desiertos africanos permite calcular de forma cuantitativa su contribución al promedio anual. En el año 2007, durante los días sin influencia de polvo africano se registraron promedios de 37  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , 16  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  y 11  $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$  (valores registrados con el equipo automático). Al sustraer estos valores de los promedios anuales (Tabla 2.1.1), se obtiene una contribución neta de material particulado de los desiertos africanos a la media anual de 5, 3 y 1.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en las fracciones PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>. La menor contribución en las fracciones más finas con respecto a PM<sub>10</sub> es debida a la granulometría predominantemente gruesa de este material. El resultado para PM<sub>10</sub> está en el rango inferior de los obtenidos en el sur de la Península Ibérica y Canarias (5-7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). En el caso de Melilla no se ha aplicado la metodología descrita por Escudero et al. (2007) para el cálculo de la contribución africana (metodología equivalente a la descrita en este párrafo) debido a la distancia entre Melilla y la estación rural más próxima (Níjar, Almería).

La Figura 2.1.5 muestra la evolución estacional de los niveles de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> en la estación de Plaza de España, utilizando instrumentación manual de referencia (Grav.) y automática corregida (Aut.). Es necesario destacar que los valores gravimétricos y automáticos pueden no coincidir exactamente, 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. Los resultados muestran una evolución estacional marcada por tres máximos de PM<sub>10</sub>, dos de ellos puntuales en los meses de enero y abril (42  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y 38  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente, método gravimétrico), y un tercero más prolongado en los meses de verano (julio-septiembre 42-45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). En noviembre de 2007 parece detectarse un nuevo máximo relativo de PM<sub>10</sub> con el equipo automático (42  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), aunque de menor magnitud que los anteriores. Los niveles de PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> parecen seguir la misma tendencia, aunque destaca el hecho de que el incremento de los niveles en verano se registra de forma más puntual en las fracciones finas, y especialmente en PM<sub>1</sub> se registra casi de forma exclusiva en el mes de agosto (27  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ , 16  $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ ).

A pesar del diferente comportamiento que presentan los distintos máximos (puntuales en enero y abril, incremento progresivo en verano), su origen se encuentra en gran medida relacionado con la misma fuente de partículas: los aportes de partículas de los desiertos africanos. Mientras que dichos aportes presentan una determinada tendencia estacional cuando afectan a la Península Ibérica o los archipiélagos (Querol et al., 1998; Rodríguez et al., 2001; Viana et al., 2002; Querol et al., 2004; Escudero et al., 2007), en el caso de Melilla su influencia es más frecuente y se registra prácticamente a lo largo de todo el año. Así, en determinados periodos como el estival se detectaron aportes de partículas africanas en Melilla siguiendo la misma tendencia anual conocida para el Sur de la Península Ibérica (Sánchez de la Campa, 2004). Sin embargo, por otra parte se detectaron también aportes africanos en periodos como enero o abril, que se caracterizan en el sur peninsular por la baja frecuencia de este tipo de contribuciones. Es por ello que se concluye que, debido a su proximidad a la fuente, los niveles de partículas atmosféricas en Melilla se encuentran especialmente afectados por los aportes africanos, y con mayor frecuencia que en zonas relativamente próximas geográficamente como el Sur de la Península Ibérica.

Al margen de los episodios africanos, los niveles de partículas en Melilla se rigen también por procesos de origen antropogénico y meteorológico. Durante los meses de invierno, se detectan incrementos de los niveles de partículas (máximos diarios de hasta 86  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  en noviembre y diciembre) debidos principalmente a emisiones de

carácter local, que generan niveles máximos de contaminantes atmosféricos por su concentración durante situaciones de estancamiento atmosférico (características de los escenarios meteorológicos de invierno). Dichos escenarios se caracterizan por el estancamiento atmosférico y la recirculación de masas de aire, con la consecuente acumulación de contaminantes. De forma similar, en los meses de verano es habitual el desarrollo de episodios de recirculación regional de masas de aire como consecuencia del desarrollo de escenarios meteorológicos caracterizados por un débil gradiente barométrico horizontal (Millán et al., 1997), que dan lugar a incrementos en los niveles de partículas (Rodríguez et al., 2002). Durante este tipo de episodio se favorece la formación de contaminantes secundarios (procesos fotoquímicos) y la resuspensión de materia crustal por procesos convectivos. Asimismo, y debido a la proximidad de la Ciudad Autónoma al continente europeo, durante este tipo de episodios es frecuente el aporte de material particulado de origen antropogénico y procedente de Europa. Finalmente, la dinámica atmosférica característica de los meses estivales favorece el transporte a larga distancia de contaminantes emitidos en zonas urbanas (en este caso, de Marruecos), de modo que éstos alcanzan regiones en las que las emisiones y los niveles de contaminantes son inferiores durante los meses de invierno.

En cuanto a los meses con menores niveles de partículas, éstos no coincidieron exactamente en Melilla en 2007 con los meses de mayor precipitación (meses de abril, noviembre y diciembre). Ello es debido a que las mayores precipitaciones se registraron de forma puntual en días concretos, de modo que no se favoreció el lavado atmosférico del material particulado tal como es el caso cuando las precipitaciones se producen de forma prolongada a lo largo del mes.

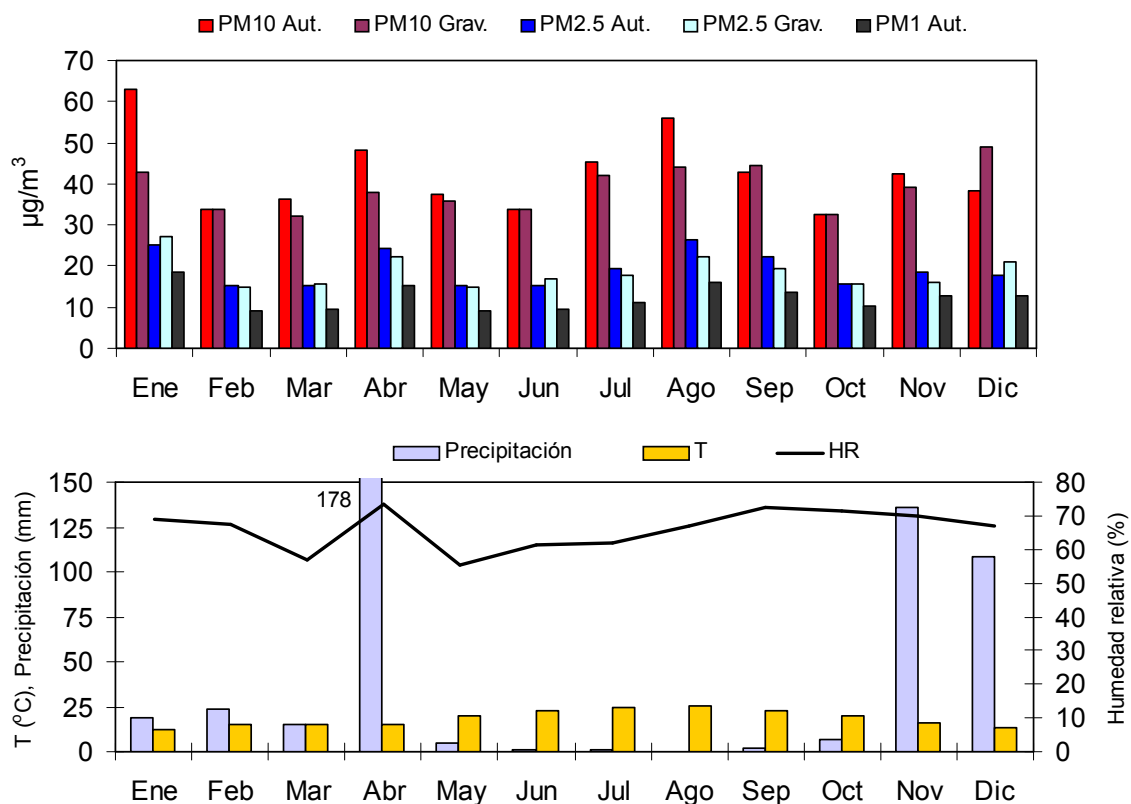


Figura 2.1.5. Superior: variación estacional de los niveles medios mensuales de partículas registrados durante el año 2007 en la estación de Plaza de España. Grav.: medidas gravimétricas. Aut.: medidas realizadas con un equipo automático cuyos valores han sido corregidos con respecto a los equipos gravimétricos. Inferior: temperatura y precipitación

acumulada mensual para el mismo periodo en la estación meteorológica del Aeropuerto de Melilla (AEMET). Datos de humedad relativa procedentes del equipo automático.

La Figura 2.1.6 presenta la evolución anual de los niveles diarios de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> obtenidos con equipo automático y corregidos según la instrumentación gravimétrica. Esta representación de los datos permite evaluar la representatividad de las medias mensuales (Tabla 2.1.1), y demuestra que en el caso de la estación de Plaza de España las medias mensuales reflejan correctamente la evolución de los niveles de partículas a lo largo del año. Asimismo, es posible apreciar la elevada variabilidad de los niveles de la fracción más gruesa (PM<sub>10</sub>), probablemente debida a los procesos de resuspensión de material particulado a escala local (por causas antropogénicas o vientos locales) y a las intrusiones de masas de aire desde los desiertos africanos. En las fracciones más finas, por el contrario, la variabilidad de los niveles diarios es menor, debido a que estas fracciones se ven afectadas en menor medida por este tipo de aportes. Al observar la correlación entre los niveles de las distintas fracciones, ésta es más elevada entre PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> ( $r^2=0.78$ ) que entre PM<sub>10</sub> y PM<sub>1</sub> ( $r^2=0.40$ ), lo cual sugiere una mayor similitud entre las fuentes de las fracciones finas que con respecto a las partículas más gruesas. Sin embargo, la correlación entre PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> incrementa de forma significativa durante los principales episodios de aportes de partículas desde los desiertos africanos (por ejemplo, 21-28/04/2007 o 4-20/07/2007). Consecuentemente, se concluye que dichos aportes africanos impactan también sobre los niveles de las fracciones finas (PM<sub>2.5</sub>).

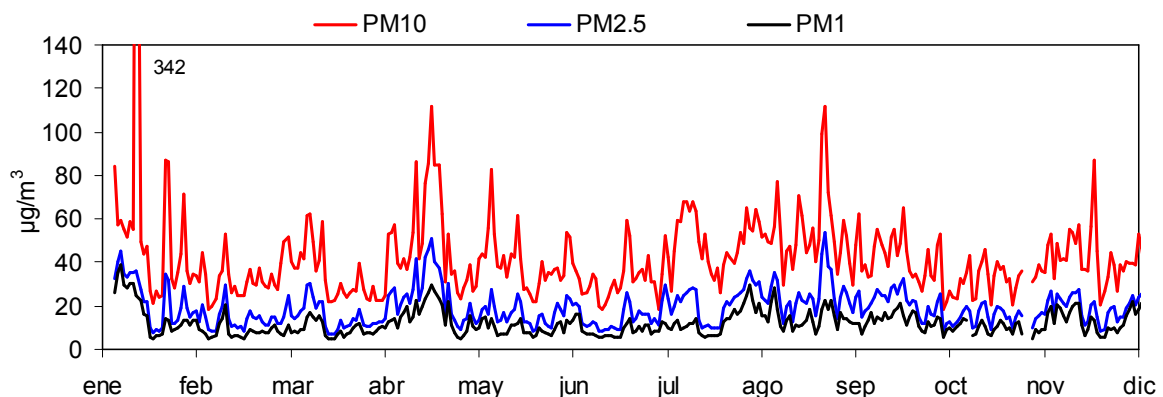


Figura 2.1.6. Variación estacional de los niveles medios diarios de partículas (equipo automático, valores corregidos) registrados durante el año 2007 en la estación de Plaza de España.

La granulometría del material particulado atmosférico en la estación de Plaza de España presenta ligeras variaciones a lo largo del año, aunque no se observa ninguna tendencia estacional macada (Figura 2.1.7). Con promedios anuales de  $PM_{2.5}/PM_{10}=0.46$ ,  $PM_1/PM_{10}=0.46$  y  $PM_1/PM_{2.5}=0.64$ , se observa que la granulometría del material particulado es relativamente gruesa y que el ratio  $PM_{2.5}/PM_{10}$  se encuentra dentro del rango habitual obtenido por Querol et al. (2004) en estaciones urbanas del Sur de la Península Ibérica (Andalucía) y Canarias (0.53 y 0.45, respectivamente). Estos valores son, a su vez, inferiores a los obtenidos en estaciones urbanas del Norte y centro de la península (Barcelona 0.62, Llodio 0.74, Alcobendas 0.63, Bemantes 0.67) y en la mayor parte de las ciudades del Norte y centro de Europa (0.80-0.90, Putaud et al., 2004). Este resultado confirma de nuevo el predominio de los aportes de polvo mineral (de granulometría gruesa). Por otra parte, el ratio  $PM_1/PM_{2.5}$  puede considerarse como relativamente elevado, lo que indicaría que la fracción fina está compuesta de forma mayoritaria (64%) por partículas de diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ . Estacionalmente, la Figura 2.1.7 muestra que no existen variaciones significativas para

ninguno de los tres ratios representados, y únicamente se observan descensos puntuales y pronunciados que son resultado de la incidencia de episodios de aporte de polvo africano (por ejemplo, 15-20/7/2007). Este resultado demuestra que el origen de las partículas atmosféricas en Melilla no varía de forma significativa en función de las diferentes estaciones del año, y que al margen de las emisiones de distintas fuentes (naturales y antropogénicas), la granulometría se mantiene relativamente gruesa a lo largo del año como consecuencia de los aportes de partículas de origen mineral (naturales y antropogénicas).

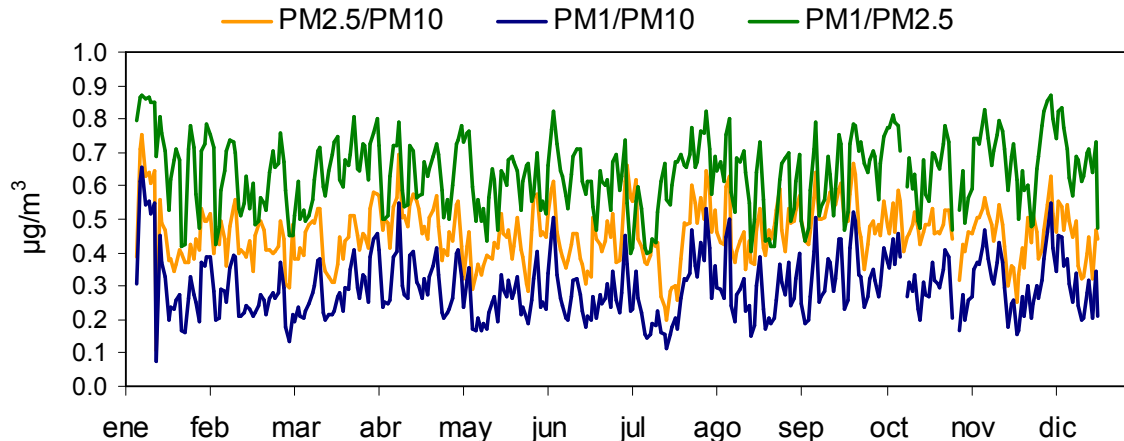


Figura 2.1.7. Evolución estacional de los ratios  $PM_{2.5}/PM_{10}$ ,  $PM_1/PM_{10}$  y  $PM_1/PM_{2.5}$  para la estación de Plaza de España durante el año 2007, calculados a partir de los resultados obtenidos con el contador óptico una vez aplicado el factor de corrección.

### 2.1.5. Patrones diarios y estacionales

Las variaciones a escala diaria de los niveles de material particulado, temperatura y humedad a lo largo del año 2007 en la estación de Plaza de España se muestran en la Figura 2.1.8. Tanto en el caso de los niveles de partículas como en los de la temperatura y humedad, se observa que los patrones diarios se repiten en gran medida a lo largo de todo el año, con escasas variaciones en los distintos meses que se discutirán en detalle a continuación. Los niveles diarios de temperatura y humedad presentan una tendencia prácticamente homogénea a lo largo del año, con un incremento de temperatura y un descenso de la humedad relativa coincidentes con las horas de mayor insolación. A pesar del elevado grado de similitud entre las tendencias diarias de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$  de los distintos meses, es posible clasificar los meses en dos grupos: por un lado, el periodo de abril a noviembre caracterizado por presentar niveles de partículas relativamente elevados entre las 00:00 y las 06:00h, y por otro, los meses de diciembre a marzo, con niveles relativamente bajos en la misma franja horaria. En mes de enero no se considera representativo debido a que se registraron valores horarios anormalmente elevados ( $>3000 \mu gPM_{10}/m^3$ ), probablemente originados por una fuente local y muy puntual, que distorsionan la tendencia diaria.

Con objeto de realizar un estudio más detallado de la evolución diaria de los niveles de contaminantes atmosféricos se han seleccionado los meses de marzo y agosto de 2007 (Figura 2.1.9a), representativos de los dos tipos de tendencia mencionada anteriormente. En ambos casos, la evolución diaria de los niveles de partículas se caracteriza por presentar un máximo pronunciado en las tres fracciones ( $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $PM_1$ ) entre las 7:00 y las 11:00h (hora local), coincidente con el periodo de máximo tráfico matutino. El incremento medio de los valores horarios correspondiente a este

máximo se calcula en  $10\text{-}15 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ,  $<5 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  y  $<5 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ , lo cual indicaría que la actividad del tráfico ejerce una influencia muy significativa sobre los niveles de las partículas de diámetro grueso, por procesos de resuspensión del material depositado sobre las vías. Asimismo, se registra un nuevo incremento a partir de las 19:00-20:00h, aunque este se produce de forma más progresiva. El origen de este segundo máximo 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. Este segundo máximo supone un incremento de  $10 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ,  $<5 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  y  $<5 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ , lo cual es relativamente sorprendente ya que era esperable encontrar un mayor incremento de las fracciones finas como consecuencia de la formación de compuestos secundarios a lo largo del día y su acumulación en la capa de mezcla.

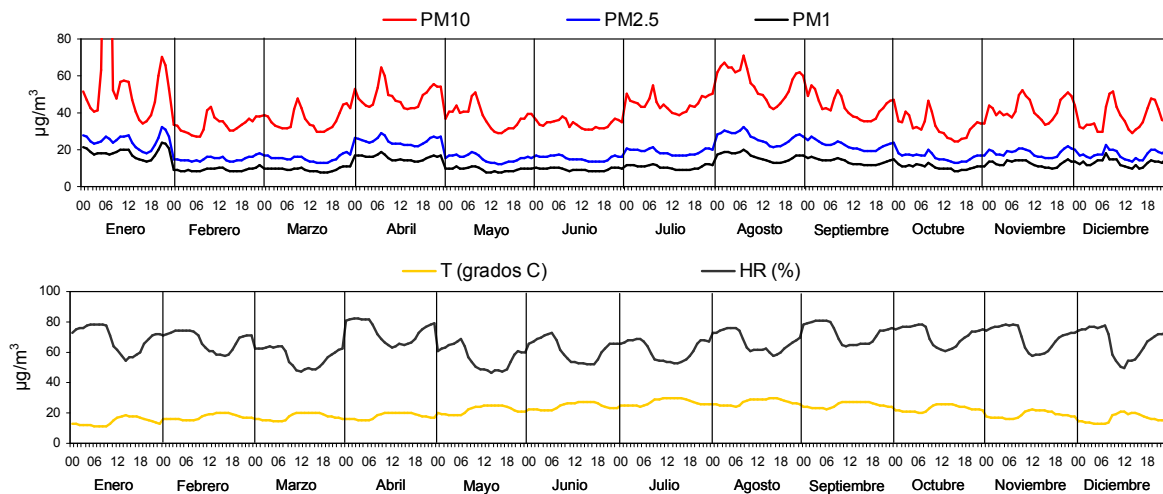


Figura 2.1.8. Evolución anual de los niveles horarios medios para cada mes de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> en la estación de Plaza de España durante 2007, así como de la temperatura y humedad en la misma estación.

La principal diferencia entre los meses de marzo y agosto se refiere al periodo de la madrugada, entre 00:00 y 6:00h. Mientras que en marzo los niveles de las tres fracciones granulométricas descienden después de las 00:00h y se mantienen en niveles relativamente bajos ( $30 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ), en agosto los niveles de partículas y especialmente de la fracción PM<sub>10</sub> incrementan ligeramente o se mantienen elevados ( $60 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) hasta las 8:00-9:00h. Este diferente comportamiento de los niveles de partículas tiene su origen principalmente en la meteorología característica de la zona de estudio. De forma contraria a lo observado generalmente en zonas costeras, en Melilla no destaca la circulación de brisas mar-tierra o tierra-mar. La dirección del viento a escala horaria no indica la alternancia característica entre las brisas de tierra y las de mar (Figura 2.1.9b). Ello es debido a que el desarrollo de estos procesos a escala local se ve dificultado por los procesos mesoescalares de advección de masas de aire de origen en el levante (verano) o en poniente (invierno). Tal como se observa en la Figura 2.1.4, los meses de mayo, agosto, septiembre y octubre de 2007 (con niveles de partículas más elevados entre las 00:00-6:00h) se caracterizaron por presentar la mayor alternancia entre vientos de poniente y levante a escala diaria. Dicha alternancia tiene como resultado la aparición de periodos de calma relativa que favorecen la acumulación de contaminantes en la atmósfera, cuya concentración incrementa de forma especial durante la noche por el menor espesor de la capa de mezcla. Consecuentemente, en los meses con mayor porcentaje de periodos de calma los niveles de partículas durante la noche son más elevados que durante el resto del



año. Es por ello que es posible concluir que el origen de los elevados niveles descritos en la Figura 2.1.9 para el mes de agosto presenta una componente meteorológica y otra antropogénica.

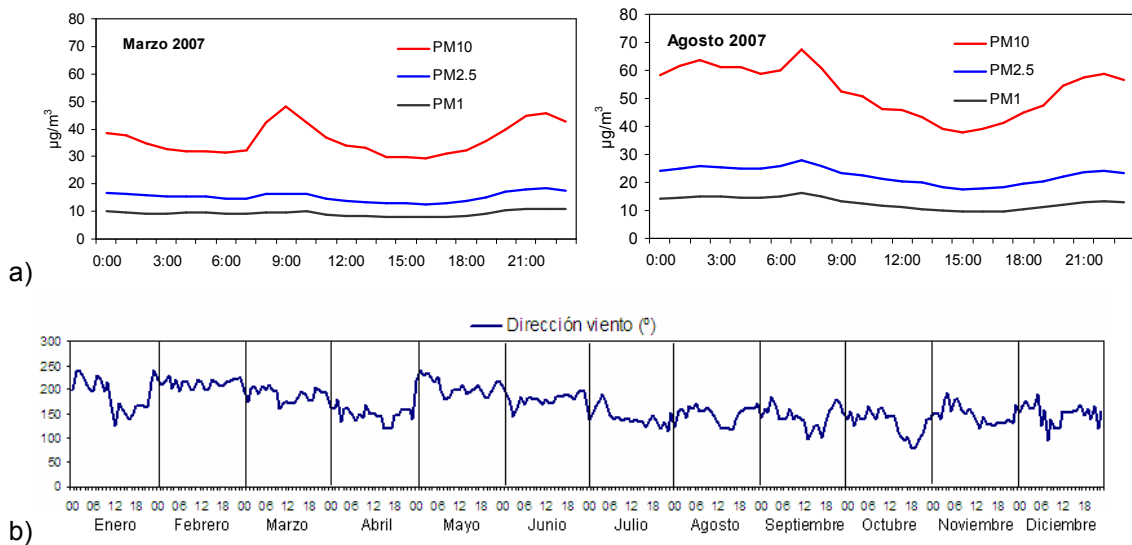


Figura 2.1.9. a) Evolución diaria de niveles de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> durante los meses de marzo y agosto de 2007 en Melilla; b) Evolución anual de los valores de dirección del viento (medias horarias para cada mes, hora local) en la estación Plaza de España.

La relación entre los niveles de contaminantes particulados en la estación de muestreo con la dirección del viento se aprecia en la Figura 2.1.10. En ella se muestra la correlación entre los valores medios diarios de PM<sub>10</sub> con la dirección del viento en las distintas épocas del año, con especial atención a los meses de marzo, abril y agosto de 2007 por tratarse de meses característicos, como se vio en la Figura 2.1.9. Los resultados para PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> son similares a los obtenidos para PM<sub>10</sub>. Los datos evidencian de nuevo el predominio de la alternancia entre las direcciones de levante y poniente, y los niveles más elevados de PM<sub>10</sub> coinciden de forma general con la dirección del viento predominante (levante en verano, poniente en invierno). Así, en el mes de marzo los niveles más elevados ( $> 75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se registran en torno a  $270^\circ$  (Oeste), mientras que en agosto se registran niveles  $> 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en el sector  $60\text{-}120^\circ$  (Este). En invierno, estos incrementos en los niveles de PM<sub>10</sub> pueden corresponder a las emisiones de material particulado desde las extracciones de mineral (material para la construcción, tierra, áridos, etc.) y los asentamientos de población en el Oeste de Melilla y en la falda del monte Gurugú, mientras que en verano corresponderían a las actividades de los puertos de Melilla y Beni-Enzar. En el mes de abril, por el contrario, se observa que los días con mayores concentraciones de PM<sub>10</sub> coinciden con la dirección del viento del Norte ( $330\text{-}30^\circ$ ), y parcialmente también desde el Oeste ( $240\text{-}270^\circ$ ). Tal como se observó en la Figura 2.1.4, este mes se caracteriza por la alternancia de vientos de poniente y levante y el elevado porcentaje de días con situaciones de vientos en calma. Como resultado de este análisis, se concluye que las emisiones directas de material particulado en el casco urbano de Melilla no se encuentran en el origen de los episodios de contaminación puntuales registrados a escala diaria, sino que estos dependen en gran medida de las emisiones generadas en la periferia y al cruzar la frontera con Marruecos. Por el contrario, los elevados niveles medios anuales descritos anteriormente sí están relacionados con las emisiones directas generadas a escala local en el casco urbano, especialmente aquellas relacionadas con el tráfico de vehículos (tanto por las emisiones del tubo de escape como por la resuspensión).

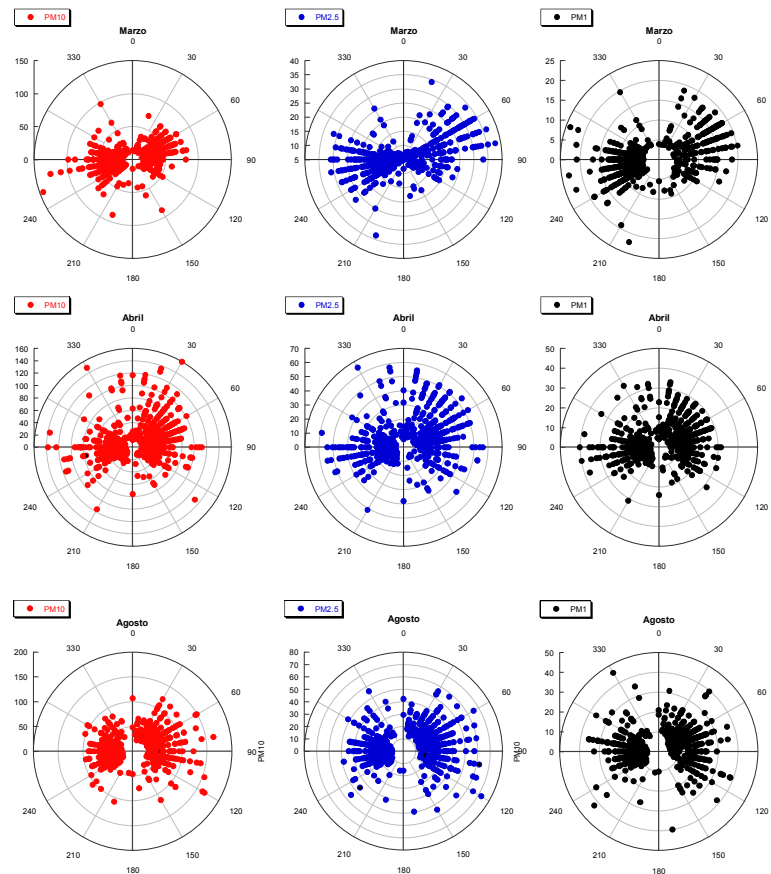


Figura 2.1.10. Correlación entre los niveles medios horarios de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> en la estación de Plaza de España y la dirección del viento para los meses de marzo, abril y agosto de 2007.

### 2.1.6. Interpretación de series mensuales de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>

A lo largo de 2007 se realizó la interpretación de las variaciones a escala horaria y diaria de los niveles de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> en la estación de Plaza de España. Para ello, se llevó a cabo el análisis de mapas meteorológicos, retrotrayectorias a través del modelo Hysplit v.4, y la evaluación de mapas de aerosoles SKIRON, NAAPs, DREAM e imágenes satélite SeaWIFS (para la detección de episodios africanos). De este modo se interpretaron los posibles escenarios de transporte atmosférico que pueden causar episodios con elevados niveles de partículas por aportes externos de origen natural (africano) o antropogénico (europeo), así como escenarios bajo los cuales los episodios de partículas se deben esencialmente a aportes locales o regionales. Los resultados de esta interpretación se muestran en la Figura 2.1.11.

Los resultados ponen de manifiesto la incidencia a lo largo de todo el año en Melilla de los episodios de aporte de material particulado desde los desiertos africanos, a diferencia de lo que ocurre en la Península Ibérica (donde presentan una estacionalidad determinada). Sin embargo, se observa que la duración de este tipo de episodio es superior en los meses de verano que en invierno. El estudio de los mapas de aerosoles y los escenarios de transporte demostró que durante los episodios de mayor duración, característicos del verano, el transporte de polvo mineral se produce generalmente en altura y su impacto sobre los niveles de partículas en superficie se produce por deposición vertical (por ejemplo, en el mes de junio). Este tipo de aporte es también característico de los episodios africanos de verano en el archipiélago canario (Viana et al., 2002).

Por otra parte, los episodios de recirculación regional de masas de aire se registran también a lo largo de todo el año, aunque su frecuencia es superior durante los meses de verano. Finalmente, los episodios de contaminación de origen antropogénico local se detectan con mayor claridad en invierno. Es interesante observar los ciclos diarios de contaminantes derivados del tráfico, los cuales son especialmente marcados durante largos periodos de estancamiento atmosférico (por ejemplo, en el mes de enero).

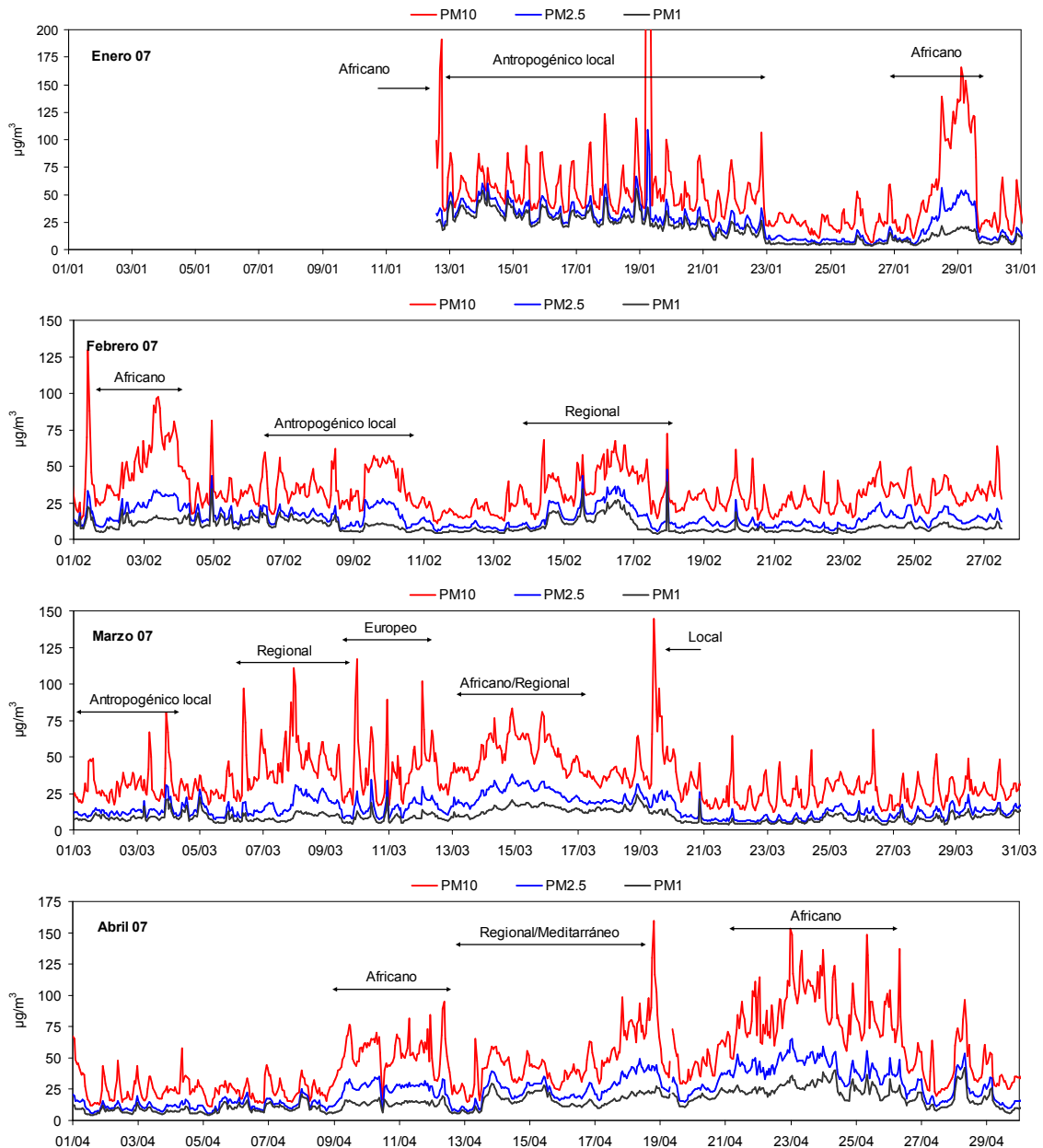


Figura 2.1.11. Series temporales de valores medios horarios de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$  para los meses de enero a diciembre de 2007 en la estación de Plaza de España. Se indican los episodios intensos de contaminación antropogénica de origen local, recirculación regional de masas de aire, europeo, e intrusión de masas de aire desde los desiertos africanos.

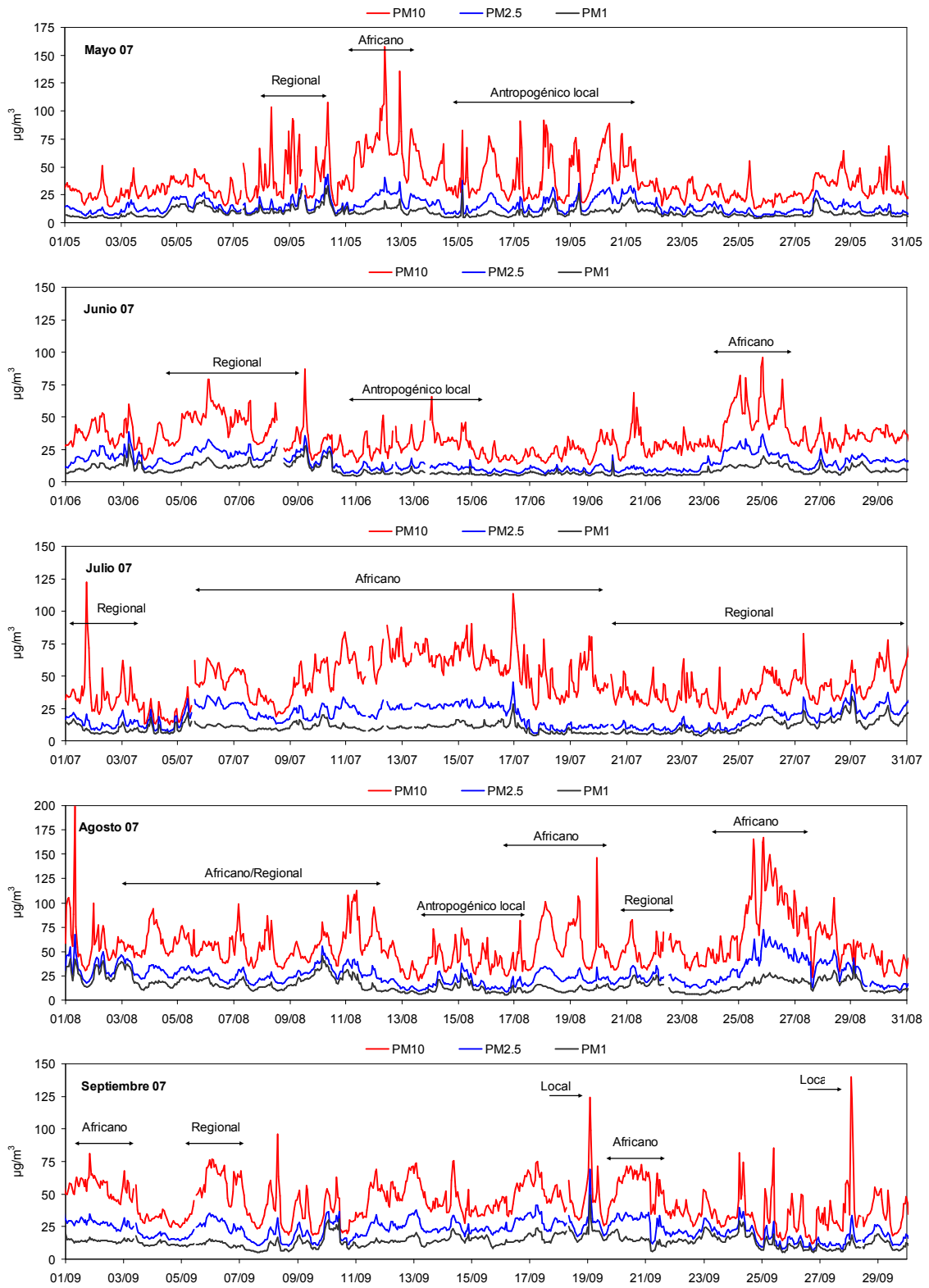


Figura 2.1.11. Continuación.

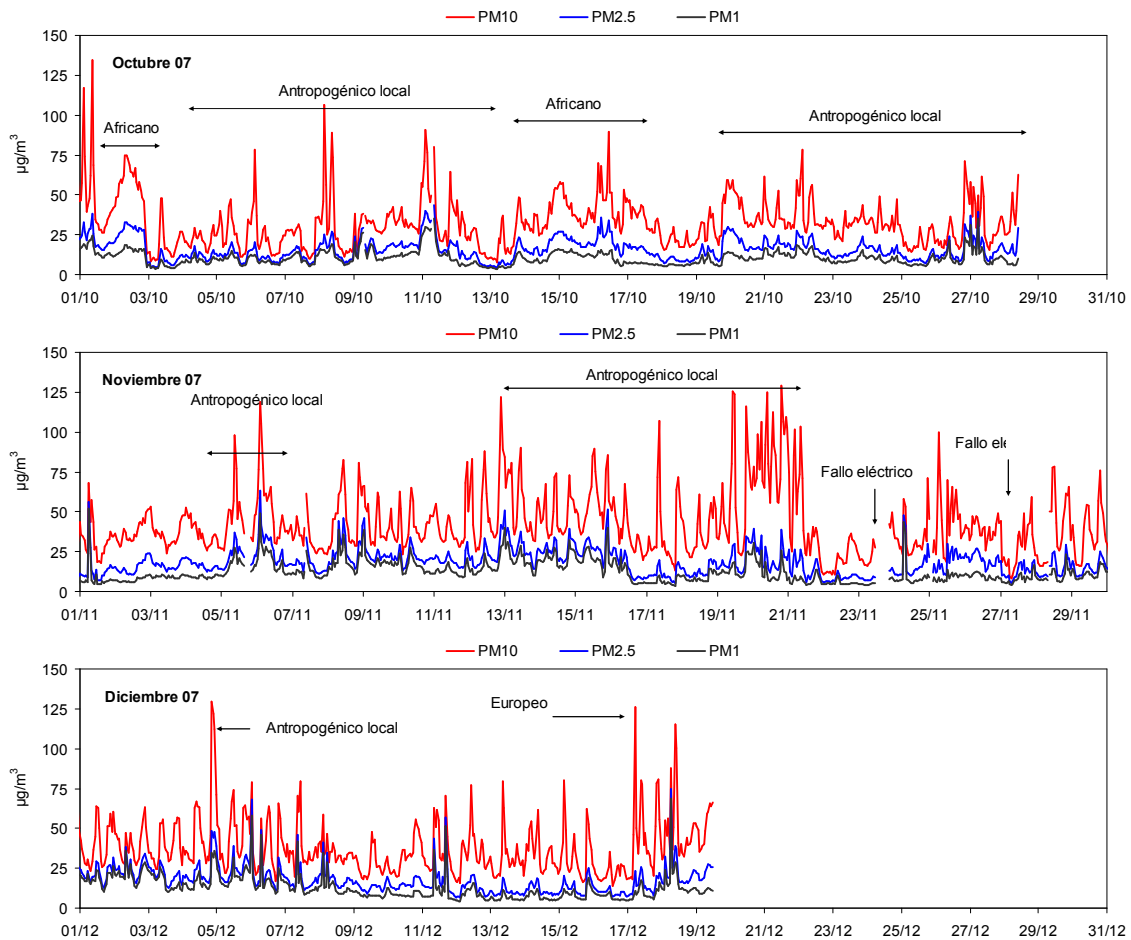


Figura 2.1.11. Continuación.

Asimismo, se llevó a cabo el análisis a escala diaria de los escenarios meteorológicos dominantes por medio del estudio de retro trayectorias, con el fin de identificar los principales escenarios con influencia sobre los niveles de partículas en superficie. La Figura 2.1.12 representa la frecuencia anual durante 2007 de los diferentes escenarios de transporte definidos para la zona de estudio: atlántico Norte (AN), atlántico Noroeste (ANW), atlántico Oeste (AW), continente africano (NAF), cuenca mediterránea (MED) y continente europeo (EU). Los resultados demuestran el predominio de la advección de masas de aire desde el continente africano (28% de los días), seguidos del transporte a escala sinóptica y en la mesoescala desde el sector atlántico Oeste (21%), y los procesos de recirculación de masas de aire en la mesoescala (20%). El transporte desde los sectores atlántico Norte, Noroeste y mediterráneo se produjo con menor frecuencia (entre 4 y 7% de los días) en 2007.

Al no existir estudios anteriores en la zona, no es posible efectuar una comparación de los resultados del año 2007 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 el porcentaje de días con transporte africano en Melilla (28%) es elevado si se compara con los resultados obtenidos en el Este de la Península Ibérica (13% en el NE peninsular en 2001, 23% en el SE, Querol et al., 2004). Sin embargo, es necesario destacar que no todos los episodios de transporte de material particulado africano en Melilla tienen impacto en los niveles de superficie, ya que dicho transporte puede producirse en altura. La frecuencia del transporte desde sectores como el europeo (15%), mediterráneo (5%) o regional (20%) es muy similar al registrado en el

SE peninsular en años anteriores (Murcia en 2004, con 14%, 2% y 15%, respectivamente).

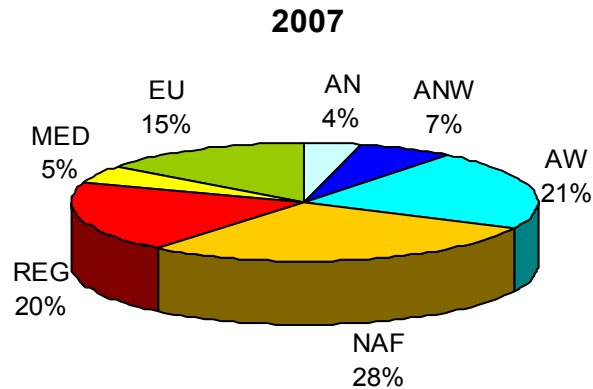


Figura 2.1.12. Frecuencia anual en 2007 de los diferentes escenarios de transporte atmosférico identificados para la Ciudad Autónoma de Melilla. AN, atlántico Norte; ANW, atlántico Noroeste; AW, atlántico Oeste; NAF, advección africana; MED, transporte desde la cuenca mediterránea; EU, transporte desde el continente europeo; REG: recirculación regional.

Cada uno de los escenarios meteorológicos descritos anteriormente lleva asociados niveles característicos de partículas, cuyos valores promedio para 2007 se recogen en la Tabla 2.1.2. Según estos resultados, los periodos con predominio de procesos advectivos desde los desiertos africanos presentan los niveles medios más elevados de las tres fracciones granulométricas, con promedios diarios de 53  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , 25  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ , y 15  $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ . Por el contrario, los niveles más reducidos se registran durante los episodios de advección de masas de aire de origen atlántico (AN, ANW y AW) y desde el continente europeo, con niveles de PM<sub>10</sub> de 33-36  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Los episodios de transporte a escala regional y mediterráneos se caracterizan también por presentar niveles elevados, con 40-44  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , 19-22  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  y 13-14  $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ . Es interesante destacar que, a pesar de presentar niveles similares de PM<sub>10</sub>, durante los episodios de origen europeo se registran niveles de las fracciones finas (PM<sub>1</sub>, 11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) más similares a los registrados en episodios regionales y mediterráneos (13-14  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) que atlánticos (8-10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Ello estaría debido en parte a que el origen del material particulado procedente del continente europeo es esencialmente antropogénico, de granulometría fina y con un mayor tiempo de residencia en la atmósfera, y por tanto similar al procedente de las emisiones antropogénicas generadas a escala local o regional en Melilla.

Tabla 2.1.2. Frecuencia anual y niveles medios de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> 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	ANW	AW	NAF	REG	MED	EU
	4%	7%	21%	28%	20%	5%	15%
<b>Melilla</b>							
PM <sub>10</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	34	33	36	53	40	44	35
PM <sub>2.5</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	15	14	14	25	19	22	16
PM <sub>1</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	10	8	9	15	13	14	11

### 2.1.7. Episodios de partículas

A través del presente estudio se evidencia la existencia de una serie de episodios con altos y bajos niveles de partículas que se producen de forma reiterada y característica en Melilla. Los principales episodios identificados son:

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

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 con la excepción de los periodos de advección atlántica, que inducen una reducción de los niveles de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>.

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 3 y 4 consideran únicamente los días en los que se detecta un impacto directo 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.

Los episodios de contaminación definidos como de origen antropogénico local reflejan el impacto sobre los niveles de partículas de las emisiones locales en Melilla, tanto aquellas ligadas al tráfico rodado y marítimo como las de origen industrial (con menor frecuencia). 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 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> así como de mapas meteorológicos. En el caso de Melilla estos episodios se presentan principalmente en forma de ciclos diarios con incrementos marcados en las tres fracciones granulométricas coincidentes con las horas de mayor tráfico de vehículos (por ejemplo en enero de 2007, Figura 2.1.11).

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/>).

### 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 2004; Rodríguez et al., 2001 y 2002; Viana et al., 2002; Escudero et al., 2007).

En Melilla, estos episodios resultan en el incremento de los niveles de partículas en superficie por medio de dos mecanismos diferentes: (a) por impacto directo sobre los niveles cuando el transporte se produce en superficie, y (b) por deposición vertical del material particulado africano cuando el transporte se produce en altura. El desarrollo de ambos mecanismos en Melilla es debido a su ubicación sobre el continente africano y a su proximidad con las áreas fuente (desérticas). Así, mientras que en la Península Ibérica los episodios de transporte en altura con impacto en los niveles de superficie son relativamente escasos, en zonas como el archipiélago canario este tipo de episodio es frecuente y ha sido descrito con anterioridad (Viana et al., 2002; Alonso et al., 2007). Las intrusiones cuyo impacto se registra de forma directa en superficie (24 días en 2007) se caracterizan por producirse de forma puntual, a lo largo de todo el año (Figura 2.1.13), y con una duración media de entre 2-5 días. Por el contrario, los episodios en los que el transporte se produce en altura (32 días en 2007) se detectan esencialmente en verano, y se caracterizan por su mayor duración (aproximadamente 10-15 días), así como porque los incrementos en los niveles de fondo de partículas se producen de forma progresiva. En cuanto a los promedios de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> alcanzados durante ambos tipos de episodio, las diferencias registradas en 2007 son escasas: 34-86 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, 14-41 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>, 7-35 µgPM<sub>1</sub>/m<sup>3</sup> para los episodios en superficie, y 26-84 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, 10-40 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>, 6-28 µgPM<sub>1</sub>/m<sup>3</sup> para aquellos en altura. Sería necesaria una serie más larga de datos para poder apreciar, con resultados significativos desde el punto de vista estadístico, diferencias entre la influencia de ambos tipos de episodio sobre los niveles de partículas en superficie.

A lo largo de 2007, los episodios de intrusión de masas de aire africano alcanzaron en promedio (ambos tipos de episodio) niveles medios diarios de 55 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, 25 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup> y 14 µgPM<sub>1</sub>/m<sup>3</sup>, con un rango de 26 a 86 µg/m<sup>3</sup> como media diaria de PM<sub>10</sub> (para un total de 56 días, Tabla 2.1.3). Se trata por tanto de los episodios con niveles más elevados de las tres fracciones granulométricas. La granulometría del material particulado durante estos episodios se caracteriza por ser esencialmente gruesa, con el 55% de la masa de partículas en la fracción PM<sub>2.5-10</sub>. El 57% de la fracción PM<sub>2.5</sub> posee un diámetro <1 µm. El transporte de partículas desde los desiertos africanos suele estar dominado por partículas de granulometría gruesa dado su origen mineral, aunque los resultados demuestran que este tipo de episodio ejerce también influencia sobre las fracciones granulométricas más finas.

### Episodios de contaminación de origen antropogénico local

Los episodios de este apartado se refieren a aquellos en los que la influencia de las emisiones antropogénicas es especialmente evidente debido a su intensidad o duración. A lo largo de 2007 se registraron 65 episodios de estas características, que presentaron una duración aproximada de entre 1 y 10 días y fueron detectados a lo largo de todo el año, y especialmente en octubre y noviembre (Figura 2.1.13 y Tabla 2.1.4). El origen de dichos episodios se encuentra por un lado en emisiones puntuales a escala local, como pueden ser actividades de construcción en el entorno de la estación de medida, y en la acumulación de contaminantes como consecuencia de la



escasa dispersión atmosférica en invierno, por otro. A modo de anécdota, destacan los niveles elevados (hasta 120 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, 65 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup> y 50 µgPM<sub>1</sub>/m<sup>3</sup>, como promedios horarios) registrados en la estación de Plaza de España durante la visita de S.S.M.M. los Reyes a la Ciudad Autónoma el día 06/11/08, así como en los días anteriores con motivo de los preparativos.

Como valores promedio, durante 2007 los niveles de PM<sub>10</sub> oscilaron entre 20-339 µg/m<sup>3</sup> (el valor máximo corresponde a un episodio puntual), con promedios para todo el periodo de 44 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, 19 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup> y 15 µgPM<sub>1</sub>/m<sup>3</sup> (Tabla 2.1.3). Destaca el hecho de que la granulometría del material particulado sea gruesa, con un ratio PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> igual a la de los episodios africanos (Tabla 2.1.3), y ello confirma que la granulometría de las partículas más gruesas es relativamente constante independientemente de las fuentes de emisión, como ya se vio en la Figura 2.1.7. Ello es debido a la elevada influencia de las partículas de origen mineral (natural y antropogénico) que predominan en la ciudad, y que se resuspenden y mezclan con aquellas emitidas durante otros procesos y/o actividades, y que al mismo tiempo tienen un elevado tiempo de residencia sobre las vías de tránsito debido a la escasez de precipitaciones. Sin embargo, al observar el ratio PM<sub>1</sub>/PM<sub>2.5</sub> se detecta que se registra el valor más elevado durante estos episodios (0.70), lo cual permite identificar la influencia de las emisiones antropogénicas (de granulometría predominantemente fina). Se concluye así que mientras que el ratio PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> se mantiene relativamente constante para los diferentes tipos de episodio, el ratio PM<sub>1</sub>/PM<sub>2.5</sub> muestra una mayor variabilidad y refleja las variaciones en las fuentes de partículas.

#### Episodios de recirculación regional de masas de aire

Los episodios de recirculación regional de masas de aire se producen de forma característica en el Levante peninsular debido a sus singularidades geográficas y climáticas. 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. (2004).

En el entorno de Melilla, a pesar de su proximidad con el Levante peninsular y de encontrarse ubicada en el extremo oeste de la cuenca mediterránea, la influencia de este tipo de circulaciones a escala local es relativamente menos frecuente, como consecuencia del predominio de la alternancia de vientos de levante y poniente. Es así que durante 2007 se contabilizaron únicamente 31 días en los que se detectó claramente el desarrollo de recirculaciones de masas de aire a escala regional, que resultaron en promedios diarios de 42 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, 19 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup> y 12 µgPM<sub>1</sub>/m<sup>3</sup>. Los niveles de PM<sub>10</sub> variaron entre 26 y 61 µg/m<sup>3</sup>. Al igual que se observó en el apartado anterior, la granulometría del material particulado de las fracciones PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> es en estos casos similar a los anteriores, con un ratio PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> de 0.46 (Tabla 2.1.3). Ello confirma la elevada importancia de las emisiones de materia mineral en la Ciudad Autónoma. El ratio PM<sub>1</sub>/PM<sub>2.5</sub> (0.64) es intermedio entre los registrados durante los episodios africanos y antropogénicos locales, indicando que los procesos de resuspensión afectan a partículas procedentes de ambos tipos de episodio.

Este tipo de episodio se produjo entre los meses de febrero y septiembre (Figura 2.1.13), aunque con mayor frecuencia entre abril y septiembre (un total de 26 días).

#### Aporte de material particulado desde el continente europeo

Debido a la proximidad geográfica de Melilla al sur de la Península Ibérica, la definición de los episodios de transporte desde el continente europeo es compleja. Así,

durante los episodios de recirculación a escala regional o incluso los de tipo antropogénico local, el estudio de retrotrayectorias indica que las masas de aire que alcanzan Melilla atraviesan con frecuencia la Península Ibérica, sin que ello pueda considerarse estrictamente como transporte de masas de aire desde el continente europeo. Asimismo, en ocasiones se registra el transporte de masas de aire desde Europa en altura, mientras que a nivel de superficie se desarrollan episodios de contaminación de origen local. Por todo ello, en este apartado se han considerado únicamente los días para los cuales el estudio de retrotrayectorias demuestra un transporte desde las regiones Norte y centrales del continente europeo (a partir de los Pirineos), así como desde el Este de la cuenca mediterránea. Como resultado, a lo largo de 2007 se identificaron únicamente 8 días con transporte claro desde el continente europeo, concentrados en los meses de marzo y diciembre (Figura 2.1.13).

Los niveles de partículas asociados a este tipo de episodio son los más reducidos de los episodios de contaminación descritos hasta el momento ( $37 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ,  $15 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  y  $9 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ ). Ello, conjuntamente con su escasa frecuencia a lo largo del año, indica que no se trata de episodios con un elevado impacto en la calidad del aire de Melilla. La granulometría de las partículas es predominantemente gruesa (ratios  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_1/\text{PM}_{2.5}$ ), incluso en este caso en el que era de esperar encontrar un mayor porcentaje de materia fina debido a la segregación de las partículas gruesas durante transporte.

#### Advección atlántica

Los episodios de advección atlántica considerados en este apartado se definen como aquellos en los que el transporte de masas de aire se origina en los sectores atlánticos (esencialmente Oeste y Noroeste), que inducen una reducción de los niveles de partículas atmosféricas por medio de procesos de renovación de masas de aire y de lavado atmosférico. El total de estos días en 2007 asciende a 122, repartidos de forma relativamente homogénea a lo largo del año, con la excepción de los meses de verano (en los que predominan las intrusiones africanas y los episodios de recirculación regional, Figura 2.1.13). Se trata así de un tipo de episodio muy frecuente en Melilla, lo cual no resulta de extrañar dada su ubicación geográfica.

Los niveles de partículas registrados durante estos episodios son los más reducidos, alcanzándose medios diarios de  $18 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ,  $7 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  y  $5 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$  como valores mínimos (Tabla 2.1.3). Los valores promedio son también reducidos ( $30 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ,  $14 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  y  $9 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ ), especialmente en el caso de PM<sub>10</sub>. La granulometría del material particulado muestra un ratio  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  de 0.45.

Tabla 2.1.3. Niveles promedio, máximo y mínimo de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> 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.

	PM <sub>10</sub>			PM <sub>2.5</sub>			PM <sub>1</sub>			n
	Promedio	Max.	Min.	Promedio	Max.	Min.	Promedio	Max.	Min.	
Intrusión africana	55	86	26	25	41	10	14	35	6	56
Antropogénico local	44	339	20	19	45	10	15	80	6	65
Recirculación regional	42	61	26	19	29	10	12	21	5	31
Aporte PM desde EU	37	51	21	15	25	10	9	11	7	8
Advección atlántica	30	49	18	14	24	7	9	18	5	122

	PM <sub>2.5</sub> /PM <sub>10</sub>			PM <sub>1</sub> /PM <sub>2.5</sub>		
	Promedio	Max.	Min.	Promedio	Max.	Min.
Intrusión africana	0.45	0.71	0.20	0.57	0.87	0.40
Antropogénico local	0.46	0.76	0.11	0.70	0.87	0.43
Recirculación regional	0.46	0.70	0.26	0.64	0.79	0.44
Aporte PM desde EU	0.40	0.49	0.33	0.59	0.71	0.45
Advección atlántica	0.45	0.67	0.29	0.65	0.82	0.47

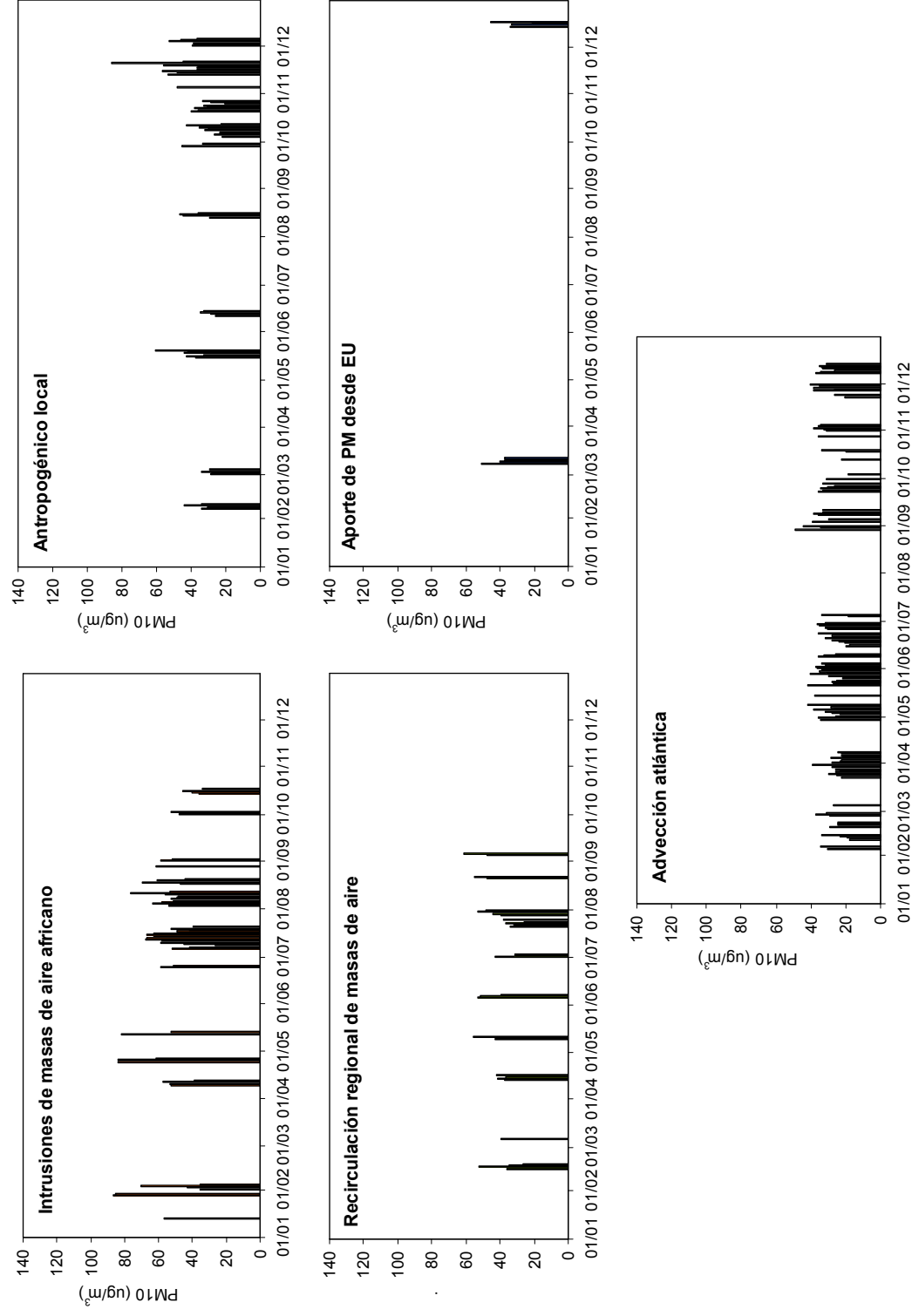


Figura 2.1.13. Evolución estacional en 2007 de los niveles medios diarios de  $PM_{10}$  en la estación de Melilla en función de los principales tipos de episodio de partículas.

Tabla 2.1.4. Estacionalidad de los principales episodios de partículas identificados.

<b>Episodios de partículas (2007)</b>				
	<b>Ene-Mar</b>	<b>Abr-Jun</b>	<b>Jul-Sep</b>	<b>Oct-Dic</b>
	(n días)	(n días)	(n días)	(n días)
Intrusión africana	7	11	32	6
Antropogénico local	17	10	6	32
Recirculación regional	5	10	16	0
Aporte PM desde EU	4	0	0	4
Advección atlántica	29	51	18	24

### 2.1.8 Resumen y Conclusiones

El presente informe recoge los principales resultados obtenidos a través del estudio y evaluación de los niveles y variación diaria y estacional del material particulado atmosférico llevado a cabo a lo largo de 2007 e inicios de 2008 en la Ciudad Autónoma de Melilla. Para ello, se ubicó una estación de medida del material particulado atmosférico en la céntrica Plaza de España, representativa del fondo urbano de la ciudad, sobre una de las terrazas del Ayuntamiento. Dicho emplazamiento fue seleccionado debido a que representa 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 PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> a partir del muestreo de estas fracciones del material particulado utilizando captadores de alto volumen, y en el registro automático con un contador óptico láser de los niveles de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>. Asimismo, se recopilieron datos meteorológicos y relacionados con la dinámica atmosférica en (velocidad y dirección del viento, temperatura media, precipitación) de la estación del aeropuerto de Melilla (datos suministrados por AEMET).

La dinámica atmosférica en Melilla, a escala regional, se caracteriza principalmente por la alternancia entre procesos advectivos de levante y poniente. Dicha alternancia constituye un factor determinante para la calidad del aire en la ciudad, ya que no sólo determina los niveles de partículas registrados sino también sus fuentes, como se ha visto en secciones anteriores. Mientras que las circulaciones de levante favorecen el transporte de material particulado desde las zonas portuarias (tanto de Melilla como de Marruecos) hacia la ciudad, las circulaciones de poniente lo hacen desde las áreas en las que predominan las actividades de extracción de áridos, por ejemplo. Asimismo, los periodos de transición entre ambos tipos de circulación, con vientos en calma, se caracterizan por presentar niveles elevados de partículas, esta vez por factores locales como el tráfico rodado, la construcción/demolición, la generación eléctrica y las emisiones residenciales y domésticas, entre otras. Se evidencia así la especial relevancia de la alternancia entre vientos de levante y poniente.

Como resultado de los muestreos de material particulado llevados a cabo entre 10/01/2007 y 28/04/2008 se obtuvieron niveles medios diarios de 39-42 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, 19 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup> y 12 µgPM<sub>1</sub>/m<sup>3</sup>. Estos niveles se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano en España, tanto para PM<sub>10</sub> como para PM<sub>2.5</sub>. Sin embargo es necesario destacar que, con respecto a la población de la ciudad, los niveles registrados en Melilla pueden considerarse elevados. La causa principal de estos elevados niveles es la influencia significativa de material particulado de origen mineral en la ciudad, cuya procedencia son las intrusiones de masas de aire desde los desiertos africanos, por una parte, y por otra la resuspensión de partículas depositadas sobre las calles y vías de tráfico procedentes de actividades antropogénicas (tráfico, construcción/demolición, actividades portuarias, extracción de áridos) y naturales (polvo africano, resuspensión a escala regional). Consecuentemente, el origen de la contaminación por materia mineral en Melilla presenta una componente antropogénica y otra natural. La naturaleza mineral (y por tanto de granulometría gruesa) de las partículas se evidencia por medio de la comparación entre los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, ya que el promedio de PM<sub>10</sub> obtenido en Melilla se encuentra entre los valores más elevados del rango para estaciones de fondo urbano españolas, mientras que el promedio de PM<sub>2.5</sub> se encuentra entre los valores más bajos.

Al comparar los resultados obtenidos en 2007 con los valores límite establecidos por la directiva 1999/30/CE se observa que los niveles en la estación de Plaza de España se encuentran muy próximos al valor límite anual (establecido en 40 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>), superándolo si el estudio se basa en los registros automáticos (42 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>), pero

no según los gravimétricos (38  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ). La misma Norma establece un máximo de 35 superaciones anuales del valor límite diario (50  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ), el cual se encontraría dentro de lo permitido en Melilla (20 superaciones anuales) si se descuentan aquellos días con influencia africana (59) del total anual (79), tal como se contempla en la Norma. Por otra parte, la identificación de los días con aportes de los desiertos africanos permite calcular de forma cuantitativa su contribución al promedio anual. En el año 2007, la contribución neta de material particulado de los desiertos africanos a la media anual fue de 5, 3 y 1.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en las fracciones PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>, respectivamente. El resultado para PM<sub>10</sub> es similar aunque en el rango inferior de los obtenidos en Andalucía y Canarias (5-7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Uno de los parámetros más característicos del material particulado en Melilla, en comparación con otras ciudades españolas, es su granulometría. Los resultados demuestran que la distribución por tamaños de las partículas en suspensión en esta zona de estudio es relativamente constante a lo largo del año, a diferencia de lo observado en otras ciudades españolas. Dado que la granulometría es un reflejo de las fuentes del material particulado, ello indicaría que el origen del material particulado en Melilla es también relativamente constante a lo largo del año. Dada el perfil mayoritariamente grueso ( $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}=0.46$ ) de las partículas, la elevada frecuencia de aportes de partículas desde los desiertos africanos, y los procesos de resuspensión a escala local, se concluye que las partículas de origen mineral se encuentran en el origen de esta distribución granulométrica.

Estacionalmente, los resultados muestran una evolución de los niveles de partículas marcada por tres máximos de PM<sub>10</sub>, dos de ellos puntuales en los meses de enero y abril, y un tercero más prolongado en los meses de verano. A pesar de su diferente comportamiento, el origen de estos incrementos mensuales de partículas se encuentra relacionado en gran medida con los aportes de partículas de los desiertos africanos. Sin embargo, y tal como se ha descrito anteriormente, al margen de estos episodios los niveles de partículas en Melilla se rigen también por procesos de origen antropogénico y meteorológico.

Como resultado del análisis diario de los datos obtenidos a lo largo de 2007, y en combinación con la evaluación de los principales escenarios de transporte identificados en la zona de estudio, se pone de manifiesto la existencia de una serie de episodios con altos y bajos niveles de partículas que se producen de forma reiterada y característica en Melilla. Los principales episodios identificados son: a) intrusiones de masas de aire africano, b) episodios de contaminación de origen antropogénico local, c) episodios de recirculación regional de masas de aire, d) aporte de material particulado desde el continente europeo, y e) advección atlántica. 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 con la excepción de los periodos de advección atlántica. Los resultados han permitido observar que los niveles más elevados de partículas se registran claramente bajo episodios de origen africano, mientras que los niveles más reducidos corresponden a los periodos de advección atlántica. Mientras que la relación  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  es relativamente constante para todos los episodios, se observa que la proporción de las partículas más finas (PM<sub>1</sub>) es máxima durante los episodios antropogénicos locales, seguido de aquellos de transporte europeo. La evaluación del ratio  $\text{PM}_1/\text{PM}_{2.5}$  nos permite detectar el mayor grado de influencia de las emisiones antropogénicas (de granulometría fina) en estos tipos de episodio.

## 2.2. Santander y Torrelavega

### 2.2.1. Zona de estudio

La Red Automática de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire en Cantabria fue creada en 1991 y cuenta en la actualidad con once estaciones fijas de control de calidad del aire en las que se determinan en tiempo real, mediante analizadores automáticos, los siguientes contaminantes: partículas en suspensión de tamaño inferior a 10 micras, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, ozono y sulfuro de hidrógeno. Estas estaciones están distribuidas en diferentes localidades de la comunidad autónoma:

- i) cuatro estaciones en la Bahía de Santander
  - 2 en Santander (Calle Tetuán y Plaza de la Estación de Autobuses)
  - 1 en Camargo
  - 1 en Astillero
- ii) cuatro en la comarca de Torrelavega
  - 3 en Torrelavega (Parque del Zapatón, Antigua Escuela de Minas y Barreda)
  - 1 en los Corrales de Buena
- iii) una en la franja litoral en Castro Urdiales
- iv) dos en la zona interior
  - 1 en Reinosa
  - 1 en Los Tojos

De estas once se han elegido para el presente estudio dos estaciones urbanas de fondo, una en la ciudad de Santander (Tetuán) y la otra en el municipio de Torrelavega (Zapatón), esta última, a priori, influenciada por emisiones de tipo industrial. A continuación se describen en detalle estas dos estaciones por separado.

#### **Santander**

La ciudad de Santander, capital de la Comunidad Autónoma de Cantabria, está situada en la costa norte de España y rodeada de mar por N, E y S (Figura 2.2.1). La ciudad cuenta con 181.802 habitantes (INE 2007), y una densidad de población de 5.192 hab/km<sup>2</sup>. Geográficamente Santander se encuentra a una altitud de 15 m s.n.m. y está situada en la parte septentrional de la Cordillera Cantábrica. El clima es de tipo oceánico húmedo con inviernos suaves y veranos frescos, y con abundantes lluvias a causa de la proximidad al Océano. La oscilación térmica anual media es pequeña (~10°C), y la humedad relativa del aire es elevada todo el año, con una media del 75%. En general en invierno destacan los vientos intensos de dirección O y SO, mientras que en verano los vientos también incluyen direcciones del NE, que son de una menor intensidad debido a la ausencia de gradientes de presión importantes (Fernández y Rasilla, 1993; Rasilla et al., 2004). La estación de medida elegida para este estudio se denomina "Tetuán" y se encuentra localizada en la calle Tetuán nº 59 (3° 47' 25" W, 43° 28' 4" N, 30 m de altitud, Figura 2.2.2). Se trata de una estación urbana de fondo en la que se miden en tiempo real los niveles de PM<sub>10</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, CO y O<sub>3</sub>, y que registra, a priori, emisiones relacionadas principalmente con el tráfico y actividades de tipo doméstico.

La principal actividad económica de Santander es el sector terciario (70% de la población activa), con una baja implantación industrial. Las principales industrias cercanas se localizan en los alrededores de la Bahía de Santander (Figura 2.2.3) y están relacionadas con producción y procesamiento de metales, tratamiento de residuos e industrias químicas. Estas industrias incluyen actividades de fabricación de



productos básicos de hierro, acero y ferroaleaciones (Global Steel Wire y Ferroatlántica), fundición de hierro (Saint-Gobain Canalización), fabricación de productos básicos de química inorgánica (Columbian Carbon Spain), producción y distribución de energía eléctrica (Dynasol Elastomeros-Repsol Química) y tratamiento físico-químico y biológico de residuos (Técnicas de Descontaminación).

Las emisiones a la atmósfera de los principales contaminantes de estas industrias en el año 2004 aparecen en el inventario EPER europeo (<http://eper.ec.europa.eu/eper/>) y quedan resumidas en la Tabla 2.2.1.

Tabla 2.2.1: Principales industrias y sus emisiones a la atmósfera en la ciudad de Santander (datos de EPER 2004 en su página web).

Nombre	Actividad	Contaminante	Cantidad (t/año)
Global Steel Wire	Fabricación de productos básicos de hierro, acero y ferroaleaciones	CO <sub>2</sub>	134.000,00
		CO	508,00
		NO <sub>x</sub>	322,00
		SO <sub>x</sub>	154,00
		Zn	14,20
		Cu	2,58
		Cd	0,33
		Ni	0,13
		As	0,13
		Cr	0,11
Dynasol Elastomeros	Energía eléctrica	CO <sub>2</sub>	351.000,00
		NO <sub>x</sub>	1.190,00
		SO <sub>x</sub>	1.100,00
		CO <sub>2</sub>	172.000,00
		CO	765,00
Ferroatlántica	Fabricación de productos básicos de hierro, acero y ferroaleaciones	NO <sub>x</sub>	569,00
		SO <sub>x</sub>	509,00
		PAH	0,19
		CO	765,00
Columbian Carbon Spain	Química	NO <sub>x</sub>	569,00
		SO <sub>x</sub>	509,00
Saint-Gobain Canalización	Fundición de hierro	Zn	6,65
Técnicas de descontaminación	Tratamiento de residuos	Cd	0,10

Al igual que en otras zonas urbanas el tráfico es otra de las fuentes de emisiones de contaminantes atmosféricos en Santander. El parque de vehículos en el año 2007 indicaba un total de 110.600 vehículos (Instituto Nacional de Estadística, Dirección general de Tráfico), de los cuales más del 77% eran turismos, una cifra similar a las mostradas a nivel nacional. Además de estas actividades otras posibles fuentes de contaminación atmosférica son las actividades del puerto (con terminal de ferry y carga y descarga de mercancías) y el aeropuerto (situado a 5 km al SE de la ciudad en el termino municipal de Camargo).

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

**Actividades industriales:** CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, material particulado y componentes metálicos asociados.

**Actividades domésticas (sistemas de calefacción):** material particulado y componentes asociados, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>.

**Actividades portuarias:** CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, material particulado y componentes asociados.

**Tráfico:** NO<sub>x</sub>, CO, material particulado y componentes asociados.

**Aeropuerto:** material particulado, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>

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

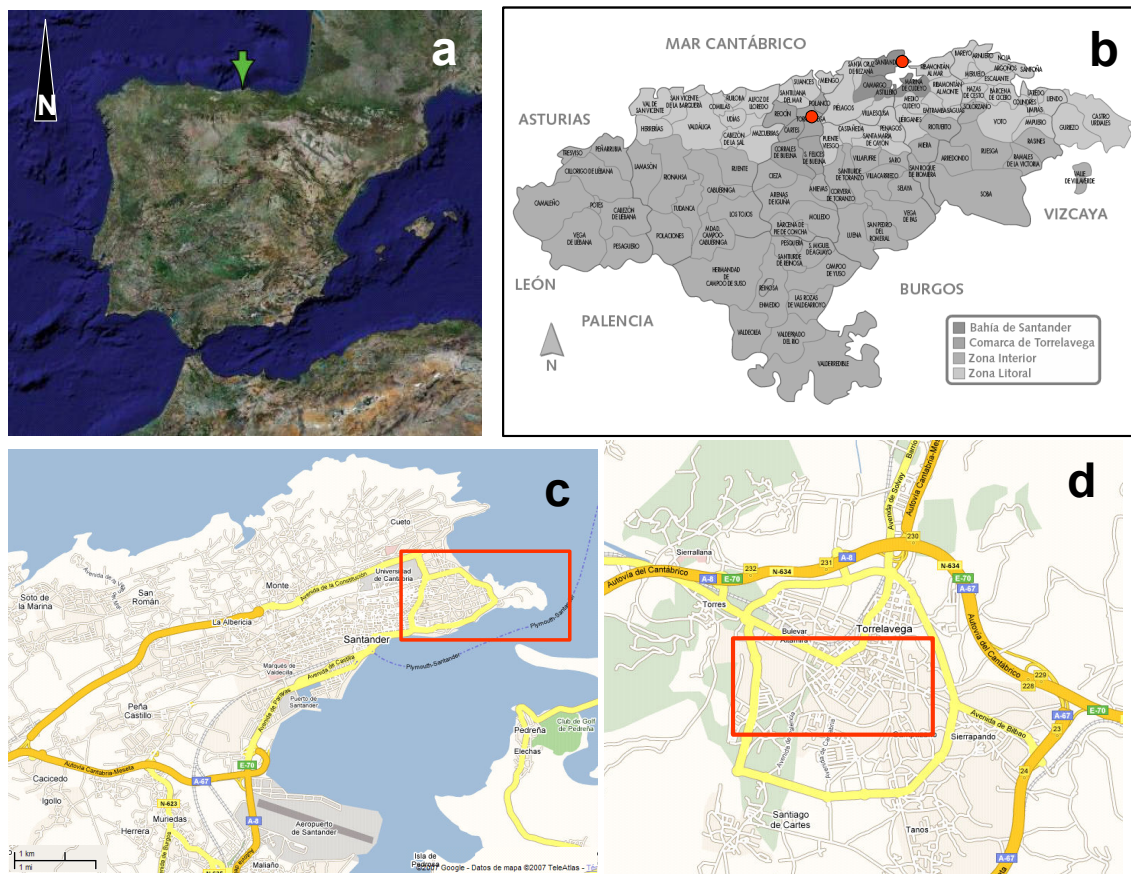


Figura 2.2.1. Mapa de situación de la Comunidad Autónoma de Cantabria (a), municipios que la componen (b), y en detalle de las localidades de Santander (c) y Torrelavega (d), señalando en recuadro rojo la zona que se expande en las siguientes figuras (2.2.2 y 2.2.4).

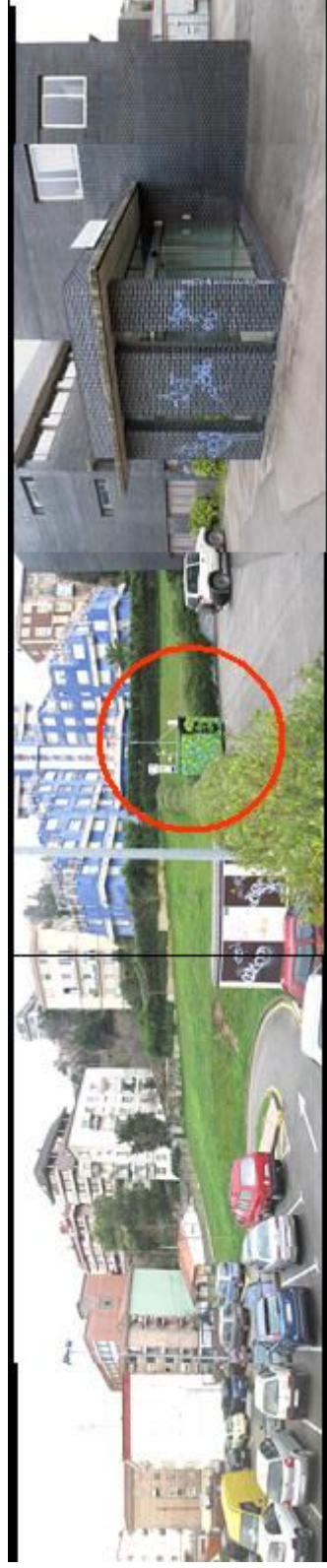


Figura 2.2.2. Mapa de situación de la estación de muestreo de Tetuán en la ciudad de Santander (superior), donde se observa la posible influencia del tráfico urbano de carretera así como el puerto como algunas de las posibles fuentes puntuales de emisión de material particulado atmosférico. Obsérvese también en la esquina superior derecha de la imagen la frecuencia diaria de dirección y velocidad del viento durante el año 2007. Vista panorámica de la estación de muestreo de Tetuán (inferior).

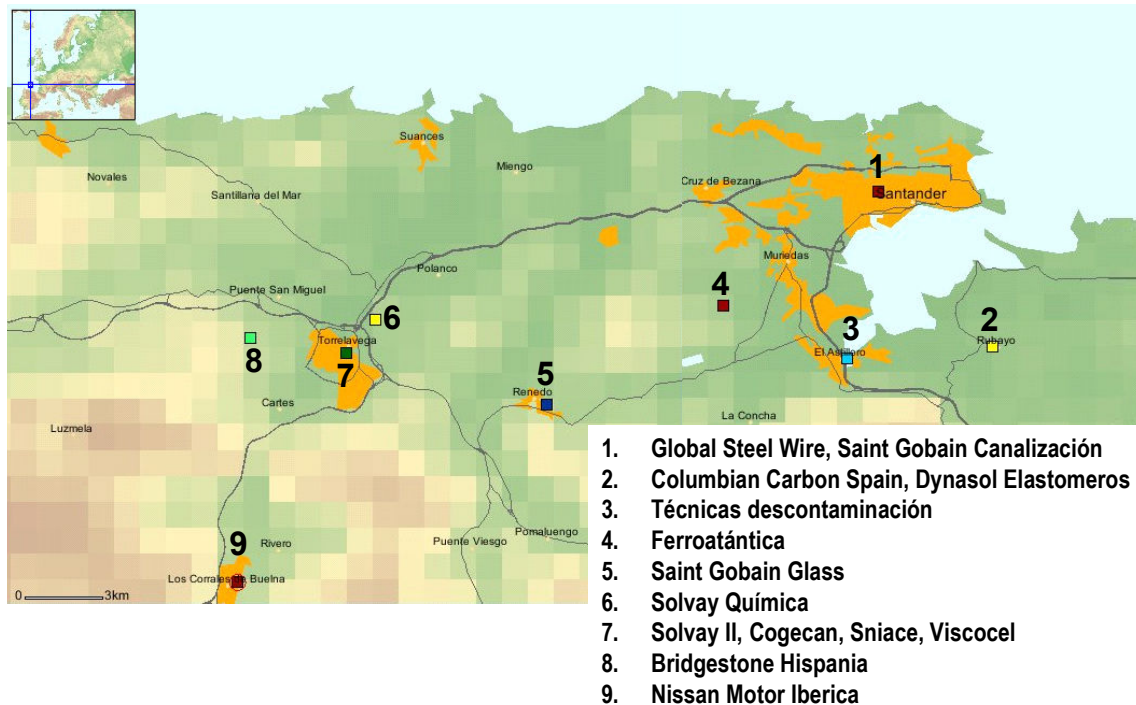


Figura 2.2.3. Localización de las principales industrias cercanas a las zonas de estudio de acuerdo al informe europeo EPER (<http://eper.ec.europa.eu/eper/>).

### **Torrelavega**

La localidad de Torrelavega está situada en el centro septentrional de la comunidad autónoma de Cantabria, a 25 km al SO de Santander, y a una altitud de 25 m s.n.m., en la confluencia de los ríos Saja y Besaya. Torrelavega, con 58.225 habitantes es la segunda ciudad cántabra en cuanto a población. Su clima es similar al de Santander caracterizándose por una temperatura moderada a lo largo del todo el año que no suele sobrepasar los 25°C, y precipitaciones anuales importantes (entre 1.000 y 1.100 l/m<sup>2</sup>).

Torrelavega posee un marcado carácter industrial, por esa razón se ha elegido la estación de muestreo de Zapatón para el estudio que aquí se presenta, ya que se trata de una estación urbana de fondo en la que se miden PM<sub>10</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, CO, O<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>S, y que registra por tanto emisiones relacionadas principalmente con actividades industriales, de tráfico y domésticas. La estación de medida de Zapatón se encuentra localizada en la calle Maestro Mediavilla, s/n dentro del Parque del Zapatón (4° 3' 51" W, 43° 20' 47" N, 20 m de altitud, Figura 2.2.4).

La principal actividad económica de Torrelavega es por tanto el sector industrial. Las principales industrias cercanas a la localidad se muestran en la Figura 2.2.3 y están relacionadas con industria química (Solvay Química, productos sódicos, clorados, plásticos y peroxidados) y la producción de energía eléctrica (Solvay II, Cogecan y Sniace), además hay industrias de fabricación de vidrio (Saint Gobain Glass), fibras artificiales y sintéticas (Viscocel), neumáticos (Bridgestone Hispania) y una fundición de hierro (Nissan motor), ésta última más alejada, localizada en los Corrales de Buelna al sur de Torrelavega. Las emisiones a la atmósfera de los principales contaminantes de estas industrias en el año 2004 aparecen en el inventario EPER (<http://eper.ec.europa.eu/eper/>) europeo y quedan resumidas en la Tabla 2.2.2.

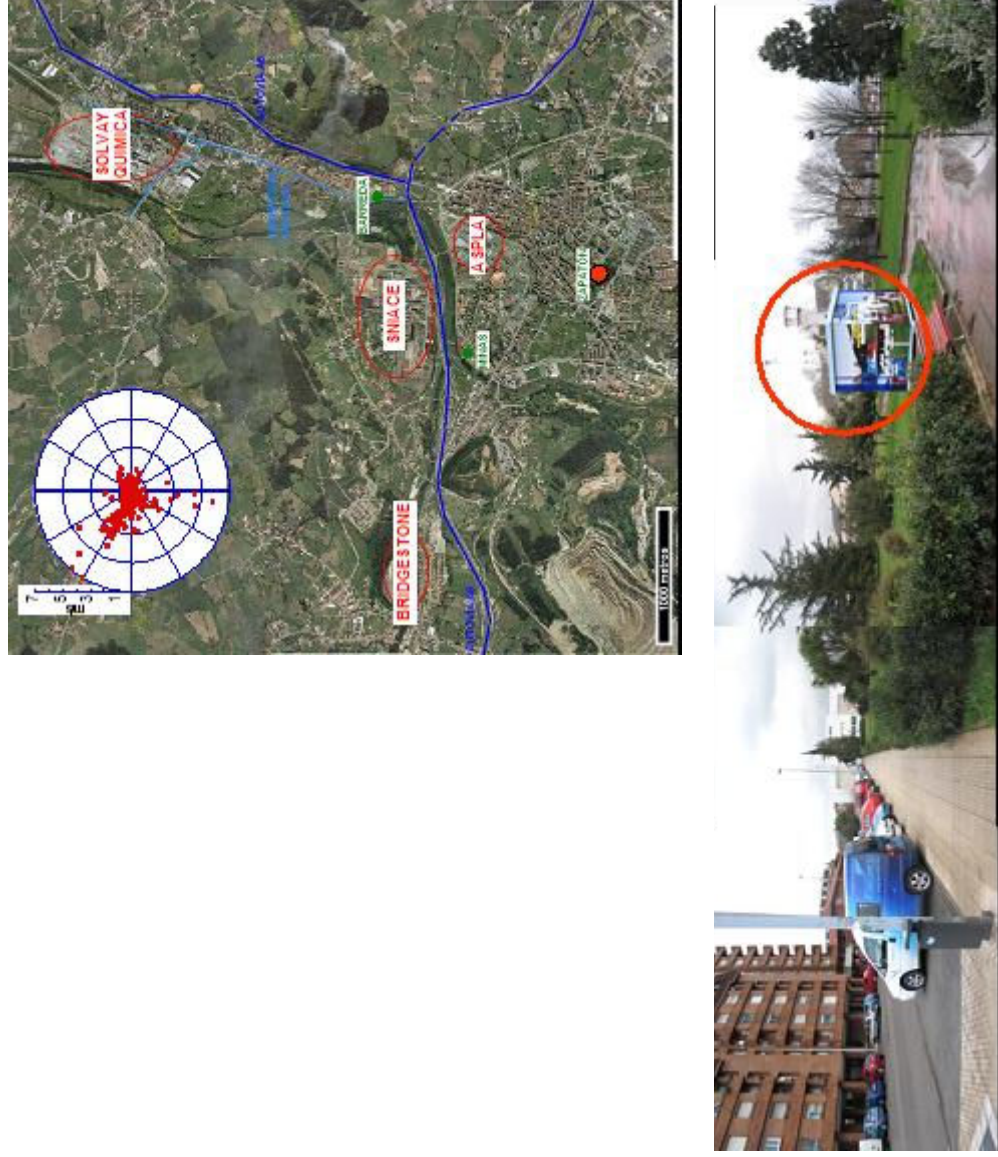


Figura 2.2.4. Mapa de situación de la estación de Zapato en Torrelavega (superior), indicando en rojo la ubicación de algunos de los principales focos puntuales de emisión de material particulado atmosférico de origen antropogénico. Obsérvese también en la esquina superior izquierda de la imagen la frecuencia diaria de dirección y velocidad del viento durante el año 2007. Vista panorámica de la estación de muestreo de Zapato (inferior).

Tabla 2.2.2: Principales industrias y sus emisiones a la atmósfera en la localidad de Torrelavega (datos de EPER 2004 en su página web).

Nombre	Actividad	Contaminante	Cantidad (t/año)
Solvay Química	Fabricación de productos básicos de química inorgánica	CO	3.570,00
		CO <sub>2</sub>	914.000,00
		NH <sub>3</sub>	661,00
		NO <sub>x</sub>	1.990,00
		SO <sub>x</sub>	1.950,00
		Hg	0,07
		PM <sub>10</sub>	92,10
Solvay II	Producción y distribución de energía eléctrica	CO <sub>2</sub>	172.000,00
		NO <sub>x</sub>	1.110,00
Cogecan	Producción y distribución de energía eléctrica	CO <sub>2</sub>	110.000,00
		N <sub>2</sub> O	16,50
		NO <sub>x</sub>	183,00
		SO <sub>x</sub>	407,00
Sniace	Producción y distribución de energía eléctrica	CO <sub>2</sub>	345.000,00
		NO <sub>x</sub>	1.160,00
		Cr	0,19
		Ni	0,28
Saint Gobain Glass	Fabricación de vidrio plano	NO <sub>x</sub>	131,00
Viscocol	Fabricación de fibras artificiales y sintéticas	NM VOC	446,00
Bridgestone Hispania	Fabricación de neumáticos y cámaras de caucho	NM VOC	267,00
Aspla	Transformación de materias plásticas	NM VOC	0,17
Nissan Motor Iberica	Fundición de hierro	PM <sub>10</sub>	60,00

El tráfico es otra de las fuentes de emisiones de contaminantes atmosféricos también en Torrelavega, donde además del tráfico local se unen las emisiones del tráfico procedente de las dos autovías que confluyen en Torrelavega, la autovía del Cantábrico (A-8) y la que une Cantabria con la Meseta (A-67). En conclusión, las mayores emisiones de contaminantes a la atmósfera en el entorno de la estación de muestreo de Zapatón pueden resumirse como:

Actividades industriales: CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, material particulado y componentes asociados.

Tráfico: NO<sub>x</sub>, CO, material particulado y componentes asociados.

Actividades domésticas (sistemas de calefacción): material particulado y componentes asociados, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>.

Al igual que en Santander, al margen de los focos de contaminación de origen antropogénico, hay que considerar también la influencia de aportes de tipo natural como son el aerosol marino y en menor medida el polvo mineral procedente de los desiertos norteafricanos.

### 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 de los núcleos urbanos de Santander y Torrelavega. Con este fin se eligieron las estaciones de Tetuán en Santander y Zapatón en Torrelavega (ambas de fondo urbano, con influencia industrial en el caso de Torrelavega) para llevar a cabo un registro de dichos contaminantes a lo largo del periodo comprendido entre 08/01/2007-26/04/2008. Durante dicho periodo se realizó en ambas estaciones un muestreo semanal con equipos manuales de los niveles de PM<sub>10</sub> y también (en el caso de Santander) de PM<sub>2.5</sub>, y de forma paralela se registraron en continuo con equipos automáticos los niveles de PM<sub>10</sub> y de contaminantes gaseosos (NO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, CO, ozono, y en Torrelavega también sulfuro de hidrógeno) a lo largo de todo el muestreo.

El muestreo gravimétrico de niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> consistió en un muestreo móvil realizado dos días por semana con equipos ANDERSEN INSTRUMENTS, modelo 1200/MFC HVPM10 Sampler (caudal de 68 m<sup>3</sup>/h) en Santander y Torrelavega y PM<sub>2.5</sub> MCV (caudal 30 m<sup>3</sup>/h) en el caso únicamente de Santander, utilizando filtros de fibra de cuarzo QF20 Schleicher and Schuell. Así se tomaron semanalmente dos muestras de PM<sub>10</sub> y dos de PM<sub>2.5</sub> en Santander y dos muestras de PM<sub>10</sub> en Torrelavega, lo que al final del periodo de estudio resultó en un total de 88 y 86 muestras válidas para el PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> de Santander respectivamente, y de 84 muestras de PM<sub>10</sub> en Torrelavega durante el año 2007 (no se contabilizan aquí las muestras recogidas de Enero a Abril del 2008).

La instrumentación automática utilizada se trata de equipos MET ONE modelo BAM1020 sin calefactor, basada 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 de material particulado. Además del material particulado en las estaciones de muestreo se llevaron a cabo determinaciones horarias de los niveles de los siguientes contaminantes: dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno (éste sólo en Torrelavega) (mediante fluorescencia ultravioleta), óxidos de nitrógeno (mediante quimioluminiscencia), ozono (absorción UV) y monóxido de carbono (absorción infrarroja). Los parámetros meteorológicos (velocidad y dirección de viento, precipitación, humedad relativa del aire y temperatura ambiental) se obtuvieron en las torres meteorológicas de la Consejería de Medio Ambiente de Cantabria localizadas en Astillero y Torrelavega. La cobertura de datos horarios fue del 98% para el material particulado, 96% para SO<sub>2</sub>, 95% para NO<sub>2</sub> y NO y 95% para el CO y el ozono en Santander. En Torrelavega los datos cubrieron el 98% de todos los valores para el material particulado, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, CO y ozono.

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 PM<sub>10</sub> 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 PM<sub>10</sub> monitoring and Intercomparisons with the reference method* (<http://europa.eu.int/comm/environment/air/pdf/finalwgreporten.pdf>).

Los resultados de los ejercicios de intercomparación se muestran en la Figura 2.2.5, donde se observa una buena correlación entre los valores del método gravimétrico,

aunque es necesario destacar que la dispersión de los puntos en ambos casos es relativamente elevada ( $R^2 = 0.68$  y  $0.65$ ). 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  $PM_{10}$  a escala horaria para el periodo de muestreo. Sin embargo, es necesario destacar que el equipo automático no cumple los requisitos de la citada Guía para la medida de  $PM_{10}$ , ya que ésta exige valores de  $R^2 > 0.8$  y que el corte con el eje de ordenadas (b) sea  $< 5$ .

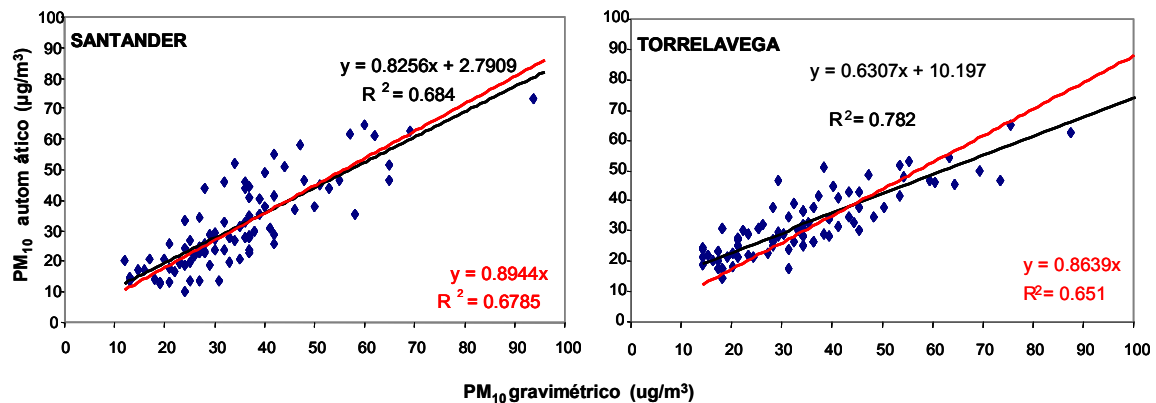


Figura 2.2.5. Intercomparación entre las medidas gravimétricas y automáticas realizada para las fracciones de  $PM_{10}$  en Santander (izquierda) y Torrelavega (derecha) durante el año 2007.

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. Para ello 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:

- Cálculo de retrotrayectorias de masas de aire: para cada día del periodo de estudio (08/01/2007-26/04/2008) 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 las 2 estaciones de muestreo los siguientes orígenes: Atlántico Norte (AN), Atlántico Noroeste (ANW), Atlántico Oeste (AW), Atlántico Suroeste (ASW), Norte de África (NAF), Mediterráneo (MED), Centro-Europa (EU) y regional (REG).
- Mapas de concentración de aerosoles:
  - Los mapas NAAPS 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 (<http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol.html>).
  - 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 ICoD-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>).

### 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 de las localidades de Santander y Torrelavega 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 las zonas de estudio vienen influenciadas también por la presencia del anticiclón de las Azores, cuyo radio de acción puede alcanzar hasta la costa septentrional de la Península Ibérica. Así 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 Golfo de Vizcaya y sobre la Península Ibérica, encubriendo la alternancia de periodos sometidos a una activa circulación perturbada y otros mucho más estables, como consecuencia de la persistencia de situaciones de bloqueo frente a las costas occidentales de la Península Ibérica (Rasilla et al., 2004). 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. Este escenario coincide con frecuencia con una baja térmica sobre la meseta peninsular debido al intenso calentamiento del terreno. Por su parte el régimen de vientos muestra también una clara estacionalidad. En general en invierno destacan los vientos intensos de dirección O y SO, mientras que en verano los vientos también incluyen direcciones del NE, que son de una menor intensidad debido a la ausencia de gradientes de presión importantes (Fernández y Rasilla, 1993; Rasilla et al., 2004).

La caracterización de la brisa cantábrica aparece descrita en el trabajo de Arteché et al. (2004), donde se describe la evolución a lo largo del día de la dirección de la brisa en la ciudad de Santander. Así entre las 5-6:00h de la mañana la brisa es de dirección  $\sim 125^\circ$ , cambiado a  $50-60^\circ$  a partir de las 10:00h de la mañana. Esta dirección se mantiene durante el día (con una racha máxima de brisa alrededor de las 13-15:00h horas), hasta las 18:00h cuando vira a  $75^\circ$ , cayendo hacia un viento terral de unos  $117^\circ$  a partir de las 21:00 h.

Durante el año 2007 la localidad de Santander mostró una dirección del viento variable (Figura 2.2.6 superior), aunque predominantemente los vientos más frecuentes a lo largo del año fueron de dirección suroeste. A nivel mensual la dirección del viento a lo largo del día fue muy constante durante Enero-Febrero y Diciembre, cuando la dirección varió únicamente entre  $180-260^\circ$ . En contraste los meses de Marzo, Mayo, Junio, Julio y Agosto mostraron un rango de direcciones similar durante las primeras horas del día (SO), mientras que al mediodía se produjo una variación hacia vientos de dirección NO-N ( $330-360^\circ$ ) que permanecieron hasta aproximadamente las seis de la tarde cuando bruscamente la dirección volvió de nuevo a los  $200-230^\circ$ . Los meses de Abril, Septiembre y Noviembre mostraron un comportamiento diferente, con una misma dirección de viento similar por la mañana (S-SO) pero un cambio al mediodía a

direcciones en este caso de 70-90°, que de nuevo por la tarde (18.00-19.00h) volvieron a una dirección S-SO. Por último durante el mes de octubre (y en menor medida el de Junio) la dirección del viento siguió un comportamiento mixto entre estas dos posibilidades, con una dirección S-SO por la mañana y a últimas horas del día, mientras que al mediodía y por la tarde la dirección varió entre E-O y N.

La velocidad media diaria del viento en Santander fue siempre muy baja, inferior a 3 m/s (Figura 2.2.6 superior), presentándose los valores relativamente más elevados durante el mes de Febrero. Dentro de estas bajas velocidades se puede observar sin embargo un máximo en el horario comprendido entre las 12:00 y 16:00h en los meses de Marzo a Septiembre, mientras que los meses restantes (Octubre a Febrero) presentan para ese mismo horario un valor o mucho menor, o incluso mínimo. 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 (vientos predominantes de dirección NO-N, ó E-O).

En el caso de Torrelavega (Figura 2.2.6 inferior) la dirección de viento predominante varió con un rango menor, siendo predominantemente de dirección O-NO. De nuevo hubo variaciones mensuales, así aunque los meses de Marzo y Diciembre fueron más constantes, en el resto de los meses se produjo, como en Santander, un cambio en la dirección del viento al mediodía, siendo éste NO-N en casi todos los meses excepto durante Abril, y los meses de Septiembre a Noviembre, en que el viento tuvo una dirección NE-E entre las 12:00 y las 16:00h. La velocidad del viento fue máxima al mediodía, coincidiendo con el cambio en dirección, pero al igual que en Santander fue siempre inferior a 3 m/s. En este caso no se registraron en Febrero los valores más elevados como se alcanzaron en Santander.

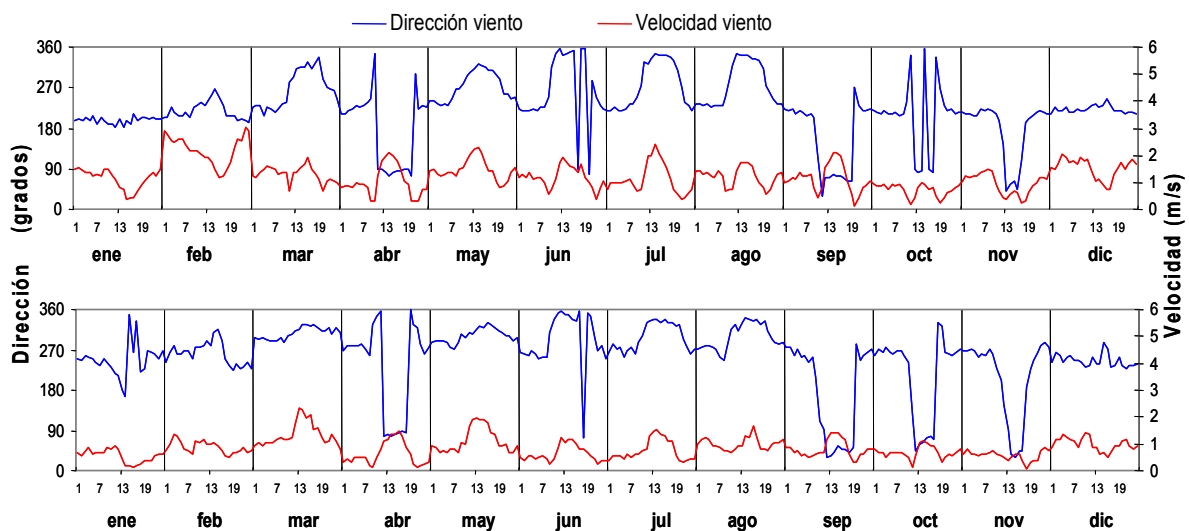


Figura 2.2.6. Evolución anual de los valores horarios (LST) de dirección y velocidad del viento en las estaciones de Tetuán (Santander, figura superior) y Zapatón (Torrelavega, figura inferior).

#### 2.2.4. Niveles de partículas en suspensión en 2007

Los niveles medios mensuales de PM<sub>10</sub> obtenidos en equipos automáticos de medidas en tiempo real fueron corregidos con respecto al equipo manual de referencia en cada estación. Dichos niveles así como los valores anuales de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, O<sub>3</sub> y SH<sub>2</sub> para el año 2007 se recogen en la Tabla 2.2.3, mostrando los siguientes resultados:

- **PM<sub>10</sub>**: el valor medio del registro automático corregido para el año 2007 fue de 33 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> en Santander, algo superior al obtenido durante el año 2006 (29 µg/m<sup>3</sup>) con una tendencia que era descendente desde el año 2003 (35 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, datos de la Consejería de Medio Ambiente, Gobierno de Cantabria). En Torrelavega la media anual fue similar, 32 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, de nuevo algo superior al registrado en el año 2006 que marcaba un descenso desde el año 2004 (35 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>). En el caso de los valores gravimétricos, de acuerdo a los 88 y 84 filtros obtenidos para PM<sub>10</sub> en Santander y Torrelavega, los valores medios anuales fueron de 35 y 36 µg/m<sup>3</sup> respectivamente, ligeramente superiores en ambos casos a los valores automáticos corregidos. El valor medio presentado por ambas estaciones en Santander y Torrelavega se encuentra dentro del rango registrado en otras ciudades españolas, considerándose típico de estaciones de fondo urbano (Querol et al., 2008) y por debajo del valor límite anual de 40 µg/m<sup>3</sup> de acuerdo a la Directiva 2008/50/CE.
- **PM<sub>2.5</sub>**: considerando que únicamente se disponen de datos gravimétricos de PM<sub>2.5</sub>, y solo para el caso de Santander, los 86 filtros obtenidos durante el año 2007 muestran un valor medio de 19 µg/m<sup>3</sup>. La Unión Europea establece en la Directiva 2008/50/CE un valor límite anual de PM<sub>2.5</sub> de 25 µg/m<sup>3</sup> y un valor objetivo para la media en estaciones de fondo urbano de 20 µg/m<sup>3</sup>, el cual además, independientemente de superar 20 µg/m<sup>3</sup>, ha de reducirse en un 20% entre 2008-2010 y 2018-2010. El valor medio presentado por la estación de Santander es ligeramente inferior al registrado en otras ciudades españolas como Barcelona, Llodio, Alcobendas o Huelva, con una media anual de 20-26 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>, y posiblemente indicativo de una menor influencia de tráfico y/o industria (Querol et al., 2008), siempre teniendo en cuenta que se trata de una media de valores gravimétricos.
- **SO<sub>2</sub>**: En Santander el valor medio anual de 4 µg/m<sup>3</sup> es similar al registrado en esta estación en años anteriores (3-4 µg/m<sup>3</sup> valores registrados entre 2002-2006 datos Consejería Medio Ambiente, Gobierno de Cantabria), mientras que en el caso de Torrelavega el valor medio anual para el año 2007, 6 µg/m<sup>3</sup>, es inferior al registrado en 2006 (8 µg/m<sup>3</sup>), y más próximo a los valores registrados en los años 2002 y 2003 (6 µg/m<sup>3</sup>).
- **NO<sub>2</sub> y NO**: los valores medios para el año 2007 alcanzaron en Santander niveles medios de 20 µgNO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> y 7 µgNO/m<sup>3</sup>, indicando un incremento del valor de NO<sub>2</sub> desde el año 2005 (17 µg/m<sup>3</sup>). En Torrelavega los valores medios anuales fueron superiores en ambos casos, con 25 µgNO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> y 10 µgNO/m<sup>3</sup>, siendo los valores de NO<sub>2</sub> similares a los registrados en los dos años anteriores (datos Consejería Medio Ambiente, Gobierno de Cantabria). El valor límite anual que fija la Directiva 2008/50/CE es de 40 µg/m<sup>3</sup>, con lo cual ambas estaciones están bastante por debajo de dicho valor.
- **SH<sub>2</sub>**: Los niveles de este contaminante solo se midieron en Torrelavega donde la media anual se situó en 3.9 µg/m<sup>3</sup>. Este valor es inferior a los registrados en años anteriores por la Consejería de Medio Ambiente, con valores de entre 5-6 µg/m<sup>3</sup> desde el año 2002 al 2006.

En resumen, comparando estos valores con los datos registrados en estas mismas estaciones en años anteriores, y con los recogidos en otras estaciones a nivel nacional (Querol et al., 2008), se puede deducir que el nivel medio de PM<sub>10</sub> es igual o ligeramente superior al registrado en el año 2006 en ambas localidades, siendo similar a otras estaciones de fondo urbano/suburbano como Burgos o Palma de Mallorca (28-30 µg/m<sup>3</sup>). En lo que respecta a los niveles de PM<sub>2.5</sub>, si bien solo se cuenta con valores gravimétricos, éstos son similares a los niveles medios anuales en estas mismas ciudades (19 y 18 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>, en Burgos y Palma respectivamente). De acuerdo a los niveles de contaminantes gaseosos (NO, NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>) la estación de Santander presentó niveles similares a los registrados en años anteriores, al igual que en Torrelavega donde únicamente los niveles medios de SO<sub>2</sub> y SH<sub>2</sub> mostraron un descenso claro.

Tabla 2.2.3a. Niveles medios anuales y mensuales de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> (µg/m<sup>3</sup>) registrados en las estaciones de Tetuán (Santander, arriba) y Zapatón (Torrelavega, abajo) con un equipo automático Beta (valores corregidos con respecto a gravimetría) y dos captadores Andersen (PM<sub>10</sub>) y MCV (PM<sub>2.5</sub> en Santander) durante el año 2007. Grav.: medidas obtenidas con los captadores gravimétricos Andersen y MCV. n>50: número de superaciones del valor límite diario establecido para 2010 por la directiva 2008/50/CE (50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>). n>50 Afr: número de estas superaciones debidas a la incursión de masas de aire de origen africano. Los resultados procedentes de los equipos automáticos se han corregido con respecto a equipos gravimétricos.

SANTANDER						
	PM <sub>10</sub> Grav.	PM <sub>2.5</sub> Grav.	PM <sub>10</sub> Beta	n>50 Grav.	n>50 Beta	n>50 Afr Beta
Ene	40	18	44	13	14	5
Feb	33	13	32	3	4	1
Mar	39	21	34	3	5	4
Abr	47	36	43	8	12	6
May	35	19	34	2	5	1
Jun	26	13	26	-	1	-
Jul	24	13	28	1	1	1
Ago	34	14	32	2	3	2
Sep	37	18	33	2	4	2
Oct	43	28	34	1	4	1
Nov	34	18	26	-	-	-
Dic	29	14	32	1	2	1
<b>Anual</b>	<b>35</b>	<b>19</b>	<b>33</b>	<b>12/88</b>	<b>55</b>	<b>24</b>

TORRELAVEGA					
	PM <sub>10</sub> Grav.	PM <sub>10</sub> Beta	n>50 Grav.	n>50 Beta	n>50 Afr Beta
Ene	48	36	3	8	1
Feb	31	29	1	1	-
Mar	39	31	3	4	3
Abr	54	46	3	12	7
May	39	28	1	2	-
Jun	28	32	1	3	-
Jul	24	32	-	4	3
Ago	32	34	-	3	3
Sep	33	29	-	2	1
Oct	40	33	2	2	1
Nov	37	30	1	3	-
Dic	31	28	-	-	-
<b>Anual</b>	<b>36</b>	<b>32</b>	<b>15/84</b>	<b>44</b>	<b>19</b>

Tabla 2.2.3b. Niveles medios anuales y mensuales de SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub> y SH<sub>2</sub> registrados en las estaciones de Tetuán (Santander, arriba) y Zapatón (Torrelavega, abajo) durante el año 2007. Todos los valores en µg/m<sup>3</sup>, excepto el CO que se expresa en mg/m<sup>3</sup>.

SANTANDER					
	SO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	CO	O <sub>3</sub>
Ene	4	13	27	0.4	25
Feb	4	6	19	0.4	52
Mar	4	5	18	0.3	71
Abr	3	4	16	0.4	83
May	2	4	16	0.2	51
Jun	4	5	17	0.3	63
Jul	4	4	14	0.3	46
Ago	3	5	19	0.4	60
Sep	4	5	19	0.3	48
Oct	3	7	22	0.5	30
Nov	4	10	24	0.6	24
Dic	7	13	30	0.5	24
<b>Anual</b>	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>20</b>	<b>0.4</b>	<b>48</b>

TORRELAVEGA						
	SO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	CO	O <sub>3</sub>	SH <sub>2</sub>
Ene	6	26	36	0.8	24	6.0
Feb	8	10	29	0.5	41	4.7
Mar	6	9	29	0.5	49	4.2
Abr	7	7	29	0.5	57	4.7
May	6	5	18	0.3	64	3.2
Jun	6	5	18	0.3	55	3.9
Jul	5	5	15	0.3	42	4.3
Ago	3	4	19	0.3	52	3.5
Sep	6	7	22	0.3	40	3.1
Oct	7	10	26	0.4	26	3.7
Nov	5	15	28	0.4	24	3.0
Dic	6	18	28	0.5	29	2.7
<b>Anual</b>	<b>6</b>	<b>10</b>	<b>25</b>	<b>0.4</b>	<b>42</b>	<b>3.9</b>

En función de estos resultados las estaciones de Santander-Tetuán y Torrelavega-Zapatón presentaron durante el año 2007 niveles de PM<sub>10</sub> que no excedieron el valor límite anual de 40 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> establecido por la directiva 1999/30/CE (traspuesta a la legislación española por medio del Real Decreto 1073/2002) refundido posteriormente en 2008/50/CE. Las mismas Normas establecen asimismo un máximo de 35 superaciones anuales de un valor límite diario de 50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, el cual no se cumplió en ninguna de las dos estaciones, superándose en 20 ocasiones en el caso de de Santander y en 9 en Torrelavega (la mayoría de ellas en ambos casos en el primer cuatrimestre del año). 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. La aplicación de esta metodología a los niveles medios diarios de concentración de  $PM_{10}$  registrados en Santander y Torrelavega a lo largo del año 2007, ha permitido estimar un aporte neto de polvo africano a la media anual de  $PM_{10}$  de  $1 \mu gPM_{10}/m^3$  en ambas estaciones. En consecuencia se obtendría un valor medio anual de 32 y  $31 \mu gPM_{10}/m^3$  (Santander y Torrelavega respectivamente), 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 13 de las superaciones del valor límite diario de  $50 \mu gPM_{10}/m^3$  producidas en Santander y 8 en Torrelavega, son atribuibles a dicho aportes de polvo africano. Es decir, a causas naturales. Si tales aportes no se hubieran producido, los niveles medios diarios de concentración de  $PM_{10}$  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  $50 \mu gPM_{10}/m^3$ .

En cuanto a los niveles de contaminantes gaseosos, ninguna de las dos estaciones estudiadas excedería los niveles medios anuales para el año 2007 de  $NO_2$  (20 y  $25 \mu g/m^3$  frente al valor límite anual para el 2007:  $46 \mu g/m^3$ ), ni los de  $SO_2$  con una media anual inferior al valor límite de  $20 \mu g/m^3$  permitido por la legislación (2008/50/CE).

La evolución estacional de los niveles medios mensuales de  $PM_{10}$  a lo largo del año 2007 en las dos estaciones de muestreo se presenta en la Figuras 2.2.7, junto con los datos de temperatura, humedad relativa y precipitación mensual acumulada. En general la distribución de los niveles medios de material particulado  $PM_{10}$  a lo largo del periodo de muestreo es bastante homogénea aunque se observa que los niveles más elevados se registraron en los meses de Enero y Abril ( $44-43 \mu gPM_{10}/m^3$  en Santander,  $36-46 \mu gPM_{10}/m^3$  en Torrelavega) siendo el resto del año muy constante en Santander y especialmente en Torrelavega ( $26-34$  y  $28-34 \mu gPM_{10}/m^3$  en medias mensuales respectivamente). Los niveles de  $PM_{10}$  gravimétricos de las dos estaciones mostraron además de los dos máximos en Enero y Abril, un tercer periodo de niveles elevados que alcanzó otro máximo en Octubre. En estas medidas se observa como los equipos gravimétricos midieron siempre niveles más elevados que los equipos automáticos (a excepción de los meses de Junio-Agosto en Torrelavega, y Enero, Junio y Julio en Santander), indicando que es posible que si bien los equipos automáticos carecen de calefactor podría existir otra fuente de calor que propicia cambios en los niveles en volátiles durante los meses de verano-invierno. Los niveles de  $PM_{2.5}$  (únicamente medidos gravimétricamente en Santander) sí mostraron una tendencia más clara, con máximos marcados de nuevo los meses de Abril y Octubre ( $36$  y  $28 \mu gPM_{2.5}/m^3$  respectivamente), mientras que el resto de los meses varió entre  $13$  y  $18 \mu gPM_{2.5}/m^3$ . El comportamiento que se observa en la distribución a nivel anual del material particulado se encuentra relacionado con diversos factores:

1. Los altos niveles de precipitación a lo largo del año en la zona Cantábrica. Estos niveles que fueron especialmente elevados durante el mes de Marzo ( $> 200 l/m^2$  en Torrelavega) y mínimos en los meses de verano, tienen una incidencia en los niveles de contaminantes atmosféricos en la zona. Como se observa en la Figura 2.2.7 los niveles de PM fueron más elevados tanto en Santander como en Torrelavega durante el mes de Abril cuando la precipitación descendió bruscamente después de un mes de Marzo muy lluvioso. Este factor sin embargo no parece tener tanta influencia en Santander en los meses por ejemplo de Enero y Octubre cuando una comparativamente alta tasa de precipitación no impidió que se obtuvieran valores medios gravimétricos de  $40$  y  $43 \mu gPM_{10}/m^3$  respectivamente.

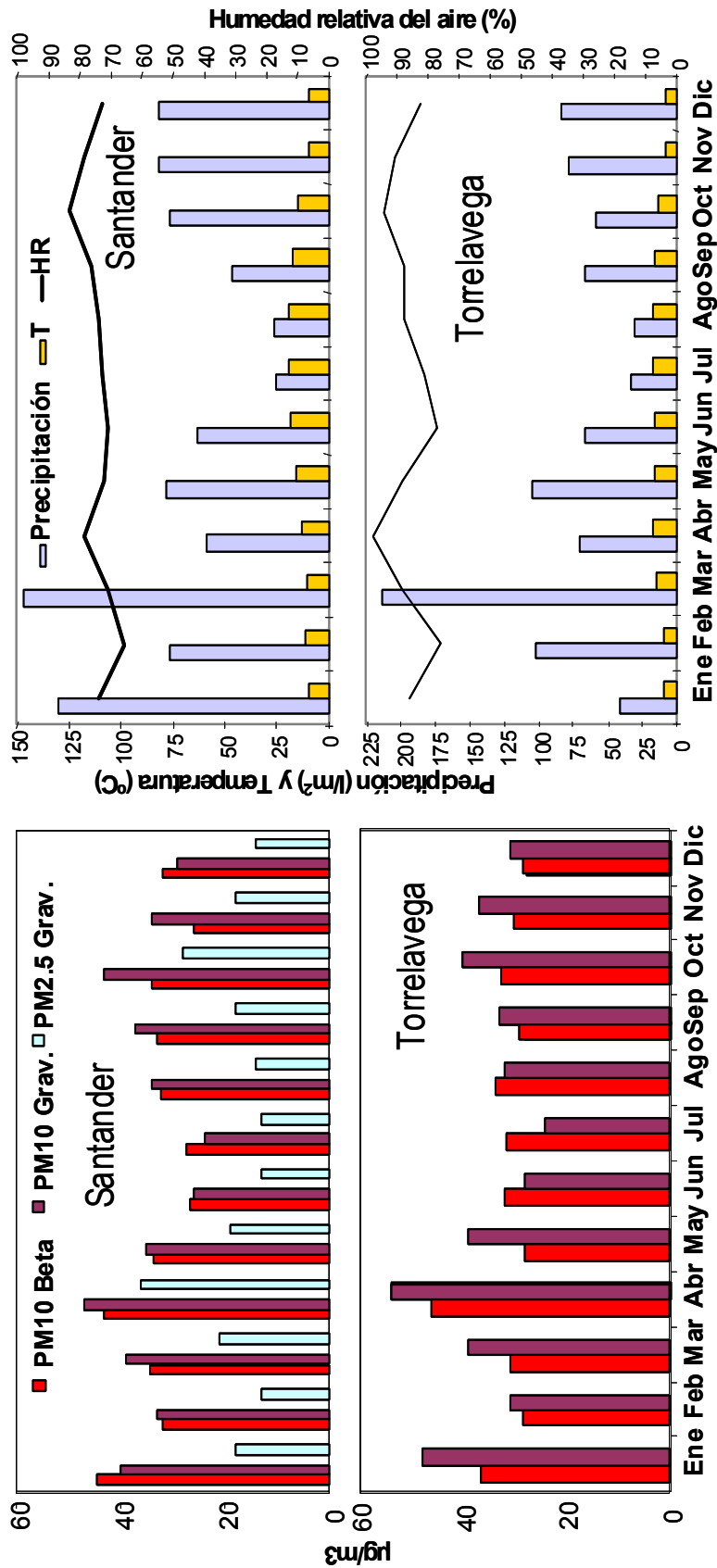


Figura 2.2.7. Variación estacional de los niveles medios mensuales de partículas registrados durante el año 2007 en las estaciones de Tetuán (Santander) y Zapatón (Torrelavega), así como datos de temperatura, humedad relativa y precipitación acumulada mensual para el mismo periodo en las estaciones meteorológicas próximas a cada estación de muestreo.

2. Intrusiones de masas de aire africano: algunos de los elevados niveles estivales de  $PM_{10}$  en la zona de estudio se encuentran también relacionados con los aportes de material particulado recibidos desde el continente africano. Estos procesos de advección de masas de aire africano 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 el año 2007 se registró en los meses de Abril-Mayo y Septiembre-October. 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., 2004; Escudero et al., 2005). Los episodios durante la primavera, por otra parte, suelen caracterizarse por una mayor intensidad en origen aunque su impacto en los niveles de partículas en Cantabria es similar a los del verano, en este caso el transporte se suele producir mayoritariamente sobre el océano Atlántico frente a la costa de Portugal.
3. Episodios de contaminación regional de masas de aire: se trata de episodios con altos niveles de material particulado, sobre todo de origen secundario. En el 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  $PM_{10}$  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. El efecto neto es un aumento en la carga de partículas en suspensión a escala regional (Rodríguez et al., 2002; Querol et al., 2004). Estos episodios son por tanto en general más intensos y de mayor duración normalmente durante el verano.
4. Por último en el periodo estival se observan en Santander valores mínimos que no coinciden con lo observado en otras estaciones a nivel nacional, donde durante estos meses se produce una mayor convección que favorece un mayor nivel de resuspensión del material particulado. Es posible que en este caso dichos valores mínimos estén relacionados con menor intensidad de tráfico, mientras que en Torrelavega, una estación de carácter más industrial, no se observa este descenso.

La variación estacional a nivel diario de los niveles de material particulado  $PM_{10}$  a lo largo del año 2007 se muestra en la Figura 2.2.8. Aquí se observa que ambas estaciones siguieron pautas similares a lo largo del año, de manera que muchos de los máximos alcanzados se registraron en ambas estaciones al mismo tiempo. En general no se aprecia un comportamiento obvio a nivel anual, con tendencias a máximos y mínimos más claros en los meses de invierno pero también presentes el resto de meses. Comparando las dos estaciones se puede deducir que los niveles más elevados se registraron puntualmente en Torrelavega (meses de Abril, Junio, Julio), pero en general fueron más elevados en Santander especialmente durante los meses de invierno.



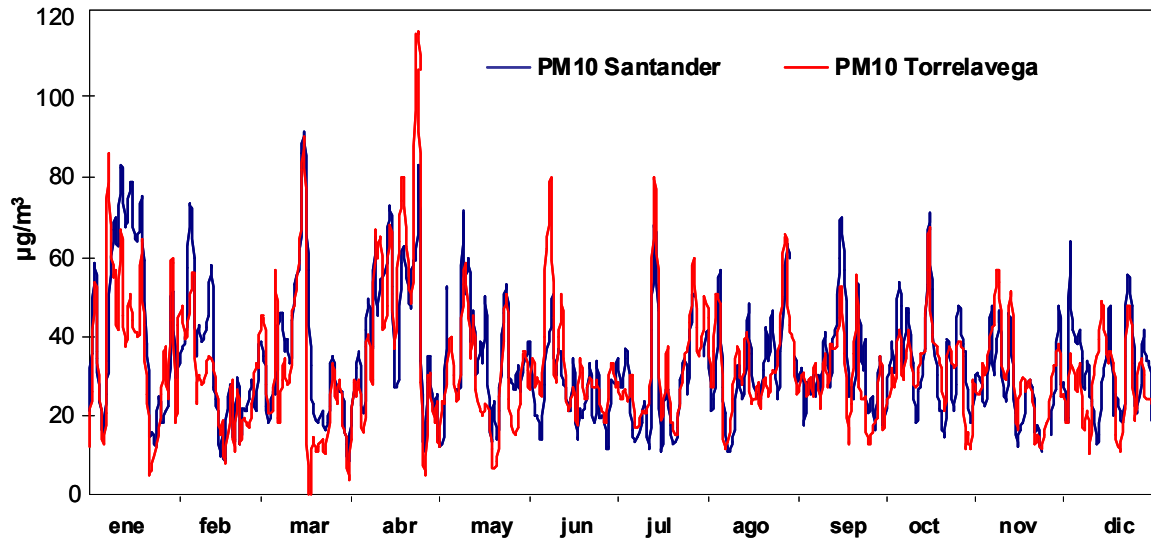


Figura 2.2.8. Variación estacional de los niveles medios diarios de partículas  $PM_{10}$  registrados durante el año 2007 en las estaciones de Tetuán (Santander) y Zapatón (Torrelavega).

Las diferencias granulométricas solo se pudieron estimar a partir de las mediciones gravimétricas de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  realizadas en la estación de Santander. Para este caso, y tal como se muestra en la Figura 2.2.9, a lo largo de 2007 se observan variaciones muy marcadas y sin una tendencia estacional clara, si bien los valores fueron menores (mayor contenido en fracción gruesa  $> 2.5 \mu m$ ) durante el mes de Febrero. En promedio, el 50% de la fracción  $PM_{10}$  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, aunque en otras estaciones del norte peninsular el ratio suele ser algo superior ( $PM_{2.5}/PM_{10} = 0.6-0.7$ ), y son muy inferiores a los resultados obtenidos habitualmente en regiones del centro y Norte de Europa (80-90%, Putaud et al., 2002).

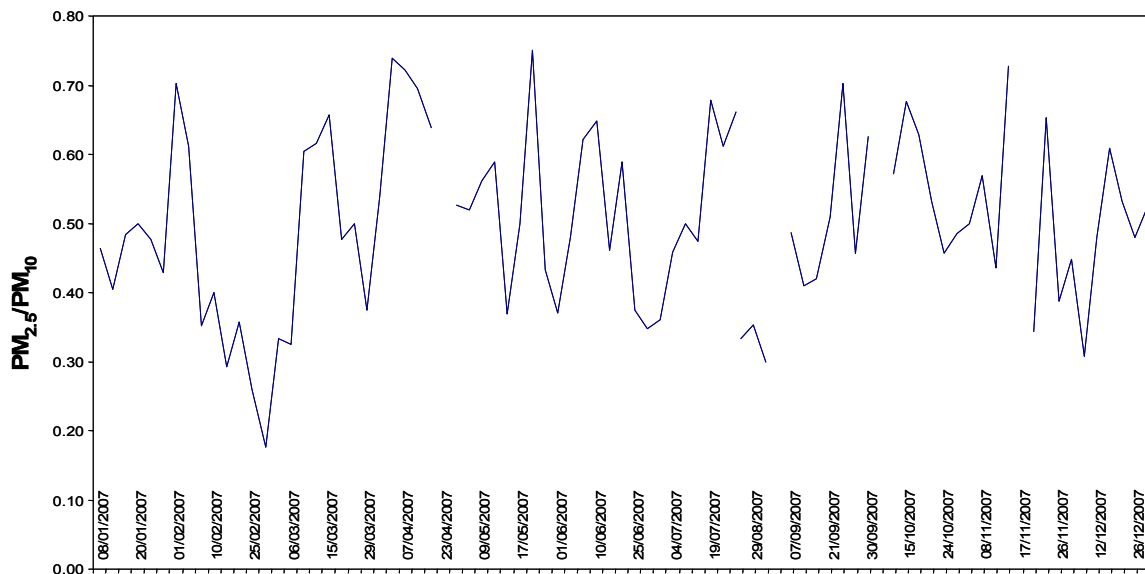


Figura 2.2.9. Evolución estacional del ratios  $PM_{2.5}/PM_{10}$  para la estaciones de Tetuán (Santander) durante el año 2007, calculados a partir de los resultados obtenidos por equipos gravimétricos (no se cuenta con mediciones automáticas de otra fracción además de  $PM_{10}$ ).

De forma complementaria a la interpretación de las variaciones de los niveles de PM<sub>10</sub> 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, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>. En dicha figura se aprecia tanto en Santander como en Torrelavega un ascenso en los niveles de ozono durante los meses de Febrero a Septiembre, con niveles más irregulares en Torrelavega. Los valores de NO y NO<sub>2</sub> siguen de nuevo pautas similares en las dos localidades, y si bien los niveles son muy variables a nivel puntual (especialmente en el caso del NO<sub>2</sub>), se puede apreciar una tendencia al aumento durante los meses de invierno (Enero, y de Octubre a Diciembre), tendencia como cabía esperar opuesta a la progresión mostrada por el ozono. Por otro lado los niveles medios diarios de SO<sub>2</sub> son muy variables a lo largo del año, mostrando valores máximos puntuales en Febrero (el día 6, 17 µg/m<sup>3</sup>), y Noviembre (día 18, 13 µg/m<sup>3</sup>), en el caso de Santander y el 3 de Marzo (37 µg/m<sup>3</sup>) en el caso de Torrelavega.

### 2.2.5. Patrones diarios y estacionales

Las variaciones a escala diaria de los niveles de material particulado (PM<sub>10</sub>) y contaminantes gaseosos (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y ozono) a lo largo del periodo 2007- abril 2008 en las estaciones de Santander y Torrelavega se muestran en la Figura 2.2.11. En ella se observa como en la estación de Santander los niveles máximos diarios se alcanzaron en general coincidiendo con la hora punta del tráfico por la mañana, con las excepciones de los meses de Enero del 2007 y Febrero del 2008 cuando el máximo se registró algo más tarde, al mediodía, y los meses de Mayo y Diciembre del 2007 y Marzo y Abril del 2008 cuando ocurrió al final de la jornada laboral (18-21:00h). Estos niveles elevados a últimas horas del día se registraron todos los meses, pero generalmente fueron de menor intensidad que los alcanzados durante el máximo de la mañana. La comparación entre los primeros cuatro meses del año para los años 2007-2008 evidencia la importancia de los episodios de polución en la distribución horaria de PM<sub>10</sub>, así mientras en el 2007 el mes de Enero mostró el mayor máximo de mediodía de todo el año, durante este mismo mes en el año 2008 este máximo fue mucho menor, siendo similar al máximo que se registró al final de la tarde. En Torrelavega también se observan estos dos máximos en todos los meses, ambos al igual que en Santander coincidiendo con horas punta de máximo tráfico. En esta localidad sin embargo el máximo mostrado al final del día fue siempre de mayor intensidad que el de la mañana, el cual es mucho menos apreciable en los meses de verano (hecho que no ocurre en Santander). También se observa en todos los meses un tercer máximo al mediodía (12-14:00h), que en este caso parece no estaría relacionado con emisiones del tráfico.

A nivel estacional los niveles de fondo de PM<sub>10</sub> fueron homogéneos a lo largo del año en ambas estaciones. Los valores comparativamente más bajos sucedieron en el caso de Santander en los meses estivales, y en Marzo y Abril del 2008. En esta estación se observaron niveles más elevados en los meses de Enero (2007) y Febrero (2008), que están relacionados con episodios de polución ocurridos entre el 9-17 de Enero (hasta 307 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> el día 15 a las 12:00h) y el 10-14 Febrero 2008 (hasta 246 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> el día 11 a las 12:00h). En el caso de Torrelavega los niveles de PM<sub>10</sub> fueron menos constantes a lo largo de todo el año, siendo algo inferiores en los meses de Febrero y Marzo del 2007 y en Marzo y Abril del 2008, aunque es interesante observar las diferencias en el mes de Febrero para los dos años muestreados.

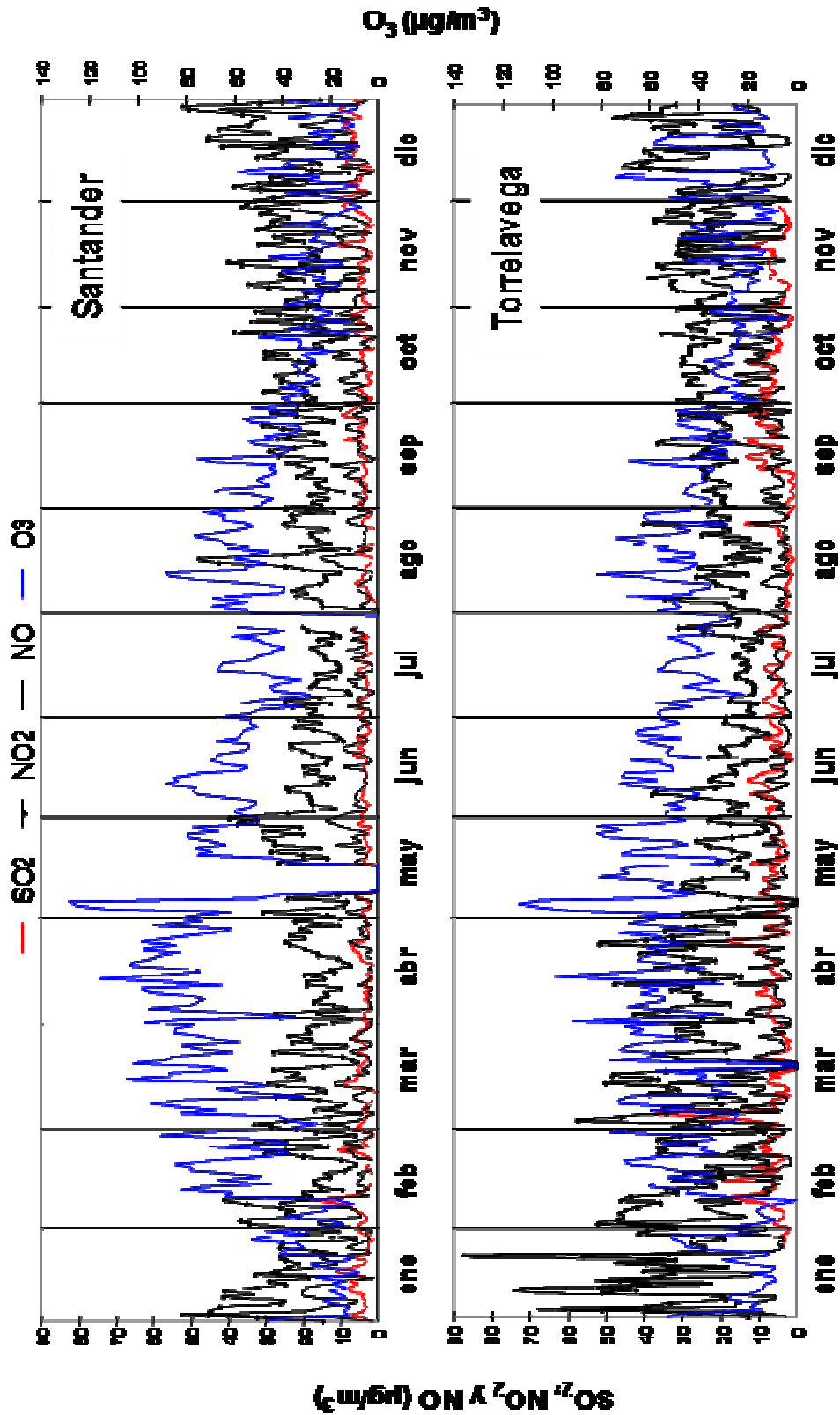


Figura 2.2.10. Evolución estacional de los niveles medios diarios de NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> en las estaciones de Tetuán (Santander, arriba) y Zapatón (Torrelavega, abajo) durante el año 2007.

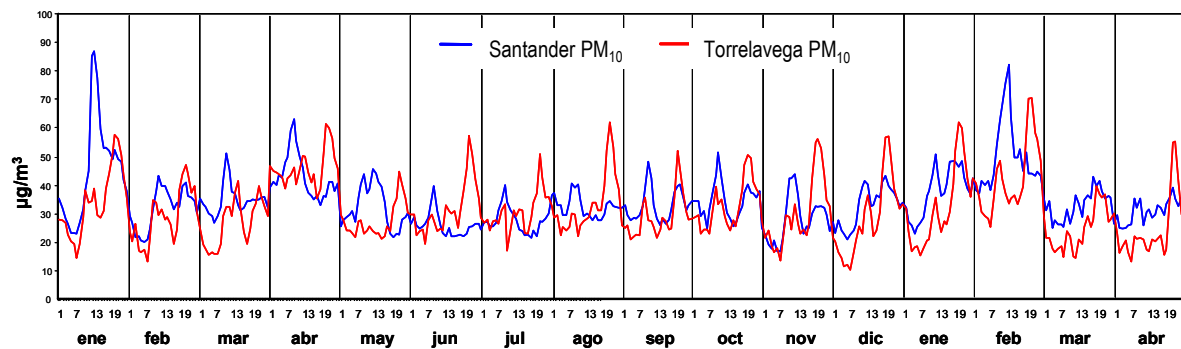


Figura 2.2.11a. Evolución anual de los niveles horarios medios para cada mes de  $PM_{10}$  para el periodo completo de muestreo (enero 2007-abril 2008) en las estaciones de Santander y Torrelavega.

Los niveles de  $NO_x$  mostraron una tendencia variable a lo largo del año (Figura 2.2.11b). En Santander los valores de  $NO$  más elevados se registraron durante los meses de invierno, con una tendencia mensual marcada por la presencia de uno o dos máximos. En el primer caso registrado durante los meses de Marzo a Septiembre se observó un único nivel máximo alrededor de las 07:00-09:00h coincidiendo con la mayor intensidad de tráfico de estas horas. Durante el resto de meses (invierno: Octubre a Febrero) se observa además un segundo máximo, de 18:00-21:00h, 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. Así mismo, en la localidad de Torrelavega, aunque los niveles de  $NO$  fueron en general más elevados, su distribución horaria a nivel mensual muestra el mismo comportamiento, con dos máximos diferenciados en los meses de invierno, y un único máximo por las mañana en los meses de primavera-verano.

En lo que respecta a los niveles de  $NO_2$  en Santander siguieron el mismo comportamiento que el descrito para  $NO$ , con un primer máximo por la mañana coincidiendo con el tráfico, con la diferencia de que el segundo máximo descrito anteriormente para el  $NO$  en el caso del  $NO_2$  ocurre todos los meses y no solo en los meses de invierno. Este segundo incremento parece ser el resultado del mayor tiempo de reacción que el  $NO_2$  ha tenido para producirse a lo largo del día. En los meses de Octubre a Febrero la intensidad del incremento de  $NO_2$  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. En la estación de Torrelavega también se observan estos dos máximos todos los meses de muestreo, de nuevo especialmente marcados en los meses de invierno. En este caso y tal como se observa en la Figura 2.2.11b los niveles de  $NO$  fueron superiores a los de  $NO_2$  en la franja horaria de 07:00-09:00h en los meses de invierno (Noviembre-Febrero), 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  $NO_2$  son inferiores debido al necesario tiempo de reacción para su formación en la atmósfera.

Los valores medios a nivel horario de  $SO_2$  muestran cada mes una tendencia de un incremento en las horas del mediodía (Figura 2.2.11b). En el caso de Santander este valor máximo se alcanza generalmente alrededor de las 12:00-13:00h durante los meses de Diciembre a Febrero, mientras que el resto del año ocurre siempre a las 10:00h de la mañana. Se trata de un valor máximo puntual de corta duración. En algunos meses (Noviembre a Enero) se puede observar un segundo máximo a las 20:00h. En la estación de Torrelavega la variación de  $SO_2$  es ligeramente diferente. Si bien se observa un primer máximo de nuevo al mediodía este ocurre generalmente

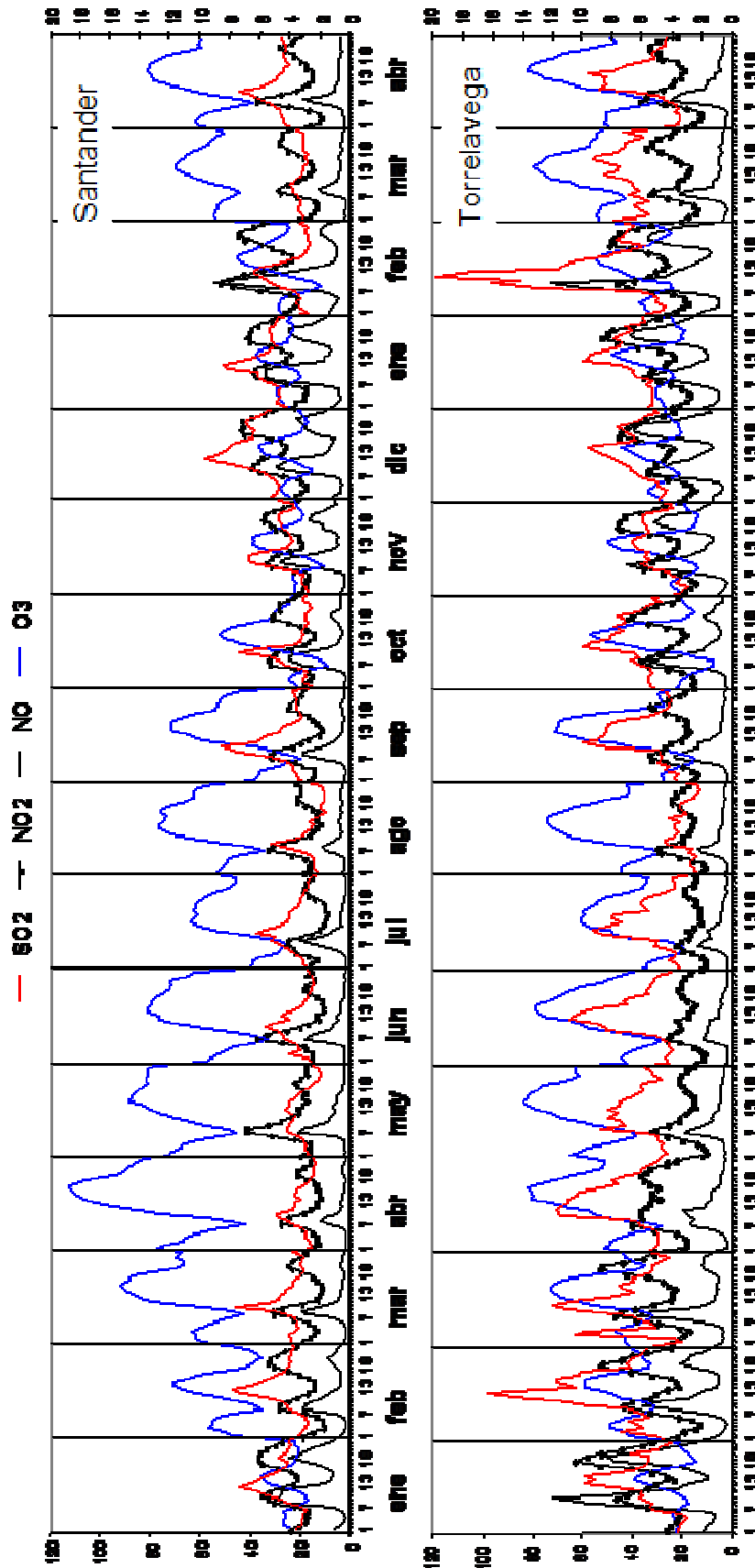


Figura 2.2.11b. Evolución anual de los niveles horarios medios ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) para cada mes de contaminantes gaseosos para el periodo completo de muestreo (enero 2007-abril 2008) en las estaciones de Santander (arriba) y Torrelavega (abajo). Escala de  $\text{SO}_2$  en la derecha y del resto de gases en la izquierda.

más tarde que en Santander, registrándose a horas variables dependiendo del mes (por ejemplo 10:00h en Agosto, 15:00h en Diciembre). Además no se trata de un máximo obvio sino que cada mes muestra o bien máximos puntuales a lo largo del día (por ejemplo Enero, Febrero), o un máximo que perdura varias horas (por ejemplo Abril, Mayo o Noviembre). Los niveles de SO<sub>2</sub> en Torrelavega alcanzaron niveles más elevados que en Santander en casi todos los meses, llegando a registrar una media horaria de 20 µg/m<sup>3</sup> a las 11:00h del mes de Febrero del 2008 (debido principalmente a los niveles elevados registrados los días 7, 10 y 22 en los que se sobrepasaron los 70 µg/m<sup>3</sup>, llegando a 150 µg/m<sup>3</sup> el día 10, con vientos predominantes del NE, dirección en la que se localizan algunas de las industrias más importantes de la zona, Figuras 2.2.3 y 2.2.4 y Tabla 2.2.2).

Por último 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 (Figura 2.2.11b). A nivel mensual los valores más elevados de ozono se registraron durante los meses de Febrero a Septiembre, cuando la radiación solar es elevada, siendo máximos en el mes de Abril del 2007 (tendencia que se observa de nuevo en el 2008), especialmente en el caso de Santander, mientras que en Torrelavega los valores, que fueron en general ligeramente inferiores a los de Santander, se mostraron prácticamente igualmente elevados todos los meses.

En conjunto es interesante resaltar el acoplamiento de los niveles de material particulado y los de NO<sub>2</sub> la mayoría de los meses del año, en las dos estaciones de muestreo pero especialmente en la estación de Torrelavega, poniendo de manifiesto la importancia de tanto las emisiones del tráfico como las industriales en esta zona de estudio. Los niveles de NO<sub>x</sub> están claramente ligados al tráfico y la actividad industrial en los meses de invierno (Octubre a Febrero), sin embargo durante los meses de Marzo a Septiembre el comportamiento observado durante el resto del año (con dos máximos alcanzados uno a primeras horas de la mañana y el otro de menor intensidad a partir de las seis de la tarde) es menos obvio, con valores en general no solo más elevados, pero que además se producen simultáneamente a los máximos de PM. Esto es debido al mayor espesor de la capa de mezcla de aire durante los meses de verano que produce un incremento en los niveles de fondo de tanto el material particulado como de los contaminantes gaseosos.

Con objeto de realizar un estudio más detallado de la evolución diaria de los niveles de contaminantes atmosféricos se han seleccionado los meses de Enero y Agosto de 2007 en las estaciones de Santander y Torrelavega (Figura 2.2.12), esta comparación muestra lo expuesto a continuación.

- i. En Santander se ha elegido el mes de Enero por mostrar un máximo de PM<sub>10</sub> al mediodía que es atípico el resto de los meses del año, y que está relacionado con altos niveles de material particulado registrado de forma puntual durante varios días de este mes alrededor de las 12-13h, y que no coincide con niveles elevados de ningún otro contaminante registrado. El resto de los meses, y en especial los de verano (Agosto) muestran niveles de PM<sub>10</sub> muy constantes a lo largo del día (24-33 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>), si bien se aprecian ligeros máximos a primeras horas de la mañana de 8 a 11h y a las 20-21h. La comparación entre estos dos meses de invierno y verano sirve también para observar diferencias en las concentraciones de contaminantes gaseosos, así claramente el ozono muestra sus niveles mucho más elevados en el mes de Agosto y además muestra este máximo por un tiempo más prolongado (empieza a ascender a partir de las 8h de la mañana y no comienza a bajar hasta las 6h de la tarde), 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 SO<sub>2</sub> son muy bajos a lo largo del día tanto en verano como en invierno, mientras que los de CO sí que muestran diferencias siendo más constantes en verano, y más irregulares en invierno (esta irregularidad se muestra en los meses de Enero-Febrero y Septiembre-Diciembre), coincidiendo en general (salvo excepciones como el máximo que se aprecia a las 2h de la mañana en Enero) con los máximos de NO y NO<sub>2</sub>, 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 los niveles de NO en Enero además de ser más elevados, muestran dos máximos coincidentes con las horas punta del tráfico por la mañana y por la tarde (el NO<sub>2</sub> sigue un comportamiento similar), mientras que en los meses de verano no solo el máximo matinal es de menor intensidad, sino que además el segundo máximo al final de la tarde desaparece, mostrando que el flujo de tráfico es menor al ser periodo vacacional.

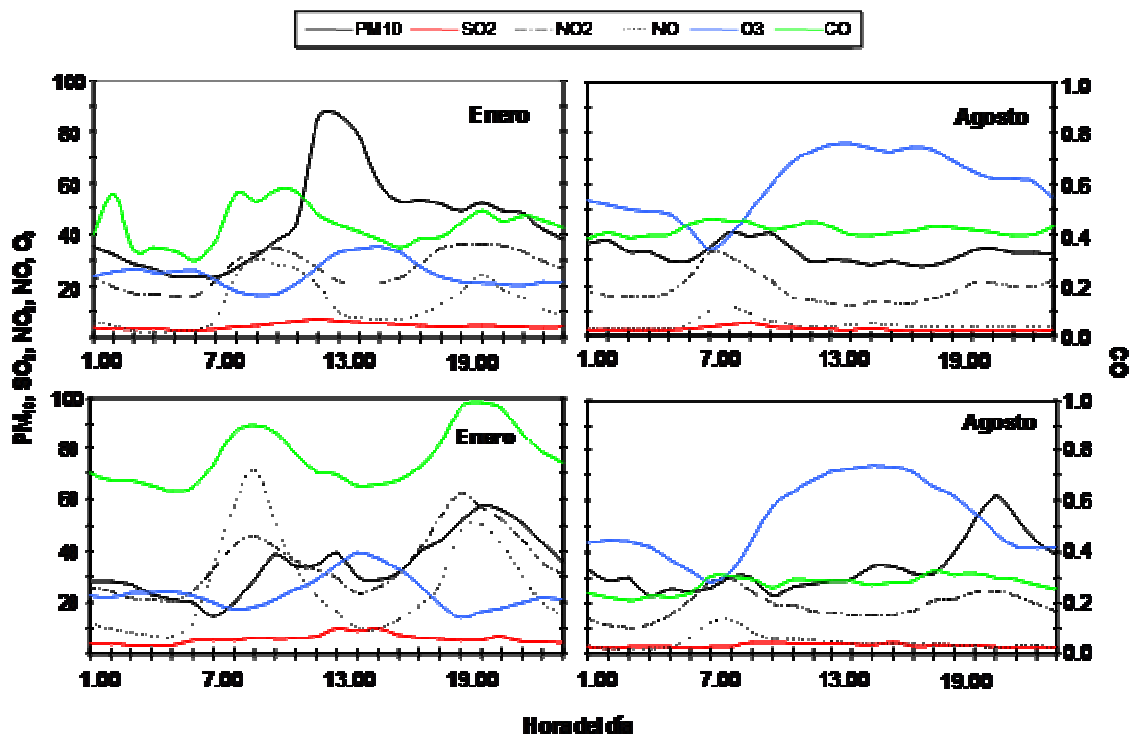


Figura 2.2.12. Evolución diaria de niveles de PM<sub>10</sub>, y contaminantes gaseosos ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) durante los meses de enero y agosto de 2007 en Santander (arriba) y Torrelavega (abajo).

- ii. En la localidad de Torrelavega se muestran los mismos meses de Enero y Agosto para facilitar la intercomparación entre las dos estaciones de muestreo. En esta estación se observa como en los meses de invierno (Enero como ejemplo) todos los contaminantes muestran máximos más pronunciados, debido al menor espesor de la capa de mezcla de aire durante esta época del año, esto se aprecia especialmente en el caso de los NO<sub>x</sub>, el CO y en menor medida el SO<sub>2</sub>. De nuevo, como en Santander, los máximos de NO y NO<sub>2</sub> se registran diariamente en los periodos de 7-9h de la mañana y 17-20h por la tarde, coincidiendo de nuevo con horarios de máximo flujo de tráfico, influidos también por emisiones industriales como se aprecia si se comparan con los niveles de Santander. Se puede ver también que durante el mes de Enero el máximo de NO

matinal fue superior al de NO<sub>2</sub>, sugiriendo una influencia mayor del tráfico en los niveles de estos gases en los valores registrados por la mañana en comparación con los de la tarde. Estos mismos máximos se muestran también por el CO, que de nuevo comparadamente con Santander son más elevados, aunque se encuentran lejos del valor límite permitido por la legislación. Por su parte los niveles de PM<sub>10</sub> fueron irregulares durante el día, con niveles que varían entre 15-58 µg/m<sup>3</sup>, siendo más elevados a las 10, 13 y entre las 17-23:00h, indicando que algunos de estos valores no parecen estar relacionados con las mismas fuentes que las que originan los niveles de NO<sub>x</sub>. Por último el ozono sigue el mismo comportamiento que en Santander relacionado con la mayor insolación durante el mediodía. En comparación durante los meses estivales (Agosto como ejemplo) el comportamiento de los aerosoles gaseosos fue similar al descrito en Santander, con niveles en general menores, mientras que el material particulado no muestra un máximo por la mañana, tal como se describió para los patrones diarios en los meses de verano en esta localidad (Figura 2.2.11). De nuevo se observa también la disminución del máximo de NO a última hora de la tarde.

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 2.2.13a y 2.2.13b para Santander y Torrelavega respectivamente. En ella se muestran los diferentes grados de correlación entre los valores medios horarios de PM<sub>10</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> y CO con la dirección del viento a lo largo de todos los meses del 2007.

En la estación de **Santander** los vientos más comunes durante el año fueron de dirección SO-SE durante el invierno y NO-NE durante los meses de verano. De acuerdo a esta distribución de vientos se han elegido los meses de Enero y Agosto para mostrar la distribución de contaminantes a nivel diario de acuerdo con la dirección de viento predominante, esta distribución se presenta en la Figura 2.2.13a. Se puede observar en esta figura que los niveles más elevados de todos los contaminantes se registraron siempre con vientos de dirección SO, dirección que coincide con la ubicación del centro urbano, así como la zona portuaria y la Bahía de Santander en general, donde se ubican las industrias más importantes de la zona. La comparación de los meses de invierno y verano muestra además de esta distribución la ligera diferencia durante el mes de Agosto, cuando los niveles de contaminantes fueron en general inferiores y la dirección de viento tuvo un componente NE más importante que en el mes de Enero. Este comportamiento se repitió durante el resto de meses de primavera-verano (Marzo a Julio, no se muestra en este informe), con valores puntuales elevados de nuevo de todos los contaminantes en condiciones de viento de dirección oeste.

En la estación de **Torrelavega** el régimen de vientos fue más variable, siendo más frecuentes los de dirección NO (270-330°) y de mayor intensidad los de dirección NO y S. A nivel anual se observa una predominancia de los vientos NO-NE en la mayoría del año (meses de Marzo a Septiembre), mientras que durante Diciembre-Febrero fueron mas frecuentes los vientos de dirección SO-NO, y en Octubre y Noviembre no se observó una dirección predominante. En la Figura 2.2.13b se muestran por comparación la distribución de contaminantes atmosféricos durante los meses de Enero y Abril de acuerdo a la dirección predominante del viento a nivel diario. En esta figura se observa la tendencia general a vientos de componente oeste en Enero, mientras que en Abril tiene un componente más septentrional (por esta razón se han elegido estos dos meses para ver diferencias). Los niveles más elevados de material particulado se registraron bajo vientos de dirección NE (116 µg/m<sup>3</sup> el 23 de Abril, Figura 2.2.13b) y NO en menor proporción. Estas direcciones coinciden con las ubicaciones de las industrias más importantes de la zona (Figuras 2.2.3 y 2.2.4). Los vientos de dirección oeste (210-300°) son los que muestran por su parte niveles más



elevados de NO, NO<sub>2</sub> y CO (dichos niveles alcanzaron su nivel más alto durante el mes de Enero, Figura 2.2.13b), si bien fueron también altos aunque en menor medida con vientos de dirección SO y NO. Por su parte el SO<sub>2</sub> alcanzó su nivel más alto el 3 de Marzo (37 µg/m<sup>3</sup>) bajo direcciones de viento del NO (300-330°), aunque en general mostró al igual que los otros contaminantes gaseosos niveles variables, siendo también altos con vientos del NE, NO y SO y ligeramente inferiores en general con vientos del SE. Esta variabilidad de niveles sin una clara influencia de la dirección del viento indica para estos contaminantes gaseosos la presencia de niveles de fondo bastante homogéneos, que se mantienen en general sea cual sea la dirección predominante del viento en la zona.

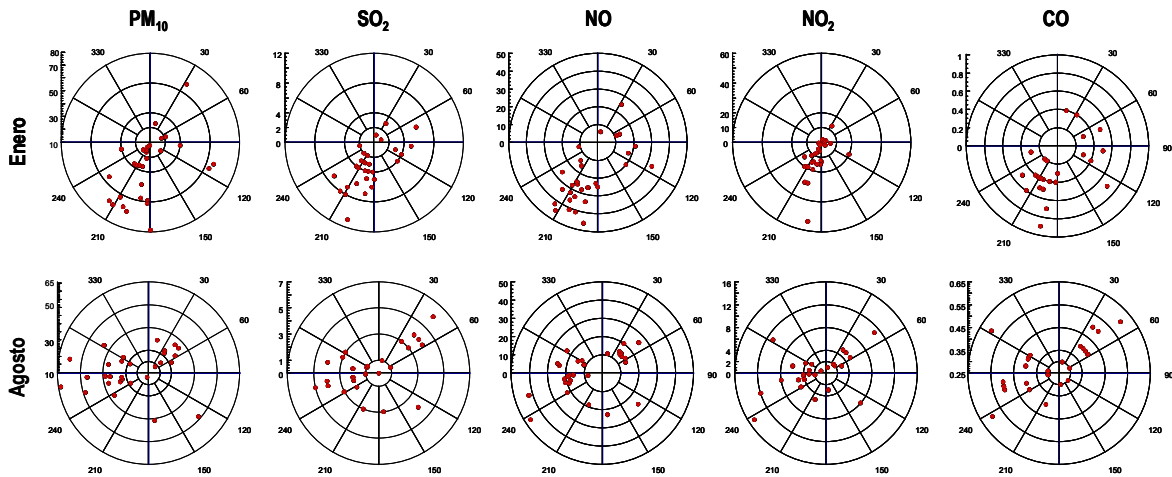


Figura 2.2.13a. Correlación entre los niveles medios diarios de PM<sub>10</sub> y contaminantes gaseosos en la estación de Tetuán en Santander y la dirección del viento para los meses de enero y agosto de 2007 (concentraciones en µg/m<sup>3</sup>).

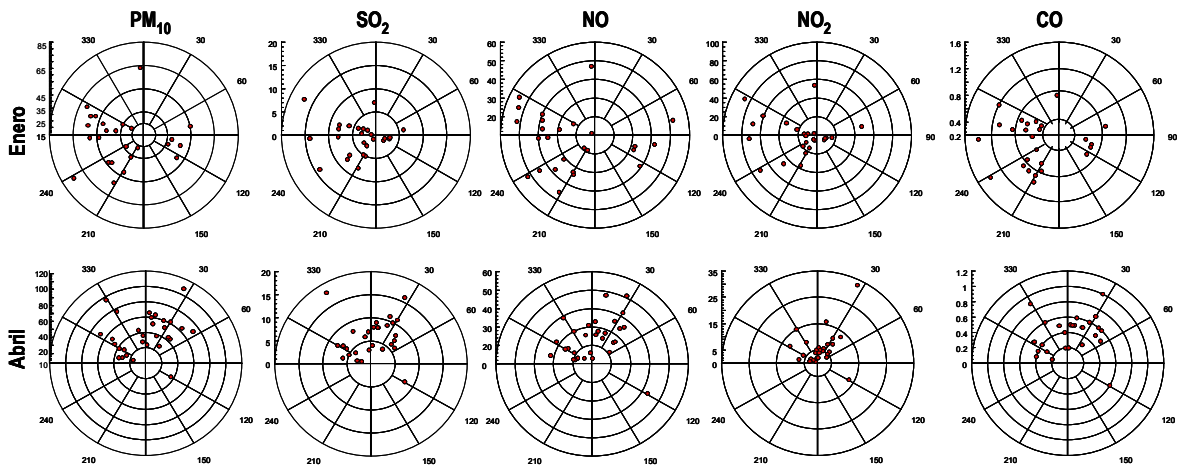


Figura 2.2.13b. Correlación entre los niveles medios diarios de PM<sub>10</sub> y contaminantes gaseosos en la estación de Zapatón en Torrelavega y la dirección del viento para los meses de enero y abril de 2007 (concentraciones en µg/m<sup>3</sup>).

## 2.2.6. Interpretación de series mensuales de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>

A lo largo de 2007 se llevó a cabo el análisis a escala horaria y diaria de los niveles de material particulado y contaminantes gaseosos en las estaciones de Santander y Torrelavega, 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 2.2.14a y b. 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, ICoD-DREAM, TOMS, 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 episodios africanos en los meses de finales de Enero a Mayo, y durante Julio a Septiembre en las dos estaciones. Los episodios de tipo local antropogénico se detectaron con claridad coincidiendo en general con niveles elevados de contaminantes gaseosos ( $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ , y en el caso de Torrelavega también  $\text{SO}_2$ ). Estos episodios son muy frecuentes y están presentes a lo largo de todo el año, si bien son más habituales en los meses de invierno, de Noviembre-Febrero (Santander) y Enero a Marzo (Torrelavega). Los episodios producidos bajo condiciones de recirculación de masas de aire de tipo regional también mostraron altos niveles de gases (principalmente  $\text{NO}_2$ ), básicamente de origen local debido al estancamiento atmosférico que ayuda a incrementar los valores de contaminación. Estos episodios son menos frecuentes, y ocurren en épocas diferentes en las dos estaciones estudiadas, así en Santander son más habituales en los meses de Abril a Junio, mientras que en Torrelavega ocurren en invierno (Enero-Febrero). Las condiciones de advección atlántica, generalmente en la cornisa cantábrica acompañadas de precipitaciones, se produjeron a lo largo de todo el año y mostraron bajos niveles de contaminantes.

La frecuencia anual de los diferentes escenarios de transporte definidos para la zona de Cantabria se muestra en la Figura 2.2.15, incluyendo escenarios de tipo atlántico (AN, ANW, AW, ASW), norteafricano (NAF), mediterráneo (MED), regional (REG) y europeo (EU). En esta figura se observa el predominio en transporte desde los diversos sectores del océano Atlántico (Norte, Noroeste, Oeste y Sudoeste), registrando un total del 54% de los días. El 46% restante de los días se divide entre los patrones de transporte europeo (23%), africano (17%), regional (4%) y mediterráneo (2%). Al no existir estudios anteriores en la zona, no es posible efectuar una comparación de los resultados del año 2007 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 Cantabria las retrotrayectorias con influencia atlántica son menos frecuentes que las identificadas en otras zonas del norte peninsular como Llodio o Bemantes (Querol et al., 2008), esta diferencia se observa principalmente debido a la mayor frecuencia de escenarios de transporte africano durante este año (17% frente al 8 y 5% de Llodio y Bemantes respectivamente) y especialmente europeo (23% frente al 11 y 7% de las otras localidades reseñadas). 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.

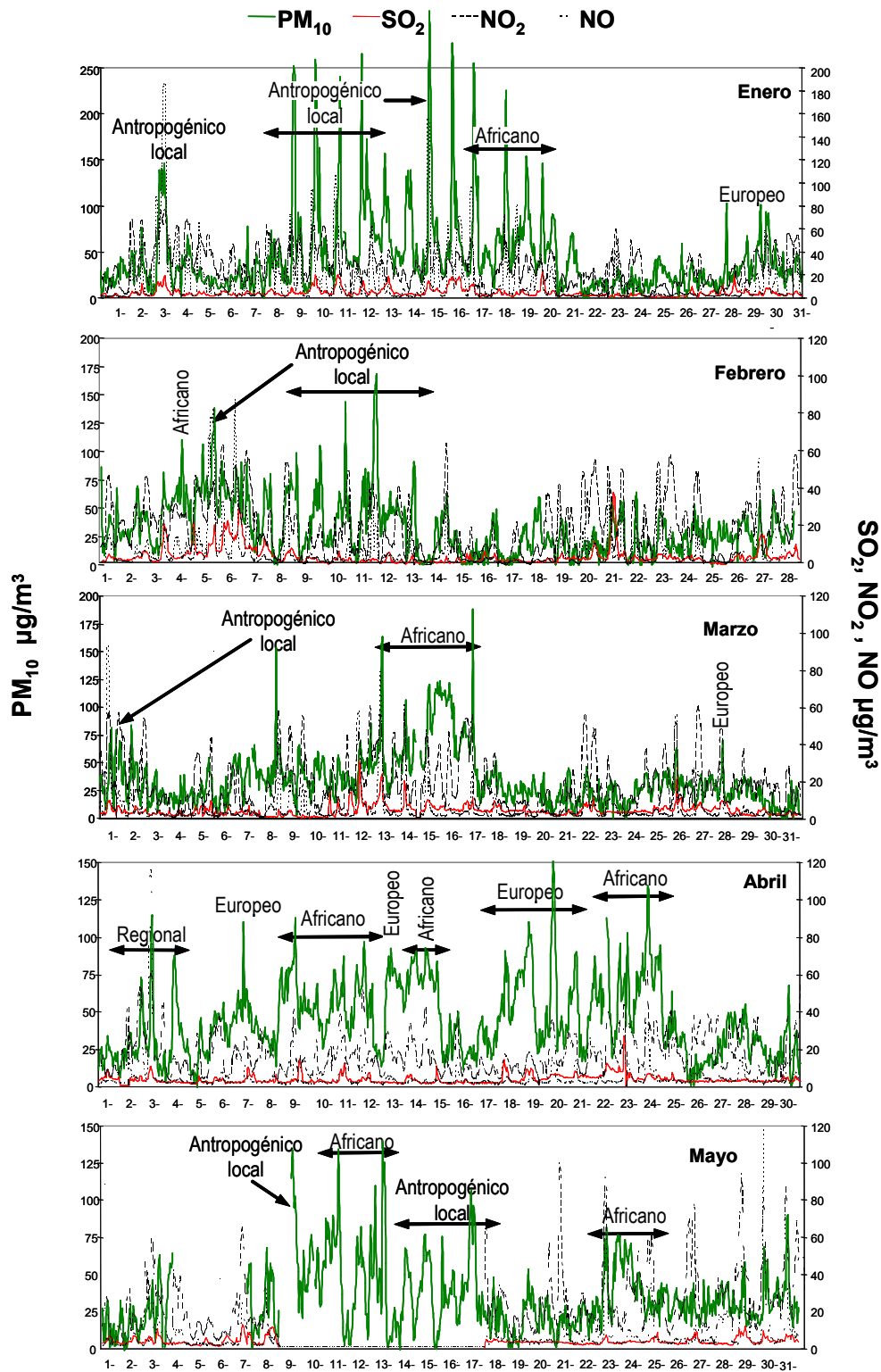


Figura 2.2.14a. Series temporales de valores medios horarios de  $PM_{10}$  y contaminantes gaseosos para el año 2007 en la estación de Tetuán (Santander). Se indican los episodios intensos de contaminación antropogénica de origen local, recirculación regional de masas de aire, aporte de contaminantes desde el continente europeo e intrusión de masas de aire de origen africano.

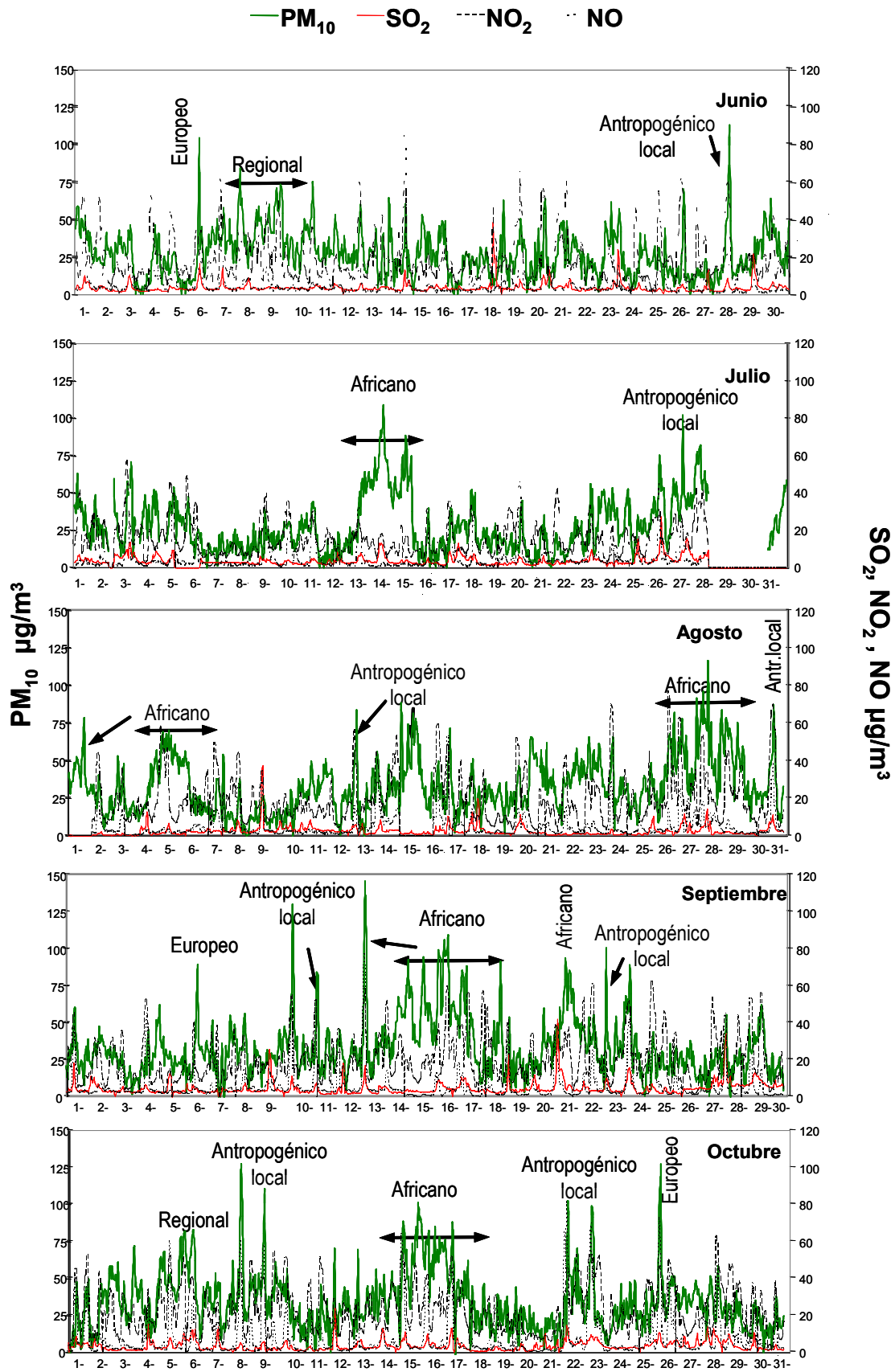


Figura 2.2.14a. Continuación.

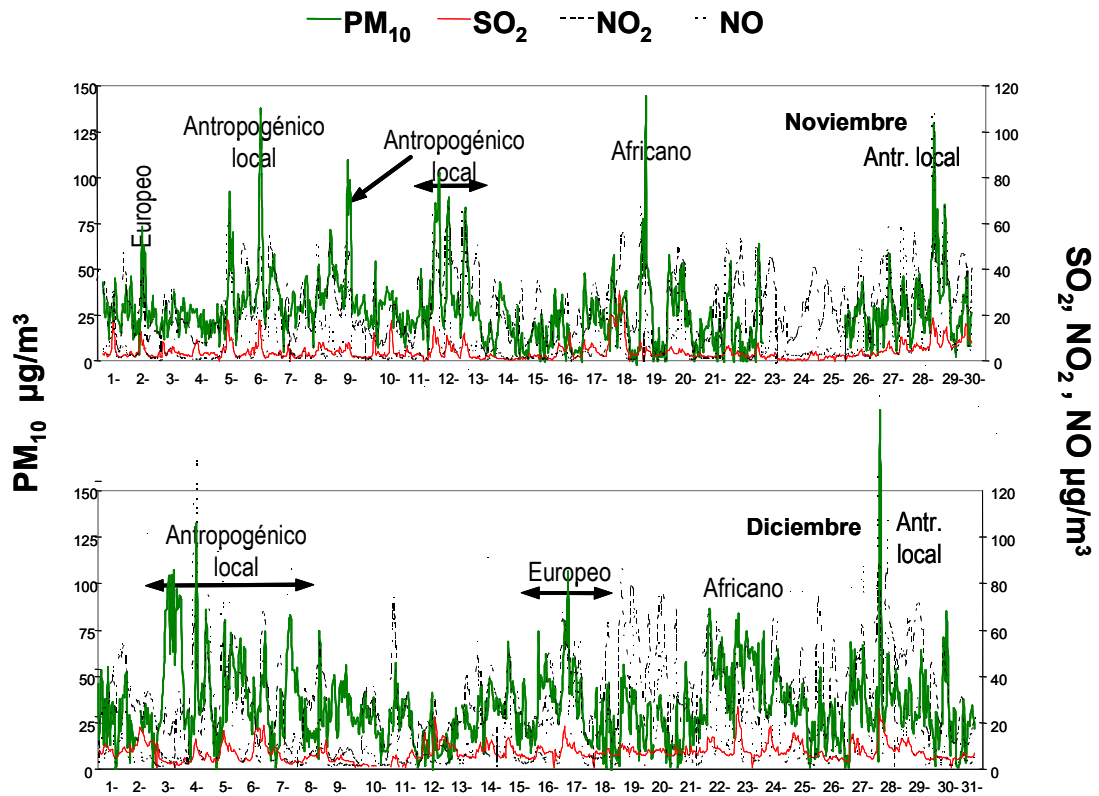


Figura 2.2.14a. Continuación.

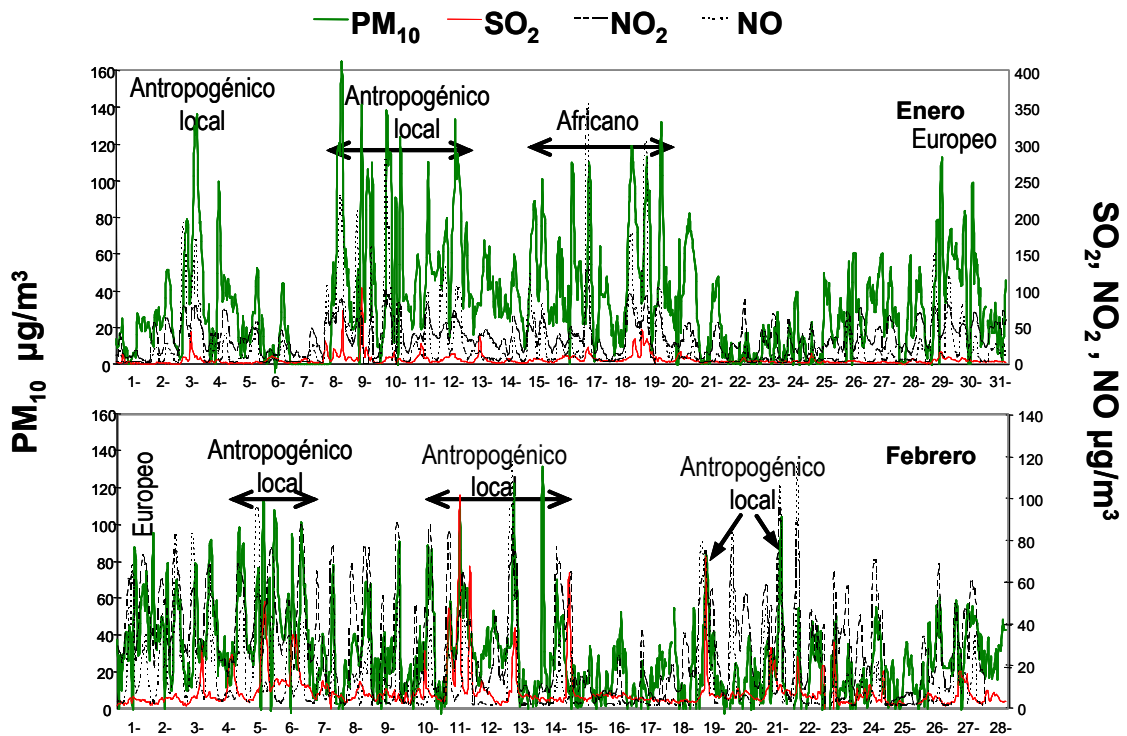


Figura 2.2.14b. Series temporales de valores medios horarios de  $\text{PM}_{10}$  y contaminantes gaseosos para el año 2007 en la estación de Zapatón (Torrelavega). Se indican los episodios intensos de contaminación antropogénica de origen local, recirculación regional de masas de aire, aporte de contaminantes desde el continente europeo e intrusión de masas de aire de origen africano.

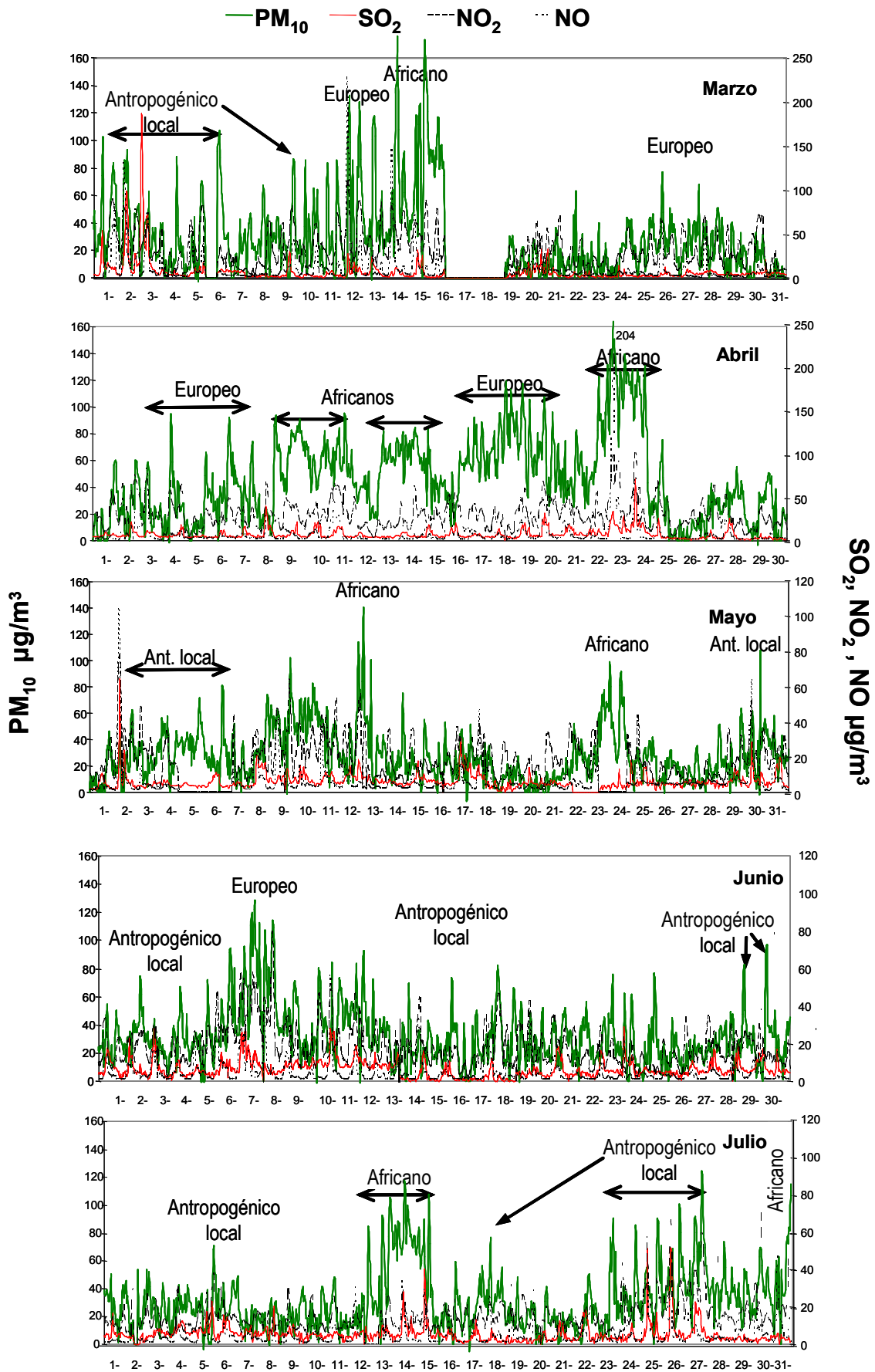


Figura 2.2.14b. Continuación.

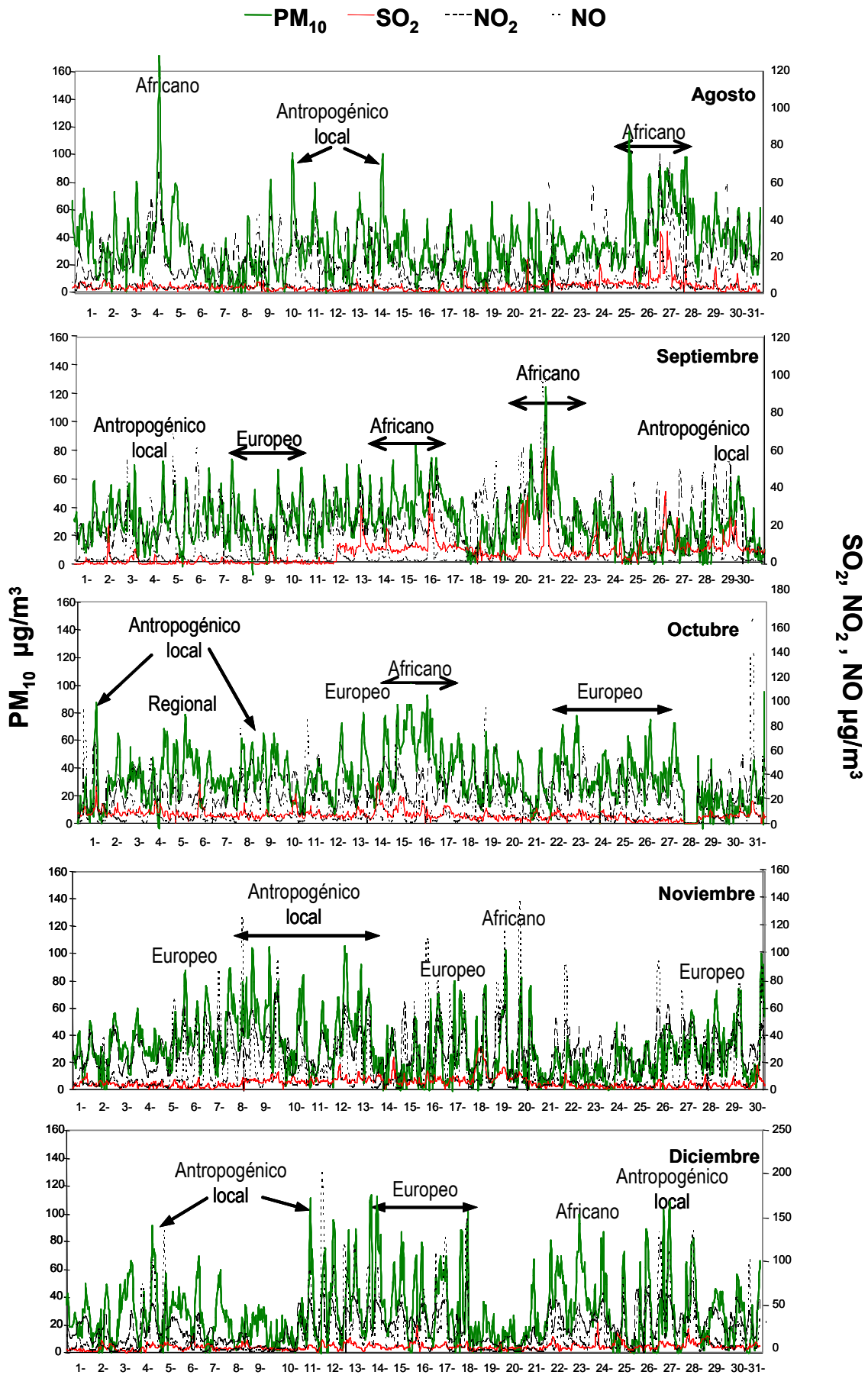


Figura 2.2.14b. Continuación.

Respecto a la concentración media de partículas asociada a cada uno de los escenarios de transporte descritos, las concentraciones máximas de  $PM_{10}$  se registraron bajo escenarios africanos y de tipo regional (Tabla 2.2.4), alcanzando medias de  $46-44 \mu gPM_{10}/m^3$  en Santander y  $45-41 \mu gPM_{10}/m^3$  en Torrelavega, mientras que las concentraciones mínimas se produjeron bajo escenarios de transporte de masas del Atlántico, especialmente en el caso de masas de aire provenientes del ANW con medias de  $25-22 \mu gPM_{10}/m^3$  para Santander y Torrelavega respectivamente. 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. En general ambas estaciones mostraron niveles medios para cada tipo de escenario dentro de un rango de valores con diferencias que llegaron a los  $21 \mu gPM_{10}/m^3$  en Santander y  $23 \mu gPM_{10}/m^3$  en Torrelavega. Finalmente las masas de aire provenientes de Europa o la zona mediterránea mostraron niveles medios de  $PM_{10}$  intermedios, entre  $30-38$  y  $34-32 \mu gPM_{10}/m^3$  respectivamente en Santander y Torrelavega.

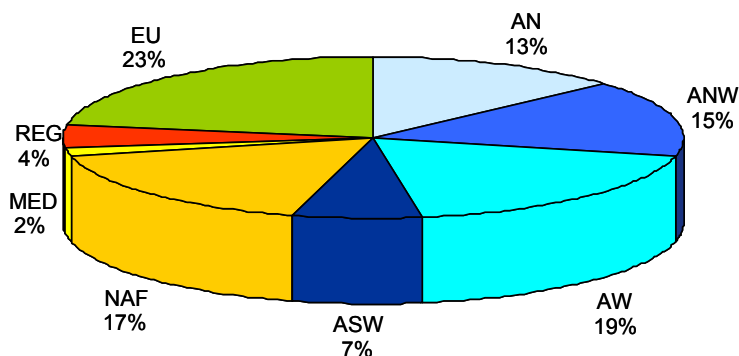


Figura 2.2.15. Frecuencia anual en 2007 de los diferentes escenarios de transporte atmosférico identificados para las localidades de Santander y Torrelavega. AN, atlántico Norte; ANW, atlántico Noroeste; AW, atlántico Oeste; ASW, atlántico Sudoeste; NAF, advección africana; MED, transporte desde la cuenca mediterránea; EU, transporte desde Europa central; REG: recirculación regional.

Tabla 2.2.4. Frecuencia anual y niveles medios de  $PM_{10}$  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	ANW	AW	ASW	NAF	REG	MED	EU
	13%	15%	19%	7%	17%	4%	2%	22%
<b>Santander</b>								
$PM_{10}$ ( $\mu g/m^3$ )	28	25	32	32	46	44	38	30
<b>Torrelavega</b>								
$PM_{10}$ ( $\mu g/m^3$ )	26	22	31	31	45	41	32	34



### 2.2.7. Episodios de partículas

Al término del estudio de niveles de material particulado atmosférico en el área de Cantabria en el año 2007, 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 principales tipos de episodio con impacto en la calidad ambiental identificados son:

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

Entre los cinco tipos de proceso identificados los cuatro primeros tienen como resultado episodios con niveles elevados de material particulado, mientras que las situaciones de advección de masas de aire atlántico se caracterizan por un descenso en dichos niveles. 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 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 2.2.5 y 2.2.6 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 Santander y Torrelavega, tanto las ligadas al tráfico rodado y marítimo como las de origen industrial (importantes en el caso de Torrelavega). 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  $PM_{10}$  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.

### **I. 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 2004; 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 (Rodríguez et al., 2001; Escudero et al., 2005).

Este tipo de episodio de contaminación con niveles de  $PM_{10}$  superiores a  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  fue el más frecuente en ambas localidades, Santander y Torrelavega (Figura 2.2.16). 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 9-10:00h (Santander y Torrelavega), cuando el efecto NAF se añade a las emisiones del tráfico local. Un segundo máximo a nivel diario se muestra únicamente en Torrelavega alrededor de las 12-14:00h relacionado quizás con fenómenos de resuspensión del mismo polvo africano que son propensos a estas horas del día en relación con movimientos convectivos en la circulación del aire. Por último se observa un tercer máximo de  $PM_{10}$  durante episodios de este tipo en ambas localidades alrededor de las 21:00h, que puede ser de nuevo el resultado de la superposición del polvo africano y las emisiones del tráfico. La perseverancia de valores  $>50\mu\text{g}/\text{m}^3$  durante las horas nocturnas es una característica de los niveles de material particulado registrados durante este tipo de episodios tanto en Santander como en Torrelavega.

A lo largo de 2007, los episodios de intrusión de masas de aire africano alcanzaron en promedio niveles medios diarios en Santander de  $46 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ , con un rango de 11-91  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  como media diaria de  $PM_{10}$  (para un total de 64 días). En Torrelavega estos valores fueron ligeramente inferiores con una media de  $43 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ , en un rango más amplio, comprendido entre 7-116  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Tabla 2.2.5). La estacionalidad de este tipo de episodios fue más elevada durante los meses de Julio-Septiembre, meses en los que alcanzaron los 21 días, mientras que solo alcanzaron los 9 días durante los meses de Octubre a Diciembre (Tabla 2.2.6)

## II. 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 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 SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>.

A lo largo del 2007 se registraron varios episodios de estas características en Santander y Torrelavega (Figura 2.2.16). 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 en el caso de Santander incrementándose desde las 9:00h hasta alcanzar un máximo al mediodía alrededor de las 12-13:00h. A partir de este momento los valores comienzan a descender y no alcanzan un segundo máximo hasta las 19-20:00h. Este comportamiento se observa claramente durante el mes de Enero (Santander, Figura 2.2.14a), el mes que muestra el mayor número de valores elevados a nivel horario, y durante el cual únicamente se registró un episodio de origen africano. Durante los meses estivales (Mayo-Septiembre) el primer máximo a nivel horario se registra ligeramente antes, siendo más frecuente alrededor de las 8-10:00h, para descender luego el resto del día, no identificándose el segundo máximo que aparece en los meses de invierno.

En la localidad de Torrelavega el comportamiento diario de contaminantes durante episodios antropogénicos locales es ligeramente diferente. En este caso si bien los valores son bajos durante la noche, se alcanza un valor máximo alrededor de las 10:00h, este máximo es amplio mostrando valores crecientes desde las 09-13:00 y está relacionado con la máxima actividad de tráfico a esa hora (aunque no se puede excluir el efecto de emisiones industriales. A partir de este momento los niveles descienden, marcando un mínimo alrededor de las 14-16:00h, hasta llegar a un nuevo máximo (éste de mayor intensidad) a las 19-22:00h.

A lo largo de 2007, los episodios antropogénicos locales alcanzaron en promedio niveles medios diarios en Santander de 38 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, con un rango de 20-82 µg/m<sup>3</sup> como media diaria de PM<sub>10</sub> (para un total de 111 días, siendo los episodios más frecuentes). En Torrelavega estos valores fueron ligeramente inferiores con una media de 33 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, en un rango comprendido entre 14-86 µg/m<sup>3</sup> (Tabla 2.2.5). La frecuencia de este tipo de episodios fue en ambas localidades muy similar a lo largo del año, siendo ligeramente superior en los meses de Enero-Marzo Y Julio-Septiembre (Tabla 2.2.6).

### III. 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. Los episodios de recirculación regional de masas de aire se producen de forma característica en el Levante y Centro peninsular debido a sus singularidades geográficas y climáticas, sin embargo el clima de Cantabria tiene un marcado carácter oceánico, con precipitaciones medias anuales elevadas e intensos vientos que impiden 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. (2004).

Para el caso específico de Cantabria, 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 2007 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 Cantabria 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. Así durante el año 2007 se contabilizaron en la zona de estudio pocos episodios regionales, y únicamente se registraron niveles de PM<sub>10</sub> superiores a 50 µg/m<sup>3</sup> en 7-6 ocasiones en Santander y Torrelavega respectivamente. Sí que se observaron niveles de material particulado más elevados de lo normal bajo condiciones de tipo "regional", más frecuentemente durante los meses de Abril-Junio, meses en los que alcanzaron 6 días, mientras que no se registraron episodios de este tipo durante los meses de verano (Tabla 2.2.6). El comportamiento a nivel diario del material particulado es similar al mostrado durante episodios de contaminación de origen africano.

A lo largo de 2007, los episodios de recirculación regional alcanzaron en promedio niveles medios diarios en Santander de 44 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, con un rango de 13-77 µg/m<sup>3</sup> como media diaria de PM<sub>10</sub> (para un total de 16 días, siendo los episodios menos frecuentes). En Torrelavega el nivel medio anual fue de nuevo ligeramente inferior al de Santander (41 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>), con un rango de valores similar, entre 12-79 µg/m<sup>3</sup>.

### IV. 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. La cuantificación de este tipo de aporte es compleja, debido a que como se ha descrito anteriormente los escenarios meteorológicos bajo los que se producen, suelen ser anticiclones, y también generar condiciones favorables al desarrollo de episodios de contaminación local. 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 de Cantabria, en la costa norte de la Península Ibérica, el estudio de retrotrayectorias indica que las masas de aire que alcanzan Cantabria 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 no se identificaron muchos episodios de este tipo con niveles de  $PM_{10}$  superiores a los  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en las dos localidades (Figura 2.2.16), registrándose únicamente 8 y 7 días (Santander y Torrelavega respectivamente) en los que se excedió el valor límite diario de  $PM_{10}$  con escenarios de transporte europeo. Sí fueron más frecuentes (como en los otros tipos de episodios) situaciones en las que masas de aire del continente europeo incrementaron los niveles medios del material particulado. Este tipo de situaciones fueron más frecuentes durante los meses fríos de Octubre a Diciembre, produciendo una distribución a nivel diario de  $PM_{10}$  similar a la definida durante episodios de origen africano, con dos máximos claros durante el mediodía (13:00h) y la noche (20-21:00h) en Torrelavega, y por la mañana (10:00h) y noche (19-21:00h), pero éste último de mucha menor importancia en el caso de Santander. Durante este tipo de situaciones los niveles de material particulado suelen permanecer ligeramente elevados durante toda la noche/madrugada tal como ocurría en los episodios de origen africano.

Durante este tipo de “episodios” se alcanzó una media de 30 y  $34 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$  en Santander y Torrelavega respectivamente. El rango de valores fue de 8-63  $\mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$  en Santander y 4-80  $\mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$  en Torrelavega, con un total de 82 días para las dos localidades.

## V. 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  $PM_{10}$ . 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 Cantabria 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 (Tabla 2.2.5), y durante ellas los niveles medios de  $PM_{10}$  descendieron hasta  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en ambas estaciones, con rangos de valores que variaron entre 9-34 y 5-38  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Santander y Torrelavega respectivamente. 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 los meses de Abril a Septiembre (Tabla 2.2.6 y Figura 2.2.16).

Tabla 2.2.5. Niveles promedio, máximo y mínimo de PM<sub>10</sub> calculados para los principales episodios de partículas identificados: 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 y advección atlántica. n: número de días en el año.

NIVELES DE PARTÍCULAS							
	SANTANDER			TORRELAVEGA			
	Promedio	Max.	Min.	Promedio	Max.	Min.	n
Intrusión africana	46	91	11	43	116	7	64
Antropogénico local	38	82	20	33	86	14	111
Recirculación regional	44	77	13	41	79	12	16
Aporte PM desde EU	30	63	8	34	80	4	82
Advección atlántica	20	34	9	20	38	5	87

Tabla 2.2.6. Estacionalidad de los principales episodios de partículas identificados.

Episodios de partículas (2007)				
	Ene-Mar (n días)	Abr-Jun (n días)	Jul-Sep (n días)	Oct-Dic (n días)
Intrusión africana	17	17	21	9
Antropogénico local	31	28	34	28
Recirculación regional	5	6		5
Aporte PM desde EU	18	17	10	37
Advección atlántica	19	22	30	16

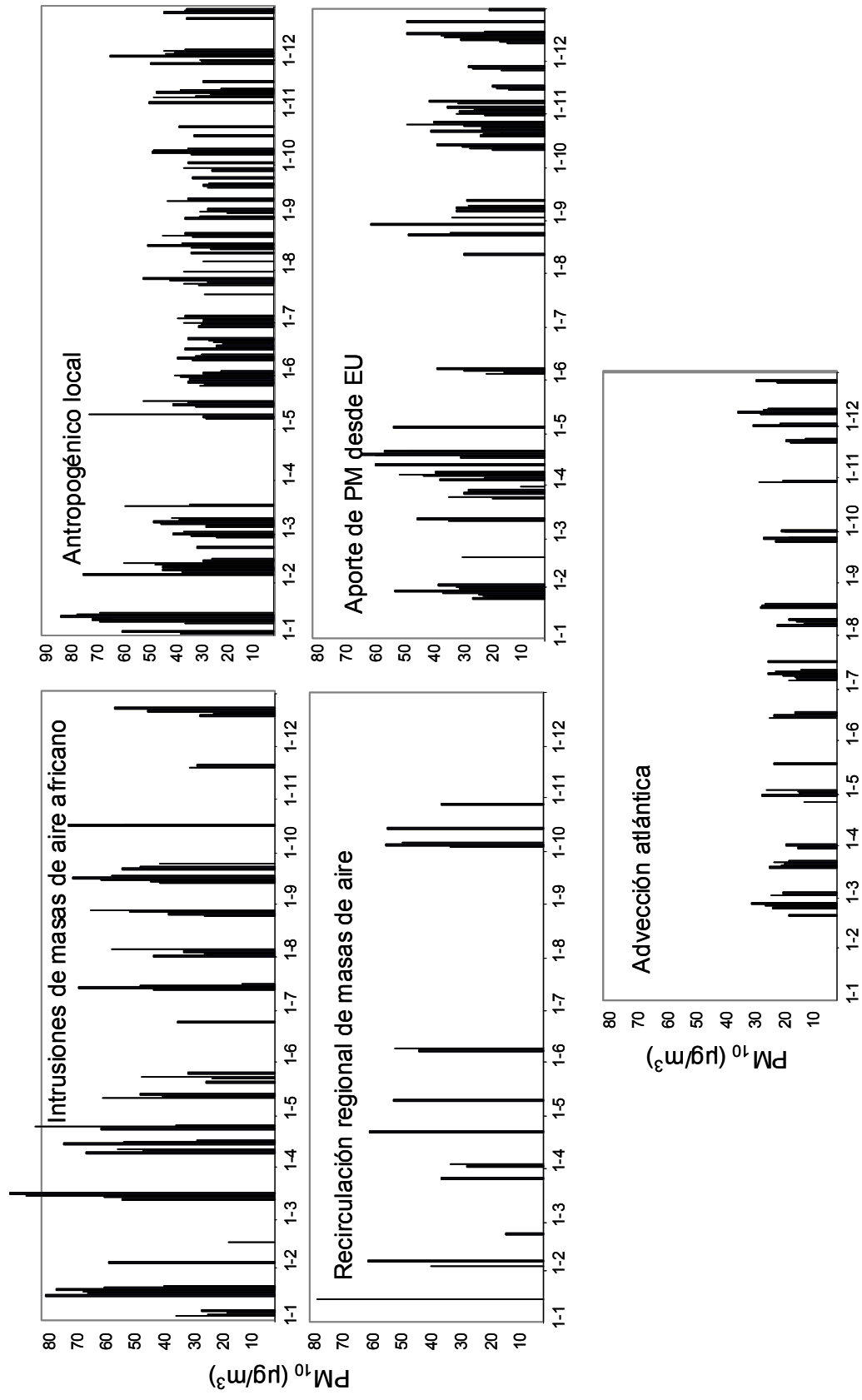


Figura 2.2.16a. Evolución estacional en 2007 de los niveles medios diarios de PM<sub>10</sub> en la estación de Tetuán (Santander) en función de los principales tipos de episodio de partículas. Escala vertical igual en todas las figuras para intercomparación.

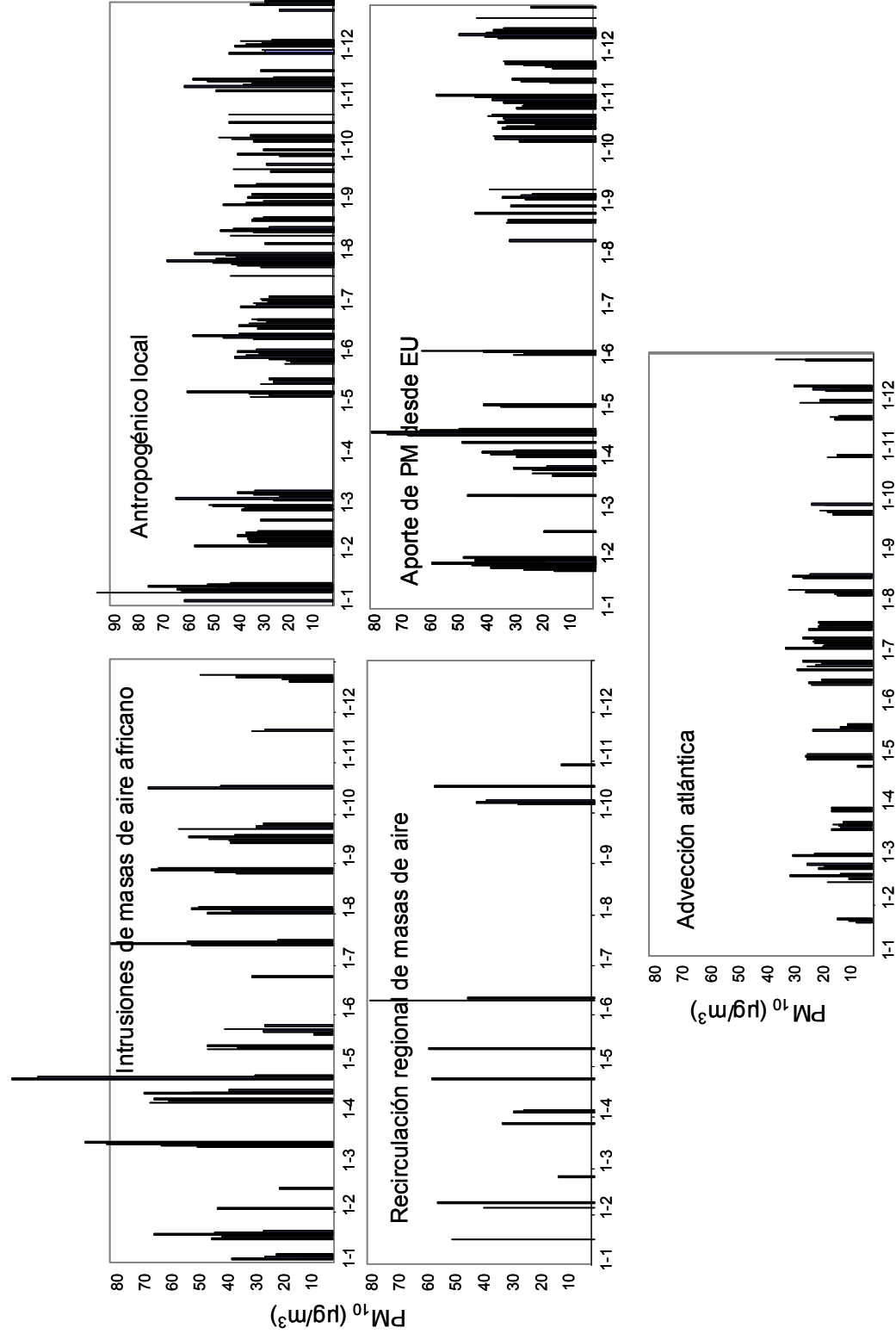


Figura 2.2.16b. Evolución estacional en 2007 de los niveles medios diarios de PM<sub>10</sub> en la estación de Zapatón (Torrelavega) en función de los principales tipos de episodio de partículas. Escala vertical igual en todas las figuras para intercomparación.



### 2.2.8 Resumen y Conclusiones

El presente informe recoge los principales resultados obtenidos a través del estudio y evaluación de los niveles y variación diaria y estacional del material particulado atmosférico llevado a cabo a lo largo de 2007 e inicios de 2008 en las localidades de Santander y Torrelavega. Para ello, se seleccionaron dos estaciones de la Red Automática de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire en Cantabria, representativas 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  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  a partir del muestreo de estas fracciones del material particulado utilizando captadores de alto volumen, y en el registro automático con un equipo Beta de los niveles de  $PM_{10}$ . Asimismo, se recopilaron datos meteorológicos (velocidad y dirección del viento, temperatura media, precipitación) próximos a las dos estaciones (datos suministrados por el CIMA).

La Comunidad Autónoma de Cantabria tiene un clima oceánico, con pequeñas amplitudes térmicas, elevada humedad ambiental, abundante nubosidad, precipitaciones importantes y vientos frecuentes. Estas condiciones son uno de los factores determinantes para la calidad del aire en las dos localidades. Los resultados de este informe indican que el valor medio anual de  $PM_{10}$  para el año 2007 se sitúa en el rango de estaciones de fondo urbano, con  $33\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Santander y  $32\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Torrelavega. En el caso de los valores gravimétricos, 88 y 84 filtros en Santander y Torrelavega, los valores medios anuales fueron de  $35$  y  $36\mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente, ligeramente superiores en ambos casos a los valores automáticos corregidos. En el caso de  $PM_{2.5}$ , los 86 filtros obtenidos durante el año 2007 en Santander muestran un valor medio de  $19\mu\text{g}/\text{m}^3$  (ligeramente inferior al registrado en otras ciudades españolas, siempre teniendo en cuenta que se trata de una media de 80 valores). Los niveles medios anuales de  $SO_2$  en Santander alcanzaron los  $4\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mientras que en Torrelavega fue de  $6\mu\text{g}/\text{m}^3$ .  $NO_2$  y  $NO$  alcanzaron en Santander niveles medios de  $20\mu\text{g}NO_2/\text{m}^3$  y  $7\mu\text{g}NO/\text{m}^3$ , mientras que en Torrelavega los valores fueron superiores en ambos casos, con  $25\mu\text{g}NO_2/\text{m}^3$  y  $10\mu\text{g}NO/\text{m}^3$ . Por último la media anual de  $SH_2$  (en Torrelavega) se situó en  $3.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

En función de estos resultados las estaciones de Santander-Tetuán y Torrelavega-Zapatón no excedieron el valor límite anual de  $40\mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$  establecido por la directiva 2008/50/CE. En lo referente al número de superaciones del valor límite diario de  $50\mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ , dicho valor se excedió en un total de 55 y 44 ocasiones, en Santander y Torrelavega respectivamente, números que se reducen a 31 y 25 respectivamente si se excluyen aquellas registradas simultáneamente con episodios de aporte de PM desde el continente africano. En cuanto a los niveles de contaminantes gaseosos, ninguna de las dos estaciones estudiadas excedería los niveles medios anuales permitidos para el año 2007.

La distribución de los niveles medios de material particulado  $PM_{10}$  a lo largo del año 2007 viene influenciada por los altos niveles de precipitación en Cantabria, los episodios de contaminación ligados a emisiones antropogénicas de tipo local y las intrusiones de masas de aire africano. En general esta distribución es bastante homogénea aunque se observa que los niveles más elevados se registraron en los meses de Enero y Abril ( $44$ - $43\mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$  en Santander,  $36$ - $46\mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$  en Torrelavega) siendo el resto del año bastante constante en ambas estaciones ( $26$ - $34$  y  $28$ - $34\mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$  en Santander y Torrelavega respectivamente). Los niveles de  $PM_{2.5}$  en Santander sí mostraron una tendencia clara, con máximos marcados de nuevo los meses de Abril y Octubre ( $36$ - $28\mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$  respectivamente), mientras que el resto de los meses varió entre  $13$  y  $18\mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$ . Comparando las dos estaciones se puede observar que los niveles fueron en general más elevados en Santander en los meses

de invierno, mientras que Torrelavega mostró valores superiores en los meses de Junio a Agosto, además de en Abril y Noviembre, aunque en cualquier caso las diferencias fueron pequeñas ( $1-8 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ). Este mismo análisis para los niveles de contaminantes gaseosos muestra tanto en Santander como Torrelavega un ascenso en los niveles de ozono durante los meses de Febrero a Septiembre, con niveles más irregulares en Torrelavega. Los valores de NO y NO<sub>2</sub> siguen de nuevo pautas similares en las dos localidades, y si bien los niveles son muy variables a nivel puntual (especialmente en el caso del NO<sub>2</sub>), se puede apreciar una tendencia al aumento durante los meses de invierno (Enero, y de Octubre a Diciembre), tendencia como cabía esperar opuesta a la progresión mostrada por el ozono. Por otro lado los niveles medios diarios de SO<sub>2</sub> son muy variables a lo largo del año, mostrando valores máximos puntuales en Febrero y Noviembre en Santander, y en Marzo en Torrelavega.

La variación a escala diaria de los contaminantes atmosféricos muestra en Santander niveles máximos por la mañana, coincidiendo con la hora punta del tráfico, en la mayoría de los meses, con la excepción de Enero del 2007 y Febrero del 2008 cuando el máximo se registró al mediodía, y Mayo, Diciembre del 2007, y Marzo y Abril del 2008 cuando ocurrió al final de la jornada laboral. La comparación entre los primeros cuatro meses del año para los años 2007-2008 evidencia la importancia de los episodios de polución en la distribución horaria de PM<sub>10</sub>. En Torrelavega también se observan estos dos máximos todos los meses, ambos al igual que Santander coincidiendo con horas punta de tráfico.), En esta localidad sin embargo el máximo mostrado al final del día fue siempre de mayor intensidad que el de la mañana, siendo este último mucho menos apreciable en los meses de verano (hecho que no ocurre en Santander). También se observan en Torrelavega los máximos a mediodía registrados en Santander en algunos meses, sugiriendo en este caso que estos no están relacionados con la actividad del tráfico.

A nivel estacional los niveles de PM<sub>10</sub> fueron homogéneos a lo largo del año en ambas estaciones. Los valores comparativamente más bajos sucedieron en el caso de Santander en los meses estivales, y en Marzo-Abril del 2008. En esta estación se observaron los niveles más elevados en los meses de Enero (2007) y Febrero (2008), relacionados con episodios de polución ocurridos entre el 9-17 de Enero (hasta  $307 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  a las 12:00h el día 15) y el 10-14 Febrero 2008 (hasta  $246 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  a las 12:00h el día 11). En Torrelavega los niveles de PM<sub>10</sub> fueron más constantes a lo largo del año, siendo algo inferiores en los meses de Febrero y Marzo del 2007 y Marzo-Abril del 2008, aunque los niveles de fondo fueron muy constantes a lo largo del año. Los valores de NO más elevados se registraron también durante los meses de invierno, con una tendencia mensual marcada por la presencia de uno o dos máximos. En el primer caso registrado durante los meses de Marzo a Septiembre se observó un único 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 18-21:00h, 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. En lo que respecta a los niveles de NO<sub>2</sub> en Santander siguieron el mismo comportamiento que el descrito para NO, con la diferencia de que el segundo máximo a última hora de la tarde ocurre todos los meses y no solo en los meses de invierno. Este segundo incremento parece ser el resultado del mayor tiempo de reacción que el NO<sub>2</sub> ha tenido para producirse a lo largo del día. En los meses de Octubre a Febrero la intensidad del incremento de NO<sub>2</sub> 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. En el caso de Torrelavega los niveles de NO fueron superiores a los de NO<sub>2</sub> en la franja horaria de 07-09:00h en los meses de invierno (Noviembre-Febrero), 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 NO<sub>2</sub> son inferiores debido al necesario tiempo de reacción para su formación en la atmósfera. Los valores medios horarios de SO<sub>2</sub> muestran un valor máximo puntual de corta duración en las horas del mediodía, que en el caso de Santander se alcanza generalmente alrededor de las 12-13:00h durante Diciembre-Febrero, mientras que el resto del año ocurre siempre a las 10:00h de la mañana. En algunos meses (Noviembre a Enero) se puede observar un segundo máximo a las 20:00h. En la estación de Torrelavega la variación de SO<sub>2</sub> es ligeramente diferente. Si bien se observa un primer máximo de nuevo al mediodía este se registra a horas variables dependiendo del mes (por ejemplo 10:00h Agosto, 15:00h Diciembre). Además no se trata de un máximo obvio sino que cada mes muestra o bien máximos puntuales a lo largo del día (Enero, Febrero), o un máximo que perdura varias horas (Abril, Mayo o Noviembre). Los niveles de SO<sub>2</sub> en Torrelavega alcanzaron niveles más elevados que en Santander en casi todos los meses, llegando a registrar una media horaria de 19.7µg/m<sup>3</sup> a las 11:00h del mes de Febrero del 2008 (debido a los niveles los días 7, 10 y 22 en los que se sobrepasaron los 70µg/m<sup>3</sup>, con vientos predominantes del NE, dirección en la que se localizan algunas de las industrias más importantes de la zona). Por último los niveles de ozono siguieron un comportamiento diario estable durante la noche, alcanzando niveles máximos al no consumirse éste con la reacción de oxidación del NO. A nivel mensual los valores más elevados se registraron durante los meses de Febrero a Septiembre, cuando la radiación solar es elevada, siendo máximos en el mes de Abril, especialmente en el caso de Santander, mientras que en Torrelavega los valores, que fueron en general ligeramente inferiores a los de Santander, se mostraron prácticamente igualmente elevados todos los meses citados.

La relación entre los niveles de contaminantes particulados y gaseosos en la estación de muestreo con la dirección del viento indica en Santander que los niveles más elevados de todos los contaminantes se registraron siempre con vientos del SO, dirección que coincide con la ubicación del centro urbano, así como la zona portuaria y la Bahía de Santander en general. En la estación de Torrelavega, con un régimen de viento más variable, los niveles más elevados de material particulado se registraron bajo vientos del NE y en menor proporción NO, direcciones que coinciden con las ubicaciones de las industrias más importantes de la zona. Los vientos de dirección oeste son los que muestran por su parte niveles más elevados de NO, NO<sub>2</sub> y CO, si bien fueron también altos aunque en menor medida con vientos de dirección SO y NO. Por su parte el SO<sub>2</sub> alcanzó su nivel más alto el 3 de Marzo (37µg/m<sup>3</sup>) bajo con viento del NO (300-330°), aunque en general mostró al igual que los otros contaminantes gaseosos niveles variables, siendo igualmente altos con vientos del NE, NO y SO y ligeramente inferiores en general con vientos del SE. Esta variabilidad sin una clara influencia de la dirección del viento indica para estos contaminantes gaseosos la presencia de niveles de fondo bastante homogéneos, que se mantienen en general sea cual sea la dirección predominante del viento en la zona.

La interpretación mes a mes del origen antropogénico o natural, y local o externo de los episodios con altos y bajos niveles de partículas en función del escenario meteorológico dominante, pone de manifiesto la mayor incidencia de episodios africanos en los meses de Julio a Septiembre. Los episodios de tipo local antropogénico se detectaron con claridad coincidiendo en general con niveles elevados de contaminantes gaseosos (NO y NO<sub>2</sub>, y en el caso de Torrelavega también con SO<sub>2</sub>). Estos episodios son muy frecuentes y están presentes a lo largo de todo el año. Los episodios producidos bajo condiciones de recirculación de masas de aire de tipo regional también mostraron altos niveles de gases (principalmente NO<sub>2</sub>), básicamente de origen local debido al estancamiento atmosférico que ayuda a incrementar los valores de contaminación. Estos episodios son menos habituales,

llegando a no registrarse en los meses de Julio a Septiembre. Las condiciones de advección atlántica, generalmente en la cornisa cantábrica acompañadas de precipitaciones, se produjeron a lo largo de todo el año y mostraron bajos niveles de contaminantes.

La frecuencia anual de los diferentes escenarios de transporte definidos para la zona de Cantabria indica el predominio en transporte desde los diversos sectores del océano Atlántico (Norte, Noroeste, Oeste y Sudoeste), registrando el 54% de los días. El 46% restante de los días se divide entre los patrones de transporte europeo (23%), africano (17%), regional (4%) y mediterráneo (2%). Las concentraciones máximas de  $PM_{10}$  se registraron bajo escenarios africanos y de tipo regional, alcanzando medias de  $46-44\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Santander y  $43-41\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Torrelavega respectivamente, mientras que las concentraciones mínimas se produjeron bajo escenarios de transporte de masas del Atlántico, especialmente en el caso de ANW ( $20\mu\text{g}/\text{m}^3$  para Santander y Torrelavega). Finalmente las masas de aire provenientes de Europa o la zona mediterránea mostraron niveles medios de  $PM_{10}$  intermedios, entre 30 y  $34\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Santander y Torrelavega respectivamente.

Se evidencia por tanto la existencia de una serie de episodios con altos y bajos niveles de partículas 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, con una media de 38 (Santander) y  $33\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Torrelavega); 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 y resultando en niveles medios de  $PM_{10}$  de  $20\mu\text{g}/\text{m}^3$  en ambas estaciones; iii) Episodios de aporte de material particulado desde el continente europeo, más frecuentes durante los meses fríos con una media de 30 y  $34\mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$  en Santander y Torrelavega respectivamente; iv) Episodios de masas de aire africano, más comunes durante los meses de Julio-Septiembre, los niveles medios diarios fueron de 46 (Santander) y  $43\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Torrelavega); v) Episodios de recirculación regional de masas de aire, con niveles medios diarios 44 y  $41\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Santander y Torrelavega respectivamente).



## 2.3. Ponferrada

### 2.3.1. Zona de estudio

La ciudad de Ponferrada (42°33'00"N, 6°34'59"W) es la capital de la comarca del Bierzo, situada en la provincia de León y perteneciente a la Comunidad de Castilla y León. Está situada en la confluencia de los ríos Sil y Boeza y tiene una población cercana a los 67.000 habitantes.

El Bierzo es una comarca situada en el Noroeste de la provincia de León, que pertenece a la cuenca media del río Sil y que abarca alrededor de 3.000 kilómetros cuadrados. Limita al Este y al Sur con León, por el Norte con Asturias y por el Oeste con Galicia. Lo más característico de la comarca, atendiendo a su orografía, es su forma característica de hoya como consecuencia de estar rodeada por montañas, las Sierras de Ancares, el Caurel, la cordillera Cantábrica, los Montes de León y la Sierra Cabrera, presentando una estrecha salida por donde el río va a desembocar al Miño. Su altura máxima ronda los 2.000 metros de altura. Estas barreras orográficas actúan de obstáculo para la circulación del viento, de manera que la dirección predominante es la correspondiente a la cuenca del río, es decir el sector SW-W.

Precisamente y como consecuencia de esta orografía tortuosa en la que permanece inmersa la comarca, el Bierzo posee un microclima característico, mezcla entre el atlántico y el mediterráneo, con temperaturas más suaves que en las zonas limítrofes. La temperatura media anual ronda los 12,6 °C, siendo los meses de Julio y Agosto los más calurosos, superándose de media los 21°C y los de Diciembre y Enero los más fríos, en los que escasamente se registran los 5°C de media diaria. En cuanto a la precipitación y según los datos obtenidos por el INM, durante el periodo 1971-2000 se ha registrado un valor medio anual de 668 mm. El mes más lluvioso parece haber sido en este periodo el de Diciembre con 92 mm de precipitación media recogida, mientras que el más seco en promedio ha sido Julio, con 24 mm.



Figura 2.3.1. Mapa de situación de Ponferrada (izquierda) y de su casco urbano (derecha), en el que se señala la ubicación de algunos de los principales focos puntuales de emisión de material particulado atmosférico.



Figura 2.3.2. Mapa de situación de la estación de muestreo de Ponferrada-2 (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 Ponferrada 2 (inferior).

Con respecto al tráfico y teniendo en cuenta los datos oficiales de la DGT correspondientes al año 2006, el parque móvil de la provincia de León supera escasamente los 300.000 vehículos matriculados en España. Esta cifra representa tan sólo el 1,09% del total, lo que equivale a 649 vehículos por cada mil habitantes. En cuanto a su composición por tipo de vehículos, el 73,3% son turismos, el 17,7% son camiones o furgonetas, el 4,6% son motocicletas, el 1,0% tractores industriales y el 0,2% son autobuses. En total, un 50% de todos los vehículos consume gasolina y un 50% gas-oil. El 57% de los turismos, el 12% de los camiones y furgonetas y el 100% de las motocicletas, utilizan como combustible la gasolina, mientras que el 99% de los autobuses y los tractores industriales, el 43% de los turismos y el 85% de los camiones y furgonetas usan gas-oil.

La estación de medida seleccionada para el presente estudio ha sido la de Ponferrada-2 perteneciente a la red gestionada por la Comunidad de Castilla y León. Sus coordenadas geográficas son 42°32'34"N, 06°35'05"W con una altitud de 541 m SNM. Se encuentra situada en un pequeño prado en el extremo Sureste del casco urbano, en lo que podría considerarse como un entorno de fondo sub-urbano (Figura 2.3.2). Las vías de tráfico más cercanas corresponden a pequeñas carreteras, con un nivel de circulación de vehículos bastante reducido.

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 de la central térmica de Compostilla a unos 8 km al Norte de la estación, así como de las empresas Aceros Roldán y Cementos Cosmos situadas respectivamente a unos 4 y 16 km al Noreste y Este de la estación. Compostilla cuenta con 2 focos de emisión. Durante el año 2007 han consumido respectivamente 1.165.430 y 1.704.635 Tm de combustible. En el primer foco el 99,6% de dicho combustible ha sido carbón nacional, el 0,13% fuel-oil y el 0,26% gas-oil. En el segundo foco el 99,4% ha sido carbón nacional, el 0,27% fuel-oil y el 0,32% gas-oil. Es decir, la mayor parte de las emisiones procedentes de esta central térmica van a tener su origen en la combustión de carbón.

Por su parte Aceros Roldán desarrolla actividades relacionadas con el sector de la siderurgia en una planta de tamaño mediano, mientras que Cementos Cosmos lo hace en relación con la fabricación y manipulación del cemento y de sus componentes.

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

Tráfico: NO<sub>x</sub>, CO, material particulado  
Sistemas de calefacción: material particulado, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>  
Construcción/demolición: material particulado  
Industria: NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, COV, material particulado.

Se trata pues de una estación localizada en una ciudad de tamaño medio, en un entorno de fondo sub-urbano, pero que puntualmente puede verse afectada por las emisiones a escala regional de una serie de fuentes características de emisión de partículas, muy diferenciadas entre sí.

### 2.3.2 Metodología

Con el objetivo de determinar los niveles de concentración del material particulado atmosférico y de su composición química que se registran en la ciudad de Ponferrada,



se ha llevado a cabo un muestreo semanal de los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> con equipos manuales en el emplazamiento de la estación de Ponferrada-2 en un periodo comprendido entre el mes de Enero del año 2007 y el de Abril de 2008.

La medida por el método gravimétrico de los niveles de PM<sub>10</sub> y de PM<sub>2.5</sub> 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 m<sup>3</sup>/h, equipados con cabezales específicos para PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> también DIGITEL. En estos muestreos se han utilizado filtros de fibra de cuarzo QF20 Schleicher and Schuell.

El muestreo así desarrollado comenzó en la cuarta semana del mes de Enero de 2007 y finalizó en la última del mes de Abril de 2008. Durante este periodo se han obtenido con los equipos manuales un total de 104 y 99 muestras válidas en cada fracción de tamaño (hasta 25 Marzo 2008). Ello representa respectivamente, el 97% y el 93% de las muestras de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> 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 han registrado en continuo durante el periodo de medida los niveles de concentración de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y los de contaminantes gaseosos (NO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, CO y O<sub>3</sub>) con una serie de equipos automáticos instalados en esta estación. En concreto, la estación de Ponferrada-2 cuenta con equipos automáticos para la medida en continuo de la concentración de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, basados en el método de atenuación de la radiación Beta.

Con respecto a los contaminantes gaseosos el porcentaje de datos horarios válidos disponibles durante el año 2007 ha superado el 97% en todos los parámetros. En el caso de los monitores de partículas, hay que señalar que se registraron una serie de problemas producidos por colonias de insectos que anidaron en el interior de las tomas de aire, que influyeron en su funcionamiento durante el último trimestre del año. El monitor de PM<sub>2.5</sub> fue el principal afectado sobre todo durante el mes de Octubre. Finalmente se dispuso de una cobertura de datos horarios válidos del 96% para PM<sub>10</sub> y del 86% para PM<sub>2.5</sub>.

Las Directivas 1999/30/CE y 2008/50/CE 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 PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> 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 PM<sub>10</sub> 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 PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> 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.

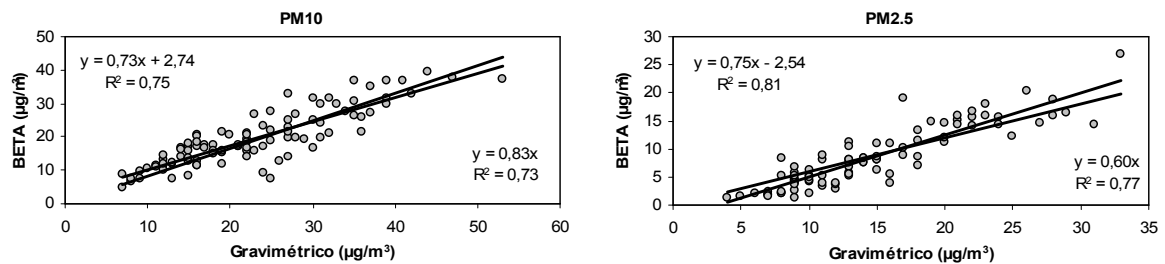


Figura 2.3.3. Intercomparación entre las medidas gravimétricas y automáticas (Beta) realizada para las fracciones PM<sub>10</sub> (izquierda) y PM<sub>2.5</sub> (derecha).

Como puede verse existe una buena correlación lineal, mayor para PM<sub>2.5</sub> que para PM<sub>10</sub>, entre los valores de concentración obtenidos con el método gravimétrico y con el de atenuación de la radiación Beta. Los valores correspondientes del coeficiente de correlación lineal  $r^2$  han sido 0,75 y 0,81, respectivamente. 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 (1,18 y 1,74 para PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, respectivamente). Sin embargo, es necesario destacar que la citada Guía para la medida de PM<sub>10</sub>, 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 en el caso de la fracción PM<sub>2.5</sub> se cumplen ambos requerimientos, mientras que para la fracción PM<sub>10</sub> se cumple el requerimiento referido a la ordenada en el origen, pero no así el concerniente al coeficiente de correlación lineal.

Puesto que la estación Ponferrada-2 no está equipada con sensores meteorológicos, para la interpretación de la dinámica atmosférica que ha tenido lugar en la cuenca aérea de Ponferrada a lo largo de 2007, se han analizado los datos registrados en la torre meteorológica de la central térmica de Compostilla (42°36'35"N, 06°34'00"W). Dicha torre está situada en las instalaciones de la central térmica, a unos 8 km al Norte de la estación Ponferrada-2. Dispone de sensores de presión atmosférica, radiación solar, humedad relativa y precipitación a nivel de superficie y de temperatura, dirección y velocidad de viento a 3 alturas distintas: 10, 25 y 60 m (s.n.s). Los datos se han registrado por los distintos sensores con una frecuencia horaria. La cobertura de datos válidos ha sido superior al 96% durante el año 2007.

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 Ponferrada y a distintas alturas y también se han recopilado y estudiado las ejecuciones diarias de los modelos SKIRON, DREAM y NAAPs, las imágenes de satélite SeaWIFS y los mapas de índice de aerosol del TOMS. Se le ha prestado una especial atención a la existencia de posibles aportes externos de partículas, procedentes tanto del continente africano como del europeo.

### 2.3.3. Dinámica atmosférica

Como se ha comentado en la sección 4.1, la Meseta Superior o Septentrional en la que se encuentra incluida la comarca del Bierzo está rodeada casi por completo por una barrera orográfica con forma de herradura que deja libre únicamente el borde

occidental de la región. Por su relieve característico obstaculiza la penetración de los vientos húmedos de procedencia atlántica. Como consecuencia de ello esta zona de la meseta permanece resguardada de los vientos del Norte y Noroeste del Mar Cantábrico y del Océano Atlántico y del Este y Sudeste de origen mediterráneo, prevaleciendo los vientos del Oeste y Sudoeste (“ponientes” y “ábregos”, respectivamente) (García y Reija, 1994). El clima tiene un carácter continental, de manera que la mayor parte de las precipitaciones se producen cuando masas de aire húmedo de origen polar o subtropical y recorrido atlántico penetran a través de la Cuenca del Duero. El río Sil, principal afluente del Miño, nace en los Montes de León y antes de adentrarse en tierras gallegas, riega la comarca de El Bierzo en la que se encuentra ubicada Ponferrada.

Con el objetivo de caracterizar los flujos de viento que a escala regional se producen en la cuenca aérea de Ponferrada, se ha realizado un análisis de los datos horarios de dirección y velocidad de viento, registrados a lo largo del año 2007 en la torre meteorológica de Compostilla.

La Figura 2.3.4 muestra las rosas de vientos para el año 2007 completo correspondientes a los niveles de 25 y 60 m. Se han excluido los datos correspondientes a periodos de calma. Tales periodos han representado respectivamente el 16,3% y el 9,8% de los datos horarios y se han producido en mayor medida en el periodo nocturno.

Los sectores de viento predominantes son claramente los correspondientes al tercer cuadrante, el SSW-SW en el nivel de 25 m y el SW-WSW en el de 60 m. Ello probablemente está inducido por lo orografía local, ya que Ponferrada se encuentra rodeada de barreras montañosas con excepción del tercer cuadrante en el que se encuentra el cauce del río Sil. Parecería pues que la brecha que conforma dicho cauce entre las barreras montañosas, canaliza los flujos de aire asociados a los sistemas frontales de origen atlántico que atraviesan la Península, generando direcciones de viento de componentes S a W. En menor medida se han registrado flujos de viento procedentes del sector ENE-E.

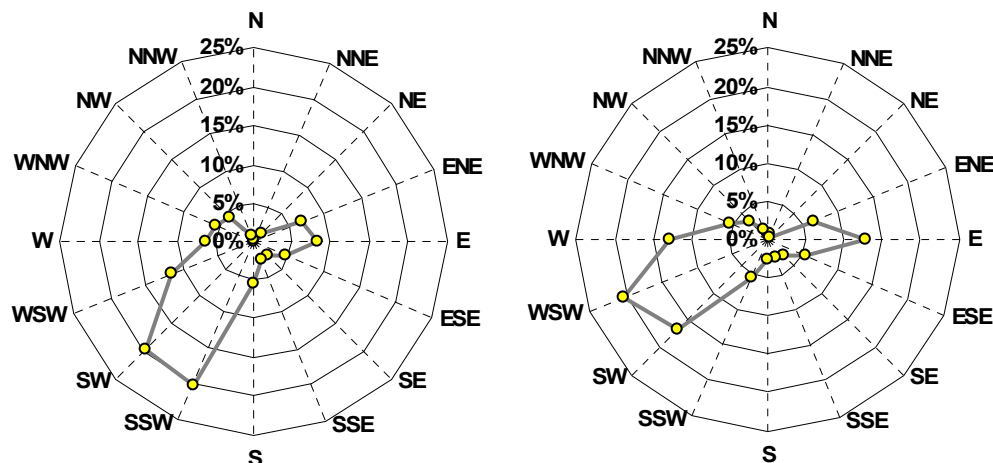


Figura 2.3.4. Rosa de vientos para los niveles de 25 m (izquierda) y 60 m (derecha) de la torre meteorológica de la central térmica de Compostilla.

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. Se han eliminado las calmas y se han representado en la Figura 2.3.5 junto al correspondiente valor medio horario de la velocidad del viento.

Este análisis muestra que en promedio no parece que se produzcan circulaciones cíclicas diarias de la dirección del viento, predominando en promedio la dirección SW. Entre los meses de Mayo y Octubre sí que parece que en las primeras horas del día la dirección de viento tiene una componente E-SE. A partir de la salida del sol se produce un giro en la dirección del viento, de manera que a partir de las 11:00 h UTC ésta ha tomado una componente del SW que permanece el resto del día.

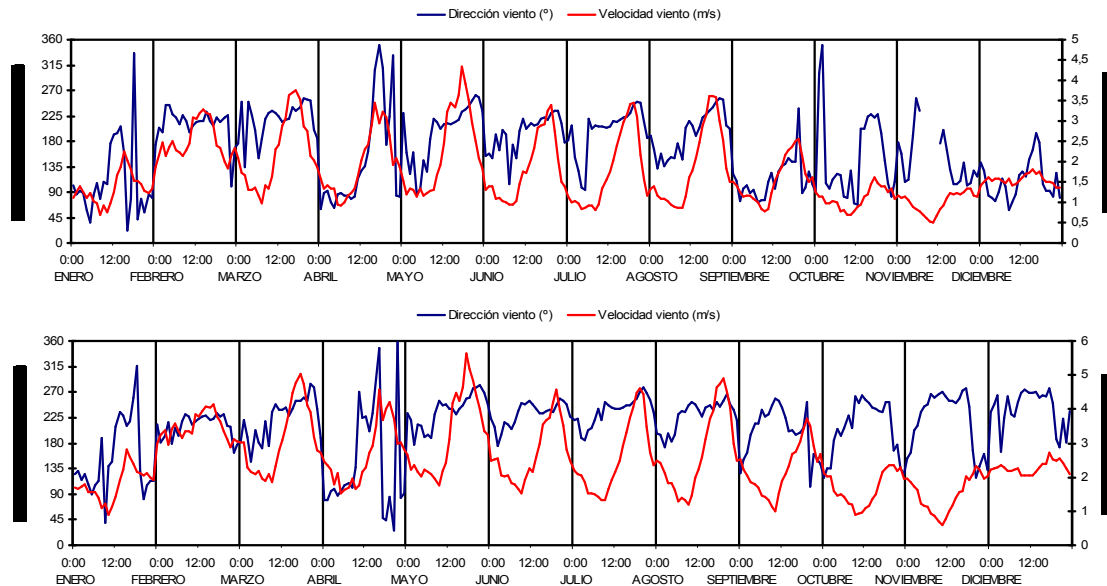


Figura 2.3.5. Evolución anual de los valores horarios (LST) de dirección y velocidad del viento en la torre meteorológica de la central térmica de Compostilla en los niveles de 25 m (superior) y 60 m (inferior).

### 2.3.4. Niveles de partículas en suspensión en 2007

Los niveles medios mensuales y anuales de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> registrados en la estación de Ponferrada-2 para el periodo anual comprendido entre Enero y Diciembre de 2007 (no se consideran aquí los datos de 2008) se recogen en la Tabla 2.3.3.1a. En la misma se ha incluido el número mensual de superaciones del valor límite diario de 50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> establecido por la directiva 12008/50/CE, así como el número de superaciones producidas durante episodios de transporte de polvo desértico Norteafricano. Por último en la Tabla 2.3.3.1b, se muestran los niveles medios mensuales y anuales de las especies contaminantes gaseosas (NO, NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) registradas en continuo en este emplazamiento.

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 2.3.3.1):

- PM<sub>10</sub>: promedio anual de 23 µg/m<sup>3</sup> (Grav., 84/365 días), 24 µg/m<sup>3</sup> (beta, 96% datos válidos).
- PM<sub>2.5</sub>: promedio anual de 15 µg/m<sup>3</sup> (Grav., 83/365 días), 15 µg/m<sup>3</sup> (beta, 86% datos válidos).

Se observa de este modo que las correcciones aplicadas a los datos de concentración de partículas para ambas fracciones de tamaño ha tenido como resultado un buen ajuste entre los datos automáticos y gravimétricos, ligeramente mejor en el caso de PM<sub>2.5</sub> que en el de PM<sub>10</sub>. En ambos casos se considera esta corrección como

aproximadamente válida, con las limitaciones respecto de los requerimientos referidos anteriormente a los parámetros R<sup>2</sup> y b, expuestos en la Guía para la medida de PM<sub>10</sub>.

Tabla 2.3.1a. Niveles medios anuales y mensuales de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> registrados en la estación de Ponferrada 2 con monitores Beta (valores corregidos con respecto a gravimetría) y dos captadores Digitel (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) durante el año 2007. Grav.: medidas obtenidas con los captadores Digitel. n>50: número de superaciones del valor límite diario establecido para 2010 por la directiva 1999/30/CE (50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>). n>50 Afr: número de estas superaciones debidas a la incursión de masas de aire de origen africano. SD: disponibilidad de datos <60%. Los resultados procedentes de los equipos automáticos se han corregido con respecto a equipos gravimétricos.

	PM <sub>10</sub> Grav.	PM <sub>2.5</sub> Grav.	PM <sub>10</sub> Aut.	PM <sub>2.5</sub> Aut.	n>50 Grav.	n>50 Aut.	n>50 Afr Aut.
Ene	20	13	26	17	0	2	0
Feb	24	16	22	14	0	1	0
Mar	20	10	25	12	0	1	1
Abr	22	16	23	15	0	0	0
May	18	11	25	13	0	2	1
Jun	14	10	21	9	0	0	0
Jul	17	10	20	10	0	0	0
Ago	27	17	25	15	0	2	2
Sep	27	16	24	15	0	0	0
Oct	26	17	SD	SD	0	SD	SD
Nov	35	25	28	SD	1	0	0
Dic	26	21	27	SD	0	3	1
<b>Anual</b>	<b>23</b>	<b>15</b>	<b>24</b>	<b>15</b>	<b>1</b>	<b>11</b>	<b>5</b>

Tabla 2.3.1b. Niveles medios anuales y mensuales de NO, NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y PM<sub>10</sub> registrados en la estación de Ponferrada-2 con monitores automáticos (en el caso del monitor Beta de PM<sub>10</sub> los valores están corregidos con respecto a gravimetría) durante el año 2007. SD: disponibilidad de datos <60%.

	NO	NO <sub>2</sub>	CO	SO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	PM <sub>10</sub> Aut.
Ene	9	18	0,5	8	14	26
Feb	7	20	0,5	8	32	22
Mar	3	17	0,7	9	50	25
Abr	3	11	0,4	7	60	23
May	4	12	0,3	4	56	25
Jun	3	9	0,2	9	52	21
Jul	4	15	0,2	6	59	20
Ago	4	13	0,2	5	65	25
Sep	6	17	0,3	4	60	24
Oct	10	23	0,3	3	35	SD
Nov	9	32	0,5	9	20	28
Dic	13	25	0,6	15	13	27
<b>Anual</b>	<b>6</b>	<b>18</b>	<b>0,4</b>	<b>7</b>	<b>43</b>	<b>24</b>

Si tenemos en cuenta los rangos de variación de concentración de partículas en distintos entornos y regiones de España presentados en Querol et al. (2008), los niveles medios de concentración de 24 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y de 15 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup> obtenidos en el entorno de Ponferrada-2, corresponderían a estaciones de fondo rural (en torno a 20 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y entre 12 y 17 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>). Durante los años 2005 y 2006 se registraron en este mismo emplazamiento valores medios anuales de 28 y 25 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>. Ello quiere decir que los reducidos niveles registrados en el año de estudio 2007, no

corresponden a un periodo inusual de bajos niveles por efecto de la meteorología u otras variables puntuales.

Al tener en consideración los reducidos niveles medios de las especies gaseosas registradas en esta estación ( $7 \mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$ ,  $0,4 \text{ mgCO}/\text{m}^3$ ,  $6 \mu\text{gNO}/\text{m}^3$  y  $18 \mu\text{gNO}_2/\text{m}^3$ ) parece claro que se trata de un emplazamiento bajo una muy reducida influencia de emisiones procedentes de fuentes antropogénicas (Querol et al., 2003). Estos valores indican una escasa influencia local tanto del tráfico rodado, como de los procesos de combustión de combustibles fósiles. En contraste, el nivel medio anual de O<sub>3</sub>,  $43 \mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ , es relativamente elevado. Este hecho es típico de los entornos de fondo rural, en los que los reducidos niveles medios de NO<sub>x</sub> y la ausencia de emisiones recientes desde fuentes cercanas, inhiben la eliminación de O<sub>3</sub> por las reacciones con los mismos. Esta es quizás la principal vía de destrucción de O<sub>3</sub> en entornos urbanos, sobre todo en el periodo nocturno.

A modo de referencia, es posible comparar estos resultados con los obtenidos a partir de un estudio realizado por el Ministerio de Medio Ambiente a lo largo del año 2004, también en la provincia de Castilla y León (Querol et al., 2008). En este estudio se obtuvieron unos niveles medios de concentración anuales de  $29 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y de  $21 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ , con equipos automáticos de microbalanza oscilante en un emplazamiento de fondo urbano localizado en las cercanías de la ciudad de Burgos. Estos datos fueron corregidos con los obtenidos con equipos manuales, durante muestreos realizados dos días por semana a lo largo de todo el año.

Como puede apreciarse los valores medios de concentración obtenidos en Burgos son ligeramente superiores a los registrados en Ponferrada ( $29$  frente a  $24 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y  $21$  frente a  $15 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ ) a pesar de ser emplazamientos similares, localizados en la misma región. Al analizar los niveles medios de concentración de las especies gaseosas registradas en la estación de Burgos durante el año de estudio ( $7 \mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$ ,  $0,7 \text{ mgCO}/\text{m}^3$ ,  $13 \mu\text{gNO}/\text{m}^3$ ,  $21 \mu\text{gNO}_2/\text{m}^3$  y  $57 \mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ ) vemos que con excepción del SO<sub>2</sub> son ligeramente superiores a los de Ponferrada. Ello indica una mayor influencia de las fuentes antropogénicas, sobre este emplazamiento de medida. En concreto se pueden atribuir a las emisiones procedentes de una serie de polígonos industriales, situados relativamente cerca de la estación de medida.

En lo que respecta a los niveles de concentración de PM<sub>10</sub> en el emplazamiento de Ponferrada-2 durante el año 2007, no llega a superarse el valor límite anual de  $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  establecido a partir de 2005 por la directiva 2008/50/CE. Por su parte el valor límite diario de concentración establecido en  $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , se ha superado a lo largo de este año únicamente durante 11 días. En consecuencia tampoco se supera el máximo permitido de 35 días al año. Hay que destacar que de las 11 superaciones, 5 se produjeron durante episodios de transporte de polvo desértico Norteafricano (es decir un 45% del total). Este es un hecho a tener en cuenta, ya que según estas Directivas, aquellas superaciones registradas simultáneamente con episodios de aporte de material particulado desde el continente africano, se pueden excluir del cómputo total de superaciones anuales. De todas formas en este caso particular, aún teniendo en cuenta las superaciones que han podido ser producidas por la carga de polvo mineral transportada durante estos episodios, sigue sin superarse el máximo número de superaciones permitido anualmente.

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 NW de la Península, 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. La aplicación de esta metodología a los niveles medios diarios de concentración de PM<sub>10</sub> registrados en Ponferrada-2 a lo largo del año 2007, ha permitido estimar un aporte neto de polvo africano a la media anual de PM<sub>10</sub> de 2  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ . En consecuencia se obtendría un valor medio anual de PM<sub>10</sub> de 22  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , 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 5 de las superaciones del valor límite diario de 50  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  producidas en este emplazamiento, son atribuibles a dicho aportes de polvo Africano. Es decir, a causas naturales. Si tales aportes no se hubieran producido, los niveles medios diarios de concentración de PM<sub>10</sub> registrados durante esos días en este emplazamiento y que tienen su origen en las emisiones de distintas fuentes antropogénicas y naturales, no hubieran rebasado el valor límite de 50  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ .

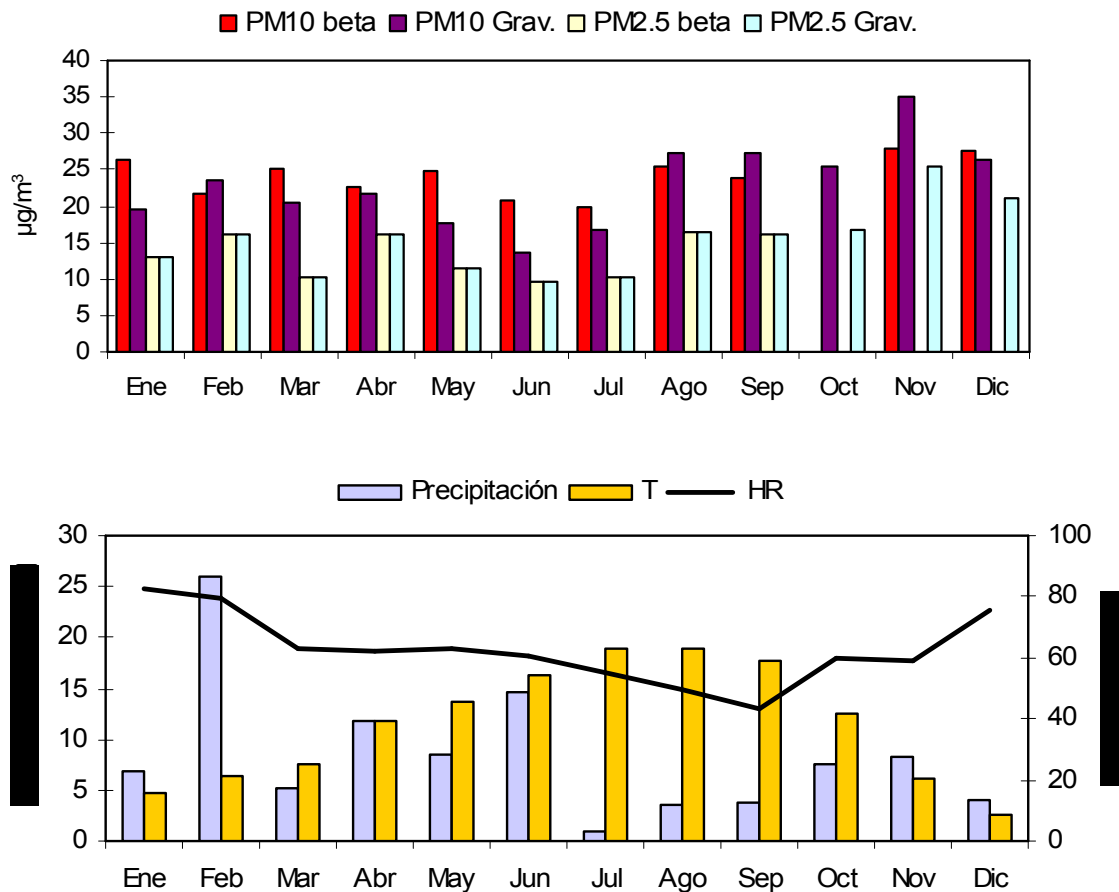


Figura 2.3.6. Superior: variación estacional de los niveles medios mensuales de partículas registrados durante el año 2007 en la estación de Ponferrada 2. Inferior: temperatura, humedad relativa y precipitación acumulada mensual para el mismo periodo en la estación meteorológica de la central térmica de Compostilla.

La Figura 2.3.6 presenta la evolución a lo largo del año 2007 de los niveles medios mensuales de partículas (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) en el entorno de Ponferrada2. También incluye la precipitación acumulada y los valores medios de temperatura y humedad relativa mensual, registrados en la torre meteorológica de la central térmica de Compostilla.

Por otro lado la Figura 2.3.7 presenta la evolución anual de los niveles diarios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> obtenidos con el equipo automático. Tanto estas figuras como las posteriores, así como todos los comentarios y resultados incluidos en el texto, están referidas a los datos de concentración de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> corregidos.

La evolución a lo largo de los meses de los niveles medios diarios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, presenta muy poca variabilidad a lo largo del año (Figura 2.3.7). Sus máximos valores se han registrado en los meses de Invierno, especialmente en Enero, Noviembre y Diciembre en los que se han superado los 25 y 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  valores diarios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> respectivamente. Normalmente durante este periodo, 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. Este tipo de situaciones se han producido en mayor número durante los meses de Invierno. En el mes de Febrero, el alto nivel de precipitación registrado en Ponferrada ha ocasionado que los niveles medios de concentración de partículas hayan sido en contraste más reducidos.

Los menores valores se han registrado en los meses de Junio y Julio, en los que no se han superado los 22 y 11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> respectivamente. Hay que resaltar que en estos meses fueron muy frecuentes las situaciones de flujos de viento de origen atlántico, lo que produjo una continuada renovación de las masas de aire con la consiguiente reducción de los niveles de concentración de partículas. Además durante los mismos no se alcanzaron temperaturas excesivamente elevadas, por lo que tampoco se favoreció el desarrollo de procesos convectivos de resuspensión de partículas terrestres, típicos de los meses de Verano. Sin embargo durante los meses de Agosto y Septiembre, se han registrado niveles medios mensuales relativamente elevados de PM<sub>10</sub>, en torno a 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  lo que se debe a la generación de numerosos episodios de transporte de polvo Africano y de recirculación regional de masas de aire.

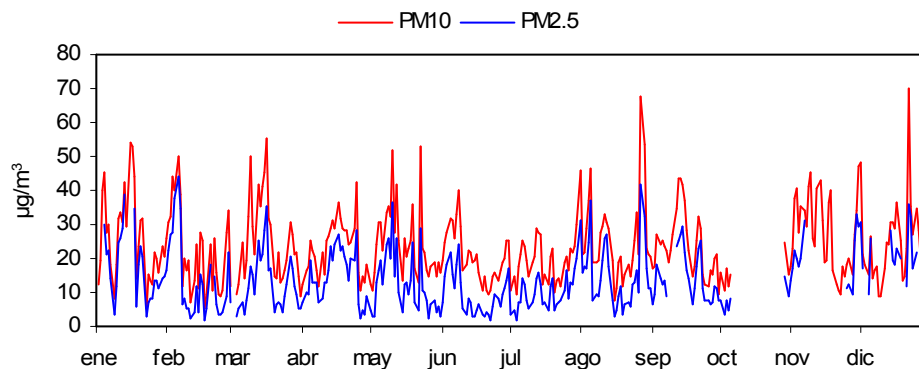


Figura 2.3.7. Variación estacional de los niveles medios diarios de partículas registrados durante el año 2007 en la estación de Ponferrada 2.

En la Figura 2.3.8 se representa la evolución a lo largo del año del valor medio diario de la relación PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>, obtenida a partir de los datos registrados con los equipos automáticos.



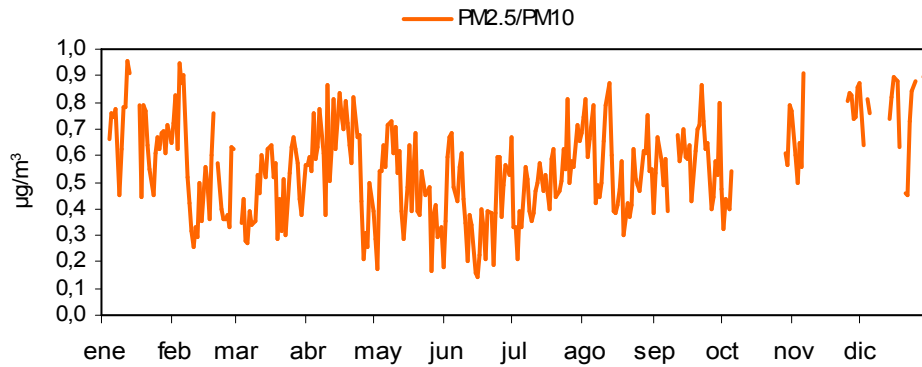


Figura 2.3.8. Evolución estacional del ratio  $PM_{2.5}/PM_{10}$  para la estación de Ponferrada-2 durante el año 2007, calculados a partir de los resultados obtenidos por atenuación de la radiación Beta una vez aplicado el factor de corrección.

En esta estación el valor medio de este parámetro obtenido a lo largo de 2007, ha sido en porcentaje del 56%. Este dato ilustra el reducido contenido medio de partículas de tamaño inferior a  $2.5 \mu m$  en este emplazamiento. Ello es consecuencia de la reducida cantidad de emisiones de partículas provenientes de fuentes antropogénicas, en las cercanías de la estación. Este tipo de fuentes son las principales fuentes emisoras de partículas en el rango de tamaños de las partículas finas, y normalmente cuanto más cerca se encuentran de los emplazamientos de medida, mayores son los ratios  $PM_{2.5}/PM_{10}$  (Querol et al., 2004). En particular conviene destacar que entre los meses de Mayo y Julio se registraron los menores valores de esta relación, puesto que se obtuvo un valor medio del mismo del 46%, con un valor mínimo que llegó a ser del 14%. Por el contrario entre los meses de Enero, Noviembre y Diciembre y como consecuencia de una mayor intensidad de las emisiones procedentes de las instalaciones de calefacción y agua caliente y de situaciones de alta estabilidad atmosférica bajo condiciones anticiclónicas, se obtuvo un valor medio del 73% con un valor máximo diario del 95% y uno mínimo del 44%, si se escriben como porcentajes.

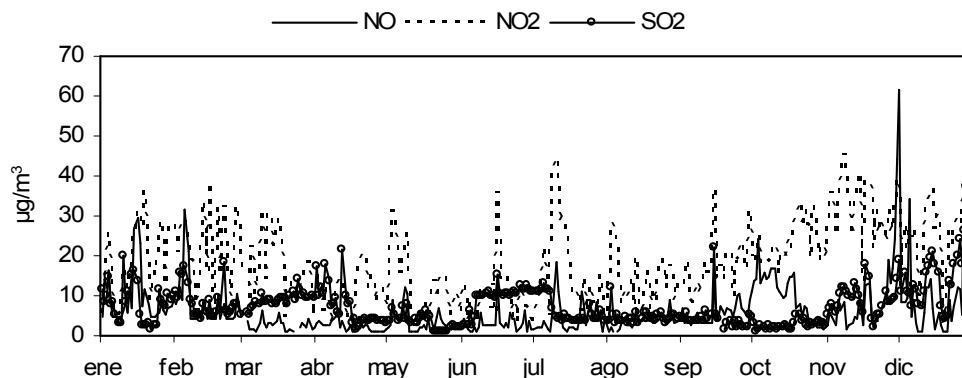


Figura 2.3.9. Evolución estacional de los niveles medios diarios de  $NO$ ,  $NO_2$  y  $SO_2$  en la estación de Ponferrada 2 durante el año 2007.

Como puede apreciarse en la Figura 2.3.9, en la que se representa la evolución estacional de los niveles medios diarios de  $NO$ ,  $SO_2$  y  $NO_2$ , es durante estos meses cuando se han registrado los mayores valores medios diarios de concentración. Pese a lo reducido de los niveles medios de  $NO$ , aún presenta la típica variación estacional de las emisiones primarias procedentes de fuentes antropogénicas, con valores más

elevados en los meses de Otoño – Invierno y con una marcada reducción durante los de Primavera y Verano. El NO<sub>2</sub> presenta además máximos relativos de concentración durante estos meses, por efecto de la mayor capacidad oxidativa de la atmósfera y por la recirculación de las masas de aire a escala regional. El SO<sub>2</sub>, sobre todo durante los meses de Invierno sigue una evolución muy similar a la del NO. Sin embargo en periodos comprendidos entre los meses de Marzo, Abril, Junio y Julio, ha presentado valores medios en torno a 10 µg/m<sup>3</sup>, mientras que el NO presentaba niveles por debajo de 5 µg/m<sup>3</sup>. Esto indica que ambos gases no son emitidos siempre por las mismas fuentes.

### 2.3.5. Patrones diarios y estacionales

Con el objetivo de identificar patrones diarios de concentración de las distintas especies contaminantes en el entorno de la estación de Ponferrada-2, se han calculado los valores medios diarios para cada hora en cada mes del año 2007. En la Figura 2.3.10 se han representado los valores medios horarios de concentración de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y de las especies contaminantes gaseosas, registradas a lo largo de los distintos meses del año 2007 en esta estación.

Los niveles de NO, NO<sub>2</sub> y CO presentan un patrón diario definido por dos máximos uno a primera hora de la mañana y otro por la tarde coincidentes con los periodos de mayor estabilidad atmosférica diaria e intensidad de las emisiones antropogénicas. Este patrón está más definido entre los meses de Enero y Febrero y de Noviembre y Diciembre. Las partículas han presentado una evolución media diaria paralela a la de estos gases en los meses de Invierno. En el resto del año sobre todo en los meses de Verano, ese patrón ya no es tan aparente, especialmente para el CO y el NO que no muestran apenas variación media diaria. El NO<sub>2</sub> ha presentado un máximo acusado a primera hora de la mañana en el momento de mayor estabilidad diaria, mientras que el segundo máximo relativo vespertino no aparece reflejado. Este hecho ilustra la ausencia de fuentes de combustión próximas, las cuales emiten principalmente NO que posteriormente se transforma a NO<sub>2</sub> por procesos de oxidación. En el caso de las partículas, tanto PM<sub>10</sub> como PM<sub>2.5</sub>, entre Mayo y Agosto no se aprecian máximos relativos de concentración en paralelo a los de NO<sub>x</sub> o CO. En las primera horas del día es cuando se registran los menores valores medios de concentración, los cuales aumentan según transcurre el día de la misma manera que el O<sub>3</sub>, el cual presenta un acusado máximo relativo entre las 14:00 y las 18:00 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 y Pandis, 1998).

Por su parte el SO<sub>2</sub>, presenta mayores valores en los meses de Noviembre y Diciembre y menores registros entre los de Mayo y Octubre, pero no muestra un patrón diario definido. Ello es producto de la intermitencia de las emisiones de este gas procedentes por un lado de las instalaciones de combustión de combustibles fósiles de la ciudad de Ponferrada y de su entorno y por otro de las emisiones procedentes de la central térmica de Compostilla.

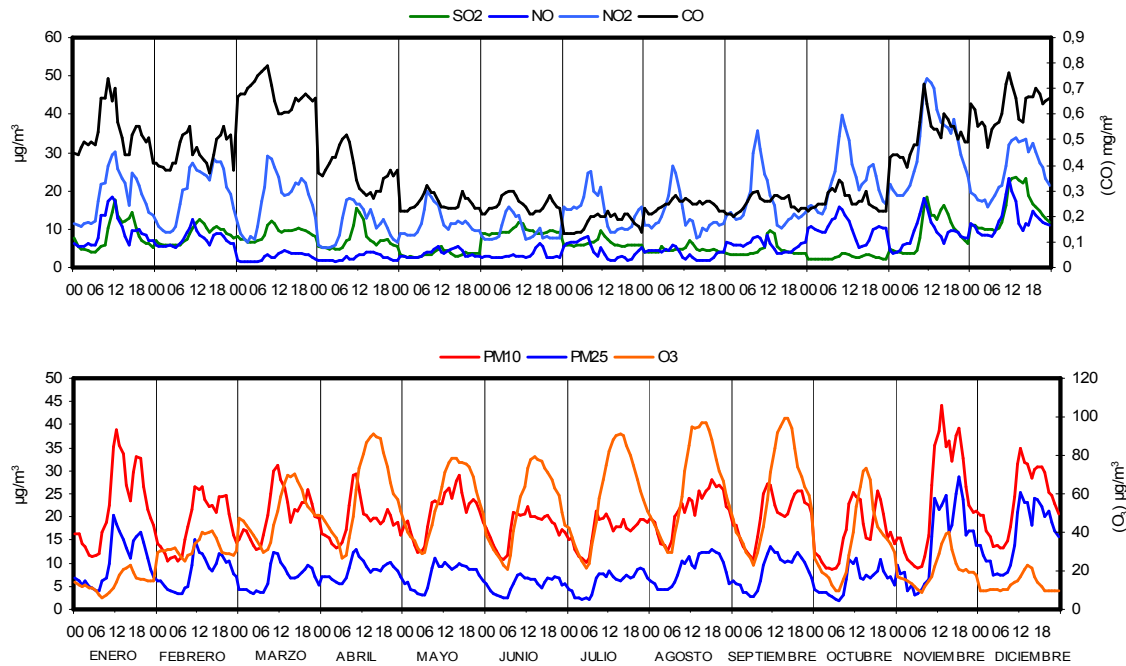


Figura 2.3.10. Evolución anual de los niveles horarios medios para cada mes de SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y O<sub>3</sub> en la estación de Ponferrada 2 durante 2007.

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 seleccionado el mes de Agosto como representativo del periodo estival y el de Noviembre como ejemplo de situación invernal típica (Figura 2.3.11).

En el mes de Noviembre se aprecia en primer lugar un máximo relativo en los niveles de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y NO<sub>2</sub> entre las 10:00 y las 13:00 h (hora local). En ambientes urbanos este primer máximo matinal está asociado al incremento de las emisiones por efecto del intenso tráfico matinal y se produce normalmente entre las 07:00 y las 10:00 h. Puesto que este emplazamiento está situado en un entorno de fondo sub-urbano alejado de focos directos de emisión de partículas, el máximo relativo es más reducido y se produce más tarde puesto que representa a los niveles de la masa de aire contaminado que es transportada desde los focos de emisión (las vías de tráfico de la ciudad de Ponferrada, las instalaciones de agua caliente y calefacción y las emisiones de origen industrial). 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 la capa de mezcla está menos desarrollada disminuyendo el grado de inestabilidad atmosférica y aumentando la concentración de los niveles de fondo, lo que produce la formación de un segundo máximo relativo de las mismas características que el primero aunque de menor magnitud y asimismo el aumento típico del tráfico que en zonas urbanas suele presentar un máximo relativo vespertino

En el mes de Agosto por el contrario ya no se detectan ninguno de los dos máximos relativos que se detectan en los meses de Invierno. 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. Sí que se aprecia un aumento gradual de las concentraciones de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> a lo largo del día y un descenso por depósito y mezcla turbulenta a partir de las 21:00 h. Hay que destacar que el O<sub>3</sub> presenta durante el periodo Abril-Septiembre un acusado máximo a

mediodía, coincidente con un descenso en los niveles de NO<sub>2</sub> y especialmente de NO, el cual prácticamente reduce sus niveles al mínimo.

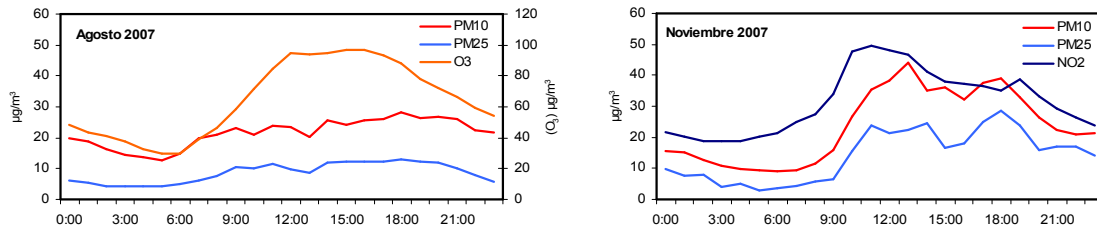


Figura 2.3.11. Evolución diaria de niveles de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, O<sub>3</sub> o NO<sub>2</sub> durante los meses de Agosto y Noviembre de 2007 en la estación de Ponferrada-2.

Esto es posiblemente debido a la mayor capacidad de reacción fotoquímica de la atmósfera, por los mayores niveles de radiación solar incidente que se registran en superficie. Por ello cabe pensar que una parte de las partículas que se registran durante el periodo diurno pueden tener su origen en procesos convectivos de resuspensión de polvo terrestre y otra en la formación de compuestos secundarios por reacciones fotoquímicas.

Por último se ha tratado 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 Ponferrada. En la Figura 2.3.12 se han representado los valores horarios de partículas y contaminantes gaseosos, frente a la dirección del viento registrada en el nivel de 25 m de la torre meteorológica de la central térmica de Compostilla. A raíz de las gráficas obtenidas no se ha podido apreciar la existencia de una relación entre valores elevados de concentración y una dirección de viento predominante. Los valores más elevados no parecen estar asociados a un sector de origen determinado para ninguna de las especies contaminantes representadas. Sí que se aprecia claramente un mayor agrupamiento de los datos en el tercer sector, es decir para direcciones de viento comprendidas entre el S y el W. Ello no es más que una consecuencia de la mayor frecuencia con la que la dirección de viento ha soplado desde este sector en Ponferrada.

Como ya se comentó en el apartado 1.3 de dinámica atmosférica, se agrupan en este sector más del 60% de los datos de dirección de viento en el nivel de 25 m. El mismo tipo de análisis se ha realizado con los datos de dirección de viento registrados en los niveles de 10 y 60 m, y también para meses y periodos del día concretos. En ningún caso se ha podido asociar un sector de origen de viento preferente con altos niveles de concentración de gases y partículas.

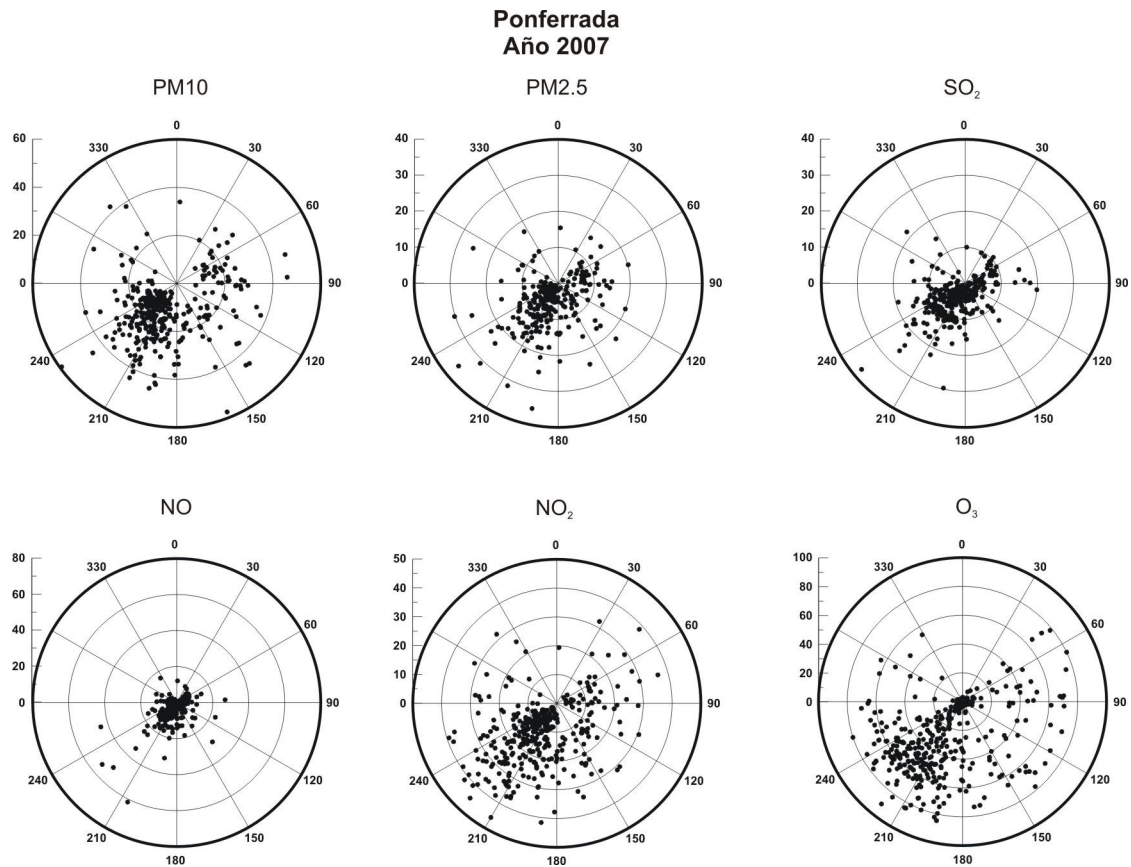


Figura 2.3.12. Correlación entre los niveles medios diarios de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $SO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  y  $O_3$  en la estación de Ponferrada-2 y la dirección del viento durante el año 2007.

### 2.3.6. Interpretación de series mensuales de $PM_{10}$ y $PM_{2.5}$

A lo largo del año 2007 se ha llevado a cabo diariamente un análisis de los niveles de material particulado atmosférico, en función de su correlación con los niveles simultáneos de contaminantes gaseosos propios de fuentes antropogénicas ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,...), 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 2007 en Ponferrada, se muestran en la Figura 2.3.13.

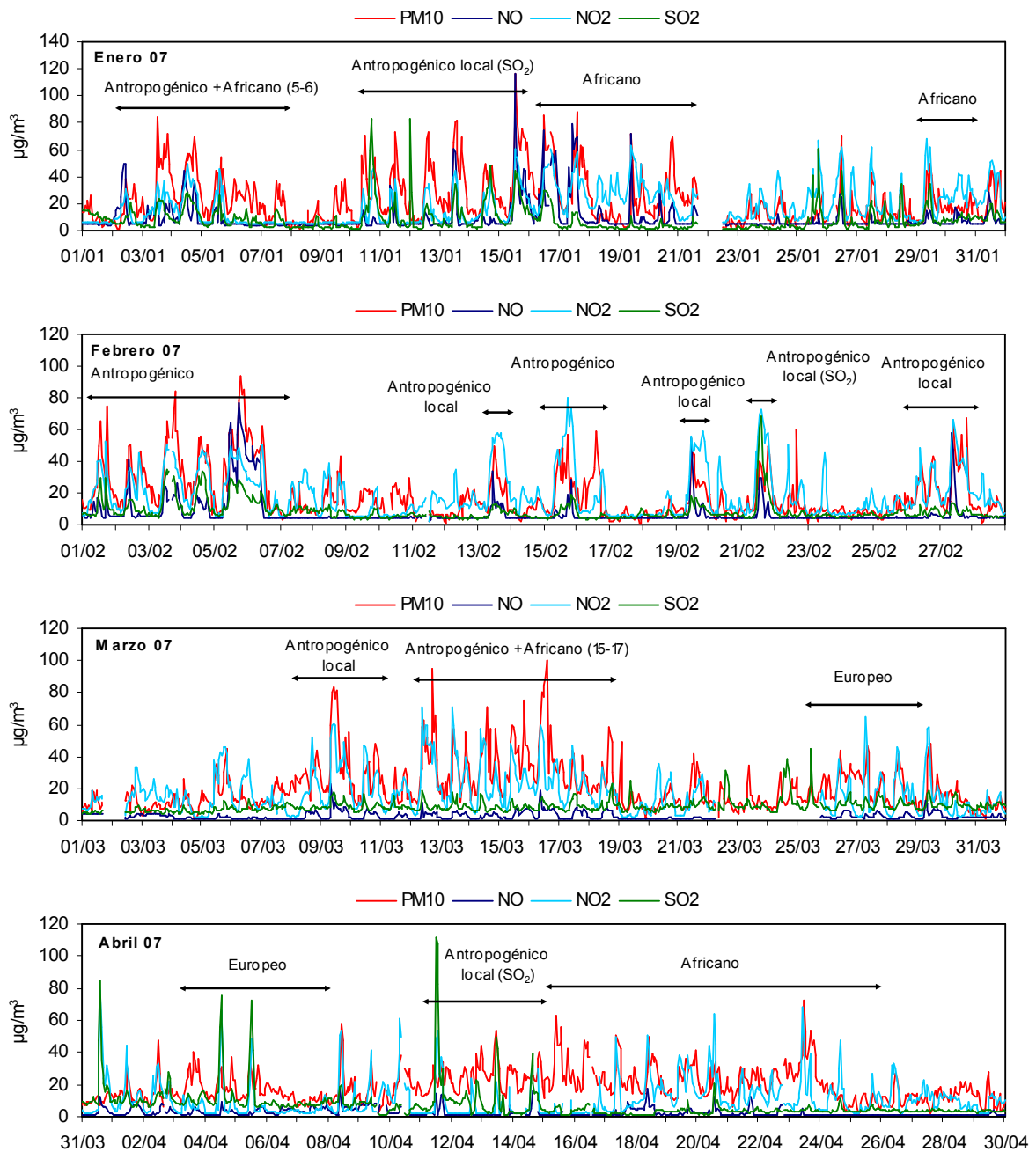


Figura 2.3.13. Series temporales de valores medios horarios de de PM<sub>10</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y NO (en Invierno) u O<sub>3</sub> (en Verano) para los meses de enero de 2007 a abril de 2008 en la estación de Ponferrada-2. Se indican los episodios intensos de contaminación antropogénica de origen local, distinguiendo aquellos producidos por máximos relativos de SO<sub>2</sub>, los asociados a recirculación regional de masas de aire, los aportes de contaminantes desde el continente europeo y los de intrusión de masas de aire de origen africano.



Figura 2.3.13. Continuación.

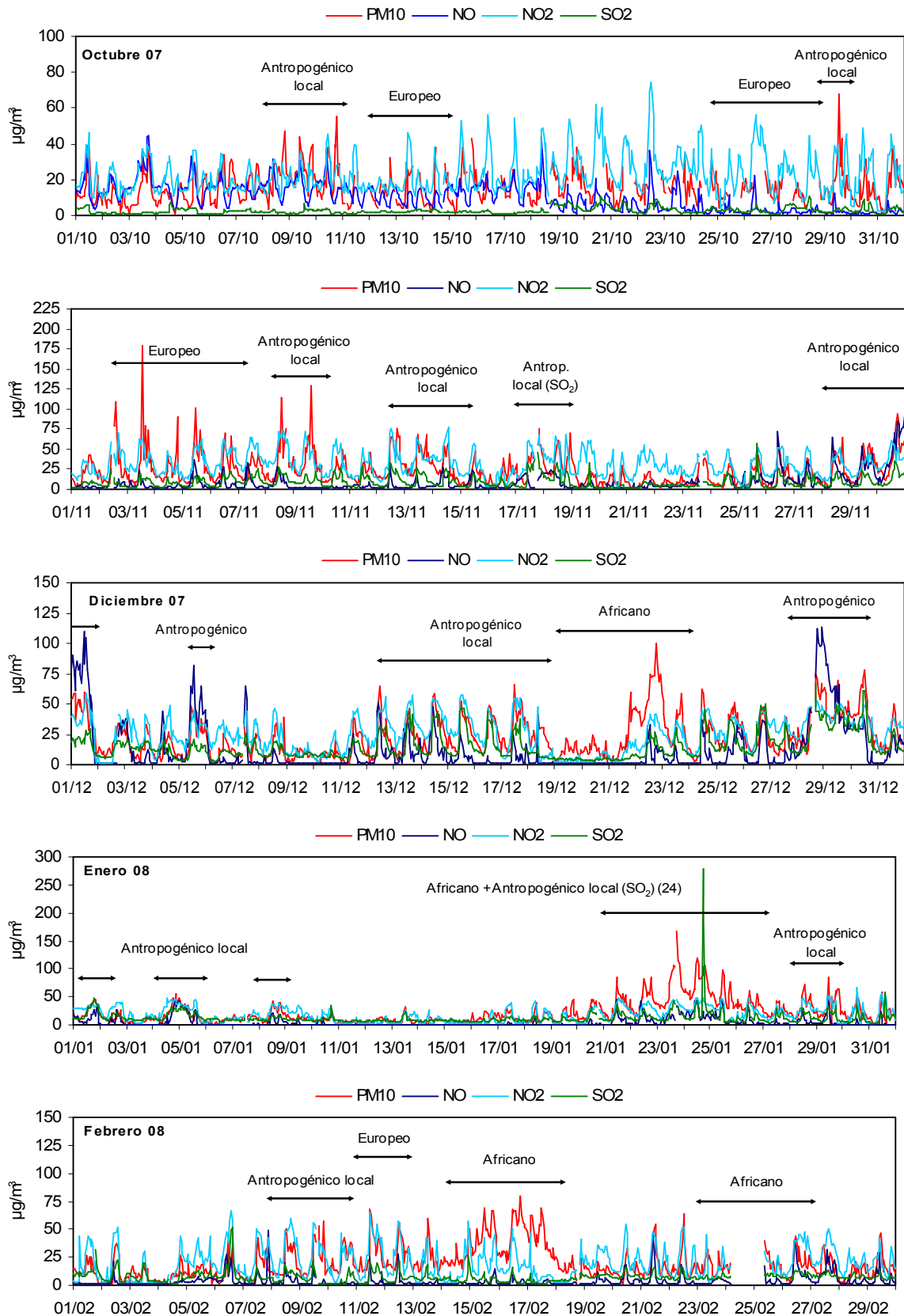


Figura 2.3.13. Continuación.



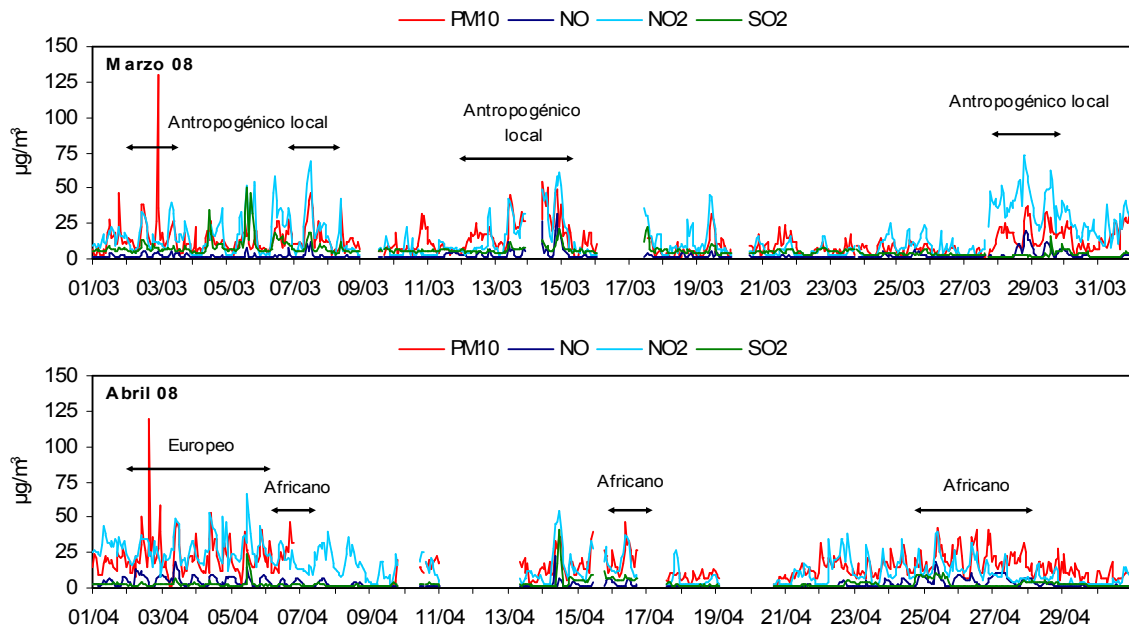


Figura 2.3.13. Continuación

Se han identificado distintos episodios de altos niveles relativos de concentración de partículas asociados a emisiones de fuentes antropogénicas. En estos casos suele haber una fuerte correlación con los niveles de NO y NO<sub>2</sub> asociados al tráfico y a las fuentes de combustión locales y regionales. En ocasiones se ha apreciado un aumento simultáneo de los niveles de partículas y de SO<sub>2</sub>, lo que se ha identificado con episodios ocasionales de fumigación de los penachos de la cercana central térmica de Compostilla.

También se han identificado episodios de intrusión de polvo desértico Norteafricano, a partir de las imágenes de satélite, los modelos meteorológicos y las retrotrayectorias. En estos casos suele producirse un aumento acusado en las concentraciones de partículas. En algunos episodios se ha producido una contribución antropogénica adicional que se ha solapado a la contribución de partículas minerales de origen desértico.

Entre los meses de Mayo y Septiembre se ha identificado otro tipo de episodio de altos niveles relativos de concentración de partículas, bajo condiciones de recirculación regional de masas de aire. En estos casos se han detectado periodos en los que aumentaban los niveles de concentración de partículas en paralelo a los de O<sub>3</sub>, lo que indica un alto grado de actividad fotoquímica en la atmósfera durante los mismos. Ello va a favorecer la formación de partículas secundarias a partir de reacciones fotoquímicas, lo que unido al transporte y la recirculación de las masas de aire contaminadas y a la resuspensión de polvo depositado en la superficie terrestre, dan lugar al aumento relativo de las concentraciones de partículas.

Ha habido además periodos en los que se ha identificado una clara advección de masas de aire desde el continente europeo, durante los cuales además se ha registrado un aumento relativo de la concentración de partículas. Este tipo de episodios se ha denominado como europeo y aunque las emisiones de partículas procedentes de fuentes locales y regionales hayan podido contribuir en mayor o menor medida a estos aumentos, puede haberse producido adicionalmente un transporte de partículas desde el continente europeo. Las ejecuciones del modelo NAAPS muestran en ocasiones aumentos en la concentración de sulfatos durante este tipo de episodios.

Por último aquellos periodos en los que ha predominado la advección de masas de aire de origen atlántico con fuertes vientos y en ocasiones, precipitación asociada, se han caracterizado por presentar reducidos niveles asociados de concentración de partículas, al favorecerse por este medio la depuración de la atmósfera.

En la Figura 2.3.14 se muestra la frecuencia de procedencia de las masas de aire que a escala sinóptica han afectado a Ponferrada, a partir del estudio diario de las retrotrayectorias calculadas de masas de aire durante el año de estudio 2007. Las regiones fuente definidas han sido las siguientes: Atlántico en sus diferentes sectores: Norte (AN), Noroeste (ANW), Oeste (AW) y Suroeste (ASW); europeo (EU); mediterráneo (MED) y norteafricano (NAF).

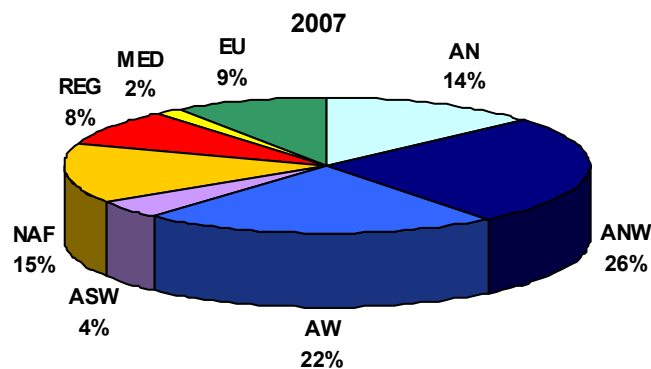


Figura 2.3.14. Frecuencia anual en 2007 de los diferentes escenarios de transporte atmosférico identificados para Ponferrada. AT, advección atlántica; AN, atlántico Norte, ANW, atlántico Noroeste; AW, atlántico Oeste; ASW, atlántico Sudoeste; NAF, advección africana; MED, transporte desde la cuenca mediterránea; EU, transporte desde Europa central; REG: recirculación regional.

Las mayores frecuencias de procedencia de las masas de aire corresponden al sector Atlántico (Norte, Noroeste, Oeste y Sudoeste) puesto que en conjunto han representado el 69% del total anual. En concreto los principales sectores de procedencia han sido los del atlántico Oeste y Noroeste, lo cual se asocia al paso de frentes de origen atlántico generados por centros de baja presión localizados entre Islandia y el Reino Unido. A continuación los sectores de procedencia de las masas de aire más frecuentes, han sido el Norteafricano, con un 15%, y el europeo y el regional, que han representado en torno al 9% de los datos anuales cada uno de ellos. Los sectores de procedencia menos frecuentes han correspondido a los sectores atlántico Suroeste y al mediterráneo que han representado únicamente entre el 2 y el 4%, de los datos diarios.

En la Tabla 2.3.2 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 2.3.2. Frecuencia anual y niveles medios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> 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	ANW	AW	ASW	NAF	REG	MED	EU
	14%	26%	22%	4%	15%	8%	2%	9%
<b>Ponferrada</b>								
PM <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	21	20	20	28	33	29	22	26
PM <sub>2.5</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	12	12	11	17	21	21	15	19

En el caso de la fracción PM<sub>10</sub> 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 29 y 33 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, siendo los más elevados los correspondientes al sector NAF.

En el caso del PM<sub>2.5</sub> la situación es parecida. Los máximos valores medios de concentración corresponden a días en los que se han producido flujos de aire procedentes de los sectores norteafricano y regional, 21 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>. A continuación los sectores europeo y atlántico suroeste han registrado un valor medio de concentración que ha variado entre 17 y 19 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>, mientras que para el sector mediterráneo no se han superado los 15 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>.

Durante los episodios de estancamiento atmosférico en Invierno y de recirculación regional en Verano, los cuales tienen asociadas retrotrayectorias regionales, suelen generarse aumentos en la concentración de partículas finas. En el primer tipo de episodio esto es debido al aumento de las emisiones primarias de fuentes antropogénicas como los tubos de escape de los vehículos o las chimeneas en procesos de combustión y a la menor capacidad dispersiva de la atmósfera. 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.

Las trayectorias de origen europeo por su parte pueden dar lugar al transporte de partículas antropogénicas desde regiones urbanas e industriales del centro y norte de Europa. Además se han producido con frecuencia en los meses de Otoño e Invierno, en los que aumenta la emisión de partículas submicrométricas asociadas a las instalaciones de calefacción y agua caliente. El hecho de que los sectores NAF y ASW presenten niveles medios de PM<sub>2.5</sub> relativamente elevados, sobre todo en el caso del sector NAF, puede explicarse por que estas trayectorias 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. 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 como antrópico.

Las menores concentraciones medias de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> corresponden a retrotrayectorias con origen en el arco atlántico (AN-ANW-AW), con valores medios del orden de 20 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y de 12 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup> respectivamente. Esto es consecuencia de que estos sectores de origen están asociados a condiciones de advección de masas de aire limpias y al paso de frentes con precipitación asociada, lo cual reduce los niveles de concentración de partículas.

### 2.3.7. Episodios de partículas

Como resultado del análisis de los datos realizado hasta el momento, se ha puesto de manifiesto la existencia de una serie de episodios con altos y bajos niveles relativos de concentración de partículas, que se producen de forma reiterada y característica en la región de Ponferrada. Los principales episodios identificados han sido los siguientes:

- Intrusiones de masas de aire africano
- Episodios de contaminación de origen antrópico 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 se han registrado incrementos relativos en los niveles de material particulado atmosférico en Ponferrada, con la excepción de los periodos de advección atlántica, durante los cuales se han reducido de modo generalizado los niveles de concentración de partículas.

En la Tabla 2.3.3 se presentan los niveles medios, máximos y mínimos de concentración de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> así como la granulometría característica de cada tipo de evento. En la Tabla 2.3.4 y en la Figura 2.3.15 se muestra la evolución estacional a lo largo del periodo de medida de los distintos episodios identificados.

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 periodos o episodios en los que los niveles de concentración de partículas han experimentado un claro aumento o descenso relativo respecto de sus niveles medios. Los valores que se presentan en las Tablas 2.3.3 y 2.3.4 consideran únicamente los días en los que se observa la influencia sobre los niveles de partículas en dichos episodios. Por su parte en la Tabla 2.3.2 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.

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, que llevan asociada una elevada concentración de partículas de origen 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, 2003; Rodríguez et al., 2002; Viana et al., 2002; Escudero et al., 2005; Salvador et al., 2008). Cuando tienen lugar y según la zona afectada, pueden ocasionar un abrupto incremento en los niveles de concentración de partículas registrados en superficie.

A lo largo de 2007 en la estación de Ponferrada-2 en la provincia de León, se han detectado aportes de polvo desértico africano durante 55 días. Los niveles medios diarios durante este tipo de episodios han sido de 33  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y de 22  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  (Tabla 2.3.3). Los rangos de variación de los mismos han sido de 13 a 70  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y de 7 a 42  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ . Hay que puntualizar que en algunos de estos procesos de transporte de polvo a larga distancia que han afectado al entorno de Ponferrada, fundamentalmente en el primer trimestre del año, ha habido un solapamiento con las emisiones procedentes de fuentes locales. En estos casos la subida drástica de los niveles superficiales de partículas ha sido producto de ambos aportes.

Estacionalmente, ha sido durante el periodo de Julio a Septiembre, cuando dichos aportes han sido más frecuentes (Tabla 2.3.4). Durante el resto del año sin embargo tales episodios han seguido produciéndose, especialmente entre los meses de Enero y Junio, 31 días en total, aunque en este periodo se han producido frecuentemente de

manera simultánea con episodios antropogénicos locales. En el periodo Octubre-Diciembre este tipo de episodios sólo se ha producido durante 5 días.

#### Episodios antropogénicos locales

Este tipo de episodios está caracterizado por presentar elevados niveles de partículas coincidentes con altos valores relativos de contaminantes gaseosos de origen local o regional y que en general aumentan a lo largo de varios días por las condiciones atmosféricas que favorecen la acumulación de los mismos.

Estos eventos se han identificado durante 45 días a lo largo de 2007 en Ponferrada, 51 días, y han sido los que han tenido mayores niveles medios de concentración de partículas asociados, 36  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 29  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  (Tabla 2.3.3).

Durante estos episodios las concentraciones medias diarias de material particulado, han variado entre 24 y 55  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y entre 9 y 52  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  y han tenido lugar casi exclusivamente en el primer y el último trimestre del año. En estos meses es frecuente que se desarrollen unas condiciones atmosféricas de fuerte estabilidad, que se mantienen 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 fuertes 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.

Este tipo de episodios de altos niveles relativos de concentración de partículas, se han asociado a emisiones de fuentes antropogénicas por la fuerte correlación existente con los niveles de NO y NO<sub>2</sub> asociados al tráfico y a las fuentes de combustión locales y regionales.

Sin embargo en ocasiones se ha podido determinar un tipo particular de episodio antropogénico caracterizado por un aumento simultáneo de los niveles de partículas y de SO<sub>2</sub>. En estos casos, se cree que ha podido tratarse de episodios ocasionales de fumigación de los penachos procedentes de la cercana central térmica de Compostilla y de otros focos de combustión de origen industrial. En total se han producido durante 15 días a lo largo de 2007, distribuidos entre los meses de Enero, Febrero, Abril, Junio, Agosto y Noviembre.

Los niveles medios diarios durante este tipo de episodios han sido de 32  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y de 24  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  (Tabla 2.3.3), mientras que el rango de variación de los mismos ha sido de 21 a 54  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y de 5 a 44  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ .

#### Episodios de recirculación regional

A lo largo del año 2007 se han contabilizado 28 días con predominio de las circulaciones de masas de aire a escala regional en la cuenca aérea de Ponferrada. 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), Gangoití et al. (2001), Querol et al. (2003) y Salvador et al. (2008). 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 la 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 el desarrollo de flujos de viento a escala regional.

Los niveles medios de concentración de partículas registrados en la estación de Ponferrada-2 durante estos periodos, han sido de 30  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y de 18  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ . Los rangos de variación para los niveles medios diarios fueron de 22 a 52  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , y de 9 a 36  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ .

#### Episodios de aportes de PM desde el continente europeo

Durante el año 2007 y según el análisis meteorológico realizado, basado en el análisis de retrotrayectorias y boletines meteorológicos diarios, el 9% de los días del año las masas de aire que afectaron a Ponferrada procedieron de los sectores central y oriental del continente europeo (Figura 2.3.14).

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 documentado en la bibliografía, procesos de transporte a larga distancia de partículas con origen en regiones altamente industrializadas del Centro y Este de Europa hasta la Península Ibérica (Rúa et al., 1998; Viana et al., 2003; Salvador et al., 2007, 2008). Tales aportes están constituidos principalmente por compuestos inorgánicos secundarios, de granulometría preferentemente submicrométrica, por lo que su incidencia en los niveles de concentración de PM<sub>10</sub> o PM<sub>2.5</sub> es muy pequeña y difícil de detectar.

Sin embargo, el estudio simultáneo de los niveles de partículas registrados en superficie en Ponferrada-2, 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 15 días del año 2007 (Tabla 2.3.3).

Este tipo de episodios se han detectado en los meses de Marzo, Octubre y sobre todo de Abril y Noviembre. Durante estos días se registraron en promedio concentraciones de 26  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y de 17  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ . En promedio han sido los episodios de altos niveles identificados, con menores niveles relativos asociados de concentración de partículas. Los niveles medios diarios oscilaron entre 16 y 41  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y entre 10 y 31  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ .

#### 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. En la región de Ponferrada se han identificado un total de 84 días a lo largo de 2007, en los que los niveles de concentración de partículas en superficie, han sido especialmente reducidos por efecto de dichos procesos.

Las retrotrayectorias correspondientes a estos días, han indicado un origen mayoritario en áreas del Océano Atlántico, fundamentalmente en los sectores ANW, AW y 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 limpias y cargadas de humedad. 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 notablemente 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, 14  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , y 6  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ . Dichos valores medios de concentración diarios han variado entre 5 y 28  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y entre 2 y 18  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ .

Pese a que las advecciones de masas de aire de origen atlántico se producen prácticamente durante todo el año, especialmente en los meses de Invierno y Primavera, hay que destacar que durante 2007 se produjo un inusual aumento en la frecuencia de ocurrencia durante los meses de Junio y Julio (Figura 2.3.14). Aunque los niveles de precipitación en este periodo no fueron excesivamente elevados, sí que se produjo una continua e inusual renovación de las masas de aire de la cuenca. Por ello, especialmente en Junio, los niveles de concentración de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> fueron mucho más bajos de lo habitual, ya que no se dio lugar a que se desarrollasen los episodios de recirculación regional y de intrusión sahariana típicos de esta época del año.

Tabla 2.3.3. Niveles promedio, máximo y mínimo de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2,5</sub> 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 y combustión de biomasa. n: número de días en el año.

	NIVELES DE PARTICULAS					n
	PM <sub>10</sub>		PM <sub>2,5</sub>			
	Promedio	Max.	Min.	Promedio	Max.	Min.
Intrusión africana	33	70	13	22	42	7
Antropogénico local	36	55	24	29	52	9
Antropogénico local SO <sub>2</sub>	32	54	21	24	44	5
Recirculación regional	30	52	22	18	36	9
Aporte PM desde EU	26	41	16	17	31	10
Advección atlántica	14	28	5	6	18	2
<b>GRANULOMETRIA</b>						
	PM <sub>2,5</sub> /PM <sub>10</sub>					
	Promedio	Max.	Min.	Max.	Min.	Min.
Intrusión africana	0,65	0,92				0,43
Antropogénico local	0,69	0,97				0,33
Antropogénico local SO <sub>2</sub>	0,70	0,95				0,23
Recirculación regional	0,59	0,87				0,39
Aporte PM desde EU	0,64	0,91				0,49
Advección atlántica	0,42	0,95				0,14



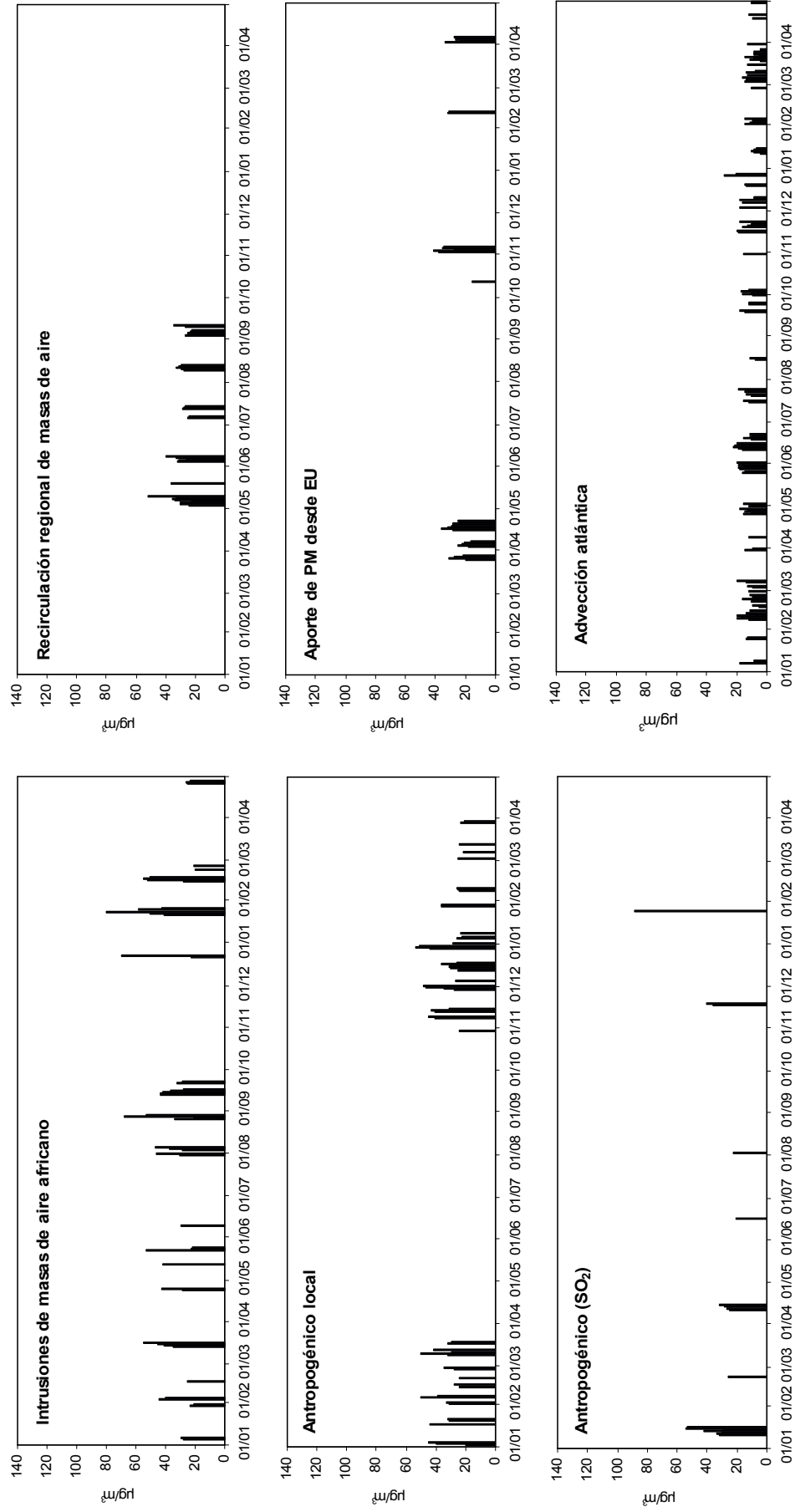


Figura 2.3.15. Evolución estacional en el periodo de estudio de los niveles medios diarios de  $PM_{10}$  en la estación de Ponferrada-2 en función de los principales tipos de episodio de partículas.

Tabla 2.3.4. Estacionalidad de los principales episodios de partículas identificados.

<b>Episodios de partículas (2007)</b>				
	<b>Ene-Mar</b>	<b>Abr-Jun</b>	<b>Jul-Sep</b>	<b>Oct-Dic</b>
	(n días)	(n días)	(n días)	(n días)
Intrusión africana	15	16	19	5
Antropogénico local	23	0	1	21
Antropogénico local SO <sub>2</sub>	7	5	1	2
Recirculación regional	0	13	15	0
Aporte PM desde EU	4	5	0	6
Advección atlántica	24	27	14	19

### 2.3.8 Resumen y Conclusiones

En esta memoria se han presentado los primeros resultados obtenidos en un estudio llevado a cabo en Ponferrada entre Enero del año 2007 y Abril del 2008. Los principales objetivos del mismo han sido la determinación de niveles de concentración de partículas en distintos rangos de tamaño y el estudio de los principales procesos y fuentes involucrados.

Se ha recogido e interpretado la variación de los niveles tanto de concentración de partículas como de distintas especies contaminantes gaseosas, en una estación de la red de medida de la Junta de Castilla y León localizada en la ciudad de Ponferrada. Esta estación, denominada Ponferrada-2, está situada en el extremo Sureste de la misma en un entorno suburbano. A lo largo de este periodo se han registrado en continuo los niveles horarios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> con equipos basados en el método de atenuación de la radiación beta, así como los de las especies gaseosas NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO y O<sub>3</sub>.

Los niveles medios de concentración de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> registrados en Ponferrada-2 durante 2007, han sido de 24 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y de 15 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>. Hay que decir que ambas series de datos han sido corregidos a partir de factores obtenidos como resultado de un estudio de intercomparación, entre los equipos automáticos y los manuales. Las especies contaminantes gaseosas han presentado valores muy reducidos, 7 µgSO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, 0,4 mgCO/m<sup>3</sup>, 6 µgNO/m<sup>3</sup> y 18 µgNO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, con excepción del O<sub>3</sub> que ha sido relativamente elevado, 43 µgO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>. Estos niveles medios se encuentran dentro del rango de variación de estaciones de fondo rural en España, según la clasificación previa realizada por Querol et al. (2003; 2008). El valor medio a lo largo del año de la relación PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>, ha sido del 56% lo que indica un elevado contenido medio de partículas gruesas, en la atmósfera de Ponferrada, asociado a entornos de baja influencia antrópica.

A lo largo de 2007 el valor límite diario de 50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, se ha superado en este emplazamiento únicamente durante 11 días. En 5 de estos 11 casos, la superación se ha producido durante episodios de transporte de polvo desértico Norteafricano. En consecuencia, al considerar los valores límite de concentración de partículas establecidos por la directiva 2008/50/CE (valor límite anual de 40 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y un máximo de 35 superaciones al año del valor límite diario de 50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>) resulta que en Ponferrada-2, se han cumplido ambos requerimientos durante este año.

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 NW de la Península, atribuible a dichos episodios a lo largo del año 2007. De esta manera se ha calculado un aporte neto de polvo de origen desértico a la media anual de PM<sub>10</sub> de 2 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y un total de 5 superaciones del valor límite diario de 50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, atribuibles a dichos aportes de polvo Africano. En consecuencia una vez eliminados tales aportes naturales se obtendría en Ponferrada-2 un valor medio anual de PM<sub>10</sub> de 22 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, y un total de 6 superaciones del valor límite diario de concentración de PM<sub>10</sub>. Es necesario destacar que la incidencia de episodios africanos ha sido especialmente elevada durante el año 2007 (frecuencia más elevada de los últimos 8 años), por lo que la carga neta de polvo mineral registrada durante este año es también superior a la registrada en años anteriores (1 µg/m<sup>3</sup>).

La evolución a lo largo de los meses de los niveles medios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, presenta poca variabilidad a lo largo del año, con rangos de variación de 20 a 28 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y de 9 a 17 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>. Sus máximos valores se han registrado en los meses de

Invierno, especialmente en Enero, Noviembre y Diciembre en los que se han superado los 25 y 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> respectivamente. Normalmente durante este periodo se suelen registrar altos valores relativos de concentración de partículas de origen antrópico en situaciones de alta estabilidad atmosférica por efecto de la acumulación de las mismas y de la reducida capacidad dispersiva de la atmósfera.

En estos periodos los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, han presentado un comportamiento similar al de NO<sub>x</sub> y CO, por lo que su origen se asocia a las emisiones procedentes del tráfico y de las instalaciones de combustión localizadas en las zonas residenciales y en pequeñas industrias cercanas a la estación de medida. Este tipo de episodios se han identificado entre los meses de Enero-Marzo y Octubre-Diciembre, durante 45 días y han tenido asociados unos niveles medios de concentración de 36  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y de 29  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ . En otros periodos concretos aunque con menor frecuencia que en el caso anterior, los niveles de partículas se han correlacionado principalmente con los de SO<sub>2</sub>. En estos casos se ha interpretado que el aumento de los valores de concentración de partículas ha sido debido a la fumigación de penachos procedentes de la central térmica de Compostilla y de otros focos de combustión cercanos de origen industrial. Los niveles medios de concentración de partículas han sido, en este caso más reducidos (32  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 24  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ ). Los episodios así denominados antropogénicos, son los que han presentado valores medios más elevados del ratio PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> (en torno al 70%).

En los meses de Primavera y de Verano han intervenido otro tipo de fuentes de partículas y de procesos atmosféricos característicos. Así se han podido identificar otro tipo de episodios de altos niveles relativos de concentración de partículas, como son los de intrusión de masas de aire Africanas y los episodios de recirculación regional de masas de aire.

Los episodios de intrusión de polvo desértico Africano se han producido durante prácticamente todo el año, pero con más frecuencia y en periodos más largos entre Agosto y Septiembre. En total durante los 55 días en que se han producido tales episodios, se han registrado niveles medios de concentración de 33  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y de 22  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ . Tal como se ha descrito anteriormente, la incidencia de episodios africanos ha sido especialmente elevada durante el año 2007, con respecto a años anteriores. En cuanto a los episodios de recirculación regional de polvo de la superficie terrestre se han registrado durante 28 días, exclusivamente entre los meses de Mayo y Septiembre. El aumento en la concentración de partículas se produce tanto por la resuspensión de polvo de la superficie terrestre, como por la formación de compuestos secundarios de granulometría fina por procesos fotoquímicos. Durante los mismos se han registrado valores medios de concentración de partículas de 30  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 18  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ .

El análisis de los periodos de altos y bajos niveles relativos de concentración de partículas, ha permitido identificar en Ponferrada también episodios de transporte de sulfatos desde el continente europeo. Estos episodios se han producido durante 15 días, con mayor frecuencia en Primavera y Otoño. Los niveles asociados de concentración de partículas han sido de 26 y 17  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> respectivamente.

También se han identificado episodios de bajos niveles de concentración de contaminantes (84 días en 2007), asociados a la advección de masas de aire de origen atlántico. Estos episodios se han distribuido de forma relativamente homogénea a lo largo del año, con una frecuencia ligeramente mayor durante la primera mitad del año. Los valores de concentración de partículas se han reducido en promedio hasta 14  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 6  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ .



## 2.4. Madrid

### 2.4.1. Zona de estudio

La ciudad de Madrid 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-NW 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 continental, 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 por AEMET durante el periodo 1971-2000 en su observatorio situado en el parque del Retiro, ronda los 14,6 °C. Los meses de Julio y Agosto son los más calurosos, superándose en promedio los 24°C y los de Diciembre y Enero los más fríos, en los que no se superan los 7°C de media diaria. En cuanto a la precipitación el valor medio anual alcanzó los 436 mm durante dicho periodo. Los meses más lluviosos son Noviembre y Diciembre con 56 mm de precipitación media recogida, mientras que el más seco en promedio ha sido Agosto, con 24 mm.

La población total empadronada en la Comunidad de Madrid supera actualmente los 6 millones de habitantes, de los cuales 3.187.062 residen en la ciudad de Madrid según los datos oficiales registrados con fecha 1 de Enero de 2007.

Con respecto al tráfico y teniendo en cuenta los datos oficiales de la DGT correspondientes al año 2006, el parque móvil de la provincia de Madrid supera los 4 millones de vehículos matriculados. Esta cifra supone el mayor número de vehículos matriculados del país por provincias, representando el 14,04% del total, lo que equivale a 665 vehículos por cada mil habitantes. En cuanto a su composición por tipo de vehículos, el 77,4% son turismos, el 14,9% son camiones o furgonetas, el 5,3% son motocicletas, el 0,3% son autobuses y el 0,4% tractores industriales.

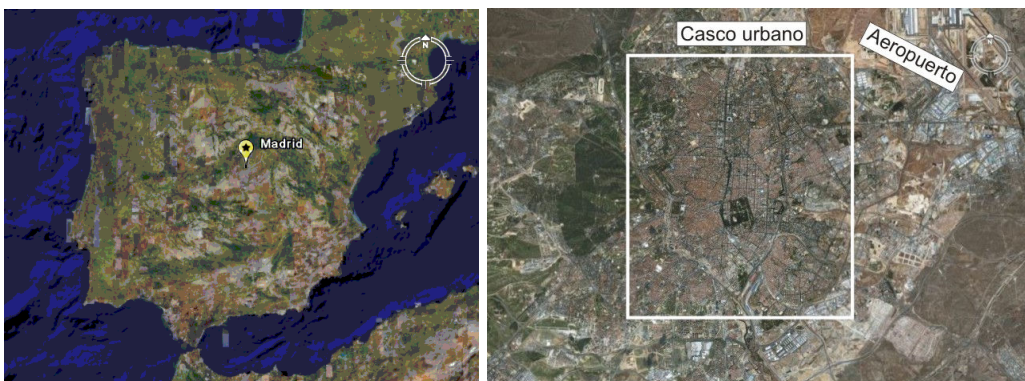


Figura 2.4.1. Mapa de situación de Madrid (izquierda) y de su casco urbano (derecha).



Figura 2.4.2. Mapa de situación de la estación meteorológica del CIEMAT (superior), indicando la ubicación de algunos de los principales focos puntuales de emisión de material particulado atmosférico. Vista panorámica desde la estación de muestreo de Escuelas Aguirre (inferior).

En total, un 41% de todos los vehículos consume gasolina y un 51% gas-oil. El 100% de las motocicletas, el 52% de los turismos y el 12% de los camiones y furgonetas utilizan como combustible la gasolina, mientras que el 98% de los autobuses y los tractores industriales, el 88% de los camiones y furgonetas y el 48% 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 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 urbano, tipo comercial-residencial en la confluencia de dos importantes vías de tráfico del centro de Madrid y junto a un gran parque (El Retiro).

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.

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

Tráfico: NO<sub>x</sub>, VOC's, CO, material particulado

Sistemas de calefacción: material particulado, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>

Construcción/demolición: material particulado

#### 2.4.2 Metodología

Con el objetivo de determinar los niveles de concentración del material particulado atmosférico y de su composición química que se registran en la ciudad de Madrid, se ha llevado a cabo un muestreo periódico de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> con equipos manuales en un emplazamiento urbano de tráfico (estación de Escuelas Aguirre).

La medida por el método gravimétrico de los niveles de PM<sub>10</sub> y de PM<sub>2.5</sub> 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 PM<sub>10</sub> se ha utilizado un captador Andersen a 68 m<sup>3</sup>/h, considerado como equipo de medida de PM<sub>10</sub> de referencia según la Norma UNE-EN 12341. Para PM<sub>2.5</sub> se ha usado un captador DIGITEL DHA 80 a 30 m<sup>3</sup>/h, equipado con un cabezal específico para PM<sub>2.5</sub> 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 Munktell.

El muestreo así desarrollado comenzó en la primera semana del mes de Enero de 2007 y ha finalizado en la última del mes de Abril de 2008. Durante este periodo de medida se ha obtenido un total de 101 y 111 muestras válidas en cada fracción de tamaño (hasta 25 Marzo 2008). Ello representa el 89% y el 98% de las muestras de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> 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 han registrado en continuo durante el periodo de medida los niveles de concentración de PM<sub>10</sub> y de contaminantes gaseosos (NO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, CO y O<sub>3</sub>) con una serie de equipos automáticos instalados en la estación. Con respecto a todos estos parámetros contaminantes, comentar que el porcentaje de datos horarios válidos



disponibles desde Enero del año 2007 hasta Abril del 2008, ha superado el 95% en todos los casos.

La estación de Escuelas Aguirre cuenta con un equipo automático TEOM para la medida en continuo de concentración de PM<sub>10</sub>, basado en el método de microbalanza oscilante. Puesto que esta estación no cuenta con un equipo automático para la medida de la concentración de PM<sub>2.5</sub>, se han utilizado los datos registrados en la estación de medida de Recoletos con un equipo basado también en el método de balanza microscilante, perteneciente asimismo a la red del Ayto. de Madrid, y localizada a una distancia aproximada de unos 700 m de la de Escuelas Aguirre en un entorno urbano de tráfico muy similar.

Las Directivas 1999/30/CE y 2008/50/CE 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 PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> manuales y los automáticos basados en el método de microbalanza oscilante. De esta manera se han podido corregir los datos 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 PM<sub>10</sub> monitoring and Intercomparisons with the reference method* (<http://europa.eu.int/comm/environment/air/pdf/finalwgreporten.pdf>).

La Figura 2.4.3 muestra la intercomparación entre los valores de concentración de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> obtenidos con el método gravimétrico y los niveles medios calculados a partir de los datos horarios registrados con los equipos automáticos en Escuelas Aguirre y Recoletos, durante los periodos correspondientes de medida.

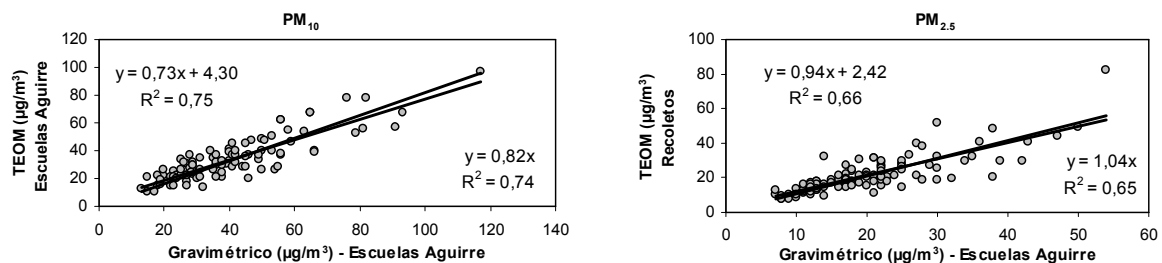


Figura 2.4.3. Intercomparación entre las medidas gravimétricas y automáticas (TEOM) realizada para las fracciones PM<sub>10</sub> (izquierda) y PM<sub>2.5</sub> (derecha).

Como puede verse existe una buena correlación lineal, mayor para PM<sub>10</sub> que para PM<sub>2.5</sub>, entre los valores de concentración obtenidos con el método gravimétrico y con el de microbalanza oscilante, aunque es necesario destacar que la dispersión de los puntos en ambos casos es relativamente elevada ( $r^2$  entre 0,66 y 0,75). 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 (1,19 y 0,94 respectivamente para PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>). Sin embargo, es necesario destacar que el equipo automático no cumple todos los requisitos de la citada Guía para la medida de PM<sub>10</sub>. 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. En este caso puede observarse que se cumple el requerimiento referido a la ordenada en el origen, pero no así el concerniente al coeficiente de correlación lineal.

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 de Madrid a lo largo de 2007, se han analizado los datos registrados en la torre meteorológica del CIEMAT. Este centro está situado en la Ciudad Universitaria de Madrid (03°42'19"W, 40°25'05"N, 680 m SNM), a unos 5,4 km de la estación de Escuelas Aguirre. 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. Los datos se han registrado por los distintos sensores cada 10 minutos. La cobertura de datos válidos ha sido superior al 96% durante el periodo de medida.

A partir del análisis de todos estos datos junto al de los boletines meteorológicos diarios de AEMET, se ha 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 retrotrayectorias de masas de aire con el modelo HYSPLIT y también se han recopilado y estudiado las ejecuciones diarias de los modelos SKIRON, DREAM y NAAPs, las imágenes de satélite SeaWiFS y los mapas de índice de aerosol del TOMS.

### 2.4.3. Dinámica atmosférica

La Figura 2.4.4 muestra la rosa de vientos para el año 2007 completa obtenida a partir de los datos de dirección y velocidad de viento registrados en la torre meteorológica del CIEMAT. Se han excluido los datos correspondientes a periodos de calma. Tales periodos han representado el 12,5% de los datos horarios y se han producido en mayor medida en el periodo nocturno. Como puede apreciarse existen dos direcciones de viento dominantes, a lo largo del eje NE-SW. Esto es consecuencia de los rasgos particulares que presenta la cuenca aérea de Madrid y que provocan la formación de ciclos diarios de viento bajo condiciones de estabilidad atmosférica.

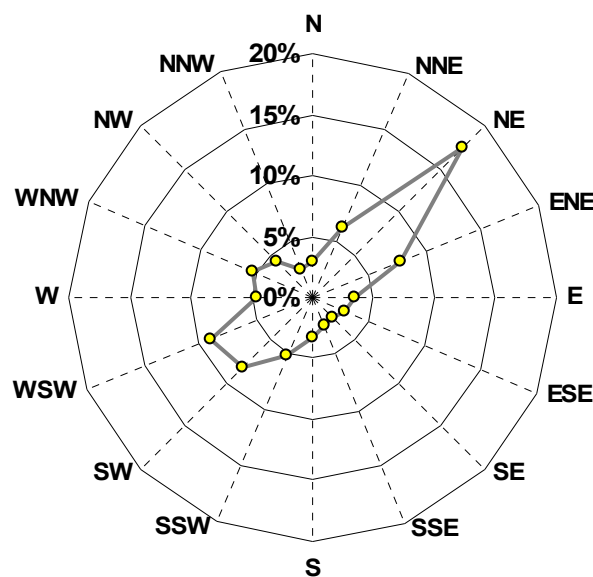


Figura 2.4.4. Rosa de vientos para el nivel de 52 m de la torre meteorológica del CIEMAT durante al año 2007.

La dirección del viento dominante a nivel superficial en el caso del paso de frentes a escala sinóptica, suele ser la correspondiente al sector NW - W. En estos casos la velocidad de viento suele aumentar considerablemente, mientras que la dirección puede no variar a lo largo de varios días. Estas situaciones se producen con mayor frecuencia en los meses de invierno. En la Figura 2.4.5 se puede apreciar claramente cómo durante los meses de Febrero y Marzo, la dirección horaria media del viento en Madrid no ha variado apenas, permaneciendo en torno al sector W – NW, coincidiendo con una elevada velocidad media a lo largo del día .

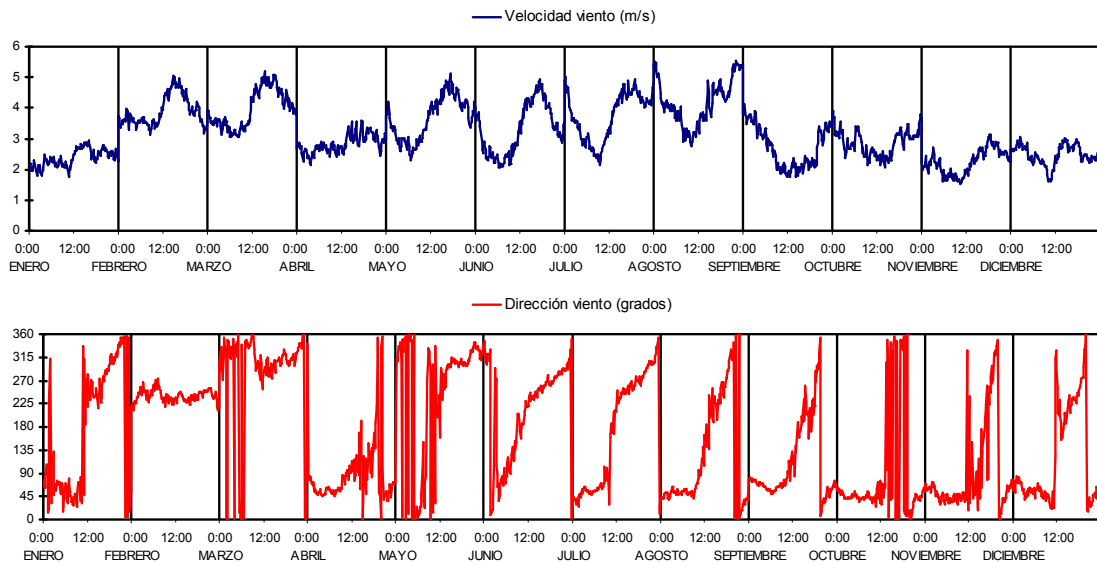


Figura 2.4.5. Evolución anual de los valores horarios (UTC) de velocidad (superior) y dirección del viento (inferior) en la estación meteorológica del CIEMAT-Madrid.

Sin embargo 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, 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.

En aquellos meses de Invierno (Enero, Noviembre y Diciembre) en los que se han producido con frecuencia situaciones de estabilidad atmosférica asociadas a la influencia de los centros de altas presiones que impiden el paso de frentes de origen atlántico, también se ha podido observar el desarrollo de este ciclo de viento a escala regional. A diferencia del periodo de Verano, en este caso cobra más importancia la dirección del sector NE desde la medianoche hasta bien entrada la mañana. En este periodo el efecto de canalización a lo largo de la cuenca del Henares es más relevante que el de calentamiento de las laderas de la Sierra de Guadarrama, que genera el flujo del SW.

#### 2.4.4. Niveles de partículas en suspensión en 2007

Los niveles medios mensuales y anuales de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> registrados en la estación de Escuelas Aguirre para el periodo anual comprendido entre enero y diciembre de 2007 (no se consideran aquí los datos de 2008) se recogen en la Tabla 2.4.1a. En la misma Tabla 2.4.1a se ha incluido el número mensual de superaciones del valor límite diario de 50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> establecido por las Directivas 1999/30/CE y 2008/50/CE, así como el número de superaciones producidas durante episodios de transporte de polvo desértico Norteafricano. Asimismo, en la Tabla 2.4.1b se muestran los niveles medios mensuales y anuales de las especies contaminantes gaseosas (NO, NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) 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 2.4.1):

- PM<sub>10</sub>: promedio anual de 38 µg/m<sup>3</sup> (Grav., 82/365 días), 42 µg/m<sup>3</sup> (TEOM).
- PM<sub>2.5</sub>: promedio anual de 19 µg/m<sup>3</sup> (Grav., 89/365 días), 20 µg/m<sup>3</sup> (TEOM).

Se observa de este modo que la corrección aplicada a la fracción PM<sub>2.5</sub> tiene como resultado un mejor ajuste entre los datos automáticos y gravimétricos que en el caso de PM<sub>10</sub>. En ambos casos se considera esta corrección como aproximadamente válida, con las limitaciones respecto de los requerimientos referidos anteriormente a los parámetros R<sup>2</sup> y b, expuestos en la Guía para la medida de PM<sub>10</sub> y de que los niveles de PM<sub>2.5</sub> del equipo automático se obtuvieron de la estación de Recoletos, situada a 700 m de Escuelas Aguirre.

Hay que destacar que el nivel de concentración medio anual de PM<sub>10</sub> obtenido por el equipo automático en la estación de Recoletos durante 2007, 41 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, ha sido muy similar al registrado en Escuelas Aguirre, 42 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> para el mismo periodo, una vez que los datos en Escuelas Aguirre han sido corregidos. Por ello cabe pensar que los datos de concentración de PM<sub>2.5</sub> registrados en la estación de Recoletos, son representativos de los existentes en el entorno de Escuelas Aguirre durante el periodo de estudio.

Teniendo en cuenta los rangos de variación de concentración de partículas en distintos entornos y regiones de España presentados en Querol et al. (2008) estos niveles medios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> obtenidos en el entorno de Escuelas Aguirre en Madrid, corresponderían a estaciones de fondo urbano (30-46 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y 20-30 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>).

Es necesario mencionar que en este mismo emplazamiento se realizó un estudio muy similar en el periodo comprendido entre Junio de 1999 y Julio de 2000. Los niveles medios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> registrados en esos meses con captadores de alto volumen fueron de 46 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y de 35 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup> 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 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> 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 el estudio anterior en fines de semana, cuando los flujos de tráfico son más reducidos. Pese a ello y si tenemos en consideración los niveles medios de los contaminantes gaseosos registrados en aquel entonces, 20 µgSO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, 1.3 mgCO/m<sup>3</sup>, 28 µgO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> y 173 µgNO<sub>x</sub>/m<sup>3</sup>, en comparación con las obtenidas durante 2007 en el mismo emplazamiento, 13 µgSO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, 0.53 mgCO/m<sup>3</sup>, 29 µgO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> y 125 µgNO<sub>x</sub>/m<sup>3</sup>, parece claro que se ha producido una reducción en los niveles de concentración de partículas, principalmente de las

comprendidas en el rango de tamaños inferior a 2.5 µm, y de emisiones gaseosas asociadas al tráfico (NO<sub>x</sub>) y a procesos de combustión en su entorno (SO<sub>2</sub>). En el año 1999 la media anual de SO<sub>2</sub> en ciudades como Bilbao (18 µgSO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>), Sevilla (13 µgSO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>), Zaragoza (15 µgSO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>) o Barcelona (10 µgSO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>) era más reducida que la registrada entonces en Escuelas Aguirre (Baldasano et al, 2003). Esto indica que en ese periodo las emisiones de SO<sub>2</sub> eran aún relativamente importantes, lo que era debido principalmente al uso de carbón como combustible en las instalaciones residenciales de calefacción y agua caliente.

Tabla 2.4.1a. Niveles medios anuales y mensuales de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> registrados en la estación de Escuelas Aguirre con monitores TEOM (valores corregidos con respecto a gravimetría) y dos captadores de alto volumen (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) durante el año 2007. Grav.: medidas obtenidas con los captadores gravimétricos MCV. n>50: número de superaciones del valor límite diario establecido para 2010 por las Directivas 1999/30/CE y 2008/50/CE (50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>). n>50 Afr: número de estas superaciones debidas a la incursión de masas de aire de origen africano. SD: disponibilidad de datos <60%. Los resultados procedentes de los equipos automáticos se han corregido con respecto a equipos gravimétricos.

	<b>PM<sub>10</sub> Grav.</b>	<b>PM<sub>2.5</sub> Grav.</b>	<b>PM<sub>10</sub> Aut.</b>	<b>PM<sub>2.5</sub> Aut.*</b>	<b>n&gt;50 Grav.</b>	<b>n&gt;50 Aut.</b>	<b>n&gt;50 Afr Aut.</b>
Ene	48	31	60	29	3	17	3
Feb	37	23	45	18	2	9	1
Mar	33	19	41	15	0	8	3
Abr	34	15	39	18	2	7	6
May	33	14	36	16	1	6	3
Jun	27	14	21	15	0	0	0
Jul	35	14	36	16	0	6	3
Ago	41	17	42	17	2	8	8
Sep	43	18	46	20	1	11	5
Oct	39	20	37	22	3	3	0
Nov	53	23	52	31	3	16	0
Dic	42	26	41	27	1	10	0
<b>Anual</b>	<b>38</b>	<b>19</b>	<b>42</b>	<b>20</b>	<b>18</b>	<b>101</b>	<b>32</b>

\* En Escuelas Aguirre no hay monitor en continuo de PM<sub>2.5</sub> por lo que se han usado los datos de la estación más cercana disponibles (Recoletos).

Tabla 2.4.1b. Niveles medios anuales y mensuales de NO, NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y PM<sub>10</sub> registrados en la estación de Escuelas Aguirre con monitores automáticos (en el caso del monitor TEOM de PM<sub>10</sub> los valores están corregidos con respecto a gravimetría) durante el año 2007. SD: disponibilidad de datos <60%.

	<b>NO</b>	<b>NO<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>O<sub>3</sub></b>	<b>PM<sub>10</sub> Aut.</b>
Ene	120,3	69,7	0,81	22,1	9,9	60
Feb	76,9	62,0	0,59	14,0	17,8	45
Mar	52,4	66,8	0,53	14,8	33,8	41
Abr	43,8	68,5	0,47	9,1	41,7	39
May	50,6	69,6	0,44	7,1	35,1	36
Jun	34,5	75,2	0,39	7,3	36,8	21
Jul	24,3	63,5	0,35	9,1	43,9	36
Ago	16,3	45,4	0,34	9,1	47,0	42
Sep	29,1	58,1	0,41	6,5	35,1	46
Oct	42,6	71,4	0,52	8,1	19,8	37
Nov	95,9	90,4	0,76	24,3	14,6	52
Dic	92,6	82,5	0,74	24,4	11,3	41
<b>Anual</b>	<b>57,1</b>	<b>68,4</b>	<b>0,53</b>	<b>13,1</b>	<b>28,8</b>	<b>42</b>

Si analizamos los niveles medios anuales de PM<sub>10</sub> registrados entre los años 1999 y 2007 en Escuelas Aguirre, se aprecia una tendencia a la reducción de los mismos. Pese a que en los años 2001 y 2002 no se pudo calcular la media anual ya que entre el mes de Agosto de 2001 y el de Octubre de 2002 la estación estuvo sin funcionamiento por obras en el recinto en el que está ubicada, hay una diferencia importante entre los niveles medios anuales registrados en el periodo 1999 - 2000 (40 y 41 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> respectivamente) y los obtenidos en el 2003 - 2005 (33 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> cada uno de estos años). En el año 2006 la media anual volvió a aumentar a 41 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y en el 2007 se redujo a 35 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, aunque este último valor una vez corregido resulta ser del mismo orden que el correspondiente a 2006.

En esencia puede extraerse la conclusión de que este emplazamiento continúa presentando las características propias de un entorno urbano bajo la influencia del tráfico. Sin embargo se evidencia claramente un descenso de los niveles medios registrados de las especies contaminantes en comparación con los obtenidos en el anterior estudio, así como una tendencia decreciente de los mismos a lo largo de los últimos años.

Tal reducción en los niveles de las distintas especies contaminantes en el entorno de Escuelas Aguirre, se ha podido deber a la disminución de los flujos de tráfico en las calles que rodean a la estación de medida. Ello ha sido propiciado por la creación de un túnel subterráneo en la calle O'Donnell en el año 2005, que deriva el tráfico desde el centro de Madrid hacia la autopista de circunvalación M30, en un recorrido sin semáforos. En consecuencia se reduce el número de vehículos que circulan diariamente junto a la estación, ya que la entrada al túnel está muy cerca de la misma, así como la intensidad de los atascos en los semáforos más cercanos a ella. Además hay que tener en cuenta 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.

En función de estos resultados y en lo que respecta a los niveles de concentración de PM<sub>10</sub> en el emplazamiento de Escuelas Aguirre durante el año 2007, se superaría ligeramente el valor límite anual de 40 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> establecido a partir de 2005 por las Directivas 1999/30/CE y 2008/50/CE. Por su parte el valor límite diario de concentración establecido en 50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, se ha superado a lo largo de este año durante 101 días. En consecuencia se sobrepasa también el máximo permitido de 35 días al año. El análisis de los episodios de altos niveles de concentración de partículas ha permitido determinar que un total de 35 de las 101 superaciones del valor límite diario, se han producido durante situaciones de aporte de material particulado desde el continente africano. Esto representa un 35% de las superaciones, aunque a priori no se puede asegurar que la superación haya sido producto exclusivamente del aporte de carga mineral asociada a la intrusión. En cualquier caso aunque se descartasen las 35 superaciones producidas durante episodios de transporte de polvo Africano, aún se rebasaría el máximo anual de 35 superaciones permitidas.

En el caso de los niveles de concentración de PM<sub>2.5</sub>, el nivel medio anual registrado en la estación de Recoletos y corregido con respecto de los datos gravimétricos obtenidos en Escuelas Aguirre durante 2007, no llegaría a superar el valor límite anual para el año 2015 de 25 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>, aunque sí se igualaría el valor objetivo para 2015 de 20 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>, ambos establecidos por la Directiva 2008/50/CE.

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 el Ministerio de Medio Ambiente y detallado en

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. La aplicación de esta metodología a los niveles medios diarios de concentración de PM<sub>10</sub> registrados en Escuelas Aguirre a lo largo del año 2007, ha permitido estimar un aporte neto de polvo africano a la media anual de PM<sub>10</sub> de 4  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ . En consecuencia se obtendría un valor medio anual de PM<sub>10</sub> de 38  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , 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 31 de las superaciones del valor límite diario de 50  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  producidas en este emplazamiento, son atribuibles a dicho aportes de polvo Africano. Es decir, a causas naturales. Si tales aportes no se hubieran producido, los niveles medios diarios de concentración de PM<sub>10</sub> registrados durante esos días en este emplazamiento y que tienen su origen en las emisiones de distintas fuentes antropogénicas y naturales, no hubieran rebasado el valor límite de 50  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ .

La Figura 2.4.6 presenta la evolución a lo largo del año 2007 de los niveles medios mensuales de partículas (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) en el entorno de Escuelas Aguirre. También incluye la precipitación acumulada y los valores medios de temperatura y humedad relativa mensual, registrados en la torre meteorológica del CIEMAT.

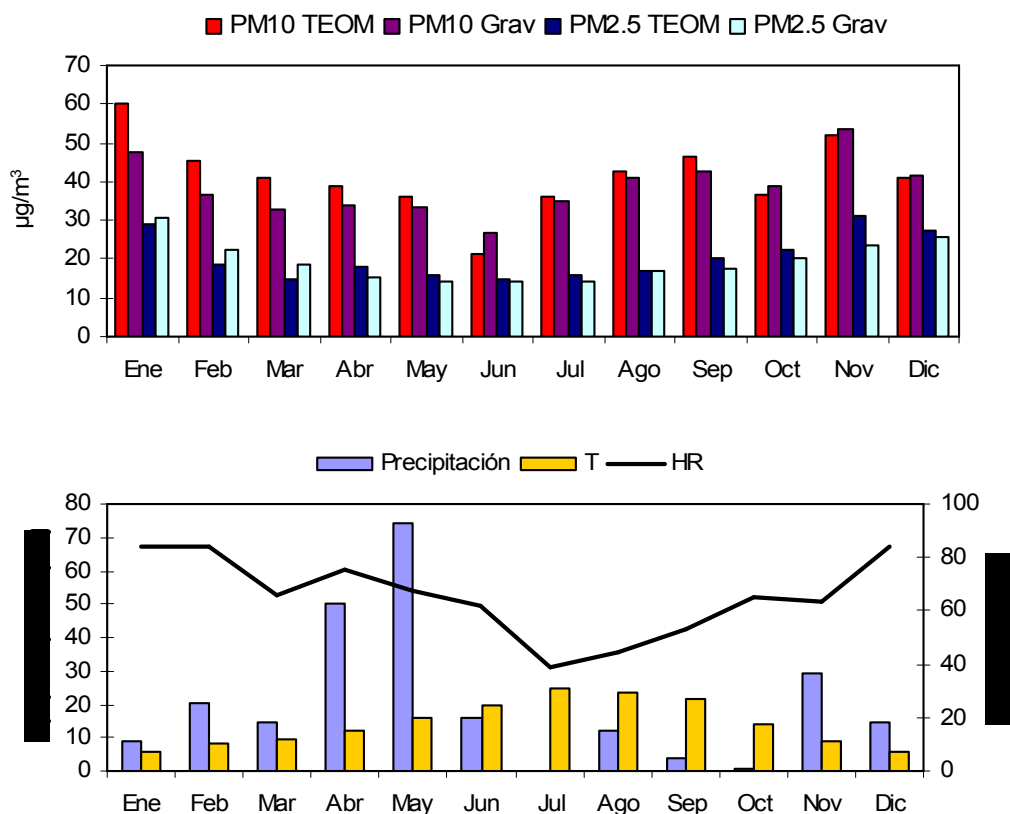


Figura 2.4.6. Superior: variación estacional de los niveles medios mensuales de partículas registrados durante el año 2007 en la estación de Escuelas Aguirre. Inferior: temperatura, humedad relativa y precipitación acumulada mensual para el mismo periodo en la estación meteorológica del CIEMAT.

La evolución a lo largo de los meses de los niveles medios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, presenta sus máximos valores en los meses de Invierno. Durante los meses de Enero y Noviembre se han superado los 45 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, mientras que entre Noviembre y Febrero los niveles medios mensuales de PM<sub>2.5</sub> han sobrepasado los 20 µg/m<sup>3</sup>. Normalmente durante este periodo, en entornos urbanos, 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.

En el caso del PM<sub>10</sub>, se puede apreciar que en los meses de Verano, sobre todo Agosto y Septiembre, se han alcanzado también valores relativamente elevados (por encima de 40 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>). Tal incremento en los niveles de concentración de partículas no ha tenido la misma incidencia en los de PM<sub>2.5</sub>. En concreto ha sido entre los meses de Mayo y Agosto cuando se han registrado los menores valores de concentración de PM<sub>2.5</sub>, sin llegar a superar los 18 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>. Este hecho está relacionado con 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. Durante los meses de Primavera y sobre todo durante los del Verano, es habitual que se produzcan los denominados episodios regionales en la zona centro de la Península Ibérica (Salvador et al., 2008). Éstos se caracterizan 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. Además, normalmente la frecuencia y duración de los episodios de transporte de polvo desértico norteafricano en el centro de la Península, es también mayor en el periodo comprendido entre Mayo y Septiembre (Querol et al., 2003).

Sin embargo en el caso del año 2007 el periodo de Verano fue algo atípico, especialmente en los meses de Junio y Julio, ya que no se alcanzaron temperaturas excesivamente elevadas. Es de destacar el mes de Junio, que presentó características típicas del periodo primaveral y en el que no se superaron en promedio los 20 °C. Durante este mes fueron muy frecuentes las situaciones de flujos de viento de origen atlántico. Los menores niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> se registraron durante este mes (Tabla 2.4.1a).

En cuanto a la precipitación, 2007 ha resultado ser un año particularmente seco en la Comunidad de Madrid, al compararlo con los niveles medios registrados durante el periodo 1971 – 2000. Con excepción de los meses de Primavera, Abril y Mayo, que han sido especialmente lluviosos, el resto de los meses han presentado valores de precipitación inferiores a los del periodo de referencia. En particular, durante el mes de Julio no se registro precipitación alguna en la ciudad de Madrid.

La evolución estacional de los niveles medios diarios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> a lo largo de 2007, se muestra en la Figura 2.4.7. Los principales máximos relativos de concentración de partículas producidos en los meses de Otoño e Invierno, se han asociado a fuentes antropogénicas. Hay que destacar que los mayores valores diarios de PM<sub>2.5</sub> se han registrado en Enero, Noviembre y la primera quincena de Diciembre, durante episodios antropogénicos locales. En contraste, entre los meses de Abril y Septiembre los máximos relativos más importantes de PM<sub>10</sub> se han registrado durante episodios de transporte de masas de aire Norteafricano. En el caso de PM<sub>2.5</sub> durante estos episodios se han producido también aumentos relativos en la mayor parte de los casos, aunque no son tan elevados como en el de PM<sub>10</sub>. Destacar la ausencia de máximos relativos de importancia registrados en el mes de Junio probablemente por las causas meteorológicas expuestas anteriormente.



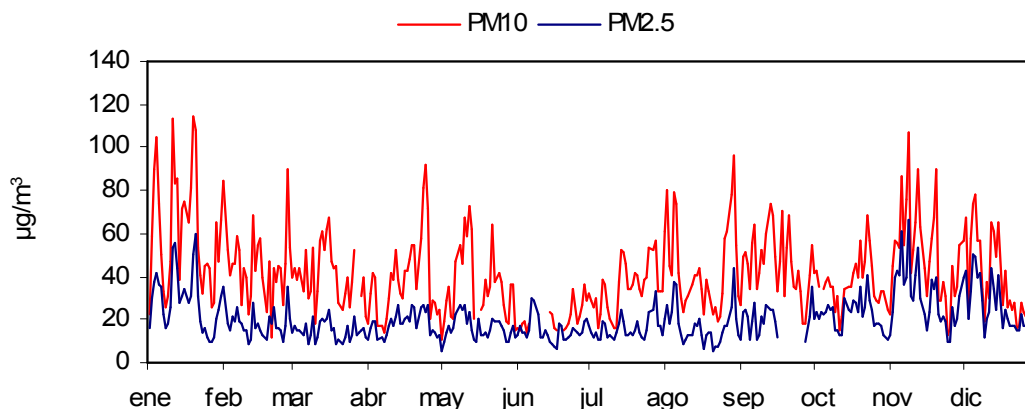


Figura 2.4.7. Variación estacional de los niveles medios diarios de partículas (equipo automático, valores corregidos) registrados durante el año 2007 en la estación de Escuelas Aguirre.

En lo que se refiere a la relación existente entre las fracciones PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub>, a lo largo de 2007 se ha obtenido un valor medio, relativamente bajo, de 0.51. 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<sub>2.5</sub>. En dicho estudio y como ya se ha comentado, los valores registrados de concentración de PM<sub>2.5</sub> fueron mucho más elevados. A su vez este valor medio del ratio PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> obtenido durante 2007 en Escuelas Aguirre, es inferior a los obtenidos con anterioridad en estaciones urbanas del Norte y centro de la península (0,62-0,74; Querol et al., 2004) y en la mayor parte de las ciudades del Norte y centro de Europa (0,80-0,90, Putaud et al., 2004). Sin embargo está por encima del rango habitual de variación obtenido en estaciones urbanas del Sur de la Península Ibérica (Andalucía) y de las Islas Canarias (0,45-0,53; Querol et al., 2004). De todas formas es necesario puntualizar de nuevo que al tratarse de datos de concentración de PM<sub>2.5</sub> registrados en un emplazamiento distinto al de Escuelas Aguirre (Recoletos situado a 700 m aproximadamente) y pese a que se han corregido con datos obtenidos con un equipo manual, los valores resultantes del ratio PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> no pueden considerarse como completamente representativos para este emplazamiento. Por ello tanto sus valores como su evolución a lo largo del año deben interpretarse con extrema precaución.

Según se muestra en la Figura 2.4.8, los máximos valores del ratio PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>, se han registrado entre los meses de Octubre y Diciembre. Durante este periodo dicha relación ha superado el 60%. Hay que destacar que entre el mes de Junio y la primera quincena del mes de Julio, también se han registrado valores relativamente elevados del ratio PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>. Estos valores sin embargo se han obtenido durante un periodo de bajos niveles de concentración de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, por lo que no puede extraerse ninguna conclusión acerca de la prevalencia de la emisión de partículas en un rango de tamaño concreto, por alguna fuente de emisión específica. Los niveles medios resultantes de este periodo han sido de 22 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y de 14 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>.

Los menores valores de este parámetro se han obtenido entre los meses de Julio y Septiembre, presentando un promedio inferior al 40%. Dichos valores han aumentado considerablemente en los meses de Otoño e Invierno en los que como se ha comentado anteriormente han llegado a alcanzar el 60%. Este comportamiento muestra la importancia que en los meses de Verano cobran los procesos convectivos de resuspensión de polvo del suelo en la cuenca de Madrid, lo que unido a unos menores niveles medios de precipitación, provoca un alto tiempo de residencia de las

partículas más gruesas resuspendidas en la atmósfera. En el periodo estival las fuentes antropogénicas locales, vehículos, instalaciones de tipo industrial y de calefacción y agua caliente, cuyas emisiones típicas se encuentran en el rango de las partículas finas, suelen tener una menor incidencia que en los meses de Invierno lo que explicaría el menor valor del ratio PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> obtenido.

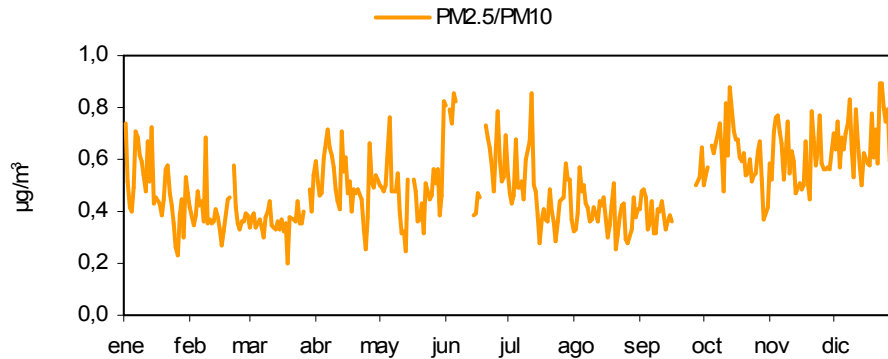


Figura 2.4.8. Evolución estacional del ratio PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> para la estación de Escuelas Aguirre durante el año 2007, calculado a partir de los resultados obtenidos con los equipos de microbalanza oscilante una vez aplicado el factor de corrección.

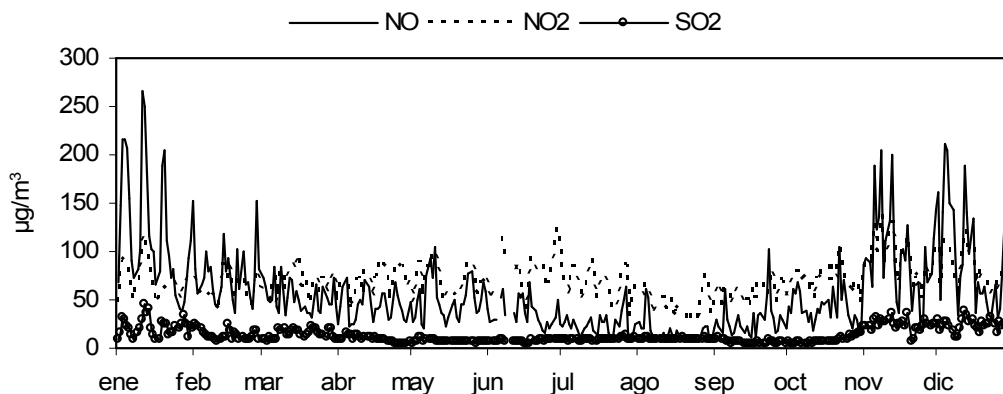


Figura 2.4.9. Evolución estacional de los niveles medios diarios de NO, NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> en la estación de Escuelas Aguirre durante el año 2007.

La Figura 2.4.9 muestra la evolución de los niveles medios diarios de NO, NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> registrados en la estación de Escuelas Aguirre. El NO muestra la típica variación estacional de las emisiones procedentes del tráfico en ambientes urbanos, con valores máximos en los meses de Otoño - Invierno superando en ocasiones los 250 µg/m<sup>3</sup>, y una marcada disminución durante los de Primavera y Verano. En cuanto al NO<sub>2</sub>, se han registrado valores elevados en Invierno asociados en parte a la emisión directa de los tubos de escape de los vehículos, pero también en Verano por efecto del mayor grado de oxidación fotoquímica del NO a NO<sub>2</sub> debido a la mayor concentración de especies oxidantes en la atmósfera, O<sub>3</sub> principalmente, en esta época del año. Tanto para el NO como para el NO<sub>2</sub> se puede apreciar un mínimo acusado durante el mes de Agosto, debido a la reducida presencia de vehículos en la ciudad de Madrid con motivo de las vacaciones estivales. Por su parte, el SO<sub>2</sub> presenta una evolución estacional muy similar a la del NO, aunque con valores mucho más reducidos. Merece la pena destacar los bajos niveles de SO<sub>2</sub>, registrados entre los meses de Mayo y

Octubre (por debajo de 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) durante el periodo oficial de apagado de las instalaciones comunitarias de calefacción. La tendencia decreciente en los niveles de SO<sub>2</sub> observada en los últimos años en la ciudad de Madrid, refleja el efecto de las medidas dirigidas a fomentar el cambio de combustible en calderas de calefacción que utilizan carbón por parte del Ayuntamiento en Madrid. Si bien es necesario puntualizar que todavía no se ha eliminado por completo el uso de este combustible fósil, que se compagina con otros, como el gasoleo tipo C, para este uso. De hecho hasta Marzo de 2007 aún había contabilizadas en Madrid 1800 calderas de carbón en funcionamiento. Asimismo además del transporte por carretera, los procesos de combustión no industrial continúan siendo el principal emisor de SO<sub>2</sub> en esta ciudad, según apunta el Informe "Calidad del aire en ciudades: Clave de la sostenibilidad urbana" publicado por el Observatorio de la Sostenibilidad en España.

### 2.4.5. 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 2007. En la Figura 2.4.10 se han representado los valores medios horarios de concentración de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y de las especies contaminantes gaseosas, registradas en esta estación a lo largo de los distintos meses del año 2007. .

En los meses de Invierno se ha podido apreciar para el caso de los contaminantes gaseosos típicos de las emisiones del tráfico y de las instalaciones de combustión residenciales (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y CO), mayores valores medios en relación a los de Verano. Asimismo se han detectado dos máximos diarios de concentración en las horas de mayor flujo de tráfico, entre las 07:00 y las 10:00 h de la mañana y las 19:00 y 22:00 h de la tarde (hora local), típicos de entornos urbanos (Querol et al., 2001; Artíñano et al., 2003).

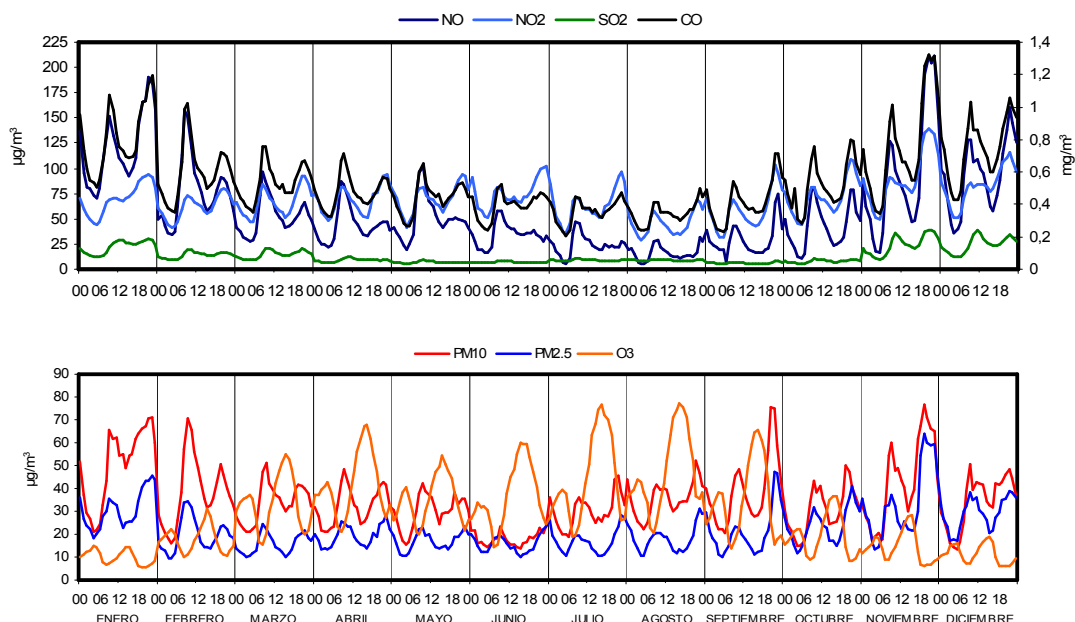


Figura 2.4.10. Evolución anual de los niveles horarios medios para cada mes de NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y O<sub>3</sub> en la estación de Escuelas Aguirre durante 2007.

Esta evolución diaria es también apreciable en los valores de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> lo cual indica la fuerte asociación entre los niveles de concentración de partículas y las emisiones procedentes del tráfico.

En el periodo de Verano, los valores de los contaminantes gaseosos (salvo el O<sub>3</sub>) y de partículas han sido más reducidos que en el de Invierno. Se pueden apreciar aún los dos máximos diarios identificados con el tráfico aunque los aumentos no han sido tan acusados. Durante este periodo intervienen 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.

El O<sub>3</sub> por su parte, ha registrado sus valores más altos en los meses de Primavera y fundamentalmente en los de Verano, con un máximo pronunciado entre las 14:00 y las 18:00 h (UTC). 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 y Pandis, 1998).

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 seleccionado el mes de Enero como ejemplo de situación invernal típica y el de Agosto como representativo del periodo estival (Figura 2.4.11).

En el mes de Enero se aprecia en primer lugar un máximo relativo en los niveles de PM<sub>10</sub>, NO y SO<sub>2</sub> entre las 07:00 y las 10:00 h, (UTC) asociado al incremento de las emisiones por efecto del intenso tráfico matinal. 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) la capa de mezcla está menos desarrollada disminuyendo el grado de inestabilidad atmosférica y aumenta el flujo de tráfico, lo que produce la formación de un segundo máximo relativo de las mismas características que el primero.

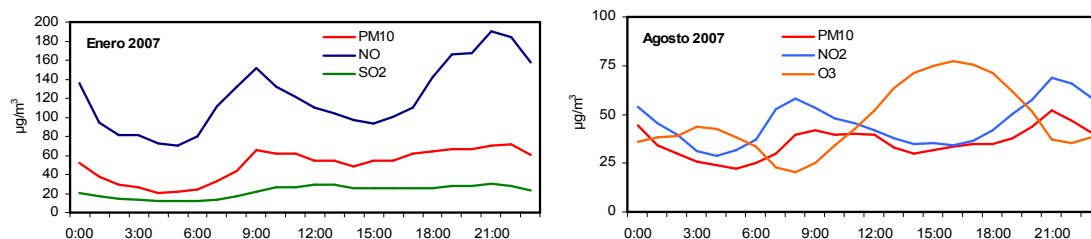


Figura 2.4.11. Evolución diaria de niveles de PM<sub>10</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y/o O<sub>3</sub> durante los meses de Enero y Agosto de 2007 en la estación de Escuelas Aguirre

En el mes de Agosto se pueden detectar de nuevo, los dos máximos de primera hora de la mañana y última de la tarde con origen principalmente en las emisiones del tráfico, aunque con menores valores asociados que en el caso anterior. Hay que destacar que el O<sub>3</sub> presenta durante el periodo Abril-Septiembre un acusado máximo a mediodía, coincidente con un descenso en los niveles de NO<sub>2</sub> y especialmente de NO, el cual prácticamente reduce sus niveles al mínimo. En este periodo los máximos matutinos de NO<sub>2</sub> son del mismo orden o superiores que los del NO. 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.

Por último se ha tratado 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. En la Figura 2.4.12 se han representado los valores horarios de partículas y contaminantes gaseosos frente a la dirección del viento, durante el periodo nocturno en meses de Invierno y durante el diurno en meses de Verano.

Al representar los datos correspondientes al año entero, estos se distribuyen homogéneamente a lo largo de los distintos sectores de procedencia del viento. Es decir no se pudo apreciar la existencia de una relación entre valores elevados de concentración y una dirección de viento predominante. Sin embargo como ya se comentó, en la cuenca aérea de Madrid se produce un ciclo de viento diario a escala regional, durante la mayor parte de los meses de Verano y también en periodos de estabilidad atmosférica producidos en meses de Otoño e Invierno. Este ciclo se caracteriza por presentar flujos de viento durante el periodo nocturno procedentes del NE, mientras que durante las horas centrales del día (periodo diurno) dichos flujos presentan una componente preferente del SW. El flujo correspondiente al periodo diurno es más intenso y duradero durante los meses de Verano, mientras que en Invierno lo es el nocturno.

En consecuencia se ha podido apreciar una cierta relación entre los valores horarios máximos registrados en el periodo nocturno en Invierno y en el diurno en Verano, con direcciones de viento comprendidas en el sector N-NE y S-SW respectivamente. Es decir, el emplazamiento de medida se ve afectado en los distintos periodos del día por las emisiones de contaminantes gaseosos y partículas generadas en las zonas de la ciudad y de su entorno situadas en estos sectores.

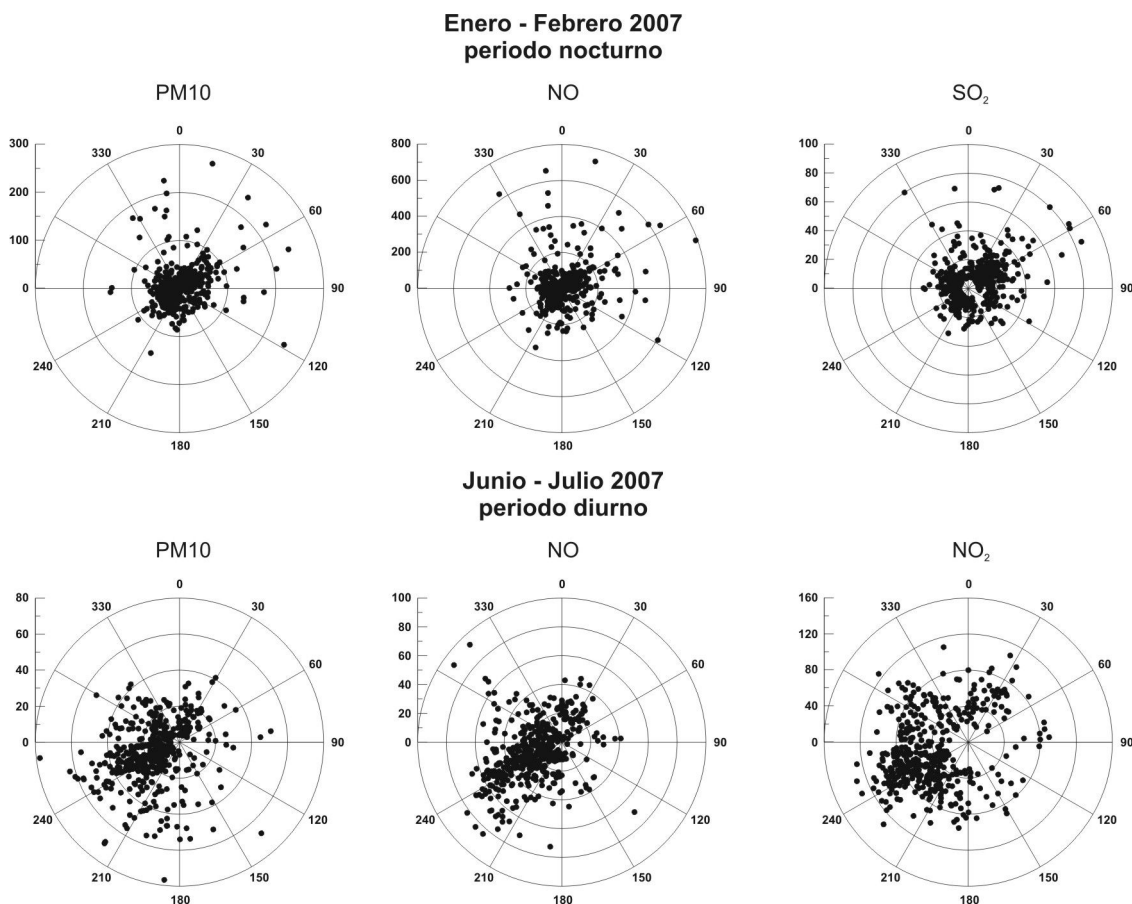


Figura 2.4.12. Correlación entre los niveles medios horarios de PM<sub>10</sub>, NO, SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> en la estación de Escuelas Aguirre y la dirección del viento para los meses de Enero-Febrero y Junio-Julio de 2007 en los periodos nocturno y diurno, respectivamente.

#### 2.4.6. Interpretación de series mensuales de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>

A lo largo del año 2007 se ha llevado a cabo diariamente un análisis de los niveles de material particulado atmosférico, en función de su correlación con los niveles simultáneos de contaminantes gaseosos propios de fuentes antropogénicas (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>,...), 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 2007 en Madrid, se muestran en la Figura 2.4.13.

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 de NO, CO, SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>.

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 entre los meses de Junio 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 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 O<sub>3</sub>. 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 2.4.13, la mayor parte de estos episodios se han producido en los meses de Noviembre y Diciembre.

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.

En la Figura 2.4.14 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 se calcularon y analizaron las retrotrayectorias diarias, se ha realizado un estudio comparativo entre los resultados obtenidos para este periodo 1996-2000 y el año de estudio 2007.

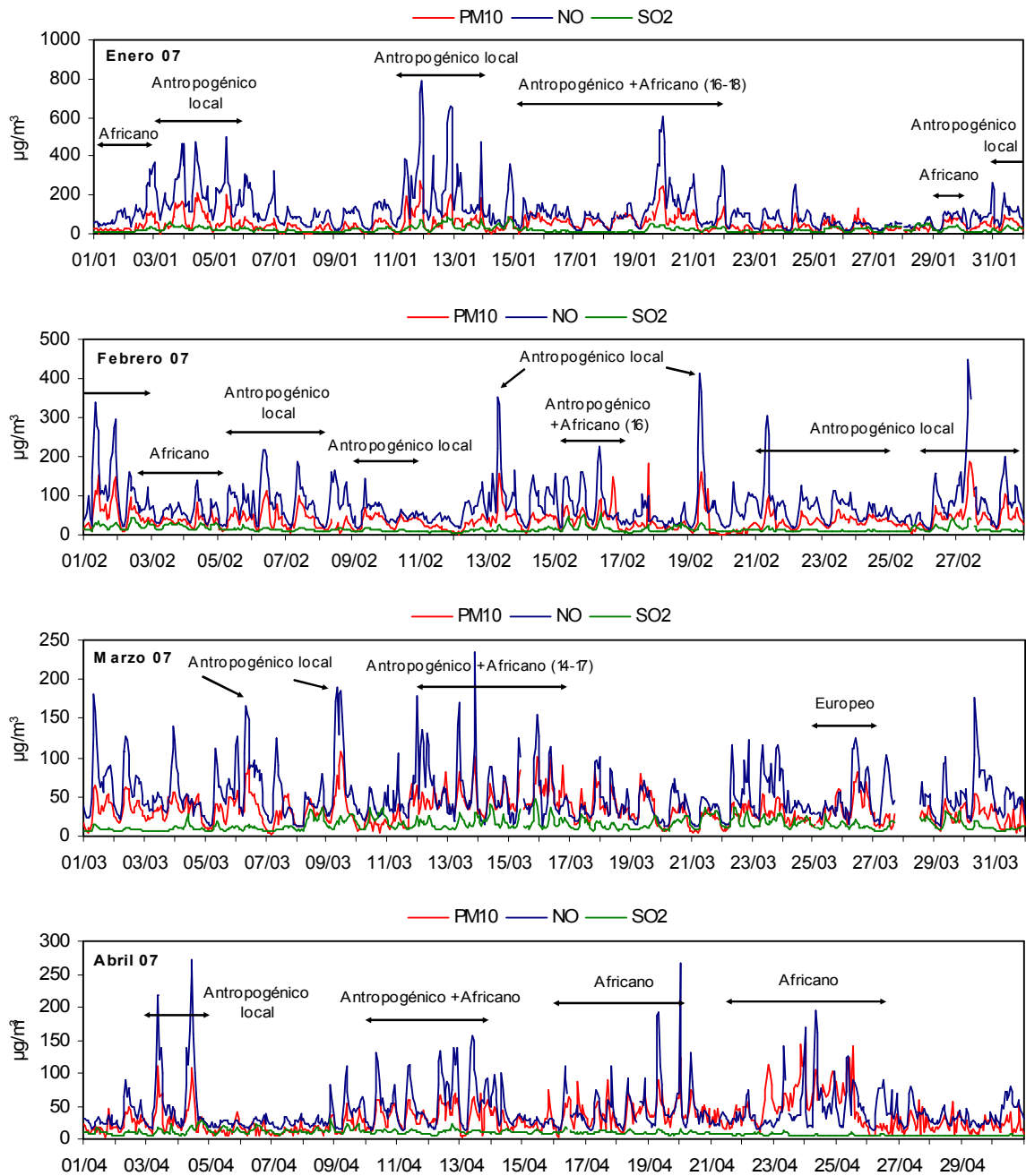


Figura 2.4.13. Series temporales de valores medios horarios de PM<sub>10</sub>, NO y SO<sub>2</sub> (en Invierno) o NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> (en Verano) para los meses de Enero de 2007 a Abril de 2008 en la estación de Escuelas Aguirre . Se indican los episodios intensos de contaminación antropogénica de origen local, de recirculación regional de masas de aire, de aporte de contaminantes desde el continente europeo y de intrusión de masas de aire de origen africano.

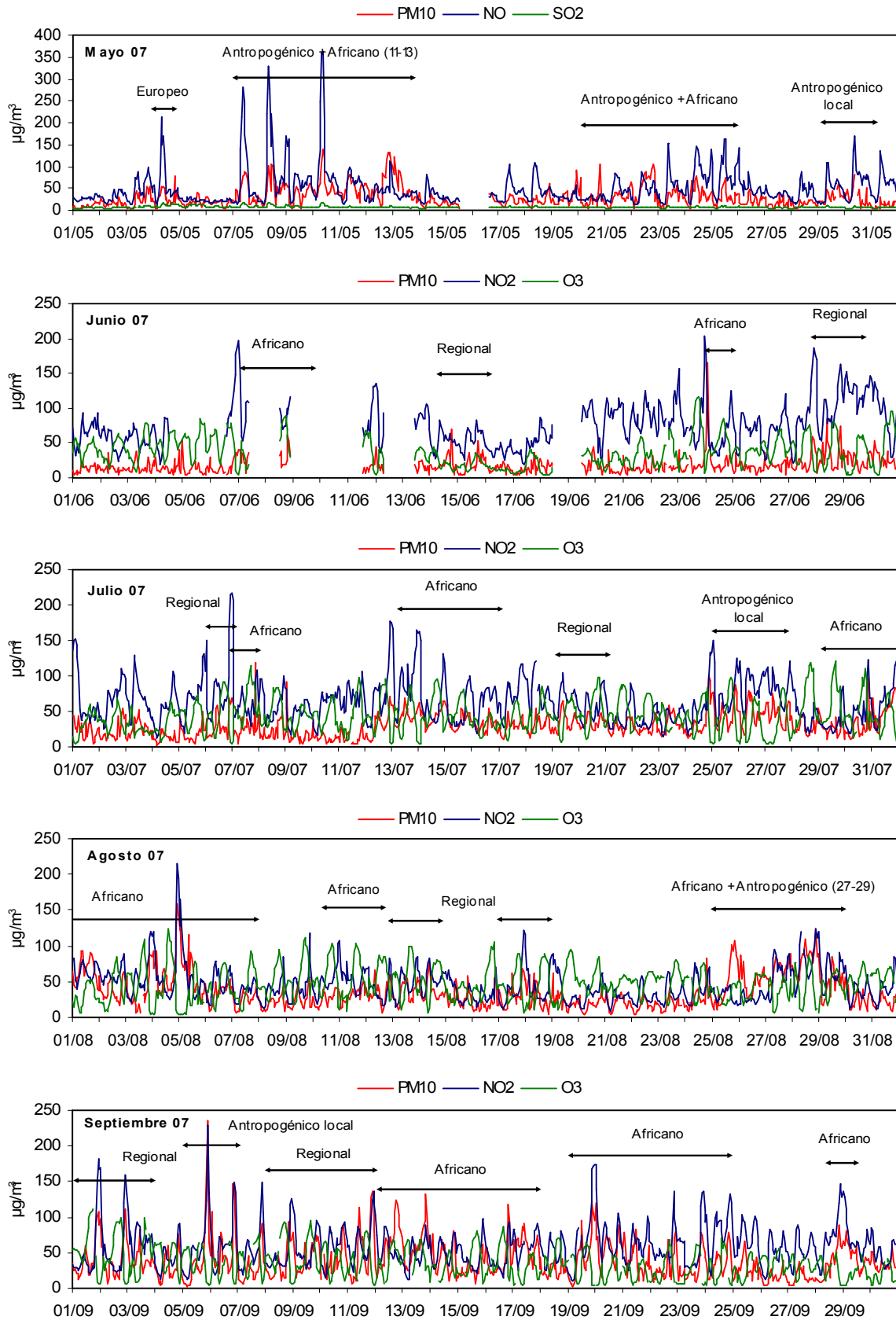


Figura 2.4.13. Continuación.



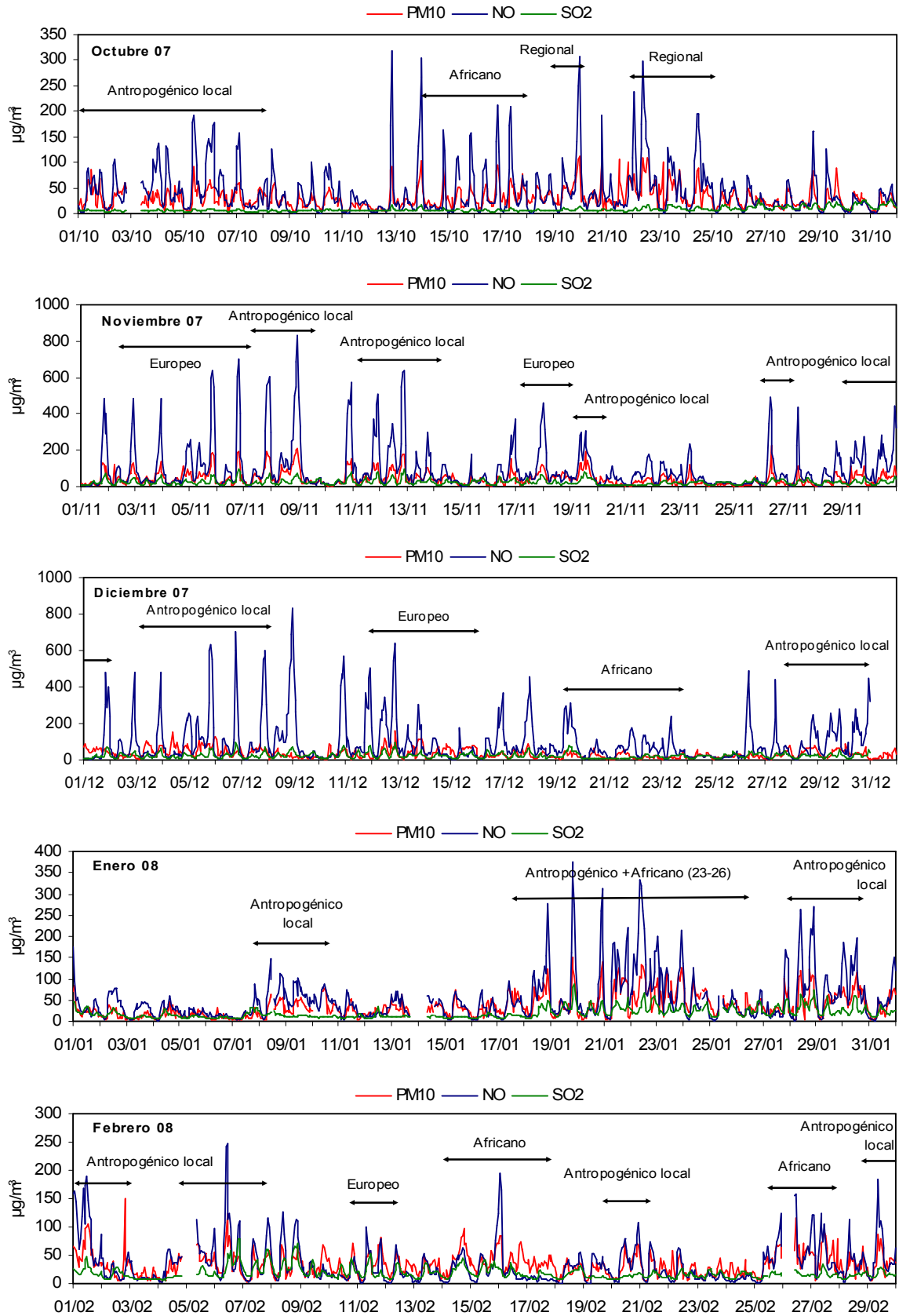


Figura 2.4.13. Continuación.

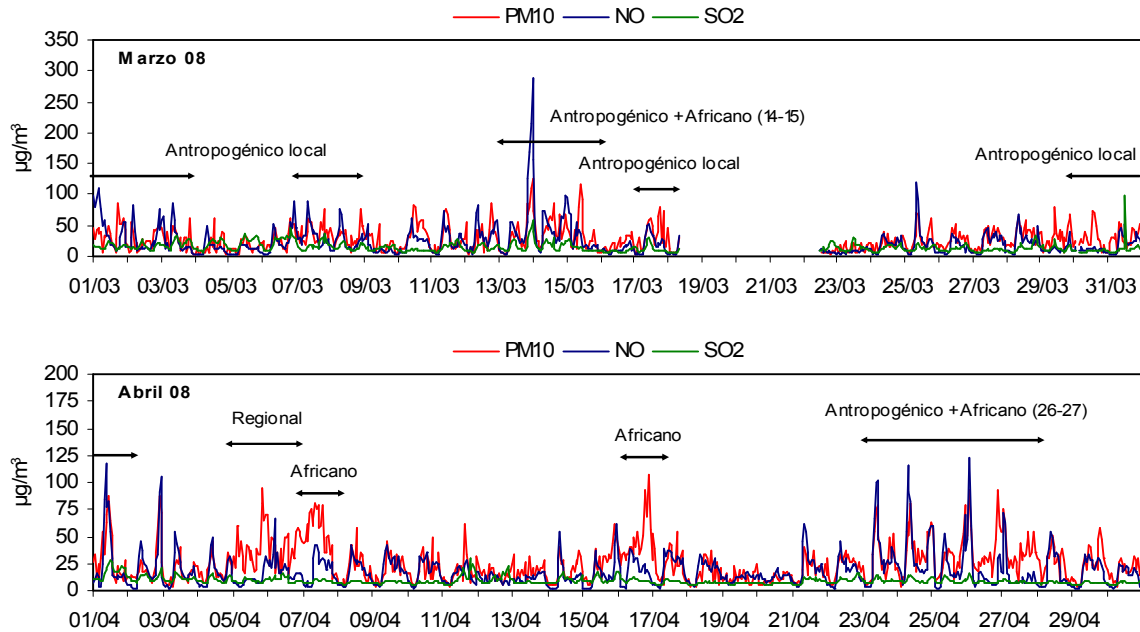


Figura 2.4.13. Continuación.

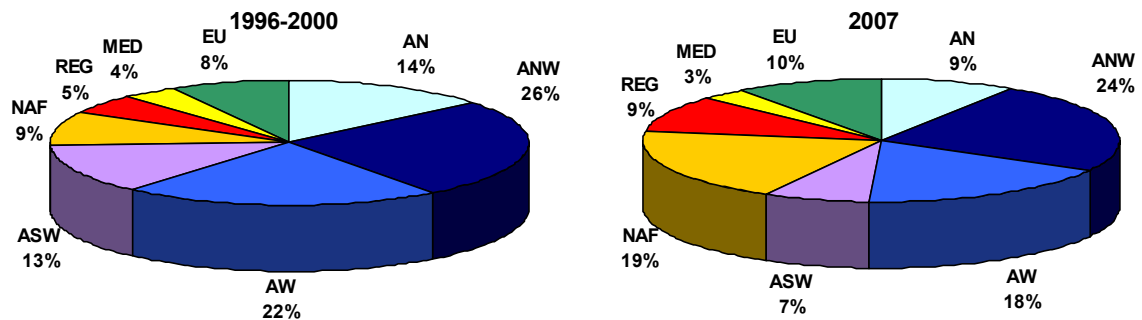


Figura 2.4.14. Frecuencia anual promedio para el periodo 1996-2000 (izquierda) y en 2007 (derecha) de los diferentes escenarios de transporte atmosférico identificados para Madrid. AT, advección atlántica; AN, atlántico Norte, ANW, atlántico Noroeste; AW, atlántico Oeste; ASW, atlántico Sudoeste; NAF, advección africana; MED, transporte desde la cuenca mediterránea; EU, transporte desde Europa central; REG: recirculación regional.

La comparativa entre el periodo 1996-2000 y el año de estudio 2007, muestra que las mayores frecuencias de procedencia de las masas corresponden al sector Atlántico (Norte, Noroeste, Oeste y Sudoeste) en conjunto para ambos casos (75% y 58% respectivamente). Sin embargo durante el año 2007 se han reducido las frecuencias de todos estos sectores, siendo más significativas las correspondientes al sector ASW y al AN. En estos sectores se ha reducido en prácticamente la mitad dicha frecuencia.

En contraste, el sector norteafricano, ha aumentado notablemente en un 10% su frecuencia como origen de las masas de aire. Durante 2007 se han producido más situaciones de transporte de polvo africano hasta el centro de la Península, de lo que es habitual.

Por último merece la pena comentar que los sectores europeo y regional también han visto aumentada la frecuencia con la que las masas de aire tienen su origen en ellos. Lo más reseñable es el aumento del sector regional, que ha visto aumentada del 5 al

9% su frecuencia anual de ocurrencia. Un aumento de las situaciones de pantano barométrico entre los meses de Enero y Febrero, que pueden generar este tipo de trayectorias podría explicar este incremento. Además 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 mayor número de situaciones identificadas de recirculación a escala regional, ya que en muchas ocasiones durante episodios de alta estabilidad atmosférica, las retrotrayectorias calculadas no pueden representar los flujos de aire que se producen con una resolución espacial igual o inferior a la de los datos de cálculo utilizados (Stohl, 1998).

En la Tabla 2.4.2 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 2.4.2. Frecuencia anual y niveles medios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> 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	ANW	AW	ASW	NAF	REG	MED	EU
	9%	24%	18%	7%	19%	9%	3%	10%
<b>Madrid</b>								
PM <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	32	37	40	51	49	50	31	43
PM <sub>2.5</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	16	19	19	23	21	25	19	23

En el caso de la fracción PM<sub>10</sub> los mayores niveles medios de concentración de partículas han correspondido 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<sub>2.5</sub> 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, suelen generarse aumentos en la concentración de partículas finas emitidas directamente por tubos de escape de vehículos o chimeneas en procesos de combustión, o formadas a partir de procesos que dan lugar a la formación de aerosoles secundarios en la atmósfera, que involucran reacciones fotoquímicas. Las trayectorias de origen europeo por su parte han presentado también niveles de concentración de PM<sub>2.5</sub> relativamente elevados. Los flujos de aire de este tipo, podrían dar lugar al transporte de partículas antropogénicas desde regiones urbanas e industriales del Centro y Norte de Europa. Además se han producido con frecuencia en los meses de Otoño e Invierno, en los que aumenta la emisión de partículas submicrométricas asociadas a las instalaciones de calefacción y agua caliente. El hecho de que el sector ASW presente niveles medios de PM<sub>2.5</sub> del mismo orden que el EU, podría explicarse por el hecho de que estas trayectorias normalmente van asociadas a intrusiones de polvo Norteafricano con recorrido atlántico. Estas intrusiones llevan asociado un elevado tiempo de residencia de la masa de aire desde la región fuente de polvo mineral en el tercio Sur del Sáhara o en el Sahel, hasta el centro 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 permanecen más tiempo en la masa de aire transportada.

Las menores concentraciones medias de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> corresponden a retrotrayectorias con origen en los sectores oceánicos (AN-ANW-AW), por estar asociados a condiciones de advección de masas de aire limpias y al paso de frentes con precipitación asociada.

### 2.4.7. Episodios de partículas

Como resultado del análisis de los datos realizado hasta el momento, se ha puesto de manifiesto la existencia de 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 se han registrado incrementos relativos en los niveles de material particulado atmosférico en Madrid, con la excepción de los periodos de advección atlántica, durante los cuales se han reducido de modo generalizado los niveles de concentración de partículas. En la Tabla 2.4.3 se presentan los niveles medios, máximos y mínimos de concentración de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> así como la granulometría característica de cada tipo de evento. En la Tabla 2.4.4 y en la Figura 2.4.15 se muestra la evolución estacional a lo largo de 2007 de los distintos episodios identificados.

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 periodos o episodios en los que los niveles de concentración de partículas han experimentado un claro aumento o descenso relativo respecto de sus niveles medios. Los valores que se presentan en las Tablas 5.3 y 5.4 consideran únicamente los días en los que se observa la influencia sobre los niveles de partículas en dichos episodios. Por su parte en la Tabla 2.4.2 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.

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, que llevan asociada una elevada concentración de partículas de origen desértico. 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, 2003; Rodríguez et al., 2002; Viana et al., 2002; Escudero et al., 2005; Salvador et al., 2008). Cuando tienen lugar y según la zona afectada, pueden ocasionar un abrupto incremento en los niveles de concentración de partículas registrados en superficie.

A lo largo de 2007 en la estación de Escuelas Aguirre en Madrid, se han producido aportes de polvo desértico africano durante 81 días. Los niveles medios diarios durante este tipo de episodios han sido de 49  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y de 21  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  (Tabla 2.4.3). Mientras que el rango de variación de los mismos ha sido de 16 a 96  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y de 11 a 43  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ . Hay que puntualizar que en muchos de estos procesos de transporte de polvo a larga distancia que han afectado a la región de Madrid, ha habido un claro solapamiento con las emisiones procedentes de fuentes

locales. En estos casos la subida drástica de los niveles superficiales de partículas es producto de ambos aportes.

Estacionalmente ha sido durante el periodo de Julio a Septiembre, cuando dichos aportes han sido más frecuentes (Tabla 2.4.4). Durante el resto del año sin embargo tales episodios han seguido produciéndose, especialmente entre los meses de Abril y Junio. En los periodos Enero-Marzo y Octubre-Diciembre la ocurrencia de estos episodios ha sido mucho menor, teniendo lugar únicamente durante 14 y 9 días de los mismos, respectivamente.

#### Episodios antropogénicos locales

Este tipo de episodios está caracterizado por presentar elevados niveles de partículas coincidentes con altos valores relativos de contaminantes gaseosos de origen local (NO, CO, SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>), y que en general aumentan a lo largo de varios días por las condiciones atmosféricas que favorecen la acumulación de los mismos.

Estos eventos han sido los producidos con mayor frecuencia en el área urbana de Madrid a lo largo de 2007, 93 días identificados, y los que han tenido mayores niveles medios de concentración asociados, 61 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y 29 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup> (Tabla 2.4.3). Durante estos episodios los niveles medios diarios han variado entre 34 y 114 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y entre 14 y 66 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup> y han tenido lugar con mayor frecuencia en el primer y el último trimestre del año (el 73% de los días). 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 2007 se han contabilizado 23 días con predominio de las circulaciones de masas de aire a escala regional en la cuenca aérea de Madrid (Tabla 2.4.4 y Figura 2.4.15). 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. (2003) 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 de 45 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y de 21 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>. Los rangos de variación para los niveles medios diarios fueron de 22 a 70 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, y de 9 y 40 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>.

#### Episodios de aportes de PM desde el continente europeo

Durante el año 2007 y según el análisis meteorológico realizado, basado en el análisis de retro trayectorias y boletines meteorológicos diarios, el 10% de los días del año las

masas de aire que afectaron a Madrid procedieron de los sectores central y oriental del continente europeo (Figura 2.4.14).

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 PM<sub>10</sub> o PM<sub>2.5</sub> es muy pequeña y difícil de detectar.

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 19 días del año 2007 (Tabla 2.4.4 y Figura 2.4.15).

Este tipo de episodios se ha detectado en los meses de Marzo, Mayo y sobre todo de Noviembre y Diciembre. Durante estos días se registraron en promedio concentraciones de 46 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y de 27 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>. Estos valores han sido junto a los de episodios regionales, los niveles más reducidos correspondientes a los distintos tipos de episodios de altos niveles identificados. Los niveles medios diarios oscilaron entre 21 y 87 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y entre 13 y 61 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>.

#### 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. En la cuenca aérea de Madrid se han identificado un total de 69 días a lo largo de 2007 en los que los niveles de concentración de partículas en superficie, han sido especialmente reducidos por efecto de dichos procesos (Tabla 2.4.4 y Figura 2.4.15).

Las retrotrayectorias correspondientes a estos días, han indicado un origen mayoritario en distintos sectores del Océano Atlántico. El más frecuente ha sido el sector ANW, seguido de los sectores AW y 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, 22 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, y 12 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>.

Pese a que las advecciones de masas de aire de origen atlántico se producen prácticamente durante todo el año, especialmente entre los meses de Octubre y Febrero, hay que destacar que durante 2007 se produjo un inusual aumento en la frecuencia de ocurrencia durante el Verano (Figura 2.4.15). En concreto entre el mes

de Junio y la primera quincena del de Julio. Pese a que los niveles de precipitación en este periodo no fueron excesivamente elevados, sí que se produjo una continua e inusual renovación de las masas de aire de la cuenca. Por ello, especialmente en Junio, los niveles de concentración de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  fueron mucho más bajos de lo habitual, ya que no se dio lugar a que se desarrollasen los episodios de recirculación regional y de intrusión sahariana típicos de esta época del año.

Tabla 2.4.3. Niveles promedio, máximo y mínimo de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2,5</sub> calculados para los principales episodios de partículas identificados a lo largo del año 2007: 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. n: número de días en el año.

	PM <sub>10</sub>		PM <sub>2,5</sub>		n
	Promedio	Max.	Min.	Promedio	
Intrusión africana	49	96	16	21	81
Antropogénico local	61	114	34	29	93
Recirculación regional	45	70	22	21	23
Aporte PM desde EU	46	87	21	27	19
Advección atlántica	22	34	11	12	69

	PM <sub>2,5</sub> /PM <sub>10</sub>	
	Promedio	Max.
Intrusión africana	0,45	0,89
Antropogénico local	0,48	0,79
Recirculación regional	0,47	0,69
Aporte PM desde EU	0,60	0,78
Advección atlántica	0,54	0,86



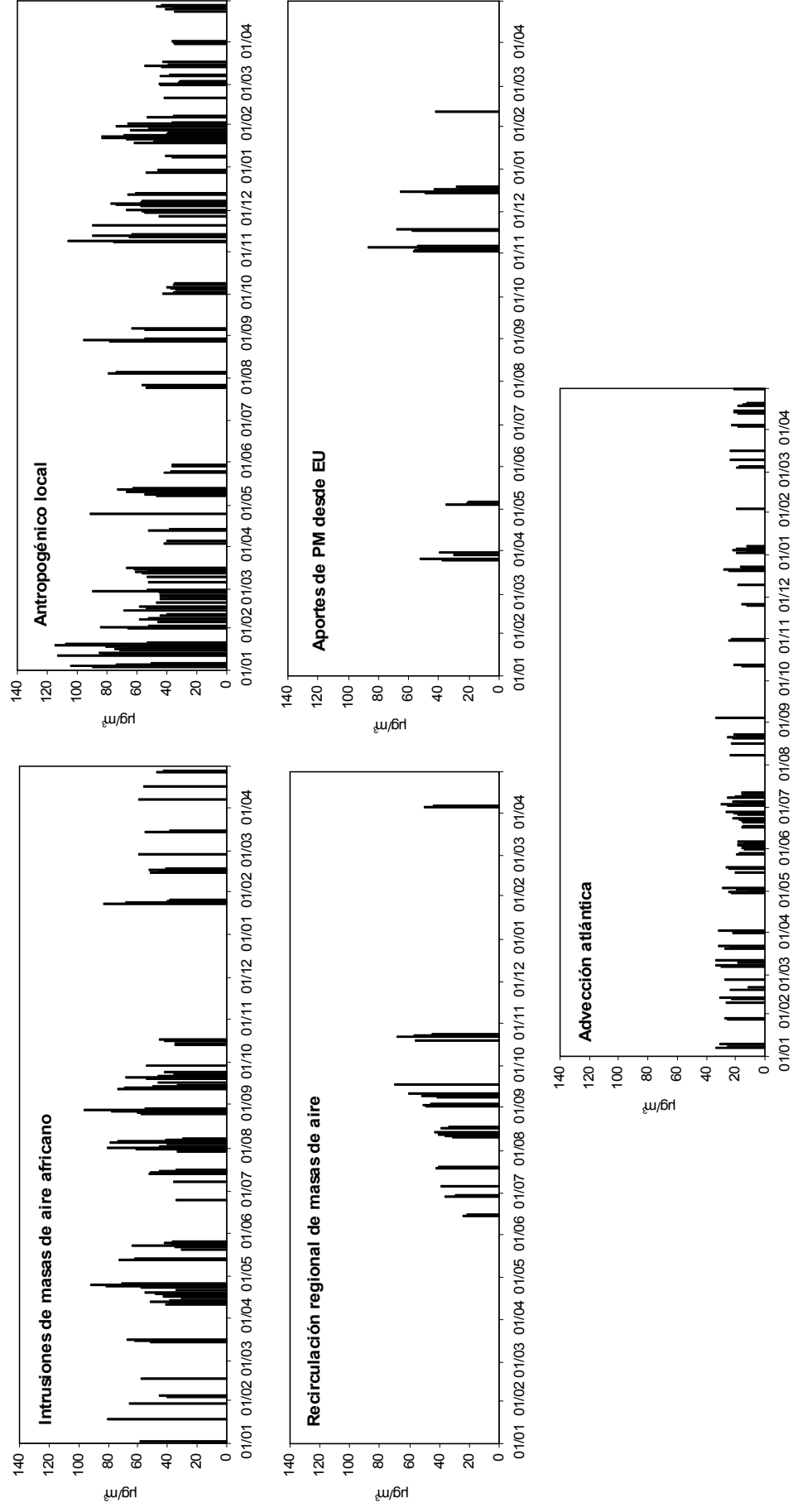


Figura 2.4.15. Evolución estacional en el periodo de estudio de los niveles medios diarios de  $PM_{10}$  en la estación de Madrid en función de los principales tipos de episodio de partículas.

Tabla 2.4.4. Estacionalidad de los principales episodios de partículas identificados.

<b>Episodios de partículas (2007)</b>				
	<b>Ene-Mar</b>	<b>Abr-Jun</b>	<b>Jul-Sep</b>	<b>Oct-Dic</b>
	(n días)	(n días)	(n días)	(n días)
Intrusión africana	14	24	34	9
Antropogénico local	41	15	10	27
Recirculación regional	0	4	15	4
Aporte PM desde EU	4	3	0	12
Advección atlántica	19	28	15	7

### 2.4.8 Resumen y Conclusiones

En este apartado se han presentado los primeros resultados obtenidos en un estudio llevado a cabo en la ciudad de Madrid, durante el año 2007 y los cuatro primeros meses de 2008. Los principales objetivos del mismo han sido la determinación de niveles de concentración de partículas en distintos rangos de tamaño y el estudio de su variabilidad y de los principales procesos y fuentes involucrados.

Se han recogido y estudiado los datos tanto de concentración de partículas como de distintas especies contaminantes gaseosas, 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 de este año se han registrado en continuo los niveles horarios de PM<sub>10</sub> con un equipo basado en el método de microbalanza oscilante, así como los de las especies gaseosas NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO y O<sub>3</sub>. Puesto que la estación no disponía de un monitor automático para la medida de PM<sub>2.5</sub>, se han utilizado los datos registrados en la estación de Recoletos con otro equipo basado en el método de microbalanza oscilante. Esta estación es de características similares a la de Escuelas Aguirre y se encuentra ubicada a unos 700 m de la misma.

Los niveles medios de concentración de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> registrados en Escuelas Aguirre durante 2007, han sido de 42 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y de 20 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>. Hay que decir que ambas series de datos han sido corregidos a partir de factores obtenidos como resultado de un estudio de intercorrelación entre los equipos automáticos y los manuales. Las especies contaminantes gaseosas han presentado valores reducidos de SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>, 13 µgSO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> y 29 µgO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, y relativamente elevados de CO y NO<sub>x</sub>, 0,5 mgCO/m<sup>3</sup>, 57 µgNO/m<sup>3</sup> y 68 µgNO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. 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. (2008). Hay que hacer notar que con respecto a un estudio realizado en el mismo emplazamiento entre los años 1999 y 2000, parece que se ha producido una disminución en los niveles medios de concentración de partículas (46 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y 35 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>) y gases (20 µgSO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, 1,3 mgCO/m<sup>3</sup> y 173 µgNO<sub>x</sub>/m<sup>3</sup>) con excepción del O<sub>3</sub> (28 µgO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>). Esta disminución se ha asociado en parte al plan de sustitución de los sistemas de calefacción domésticos que utilizan calderas comunitarias de carbón en la ciudad de Madrid y en parte a la construcción de un túnel subterráneo en las cercanías de la estación. Dicho túnel tiene el efecto de reducir el número de vehículos que circulan diariamente junto a la misma, así como la intensidad de los atascos en los semáforos más cercanos a ella.

El valor medio a lo largo del año de la relación PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>, ha sido de 0.51, lo que indica una reducción importante del contenido de partículas finas en relación al obtenido en el anterior estudio (0.79). De todas formas este valor medio así como su evolución a lo largo del año, debe interpretarse con extrema precaución, ya que se han utilizado datos de concentración de PM<sub>2.5</sub> registrados en un emplazamiento distinto al de Escuelas Aguirre (Recoletos situado a 700 m aproximadamente). Pese a que estos datos de PM<sub>2.5</sub> se han corregido con los datos obtenidos con un equipo manual en Escuelas Aguirre, no pueden considerarse como completamente representativos para este emplazamiento.

A lo largo de 2007 el valor límite diario de 50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, se ha superado en este emplazamiento durante 101 días. Según el estudio de identificación de situaciones episódicas de altos niveles de concentración de partículas, 35 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 las Directivas 1999/30/CE y 2008/50/CE (valor límite anual de 40

$\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y un máximo de 35 superaciones al año del valor límite diario de  $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) se incumplirían tanto el requerimiento correspondiente al valor límite anual, como el relativo al número máximo de superaciones del valor límite diario. En cuanto a los niveles de concentración de PM<sub>2.5</sub>, el nivel medio anual registrado en la estación de Recoletos y corregido con respecto de los datos gravimétricos obtenidos en Escuelas Aguirre durante 2007, no llegaría a superar el valor límite anual para el año 2015 de  $25 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ , aunque sí se igualaría el valor objetivo para 2015 de  $20 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ , ambos establecidos por la Directiva 2008/50/CE.

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 2007. De esta manera se ha calculado un aporte neto de polvo de origen desértico a la media anual de PM<sub>10</sub> de  $4 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y un total de 31 superaciones del valor límite diario de  $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , atribuibles a dicho aportes de polvo Africano. En consecuencia una vez eliminados tales aportes naturales se obtendría en Escuelas Aguirre un valor medio anual de PM<sub>10</sub> de  $38 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , y un total de 70 superaciones del valor límite diario de concentración de PM<sub>10</sub>.

La evolución a lo largo de los meses de los niveles medios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, presenta sus máximos valores en los meses de Invierno ( $> 45 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y  $20 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ ), especialmente en Enero y Noviembre, durante episodios antropogénicos en condiciones de alta estabilidad atmosférica.

En estos periodos los niveles horarios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, han mostrado una evolución similar a la de los de NO<sub>x</sub> y CO, por lo que su origen se asocia a las emisiones procedentes del tráfico y de las instalaciones de combustión localizadas en las zonas residenciales cercanas a la estación de medida. La evolución media diaria se ha caracterizado por presentar dos máximos relativos de concentración durante las horas de mayor flujo de tráfico (entre las 07:00 y las 10:00 h de la mañana y las 19:00 y 22:00 h de la tarde, hora UTC). Este tipo de episodios han sido los producidos con mayor frecuencia en el área urbana de Madrid (93 días a lo largo del año 2007), y los que han tenido asociados los niveles medios de concentración más elevados ( $61 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y  $29 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ ).

Durante estos meses también se han producido episodios de altos niveles relativos de concentración de partículas, en condiciones de advección de masas de aire desde el continente europeo. Tales episodios han sido menos frecuentes que los anteriores (19 días a lo largo del año 2007) y con menores niveles medios de concentración ( $46 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y  $27 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ ). Durante los mismos es posible que se hayan producido aportes de partículas procedentes del continente europeo, que se hayan incorporado a las emisiones originadas por las fuentes locales y regionales que afectan al área de estudio.

En el caso del PM<sub>10</sub>, se ha podido apreciar que en los meses de Verano, sobre todo Agosto y Septiembre, se han alcanzado también valores relativamente elevados ( $> 35 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) no así en el caso de la fracción fina puesto que entre los meses de Mayo y Agosto es cuando se han registrado los menores valores de concentración de PM<sub>2.5</sub> ( $< 18 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ ). Esto ha sido debido a mayores aportes de partículas de granulometría gruesa. Cabe destacar en este grupo las de origen terrestre, resuspendidas por efecto del viento y por procesos de naturaleza convectiva durante episodios de recirculación regional de masas de aire, o bien transportadas desde regiones desérticas en el caso de las intrusiones de polvo Africano.

A lo largo de 2007 se han producido en Madrid aportes de polvo desértico africano durante 81 días y episodios de recirculación regional durante 23 días. Ambos tipos de episodios han sido detectados con mayor frecuencia entre los meses de Julio y Septiembre. Los niveles medios diarios durante los episodios de intrusión de polvo africano han sido de 49  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 21  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ . Por su parte durante los episodios de recirculación regional los valores medios de concentración han sido más reducidos, 45  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 21  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ .

También se han identificado episodios de bajos niveles de concentración de contaminantes, asociados a la advección de masas de aire de origen atlántico. En estos casos los valores de concentración de partículas se han reducido en promedio hasta 22  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 12  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ . Esta clase de episodio se ha detectado durante meses de Invierno y Primavera, en asociación directa con el paso de sistemas frontales de origen atlántico. Inusualmente se han producido este año con una frecuencia elevada durante el mes de Junio, lo que ha propiciado que haya sido el mes en el que se han registrado la menor media mensual de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> (24  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 14  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ ).

### 3. RESULTADOS: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE PM<sub>10</sub> Y PM<sub>2.5</sub>

#### 3.1. Melilla

##### 3.1.1. Composición y fuentes del material particulado (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub>)

El muestreo de material particulado atmosférico (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) en la Ciudad Autónoma de Melilla fue llevado a cabo entre 10/01/2007 y 25/04/2008, con una duración total de 16 meses. Tal como se describió en secciones anteriores, la estación de medida se encuentra sobre una de las terrazas del Ayuntamiento, ubicado en la Plaza de España (35°17'33.06"N, 2°56'12.99"W). Dicho emplazamiento representa los niveles de material particulado y otros contaminantes atmosféricos a los que se encuentra expuesta la población de forma habitual. Las principales fuentes de material particulado en el entorno directo de la estación son el tráfico de vehículos que circula por la ciudad y especialmente por la Plaza de España (a menos de 50 m al Este de la estación), el puerto (al Oeste, 150 m), y la central térmica (al Sur, 300 m).

Los equipos utilizados para el muestreo de partículas atmosféricas fueron captadores manuales de alto volumen PM1025 MCV a 30 m<sup>3</sup>/h con cabezales de corte para PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, utilizando filtros de fibra de cuarzo Munktell. Semanalmente se tomaron dos muestras de PM<sub>10</sub> y dos de PM<sub>2.5</sub>, lo que al finalizar el periodo de estudio resultó en un total de 105 muestras válidas de PM<sub>10</sub> y 109 de PM<sub>2.5</sub>. La totalidad de las muestras fue seleccionada para análisis, a excepción de 9 muestras de PM<sub>10</sub> y 5 de PM<sub>2.5</sub> consideradas como no válidas por problemas durante el muestreo. 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 PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Melilla se resumen en las Tablas 3.1.1a-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<sub>2.5-10</sub> (diferencia calculada entre PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>), se muestra en la Figura 3.1.1.

En promedio, la masa total de partículas determinada por medio de análisis químicos alcanza el 88-90% del peso determinado por gravimetría en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, respectivamente. Estos valores se encuentran dentro del rango habitual en comparación con 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 PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> oscilaron durante el periodo de estudio entre 19 y 113 µg/m<sup>3</sup> (PM<sub>10</sub>) y 7-45 µg/m<sup>3</sup> (PM<sub>2.5</sub>), con un promedio anual de 39 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> y 19 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>2.5</sub>. Estos niveles pueden considerarse representativos del periodo de estudio. Según los resultados presentados en las Tablas 3.1.1a y 3.1.1b y en la Figura 3.1.1, los principales componentes de PM<sub>10</sub> en Melilla son la materia mineral (29% de la masa), los compuestos inorgánicos secundarios (CIS; 24%) y la materia carbonosa (OM+EC, 22%), mientras que la fracción fina (PM<sub>2.5</sub>) está esencialmente compuesta por materia carbonosa (OM+EC, 37%) seguida por los CIS (31%). El aerosol marino, presente en ambas fracciones, representa un mayor porcentaje de la masa en PM<sub>10</sub> (12%) que en PM<sub>2.5</sub> (5%) debido a su granulometría gruesa, mientras que la suma de los elementos traza representan en ambos casos únicamente el 1% de la masa. La fracción indeterminada (que incluye principalmente agua y la incertidumbre analítica) es similar en ambas fracciones (10-12%). En cuanto a la fracción PM<sub>2.5-10</sub>, ésta se compone en su mayor parte por materia mineral (40%), con una contribución significativa de aerosol marino (18%), ambos componentes de

granulometría gruesa. Por el contrario, los aerosoles de granulometría típicamente fina (CIS y OM+EC) presentan una contribución menor en esta fracción con respecto a  $PM_{2.5}$  (17% y 9%, respectivamente). Esta composición de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_{2.5-10}$  puede considerarse representativa de una estación de fondo urbano en un entorno costero en España (Querol et al., 2008), confirmando así esta clasificación de la estación de medida realizada en secciones anteriores en base únicamente a los niveles medios anuales de PM.

Es interesante así destacar el predominio de la materia mineral en las fracciones gruesas ( $PM_{10}$  y  $PM_{2.5-10}$ ), que constituye uno de los rasgos característicos del material particulado en Melilla. Dicha materia mineral proviene de fuentes como la resuspensión del polvo depositado sobre las vías de tráfico, los aportes recibidos desde los desiertos africanos, las actividades de construcción y demolición en la ciudad, y la extracción de minerales en su entorno.

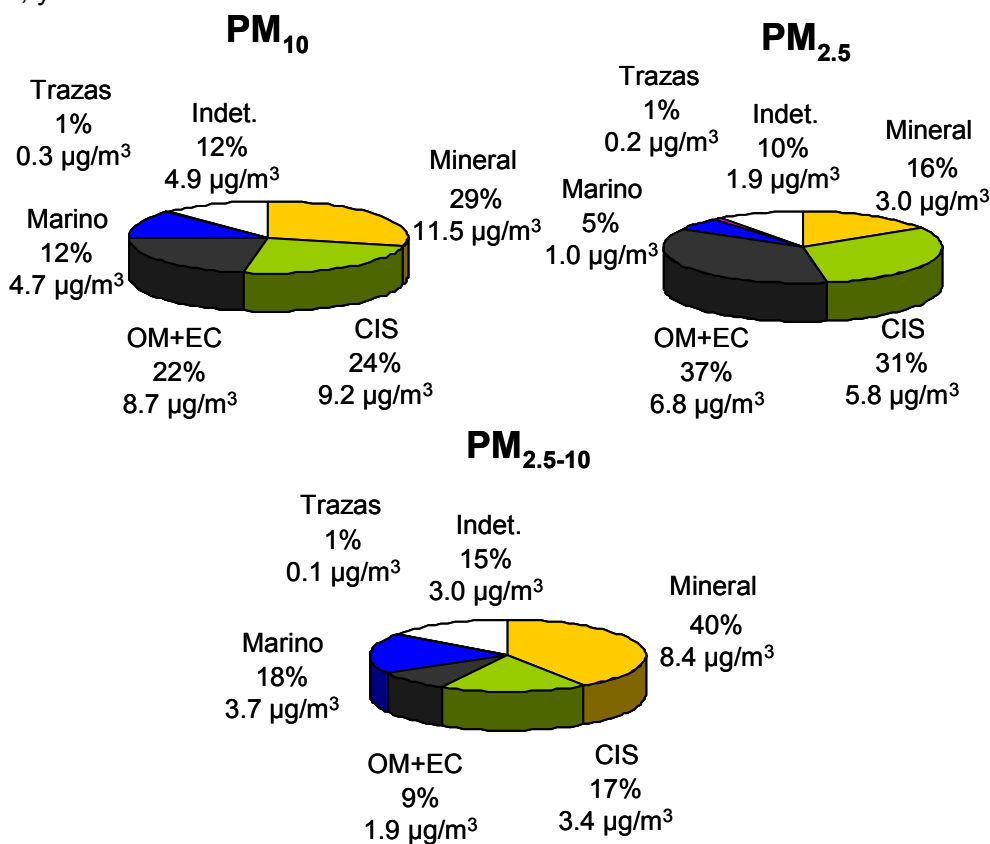


Figura 3.1.1. Composición media de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_{2.5-10}$  en Melilla durante 2007-2008. CIS: compuestos inorgánicos secundarios. OM+EC: materia orgánica y carbono elemental. Indet.: indeterminado.

La variabilidad del porcentaje de la masa indeterminada (10-12% en promedio anual) con respecto a las concentraciones diarias de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  se muestra en la Figura 3.1.2. 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 Melilla, 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 constante dentro del rango aproximado de -5% a 35% con las concentraciones más elevadas de  $PM_{10}$ . 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 PM<sub>10</sub>.

Por el contrario, en los rangos inferiores de concentración y especialmente en el caso de PM<sub>2.5</sub>, se observa que el % de indeterminación incrementa de forma muy marcada, alcanzando valores de 40-45% y especialmente de signo negativo para concentraciones de PM<sub>2.5</sub> < 10 µg/m<sup>3</sup>. Este resultado indica que se produce una sobreestimación 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). Así, estos errores son mucho más frecuentes en Melilla en PM<sub>2.5</sub> que en PM<sub>10</sub>, y se producen durante los días con menores concentraciones de partículas atmosféricas. Al igual que en PM<sub>10</sub>, la masa indeterminada en PM<sub>2.5</sub> no presenta ninguna tendencia estacional y viene determinada esencialmente por las concentraciones de PM<sub>2.5</sub>.

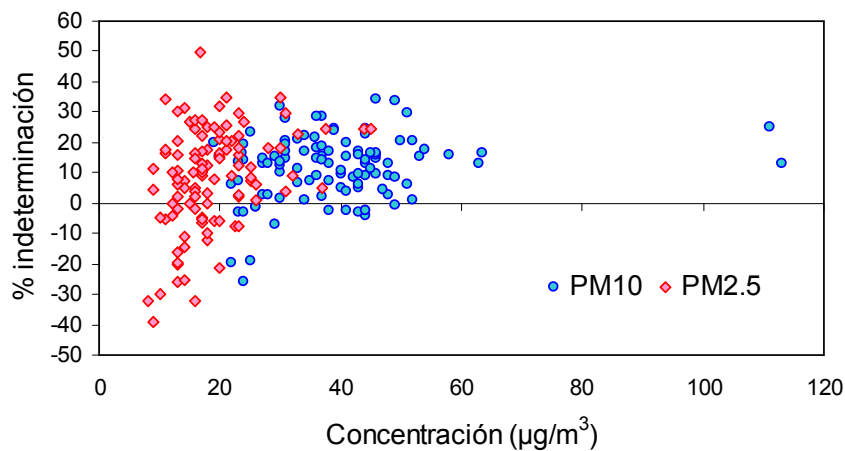


Figura 3.1.2. Relación entre la concentración media diaria de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Melilla y el % de masa indeterminada según los análisis químicos.

En base a los niveles y la composición química presentada en las Tablas 3.1.1.a y 3.1.1.b, es posible comparar los resultados con los valores límite establecidos por las directivas 1999/30/CE, 2004/107/CE y 2008/50/CE. Según los resultados, la concentración media anual de PM<sub>10</sub> registrada en Melilla no superaría el valor límite anual (40 µg/m<sup>3</sup>), aunque se encuentra muy próxima a él. El promedio anual de PM<sub>2.5</sub> no supera la obligación en materia de concentración de la exposición de la exposición (20 µg/m<sup>3</sup>) establecida para el año 2015, ni el valor objetivo de 25 µg/m<sup>3</sup> establecido para 2010, aunque de nuevo se encuentra muy próximo a estos valores. Finalmente, del conjunto de elementos traza analizados el único sometido a legislación específica es el Pb, con un nivel límite anual para el año 2010 de 500 ng/m<sup>3</sup>. Se contemplan también niveles objetivo para 2013 de Cd (5 ng/m<sup>3</sup>), As (6 ng/m<sup>3</sup>) y Ni (20 ng/m<sup>3</sup>). Los niveles medios anuales de estos elementos en Melilla (Pb=15 ng/m<sup>3</sup>, con un máximo diario de 89 ng/m<sup>3</sup>, Cd= 0.2 ng/m<sup>3</sup>, con un máximo diario de 1.5 ng/m<sup>3</sup>, As=0.6 ng/m<sup>3</sup>, con un máximo diario de 2.8 ng/m<sup>3</sup>, Ni=7 ng/m<sup>3</sup>, con un máximo diario de 136 ng/m<sup>3</sup>) se encuentran por tanto por debajo de dichos valores límite y objetivo, en promedio anual. Destaca únicamente el valor máximo diario alcanzado por el Ni (136 ng/m<sup>3</sup>), que aunque en promedio anual (7 ng/m<sup>3</sup>) no sobrepasa el valor objetivo, puede ser considerado elevado. El Ni es un trazador habitual de los procesos de combustión de fuel-oil y por tanto de las emisiones generadas por el tráfico marítimo y la generación eléctrica (centrales térmicas), ambas presentes en Melilla. Es por ello que ocasionalmente se registran niveles especialmente elevados de Ni, aunque en promedio anual no se supera el valor objetivo establecido en la legislación.



Tabla 3.1.1.a Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en PM<sub>10</sub>. N, n<sup>o</sup> de muestras, OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, CIS, compuestos inorgánicos secundarios. % det, porcentaje de determinación.

Melilla PM <sub>10</sub>								
µg/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.		ng/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.
N	105				Cu	32	4	244
PM <sub>10</sub>	39	19	113		Zn	47	0.5	126
OM+EC	8.7	0.8	29.5		Ga	0.2	0.04	1.1
OC	ND	ND	ND		Ge	0.7	0.03	1.8
EC	ND	ND	ND		As	0.6	0.2	2.8
SiO <sub>2</sub>	3.2	0.5	19.8		Se	0.6	0.1	1.8
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2.9	0.6	10.9		Rb	1.0	0.2	5.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3	0.2	7.9		Sr	7	3	32
Ca	1.9	0.4	7.3		Y	0.6	0.04	1.6
Fe	0.5	0.2	2.1		Zr	7	0.1	11
K	0.4	0.1	2.0		Nb	0.2	0.02	2.0
Na	1.9	0.2	9.5		Mo	15	0.1	68
Mg	1.2	0.2	10.4		Cd	0.2	0.02	1.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> marino	0.5	>0.1	2.4		Sn	1.1	0.2	3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> no marino	4.2	1.2	10.1		Sb	1.3	0.1	5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.2	0.2	10.5		Cs	0.1	<0.01	0.4
Cl	2.8	0.3	16.0		Ba	55.4	<1	224.4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.4	0.01	4.3		La	0.45	0.08	1.95
<b>Mineral</b>	<b>11</b>	<b>4</b>	<b>54</b>		Ce	0.89	0.14	4.85
<b>CIS</b>	<b>9</b>	<b>3</b>	<b>20</b>		Pr	0.09	0.01	0.51
<b>OM+EC</b>	<b>9</b>	<b>1</b>	<b>30</b>		Nd	0.38	0.05	2.09
<b>Marino</b>	<b>5</b>	<b>1</b>	<b>24</b>		Sm	0.10	0.004	0.46
<b>Trazas</b>	<b>0.3</b>	<b>0.1</b>	<b>0.7</b>		Eu	0.03	<0.01	0.08
<b>Indet.</b>	<b>5</b>	<b>&lt;0.1</b>	<b>28</b>		Gd	0.13	0.001	0.46
<b>% det.</b>	<b>88</b>	<b>66</b>	<b>126</b>		Tb	0.03	<0.01	0.07
<b>OC/EC</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>		Dy	0.13	0.001	0.36
					Ho	0.03	<0.01	0.08
					Er	0.05	0.003	0.15
					Tm	<0.01	<0.01	<0.01
					Yb	0.05	0.003	0.18
					Lu	<0.01	<0.01	<0.01
					Hf	0.3	0.01	0.7
					Ta	0.05	0.05	0.13
					W	0.1	<0.01	0.3
					Tl	0.1	<0.01	0.4
					Pb	15	2	89
					Bi	0.1	0.02	0.3
					Th	0.2	0.02	0.7
					U	0.3	<0.01	0.5
ng/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.		ng/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.
Li	0.4	0.1	2.8					
Be	0.02	0.01	0.14					
P	21	5	61					
Sc	0.1	<0.01	0.8					
Ti	37	4	243					
V	9	2	97					
Cr	3	0.1	21					
Mn	11	3	50					
Co	0.5	0.02	21					
Ni	7	0.1	136					

Tabla 3.1.1.b Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en PM<sub>2.5</sub>. N, n° de muestras, OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, CIS, compuestos inorgánicos secundarios. % det, porcentaje de determinación.

Melilla PM <sub>2.5</sub>								
µg/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.		ng/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.
N	109				Cu	27	4	374
PM <sub>2.5</sub>	19	7	45		Zn	34	0.5	92
OM+EC	6.8	0.7	23.9		Ga	0.1	0.02	0.4
OC	3.8	1.2	10.7		Ge	0.5	0.03	1.8
EC	1.3	0.2	2.7		As	0.4	0.1	2.3
SiO <sub>2</sub>	1.0	0.1	4.2		Se	0.4	0.1	1.1
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.6	0.1	2.7		Rb	0.3	0.1	1.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.1	2.1		Sr	2	0.06	30
Ca	0.4	0.1	1.8		Y	0.5	<0.01	1.2
Fe	0.1	0.04	0.5		Zr	6	0.1	10
K	0.1	0.03	0.5		Nb	0.1	<0.01	0.6
Na	0.5	0.05	2.1		Mo	12	0.1	29
Mg	0.3	0.03	2.3		Cd	0.2	0.04	1.1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> marino	0.1	>0.1	0.5		Sn	0.6	0.2	2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> no marino	3.3	0.8	8.9		Sb	0.6	0.02	3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.0	0.05	3.8		Cs	0.02	<0.01	0.1
Cl	0.5	0.2	2.0		Ba	34	<1	104
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.4	0.1	3.7		La	0.21	0.02	0.99
					Ce	0.36	0.01	1.29
<b>Mineral</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>12</b>		Pr	0.05	0.001	0.15
<b>CIS</b>	<b>6</b>	<b>2</b>	<b>13</b>		Nd	0.17	0.002	0.56
<b>OM+EC</b>	<b>7</b>	<b>1</b>	<b>24</b>		Sm	0.06	0.002	0.16
<b>Marino</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>4</b>		Eu	0.01	<0.01	0.05
<b>Trazas</b>	<b>0.2</b>	<b>0.1</b>	<b>0.5</b>		Gd	0.09	0.001	0.24
<b>Indet.</b>	<b>2</b>	<b>&lt;0.1</b>	<b>11</b>		Tb	0.03	<0.01	0.05
<b>% det.</b>	<b>92</b>	<b>50</b>	<b>139</b>		Dy	0.10	0.005	0.27
<b>OC/EC</b>	<b>3.2</b>	<b>0.6</b>	<b>7.1</b>		Ho	0.03	<0.01	0.05
					Er	0.04	0.001	0.08
					Tm	<0.01	<0.01	0.05
					Yb	0.04	0.001	0.09
					Lu	<0.01	<0.01	0.05
					Hf	0.3	0.050	0.6
					Ta	0.05	0.01	0.05
					W	0.1	<0.01	0.2
					Tl	0.1	<0.01	0.4
					Pb	9	2	41
					Bi	0.04	<0.01	0.2
					Th	0.1	0.01	0.3
					U	0.2	<0.01	0.5

ng/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.
Li	0.1	0.01	0.6
Be	0.01	<0.01	0.04
P	8	2	37
Sc	0.1	0.01	0.4
Ti	10	0.1	59
V	7	1	75
Cr	2	0.1	11
Mn	4	1	13
Co	0.4	0.01	16
Ni	6	0.1	107

Tabla 3.1.2. Composición química promedio de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Melilla durante 2007-2008, y comparación con resultados de estaciones ubicadas en diferentes comunidades autónomas españolas (Querol et al., 2003 y 2004). N, n° de muestras, OC+EC, carbono orgánico y elemental, CIS, compuestos inorgánicos secundarios. Indet.: indeterminado. NmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: sulfato no marino.

	Fondo rural		Fondo suburbano		Fondo urbano							Urbano-industrial		Tráfico	
	Monagrega	Bemantes	Mallorca	Badajoz	Melilla	Tarragona	Huelva	Madrid (Alcobendas)	Llido	Canarias	Sta. Ana	Puertollano	Madrid (Esc. Aguirre)	Barcelona (L'Hospitalet)	Barcelona
PM <sub>10</sub>	21	19	28	38	39	37	38	32	32	44	45	43	48	50	46
N	132	87	76	57	105	88	91	84	85	88	92	110	69	115	90
OC+EC	2.1	4.2	4.2	5.5	5.4	7.3	5.3	8.7	6.8	6.6	3.9	10.5	15.1	11.1	9.4
Mineral	5.2	2.5	7.9	10.6	11.5	9.2	11.8	8.6	7.3	11.6	16.7	13.2	15.2	12.9	15.2
Marino	0.7	2.6	3.0	1.7	4.7	2.3	2.8	1.2	2.3	11.5	2.3	1.1	0.8	2.3	2.4
Indet.	5.2	4.4	5.3	14.1	4.9	8.4	9.7	7.3	6.7	9.8	11.6	8.2	8.9	8.2	8.4
CIS	7.5	5.2	7.6	6.1	9.2	10.2	7.9	6.4	8.7	4.9	9.9	10.0	7.7	15.3	10.8
NmSO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	3.7	3.0	3.9	2.7	4.2	4.9	4.7	2.9	5.4	2.7	4.6	4.7	4.4	6.8	4.9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.5	0.9	2.2	2.1	3.2	3.9	1.8	2.0	1.5	1.6	3.6	2.9	2.1	5.8	3.9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.3	1.3	1.5	1.3	1.4	1.5	1.5	1.5	1.6	0.8	1.7	2.4	1.2	2.7	2.0
PM <sub>2.5</sub>	SD	14	20	19	19	29	19	25	24	18	22	29	34	35	28
N	SD	45	80	61	109	43	49	34	44	47	98	111	38	63	45
OC+EC	SD	3.8	4.1	5.3	5.0	6.5	5.0	9.3	6.9	6.6	3.3	8.3	14.4	11.2	10.2
Mineral	SD	1.5	2.9	3.2	3.0	1.9	2.7	2.7	2.3	3.0	3.1	2.9	5.6	4.2	4.2
Marino	SD	1.0	0.9	0.5	1.0	1.0	0.8	0.6	1.2	1.6	0.6	0.7	0.5	0.9	0.7
Indet.	SD	2.8	5.5	6.2	1.9	5.2	5.3	7.0	6.1	4.2	7.7	8.9	7.1	5.2	4.2
CIS	SD	4.4	6.6	3.8	5.8	7.2	5.5	5.3	7.4	3.0	7.0	8.2	6.5	13	8.3
NmSO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	SD	2.9	3.7	1.9	3.3	3.9	3.6	2.7	4.9	1.9	3.5	3.7	3.8	5.8	4.2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SD	0.4	1.0	0.8	1.0	1.9	0.5	1.3	0.8	0.4	1.7	2.5	1.3	4.0	2.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SD	1.2	1.9	1.1	1.4	1.4	1.4	1.4	1.7	0.7	1.9	2.0	1.4	3.2	2.0

Al comparar los resultados obtenidos en Melilla con los de diferentes ciudades españolas en las que se ha aplicado la misma metodología (Querol et al., 2003, 2004 y 2008, Tabla 3.1.2), es posible extraer las siguientes conclusiones:

- Los niveles de PM<sub>10</sub> se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano españolas, aunque próximos a su límite superior. El promedio anual de PM<sub>10</sub> en Melilla es únicamente superado por los registrados en Canarias (con frecuentes aportes de material particulado de los desiertos africanos) y en Santa Ana (Cartagena, Murcia), en la que se produjeron obras en las proximidades de la estación de medida durante el periodo de muestreo. El promedio de PM<sub>10</sub> en Melilla es similar a los registrados en Tarragona y Huelva, ambas ciudades con importantes polígonos industriales con influencia sobre los niveles de PM<sub>10</sub>. Sin embargo, tal como se ha descrito con anterioridad, los niveles de PM<sub>10</sub> relativamente elevados en Melilla no tienen su origen en emisiones industriales sino en el exceso de materia mineral.
- Dada la granulometría gruesa de la materia mineral, los niveles de PM<sub>2.5</sub> se encuentran próximos al límite inferior característico de las estaciones de fondo urbano españolas. La granulometría gruesa de las partículas minerales tiene como resultado menores niveles de PM<sub>2.5</sub> con respecto a los de PM<sub>10</sub> en Melilla, dentro del rango habitual de las estaciones de fondo urbano.
- Los niveles de materia mineral en PM<sub>10</sub> en Melilla son especialmente elevados (11.5 µg/m<sup>3</sup>), y únicamente comparables a los registrados en Canarias (11.6 µg/m<sup>3</sup>), Huelva (11.8 µg/m<sup>3</sup>) o Puertollano (13.2 µg/m<sup>3</sup>). Dos de estas tres ciudades (Melilla, Huelva, Las Palmas de Gran Canaria) tienen en común su extrema proximidad a los desiertos africanos, y por tanto la mayor frecuencia e intensidad de los aportes de partículas minerales de origen desértico. En el caso de Puertollano (Ciudad Real), destacan también los aportes africanos así como la elevada tasa de resuspensión de polvo mineral. Los niveles de estas estaciones son únicamente superados por los registrados en Santa Ana (Murcia, 16.7 µg/m<sup>3</sup>), aunque como se ha descrito anteriormente estos resultados no pueden considerarse representativos. Los resultados obtenidos en PM<sub>2.5</sub> presentan la misma tendencia, y destaca el elevado porcentaje que representa la materia mineral incluso en esta fracción (16% de PM<sub>2.5</sub>). Es necesario destacar que, tanto en PM<sub>10</sub> como en PM<sub>2.5</sub>, los niveles de materia mineral registrados en Melilla se aproximan a los obtenidos en estaciones urbanas de tráfico (11 µg/m<sup>3</sup> frente a 12-15 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub>, 3 µg/m<sup>3</sup> frente a 4-5 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>2.5</sub>), caracterizadas por presentar niveles especialmente elevados de este componente debido a la resuspensión del polvo de carretera por el tráfico intenso.
- El aerosol marino en Melilla es más elevado en PM<sub>10</sub> (4.7 µg/m<sup>3</sup>) que en otras estaciones costeras peninsulares (2-3 µg/m<sup>3</sup>), aunque similar al registrado en Mallorca (3.0 µg/m<sup>3</sup>) e inferior al registrado en Canarias (11.5 µg/m<sup>3</sup>). En PM<sub>2.5</sub>, los niveles medios anuales registrados en Melilla (1.0 µg/m<sup>3</sup>) son los habituales para estaciones costeras peninsulares y en Baleares.
- Los compuestos inorgánicos secundarios (CIS, suma de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), trazadores del transporte atmosférico a escala regional y de emisiones industriales, presentan niveles medios aunque ligeramente elevados en Melilla (9.2 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub>, 5.8 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>2.5</sub>) con respecto a otras estaciones de fondo urbano españolas (5-10 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub>, 3-7 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>2.5</sub>). Las emisiones generadas en los puertos de Melilla y Beni-Enzar (Marruecos), con frecuente tráfico marítimo, y por la central térmica de ENDESA, son causas probables de estos niveles relativamente elevados de compuestos inorgánicos secundarios. Este tipo de emisiones se caracteriza por los niveles de sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), los cuales son más elevados en Melilla con respecto a los de nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) o amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). El análisis de contribución de fuentes realizado en secciones posteriores confirmará su origen.

Tabla 3.1.3. Rangos medios de concentración habituales de elementos traza para estaciones de fondo urbano y fondo rural en España en PM<sub>10</sub>, 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).

ng/m <sup>3</sup>	Fondo rural		Fondo urbano		Acería	Acero inoxidable	Metal. (cobre)	Metal. (zinc)	Petroquímica		Industria cerámica		Fabricación ladrillo
	min	max	min	max	mean	mean	mean	mean	min	max	min	max	mean
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	<b>2.0</b>
Be	0.03	0.02	0.02	0.05	0.06	0.02	0.05	0.06	0.01	0.06	0.02	0.05	<b>0.07</b>
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	<b>83</b>	25	52	71	35	22	66	33	56	<b>99</b>
V	2	5	2	15	8	<b>25</b>	6	12	8	<b>21</b>	4	6	<b>138</b>
Cr	1	1	2	8	<b>25</b>	<b>35</b>	2	3	3	5	3	7	3
Mn	5	5	4	23	<b>87</b>	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	<b>0.8</b>	0.4	0.7	0.6
Ni	2	3	2	7	<b>33</b>	<b>24</b>	4	7	4	<b>9</b>	3	4	<b>24</b>
Cu	2	8	7	<b>88</b>	33	15	<b>67</b>	17	20	28	4	11	66
Zn	12	26	14	<b>140</b>	<b>420</b>	103	41	<b>492</b>	31	56	45	<b>194</b>	21
Ga	0.1	0.2	0.1	0.3	0.4	0.3	<b>0.4</b>	0.2	0.1	0.4	0.2	0.4	<b>1.2</b>
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	1.6	1.8	1.2	<b>4.9</b>	1.0	0.5	2.1	1.7	<b>5.2</b>	1.6
Se	0.3	0.5	0.3	1.3	<b>2.8</b>	0.7	1.3	0.6	0.5	0.7	1.0	<b>2.4</b>	<b>2.2</b>
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	<b>5.6</b>
Sr	1	5	3	<b>10</b>	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	<b>10</b>	2	5	2	2	2	7	10	<b>21</b>	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	<b>16</b>	<b>20</b>	4	2	2	8	2	5	4
Cd	0.2	0.2	0.1	0.7	<b>1.2</b>	0.3	0.6	<b>0.7</b>	0.1	0.3	0.6	<b>1.6</b>	0.3
Sn	1	1	1	6	<b>38</b>	2	2	2	1.7	2.3	1	1	NA
Sb	0.6	0.6	1	<b>11</b>	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	<b>0.23</b>	0.14	<b>0.31</b>	<b>0.47</b>
Ba	5	8	4	<b>65</b>	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	<b>0.9</b>	0.3	0.6	<b>1.2</b>
Ce	0.2	0.4	0.4	1.3	0.4	0.9	0.9	0.7	0.5	1.2	0.7	<b>1.9</b>	<b>2.0</b>
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	<b>2.7</b>	<b>2.2</b>
Pb	5	9	7	57	<b>103</b>	19	25	20	8	25	35	<b>106</b>	28
Bi	0.1	0.1	0.1	<b>1.0</b>	0.5	0.2	<b>1.0</b>	0.2	0.1	0.2	0.4	<b>1.4</b>	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	0.0	0.1	0.1

- Finalmente, los aerosoles carbonosos (materia orgánica y carbono elemental, OM+EC) en Melilla se encuentran dentro del rango habitual para las estaciones de fondo urbano españolas, y en su límite inferior (5.0 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>2.5</sub> frente a 5-9 µg/m<sup>3</sup>). Dado que este componente es trazador de las emisiones del tráfico vehicular, se concluye que esta fuente es menos significativa en Melilla, especialmente en comparación con componentes como la materia mineral o los CIS. La menor proporción de OM+EC se corresponde con el menor volumen de vehículos correspondiente a la menor población (57.000 turistas, 6.000 vehículos

que entran diariamente a través de la frontera con Marruecos, 84.700 motocicletas; datos suministrados por la DGT) comparado por ejemplo con la ciudad de Barcelona (2.188.000 automóviles, 323.000 motocicletas, fuente: [www.idescat.cat](http://www.idescat.cat)). Sin embargo, es necesario destacar que la resuspensión del polvo de carretera (materia mineral) se produce en gran medida por la acción del tráfico. En cuanto a la discriminación entre carbono orgánico (OC) y elemental (EC, Tabla 3.1.1.b), en Melilla se registra un ratio OC/EC medio anual de 3.2, el cual se encuentra dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano españolas y también europeas (Viana et al., 2006). Los niveles de EC, trazadores de las emisiones directas de los vehículos, son relativamente reducidos como corresponde a un parque de vehículos como el de Melilla.

Asimismo, en la Tabla 3.1.3 (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 PM<sub>10</sub>, 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 Melilla (Tabla 3.1.1a) muestra que las concentraciones de elementos traza en Melilla se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano. Destacan únicamente los niveles de V y Ni, dada la influencia de las emisiones de procesos de combustión de fuel (especialmente ligadas al tráfico de embarcaciones a través del Estrecho de Gibraltar y en el puerto de Melilla).

### 3.1.2. Composición química durante episodios con altos niveles de PM

En la Figura 3.1.3 se resume la composición química de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> durante los días con niveles más elevados de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, representativos de los principales episodios de contaminación en Melilla. Para ello se ha calculado la composición química media durante los días en los que PM<sub>10</sub>>50 µg/m<sup>3</sup> y PM<sub>2.5</sub>>25 µg/m<sup>3</sup>, así como para los días en los que se detectó la influencia de aportes africanos (NAF).

En el caso de PM<sub>10</sub>, se contabilizaron 30 días con aportes africanos (PM<sub>10</sub> NAF) y 12 con niveles PM<sub>10</sub>>50 µg/m<sup>3</sup>. A pesar de ello, destaca la gran similitud entre la composición química de PM<sub>10</sub> durante ambos tipos de episodio, con predominio claro de la materia mineral (30-31%) frente a las contribuciones de los aerosoles carbonosos (OM+EC, 17%) y el aerosol marino (13-14%). Se detectan ligeras diferencias en los aerosoles secundarios inorgánicos (CIS; 20 y 24%), pero no son significativas. De este modo, se concluye que los días con mayores niveles de PM<sub>10</sub> y aquellos bajo influencia de aportes africanos (de los cuales coinciden 9 días), la principal fuente de PM<sub>10</sub> es la materia mineral. Se trata así de materia mineral de origen natural (desértico) y antropogénico (resuspensión de polvo de carretera, actividades de construcción y demolición).

La composición de PM<sub>2.5</sub> durante los principales episodios de contaminación (PM<sub>2.5</sub>>25 µg/m<sup>3</sup>) y durante los días con influencia de polvo desértico africano presenta mayores diferencias que en el caso de PM<sub>10</sub>, aunque en ambos casos predominan los componentes de granulometría fina y origen mayoritariamente antropogénico. Del total de 16 días con PM<sub>2.5</sub>>25 µg/m<sup>3</sup>, 7 coincidieron con días en los que PM<sub>10</sub>>50 µg/m<sup>3</sup> (6 de ellos, episodios de polvo desértico). Consecuentemente, la ausencia de coincidencia entre la mayoría de episodios con altos niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> evidencia el hecho de que se trata de episodios de contaminación por material particulado pero de diferentes características (diferente granulometría), y por lo tanto originados por diferentes fuentes de contaminación. Así, durante los episodios con mayores niveles de PM<sub>2.5</sub>, el principal componente del material particulado es la materia carbonosa

(OM+EC, 38%), lo que hace suponer que se trata de episodios de estancamiento anticiclónico en los que incrementa la influencia de las emisiones locales, principalmente el tráfico de vehículos. Prueba de ello es que los niveles de carbono elemental (EC, trazador de las emisiones directas de los vehículos) incrementan hasta 1.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , frente a la media anual de 1.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , y el ratio OC/EC incrementa desde 3.2 (media anual) hasta 3.9 (durante los episodios de contaminación). Los aerosoles secundarios inorgánicos representan durante estos días el 29% de la masa de PM<sub>2.5</sub>, mientras que la materia mineral se limita a un 12%.

Por el contrario, en los días en los que se reciben aportes de materia mineral de los desiertos africanos la composición química de PM<sub>2.5</sub> se reparte entre dos componentes principales, los aerosoles inorgánicos secundarios (CIS, 33%) y los carbonosos (OM+EC, 30%). Así, el transporte de las masas de aire a escala regional o larga distancia se detecta en forma de incremento porcentual de los CIS, trazadores de dichos procesos de transporte. Al mismo tiempo, la elevada influencia de los aerosoles carbonosos puede proceder de las emisiones locales, sobre las cuales se superponen los aportes de los episodios africanos, o de emisiones recibidas desde Marruecos o Argelia. Dado que el transporte de materia mineral desde los desiertos africanos requiere el transcurso de las masas de aire por los países vecinos a Melilla, es probable que se registre la influencia de sus emisiones antropogénicas en la composición química de las partículas en Melilla. Finalmente, la materia mineral es durante estos días relativamente elevada para PM<sub>2.5</sub> (16%), a pesar de que la granulometría de este componente se suele considerar generalmente gruesa. Estos resultados demuestran que los aportes recibidos desde los desiertos africanos también ejercen una influencia significativa en la materia mineral de granulometría fina, que llega a representar el 16% de la masa de PM<sub>2.5</sub>.

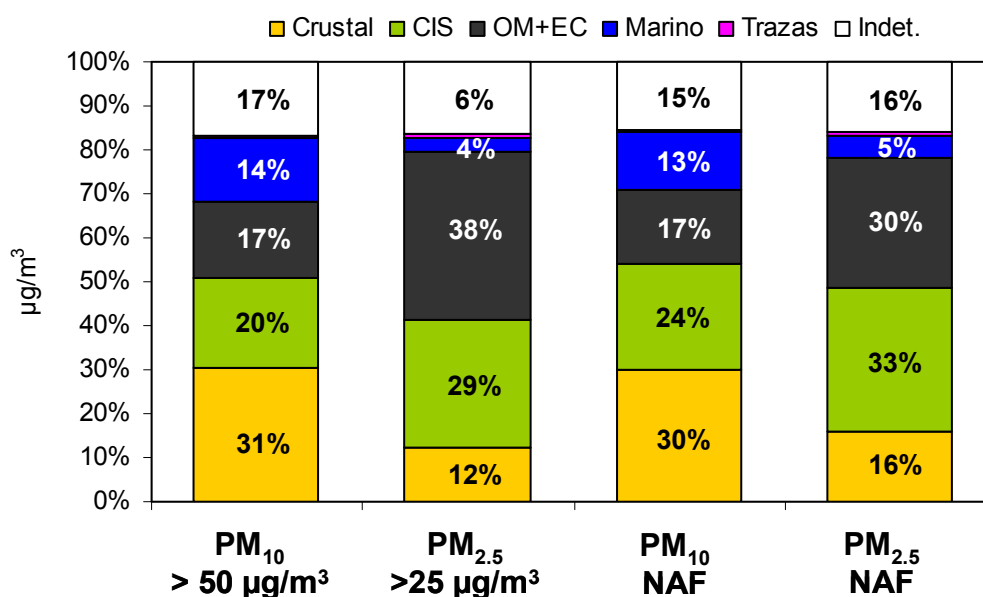


Figura 3.1.3. Composición media de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Melilla durante: días con superación del valor límite diario de PM<sub>10</sub> (50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), días con superación del valor límite para 2015 de PM<sub>2.5</sub> (25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), y días con aportes de material particulado africano (NAF).

A modo de conclusión, es posible afirmar que los episodios con niveles elevados de PM<sub>10</sub> se deben esencialmente a aportes de materia mineral, por medio de aportes de polvo desde los desiertos africanos (9 de 12 días) pero también a aportes de materia mineral de origen antropogénico (3 de 12 días). Por el contrario, durante los episodios con máximos niveles de PM<sub>2.5</sub> destaca la presencia de aerosoles carbonosos, por lo

que se estima que la principal fuente de partículas es el tráfico vehicular. De este modo, se concluye que se trata de episodios de contaminación por material particulado pero originados por diferentes fuentes de contaminación.

### 3.1.3. 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 Melilla. 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 (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 et al., 2008). Al mismo tiempo, estudios recientes (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 del esperado. 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 Melilla se registró un promedio anual de OC de 3.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en PM<sub>2.5</sub>, y de 1.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de EC (componente gráfico derivado de procesos de combustión incompleta), con un ratio OC/EC medio de 3.2. En ocasiones puntuales se llegaron a alcanzar valores máximos de 10.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de OC y 2.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de EC, inusuales para este tipo de entorno. Al comparar estos datos con la literatura, se observa que tanto los niveles de OC y EC como el ratio OC/EC en Melilla se encuentran dentro del rango habitual para estaciones urbanas en Europa (Viana et al., 2006; Pey et al., 2009).



La Figura 3.1.4 muestra la evolución temporal durante 2007 y hasta abril de 2008 del ratio OC/EC. Según estos resultados, el ratio OC/EC es relativamente constante en torno a un valor de 3 a lo largo del periodo de estudio, con episodios puntuales en los que incrementa hasta un máximo de 7. Destaca el hecho de que 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 (9 días en los que OC/EC > promedio + 1 desviación estándar, frente a 5 días con OC/EC < 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. 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 a lo largo de 2007-2008 las principales fuentes de aerosoles carbonosos en Melilla:

- estuvieron relacionadas principalmente con el tráfico vehicular de la ciudad
- no mostraron variaciones estacionales significativas
- en las ocasiones puntuales en que variaron, ello fue debido al incremento de las contribuciones de las fuentes no vehiculares, detectadas en forma de incrementos en el carbono orgánico y/o descensos en el carbono elemental.

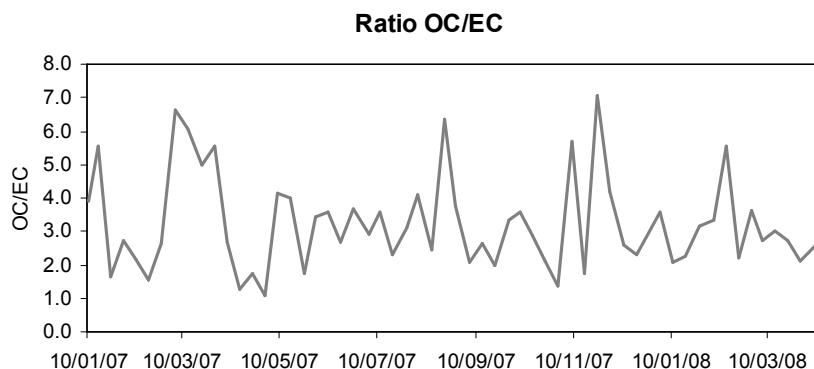


Figura 3.1.4. Evolución estacional del ratio OC/EC en Melilla durante 2007-2008.

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

$$\text{SOC} = \text{OC} - (\text{OC}/\text{EC}_{\text{prim}}) * \text{EC}$$

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). 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 3.1.5, y se determina de forma gráfica la recta que representa el límite inferior en promedio del ratio OC/EC. En el caso de Melilla, esta recta presenta una pendiente de 1.21 que representa así el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias ( $\text{OC}/\text{EC}_{\text{prim}}$ ) en esta zona de estudio, excluyendo un solo valor considerado como un *outlier*. Este ratio se encuentra en el límite superior del rango habitual para estaciones urbanas según estudios europeos, tales como los de Salma et al. (2004,  $\text{OC}/\text{EC}=1.20$ , estación urbana en Hungría), Harrison et al. (2006,  $\text{OC}/\text{EC}=1.0$ , estación urbana en Inglaterra) o Harrison & Yin (2008,  $\text{OC}/\text{EC}=0.65$ , estación urbana en Inglaterra). Un rango más elevado indica una mayor presencia de aerosoles orgánicos incluso durante episodios de predominio de las emisiones primarias, probablemente debido a un fondo de aerosoles orgánicos más elevado.

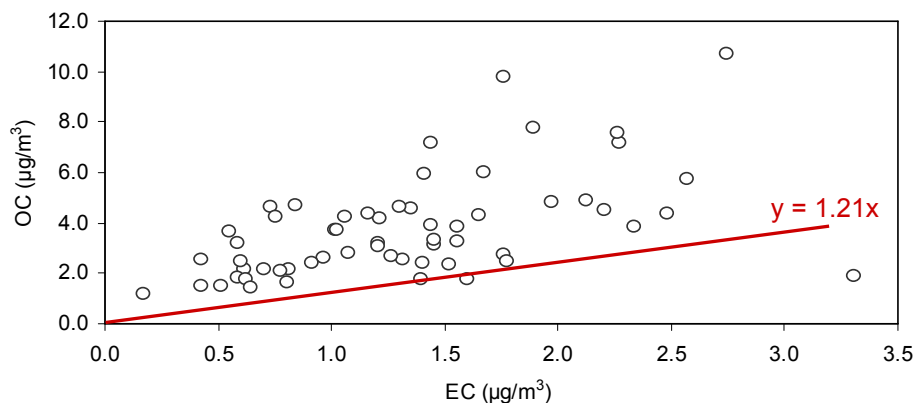


Figura 3.1.5. Correlación entre carbono orgánico (OC) y elemental (EC) en Melilla. La recta determina gráficamente el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias ( $\text{OC}/\text{EC}_{\text{prim}}$ ).

La determinación del ratio  $\text{OC}/\text{EC}_{\text{prim}}$  permite así cuantificar la contribución de los aerosoles carbonosos primarios y secundarios al aerosol orgánico total. En Melilla, los aerosoles orgánicos secundarios son de este modo predominantes con un 59% del carbono orgánico, frente al 41% de los aerosoles orgánicos primarios. Los aerosoles secundarios constituyen así el 44% del carbono total (TC), y el 12% de la masa de PM<sub>2.5</sub>. 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 la ciudad de Melilla.

Su evolución estacional a lo largo del año (Figura 3.1.6) 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 30/03/2007 y 17/05/2007). La contribución de carbono primario al carbono particulado total presentó una menor variabilidad estacional que la del carbono de origen secundario.

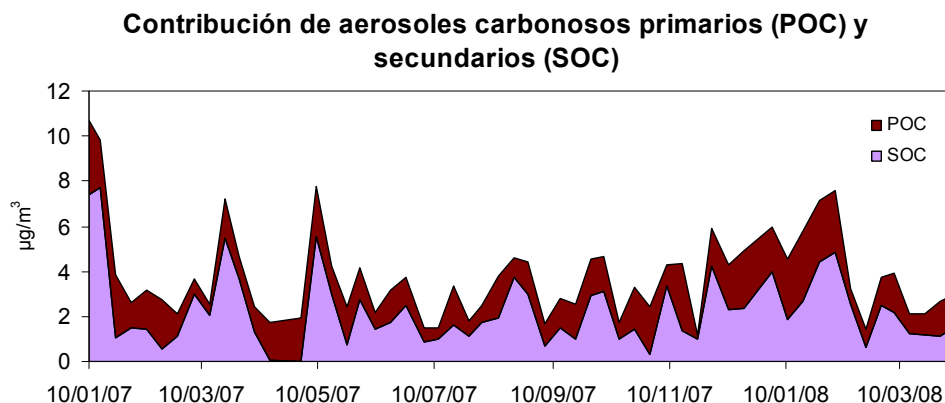


Figura 3.1.6. Contribución (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de los aerosoles carbonosos primarios (POC) y secundarios (SOC) a la masa total de carbono orgánico (OC).

### 3.1.4. Granulometría y balance iónico

La distribución granulométrica de los diferentes elementos y compuestos analizados se muestra en la Figura 3.1.7. A partir de estos resultados es posible distinguir tres categorías:

- Componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina (>70% de su concentración en PM<sub>10</sub> presente en PM<sub>2.5</sub>): Ta, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, U, Hf, Ho, Ni, Zr, Cu, Tb, V, Dy, Mo, Er, Tl, OM+EC, Cd, Y, Yb, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Zn, W, Gd. Esta primera categoría incluye tres de los componentes mayoritarios del material particulado (OM+EC, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), y está relacionada con las emisiones antropogénicas y ligadas especialmente al tráfico vehicular y los procesos de transporte a larga distancia.
- Componentes mayoritariamente presentes en la fracción gruesa (<30% de su concentración en PM<sub>10</sub> presente en PM<sub>2.5</sub>): Sr, Li, Ti, Cs, Na, Fe, Mg, Ca, CO<sub>3</sub><sup>=</sup>, Cl<sup>-</sup>. Esta categoría agrupa la mayoría de elementos crustales así como de origen marino (por ejemplo, Na y Cl<sup>-</sup>).
- Componentes con distribución granulométrica intermedia: Ge, Co, As, Cr, Pb, Ba, Se, Sm, Th, Bi, Eu, Sn, Pr, La, Sb, Nd, Ga, Sc, Ce, Be, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P, K, Nb, Mn, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Rb, SiO<sub>2</sub>. Incluyen la mayoría de elementos metálicos así como otro de los componentes mayoritarios (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y determinados componentes cristales (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>). La presencia de elementos típicamente crustales en las granulometrías intermedias (en lugar de en la granulometría gruesa) podría ser indicativo de un origen antropogénico de dicha materia crustal, ya sea minero relacionado con las actividades de extracción de mineral en el entorno de la ciudad de Melilla, como derivado de las actividades de construcción y demolición en la ciudad que resultaría en una granulometría relativamente más fina. Destaca también el hecho de que elementos como Sb, Ba y Mn, trazadores de las pastillas de frenos de los vehículos, se encuentran en esta fracción intermedia.

Al igual que en otras zonas de España, se observa la diferente granulometría del sulfato (esencialmente fino, PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>=0.73) y el nitrato (esencialmente grueso, PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>=0.32), lo cual denota la presencia de nitratos asociados a cationes como Na<sup>+</sup> o Ca<sup>2+</sup>, de granulometría gruesa. Así, el nitrato atmosférico puede encontrarse en forma de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> o formando compuestos como NaNO<sub>3</sub> o Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, mientras que el sulfato se encuentra preferentemente en forma de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

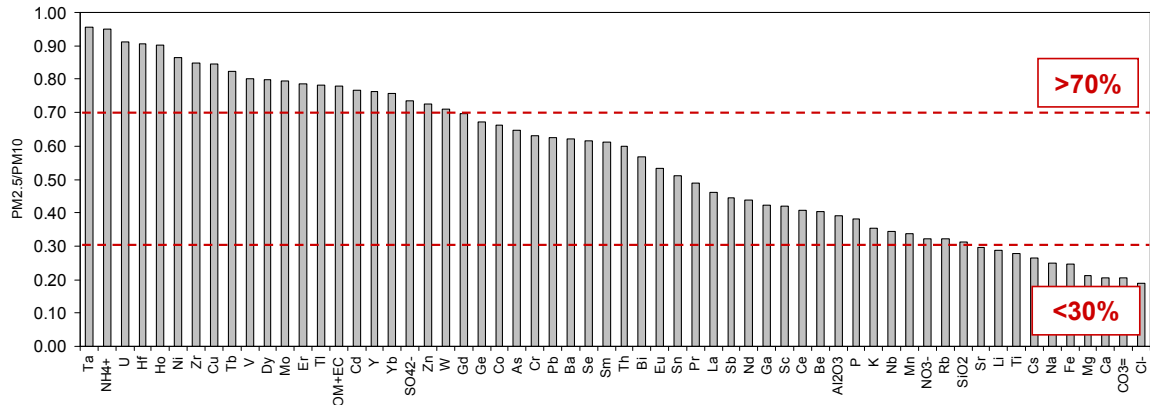


Figura 3.1.7. Relación de concentraciones en las fracciones PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> para cada uno de los elementos determinados simultáneamente en Melilla. OM+EC: materia orgánica + carbono elemental.

Con objeto de evaluar el grado de neutralización de sulfato y nitrato por amonio u otros cationes, la Figura 3.1.8 muestra el balance iónico (neq/m<sup>3</sup>) entre especies ácidas (sulfato + nitrato) y básicas (amonio, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>) en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Melilla.

Destaca el hecho de que la correlación entre las especies ácidas y básicas es relativamente baja en Melilla, con un elevado grado de dispersión especialmente en PM<sub>10</sub> (Figura 3.1.8a). Dicha correlación es más elevada y el grado de dispersión de los datos es menor en PM<sub>2.5</sub> (Figura 3.1.8d). 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 crustal determinado en el material particulado atmosférico en esta zona. Tal como se demuestra en las Figuras 3.1.8b y 3.1.8c, la correlación entre especies ácidas y básicas mejora de forma significativa al incluir Na<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> en el balance iónico.

Los resultados indican que el sulfato y el nitrato se encuentran asociados con amonio, y se detecta un defecto de amonio en la neutralización de las especies ácidas de aproximadamente 55-60%. Al incluir otros cationes como Na<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> en la correlación se observa que la pendiente de la recta desciende de la unidad (0.78), lo cual indicaría que la totalidad del sulfato y nitrato se encontraría neutralizada. La evolución estacional del defecto de amonio (Figura 3.1.8e) muestra una clara tendencia estacional con un ligero máximo estival, como consecuencia de la conocida inestabilidad térmica de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> en verano (Seinfeld y Pandis, 1998), lo cual produce que las especies nitrogenadas particuladas no sean estables y estén en forma de NH<sub>3</sub> (gas) y HNO<sub>3</sub> (gas).

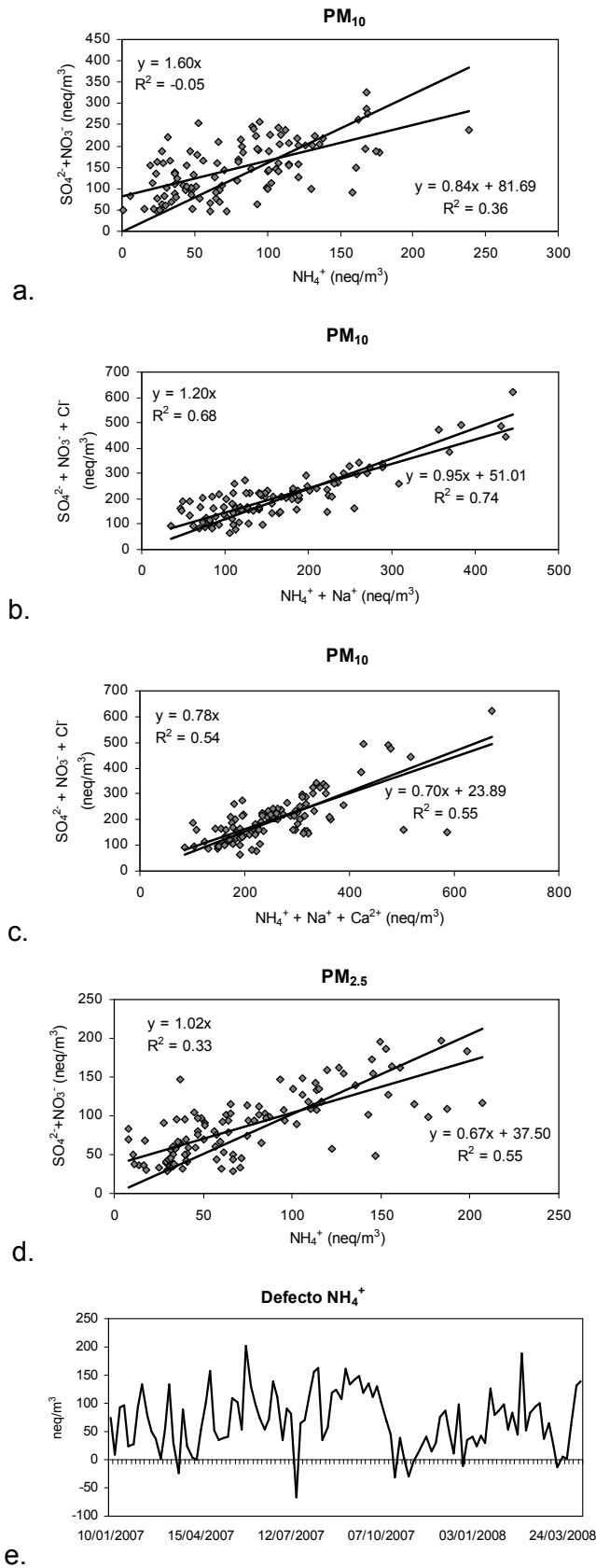


Figura 3.1.8. a) Balance iónico entre  $SO_4^{2-} + NO_3^-$  y  $NH_4^+$  en  $PM_{10}$ , b) balance iónico entre  $SO_4^{2-} + NO_3^- + Cl^-$  y  $NH_4^+ + Na^+$  en  $PM_{10}$ , c) balance iónico entre  $SO_4^{2-} + NO_3^- + Cl^-$  y  $NH_4^+ + Na^+ + Ca^{2+}$  en  $PM_{10}$ ; d) balance iónico entre  $SO_4^{2-} + NO_3^-$  y  $NH_4^+$  en  $PM_{2.5}$ ; e) tendencia estacional del defecto de  $NH_4^+$  con respecto a  $SO_4^{2-} + NO_3^-$ .

Finalmente, se ha realizado también un balance iónico entre Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> (Figura 3.1.9). Este análisis está relacionado con el proceso descrito anteriormente según el cual la inestabilidad térmica de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> en verano (Seinfeld y Pandis, 1998) produce que las especies nitrogenadas particuladas no sean estables y estén en forma de NH<sub>3</sub> (gas) y HNO<sub>3</sub> (gas). La reacción entre HNO<sub>3</sub> y NaCl genera la formación de NaNO<sub>3</sub> y la pérdida de Cl<sup>-</sup> en forma de HCl, en la atmósfera. Esta reacción puede también producirse de forma puntual sobre los filtros de PM<sub>10</sub> (en cuyo caso se trata de un artefacto de muestreo, Querol et al., 2001, 2004; 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.

Los resultados evidencian el defecto existente en los niveles de Cl<sup>-</sup> con respecto a Na<sup>+</sup> dado que la pendiente de la recta es inferior a la unidad (0.74). Se concluye por tanto que dicha volatilización de Cl<sup>-</sup> en forma de HCl se produce en Melilla, dadas las elevadas temperaturas estivales y la consecuente inestabilidad térmica de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. La Figura 3.1.9 muestra también la evolución estacional del defecto de Cl<sup>-</sup>, con un cierto máximo estival. Los mayores aportes de aerosol marino en verano (debido al incremento en la brisa marina) y las mayores temperaturas favorecen la volatilización de Cl<sup>-</sup> y la consecuente infravaloración de los niveles de Cl<sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

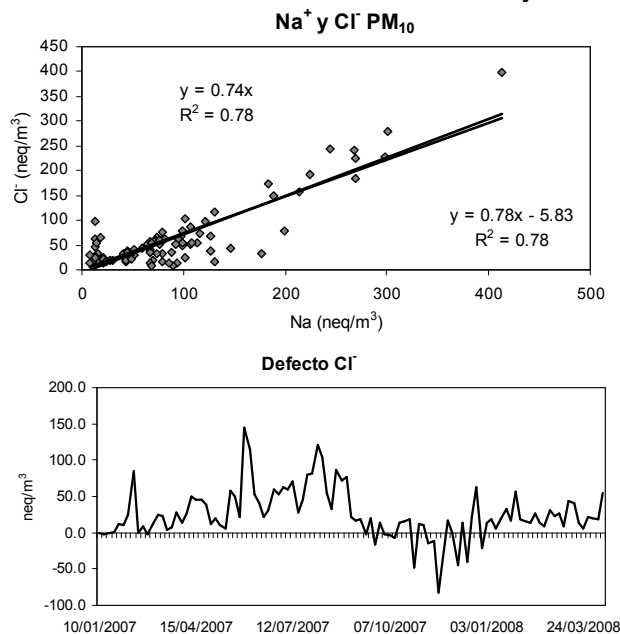


Figura 3.1.9. Balance iónico entre Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> en PM<sub>10</sub> en Melilla, y evolución estacional del defecto de Cl<sup>-</sup> con respecto a Na<sup>+</sup>.

### 3.1.5. Variabilidad temporal de la composición química

La variación en la escala temporal de los principales componentes de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> permite evaluar las posibles fuentes de los aerosoles, tal como muestran las Figuras 3.1.10 y 3.1.11. En la primera, se muestra la variación a escala semanal de los cuatro componentes principales de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, 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).

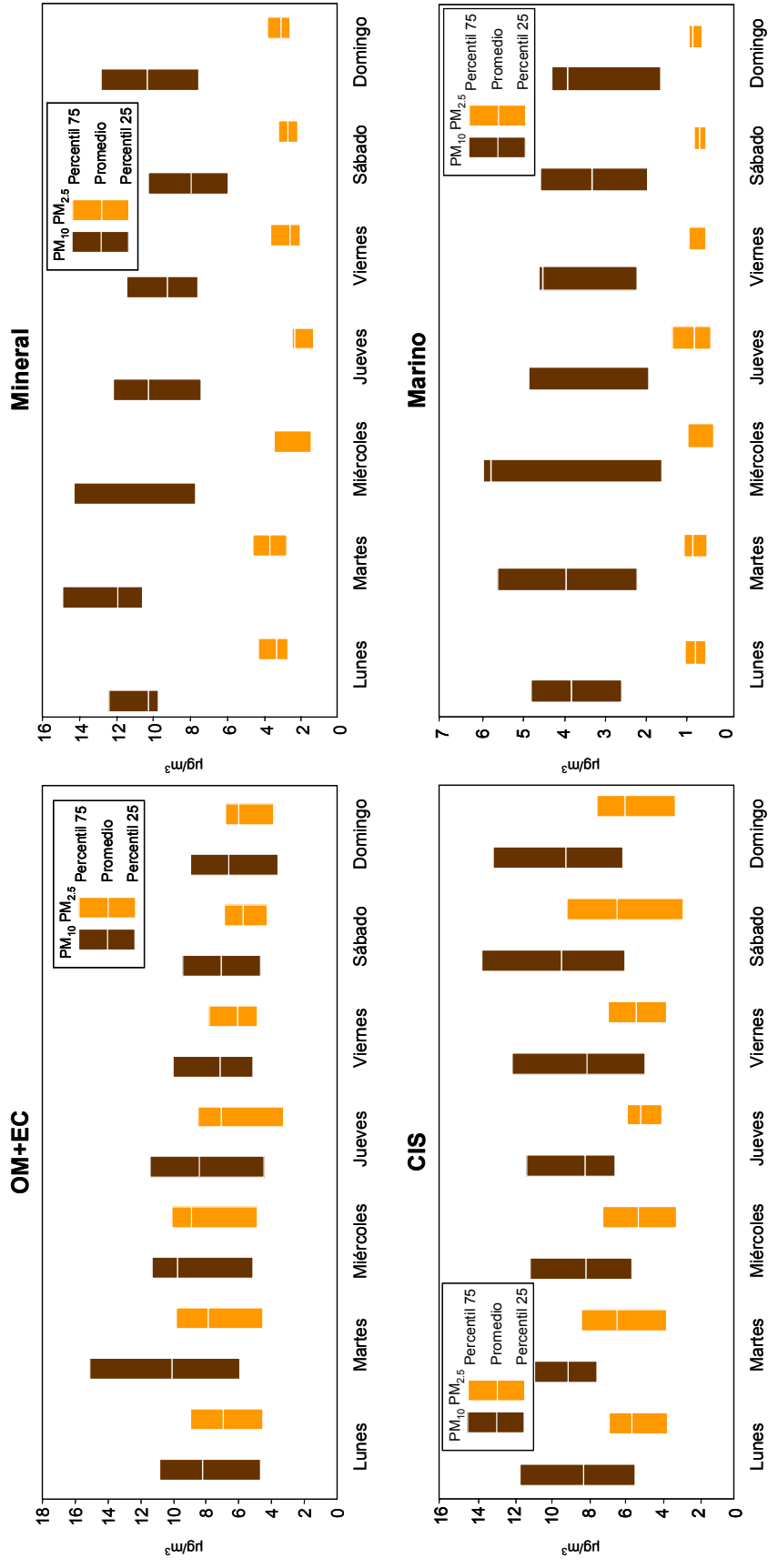
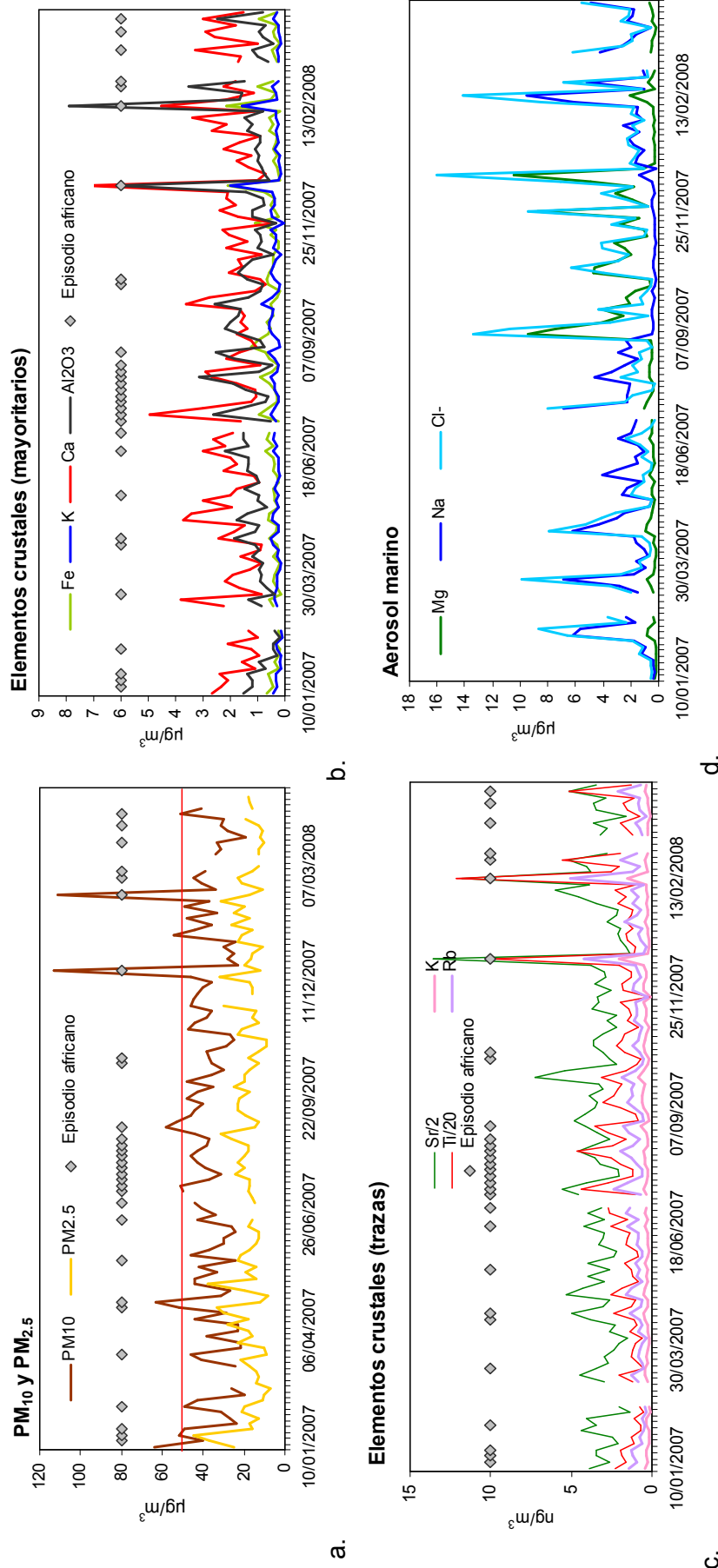
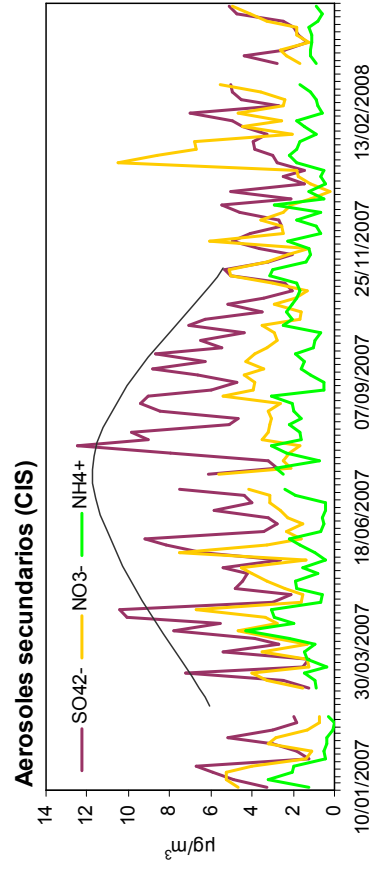


Figura 3.1.10. Variación semanal de los niveles de los componentes mayoritarios en  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  en Melilla.

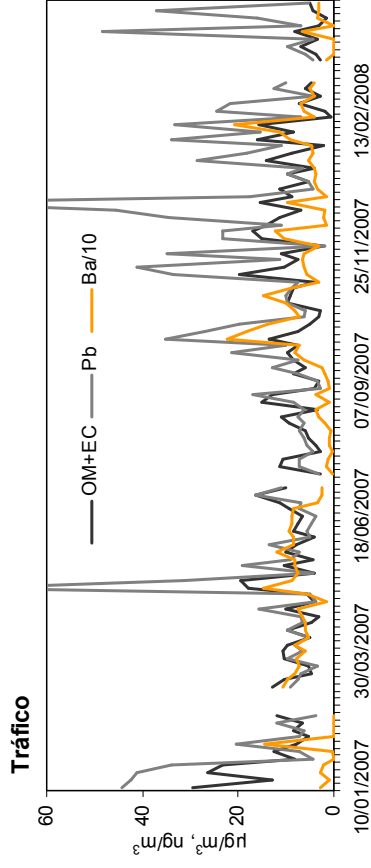


**c.** Evolución estacional de los niveles medios diarios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> durante 2007 y 2008 en Melilla, así como los días en los que se registraron aportes de material particulado africano. Se ha representado también la evolución estacional de los componentes mayoritarios y traza en la fracción PM<sub>10</sub>.

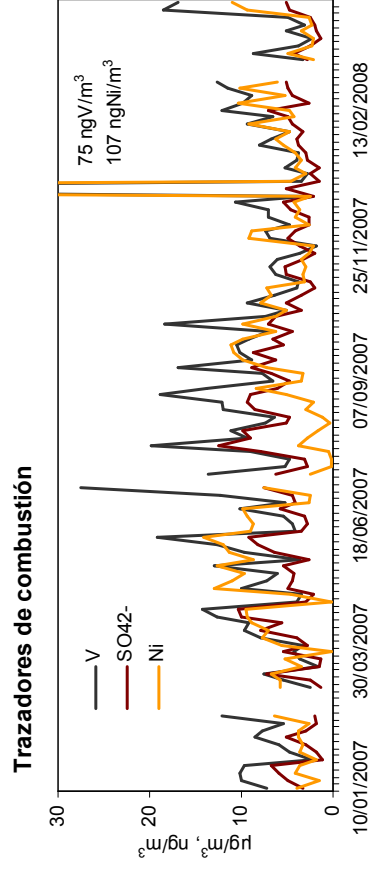




f.



e.



h.

g.

**Sulfato, materia mineral y episodios africanos**

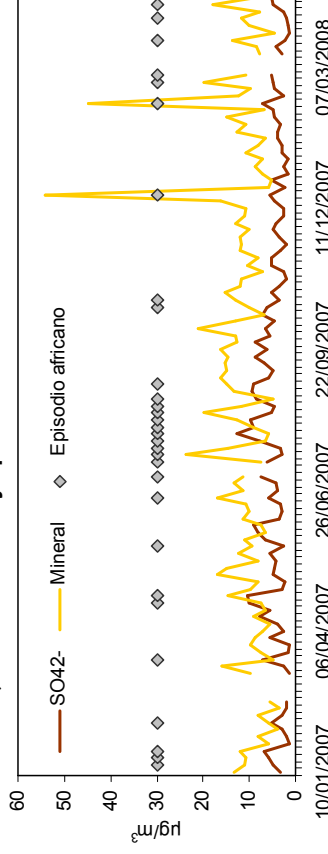


Figura 3.1.11. Continuación.

Según estos resultados, los componentes de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> con mayor variabilidad a escala semanal son los aerosoles carbonosos (OM+EC) y la materia mineral, ambos bajo influencia de las emisiones antropogénicas. Tal como se esperaba, se detectan niveles mayores de OM+EC en PM<sub>10</sub> y en PM<sub>2.5</sub> durante los días laborables y especialmente de lunes a jueves, 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. Dicho descenso es evidente en ambas fracciones granulométricas. Por otra parte, los niveles de materia mineral parecen mostrar también una reducción desde el martes hasta el viernes, alcanzándose niveles mínimos en PM<sub>10</sub> el sábado. Dado el elevado grado de influencia antropogénica en las emisiones de materia mineral en Melilla (debido a la construcción y demolición en la ciudad, y la extracción de minerales en su entorno), es posible suponer que este descenso está relacionado también con la reducción de dichas actividades antropogénicas. Sin embargo, se detecta un nuevo incremento en la fracción PM<sub>10</sub> el domingo, lo cual carece de explicación evidente.

Por el contrario, 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 independientes de las emisiones directas generadas en la ciudad. Sin embargo, es necesario destacar la mayor variabilidad del percentil 75 en los CIS, que alcanza valores máximos durante los fines de semana. Una posible explicación para este incremento durante los fines de semana estaría relacionada con las menores emisiones de NO por parte del tráfico vehicular, que resultarían en mayores niveles de O<sub>3</sub> y consecuentemente en la mayor oxidación de los precursores gaseosos y mayor formación de compuestos inorgánicos secundarios.

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 3.1.11a muestra la evolución de los niveles medios diarios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> durante 2007 y hasta abril de 2008, así como los días en los que se registraron aportes de material particulado desde los desiertos africanos. Se observa un cierto incremento estival en los niveles de PM<sub>10</sub>, que coincide con una mayor frecuencia de episodios africanos. Asimismo, los dos episodios con mayores concentraciones de PM<sub>10</sub> ocurridos durante el periodo de estudio (19/12/2007 y 13/02/2008) fueron debidos también a aportes de polvo mineral africano. La mayor parte de las superaciones del valor límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> coincidieron también con aportes africanos. La evolución de los elementos crustales mayoritarios y traza (Figuras 3.1.11b y 3.1.11c) confirma el impacto del polvo mineral africano en los niveles de partículas atmosféricas en Melilla. En la evolución estacional de PM<sub>2.5</sub> no destaca el mismo incremento estival observado para PM<sub>10</sub>, pero por el contrario los niveles más elevados se registran a principios de año, coincidiendo con periodos de estancamiento atmosférico y acumulación de contaminantes en la capa de mezcla.

El aerosol marino, por otra parte, presenta una evolución relativamente constante a lo largo del año como corresponde a una ciudad costera como Melilla, en la que los aportes de aerosol marino se producen de forma relativamente constante a lo largo del año (Figura 3.1.11d). Sobre dicho fondo que se mantiene durante todo el año, se superponen episodios puntuales que llegan a alcanzar concentraciones de 23 µg/m<sup>3</sup> de aerosol marino en PM<sub>10</sub>. Es importante destacar que, en los meses de verano, se produce la pérdida de Cl<sup>-</sup> por volatilización durante el muestreo, tal como se describió en secciones anteriores. La suma del Cl<sup>-</sup> volatilizado a los niveles de Cl<sup>-</sup> detectados permitiría probablemente observar un cierto máximo estival de este componente.

Los aerosoles inorgánicos secundarios (sulfato, nitrato, amonio, Figura 3.1.11e) muestran un máximo estival determinado principalmente por los niveles de sulfato. Se trata de la tendencia habitual para este tipo de compuestos (Querol et al., 2003): máximos niveles de sulfato y mínimos de nitrato durante el periodo estival, mientras que los niveles de amonio presentan una menor variación a lo largo del año. El origen de los mínimos valores de nitrato durante el verano se encuentra en la inestabilidad térmica de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (Seinfeld y Pandis, 1998). Por el contrario, los niveles de sulfato son máximos en verano como consecuencia de la mayor velocidad de oxidación de SO<sub>2</sub> (Hidy, 1994; Querol et al., 1999).

Los niveles de los trazadores de las emisiones del tráfico (OM+EC, Pb, Ba, Figura 3.1.11f) presentan un incremento durante los meses de invierno, también habitual en estaciones urbanas (Querol et al., 2003). Este incremento responde a la mayor concentración de contaminantes emitidos por actividades antropogénicas (principalmente, el tráfico vehicular) en el menor espesor de la capa de mezcla. El elevado grado de correlación de los tres elementos y compuestos confirma su origen común (el tráfico vehicular). Destacan dos episodios puntuales en los que únicamente las concentraciones de Pb superaron 60 ng/m<sup>3</sup>, debidos a focos puntuales de contaminación.

Otra de las fuentes potencialmente significativas de aerosoles antropogénicos en Melilla es la combustión de fuel-oil, a través de la central térmica y las embarcaciones que atracan en el puerto de la ciudad. Los principales trazadores de la combustión de fuel son V, Ni y sulfato, por lo cual en la Figura 3.1.11g se ha representado su evolución estacional. Al contrario de lo observado para los trazadores del tráfico, los trazadores de la combustión no presentan una correlación significativa, y únicamente se registran tendencias similares para sulfato y V. La ausencia de una correlación marcada entre V y Ni, junto con la correlación entre sulfato y V (detectada en aerosoles regionales, Viana et al., 2008), demuestran que la evolución estacional de los trazadores de combustión no refleja las emisiones directas de ninguna de las actividades antropogénicas descritas (central térmica, embarcaciones). Es por ello que se concluye que, con este análisis, no es posible detectar la influencia de dichas actividades en los niveles de partículas atmosféricas en Melilla.

Sin embargo, se ha calculado la correlación entre los niveles de V y los episodios de aporte de polvo desértico africano, dado que el Al<sup>3+</sup> puede ser sustituido por V<sup>3+</sup> en arcillas, de modo que podría detectarse una buena correlación entre V y episodios de aporte de polvo mineral. Se confirmaría así la existencia de una fuente adicional de V en Melilla. Los resultados de este análisis no muestran una correlación especialmente elevada a lo largo de todo el año, pero sí durante los episodios de mayor aporte de polvo mineral africano (por ejemplo, 17/01/2007 ó 12/08/2007). En el promedio anual, los niveles de V son más elevados durante los días con aportes africanos (7.5 ng/m<sup>3</sup>, Tabla 3.1.4) que durante los días con ausencia de los mismos (5.1 ng/m<sup>3</sup>). Dado que los días sin aportes africanos predominan a lo largo del año, el promedio anual de V se encuentra más próximo a este último valor (5.7 ng/m<sup>3</sup>).

Finalmente, en la Figura 3.1.11h se ha representado la variación estacional de los niveles de materia mineral y sulfato, con objeto de evaluar la posible sulfatación del material particulado durante los episodios de aporte de materia mineral desde los desiertos africanos, tal como se describe en Alastuey et al. (2005). Según estos autores, durante este tipo de episodios se favorece la formación de partículas a partir de precursores gaseosos, lo cual resulta en un incremento de la correlación entre sulfato y materia mineral. A pesar de que este proceso ya ha sido detectado en diversas ciudades españolas, en el caso de Melilla los resultados no parecen mostrar incrementos simultáneos de los niveles de sulfato y materia mineral coincidentes con

episodios africanos. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que pueden existir aportes de compuestos secundarios inorgánicos y de aerosoles carbonosos desde los países vecinos a Melilla (Marruecos, Argelia), que serían transportados hacia Melilla conjuntamente con el polvo mineral.

Tal como se describió anteriormente, las emisiones de las embarcaciones del puerto de Melilla 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 PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, y de que las emisiones secundarias son trazadas principalmente por sulfato el cual procede también de otras numerosas fuentes de partículas. Así, en Melilla 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: mar (0-45°), mar + puerto (0-135°), y tierra (>135°, Figura 3.1.12). Se distingue también el sector en el que se encuentra ubicada la central térmica (150-225°), pero la frecuencia de la procedencia de los vientos desde este sector no es significativa a lo largo del año (únicamente un 4% de los días). Para cada uno de estos sectores, se calculó el ratio V/Ni promedio, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 3.1.4. Según estos resultados, es posible diferenciar claramente dos ratios característicos V/Ni: (a) un ratio próximo a 4, representativo de las emisiones procedentes del puerto y/o el mar abierto, y (b) un ratio superior a 12, representativo de las emisiones recibidas desde el sector tierra. Los resultados obtenidos para el sector de la central térmica no son representativos ya que se basan únicamente en 3 muestras. De este modo, aunque el presente análisis no permite cuantificar el impacto directo o indirecto de las emisiones de los barcos sobre los niveles de partículas en Melilla, sí permite concluir que dichas emisiones pueden ser detectadas en Melilla y que se caracterizan por un ratio próximo a V/Ni=4. Este ratio es similar al publicado en la literatura, próximo a 2.5-3. El elevado ratio obtenido para el sector tierra (V/Ni=12) está relacionado con los mayores aportes de V recibidos de este sector, y coincidentes con aportes de polvo mineral desde los desiertos africanos. Tal como se ha descrito con anterioridad, esta materia mineral se encuentra enriquecida en V a través de las arcillas, lo cual resulta en ratios V/Ni más elevados.

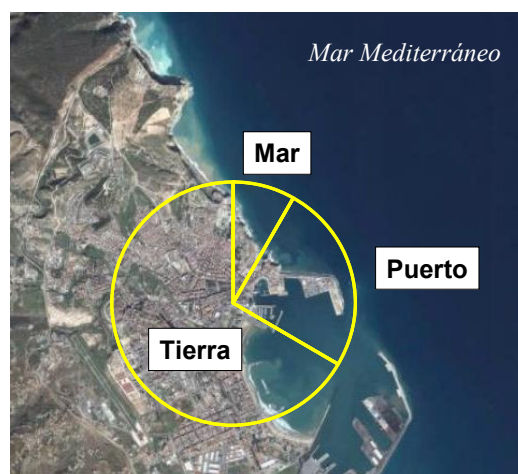


Figura 3.1.12. Sectores de viento seleccionados para el análisis del ratio V/Ni: mar, mar+puerto, y tierra.

Tabla 3.1.4. Promedio de V anual, durante episodios con aporte de polvo mineral desde los desiertos africanos, y en ausencia de este tipo de aporte. Ratio V/Ni en función de la dirección del viento. N: número de muestras.

	V			V/Ni			
	Promedio anual	Sin episodios africanos	Episodios africanos	Puerto 45°-135°	Puerto+Mar 0°-135°	Tierra >135°	Central térmica 150°-225°
Promedio	5.7 (ng/m <sup>3</sup> )	5.1 (ng/m <sup>3</sup> )	7.5 (ng/m <sup>3</sup> )	4.0	4.1	12.4	4.9
Max.	49.0	49.0	31.0	31	31	86	12
Min.	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3	0.8
N	78	50	28	27	39	43	3

### 3.1.6. Relación entre niveles y componentes de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y la dirección del viento

La correlación entre los aportes de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> 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. En el Sur peninsular y a ambas orillas del Estrecho de Gibraltar, las circulaciones atmosféricas vienen determinadas durante la mayor parte del año por la alternancia entre vientos de poniente y levante. Así, en Melilla destaca un patrón de dirección del viento relativamente estable a lo largo de todo el año, caracterizado por la alternancia entre las circulaciones de direcciones Este y Oeste, como ya se describió en secciones anteriores.

En la Figura 3.1.13 se representa la correlación (en diagrama polar) entre la dirección del viento y diferentes componentes de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Melilla. Para PM<sub>10</sub>, los resultados muestran que las concentraciones se distribuyen de forma relativamente homogénea entre las dos direcciones del viento predominantes, aunque se registran niveles ligeramente más elevados coincidiendo con vientos procedentes del Oeste. Ello concuerda con la ubicación de la ciudad, mientras que desde el Este se reciben las emisiones del puerto conjuntamente con un porcentaje menor de las emisiones de la ciudad. Esta diferencia se ve más acentuada en PM<sub>2.5</sub>, para el cual las concentraciones diarias más elevadas procedentes del Oeste alcanzan 45 µg/m<sup>3</sup> frente al máximo de 35 µg/m<sup>3</sup> alcanzado con vientos del Este. Esta distribución es consecuencia del origen eminentemente local de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, ligado al tráfico de vehículos y la resuspensión de materia mineral en el entorno urbano.

En la misma Figura se representa también la distribución espacial de los trazadores de los principales tipos de emisiones en la ciudad:

- OM+EC y Cu: trazadores de las emisiones del tráfico vehicular, ambos componentes muestran niveles máximos con vientos del Oeste, coincidiendo con la mayor densidad de vehículos.
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: trazador de la materia mineral, su distribución es relativamente homogénea en torno a la estación de medida. Ello es probablemente debido a la mezcla de emisiones recibidas desde la ciudad y aquellas recibidas desde el puerto, generadas por la descarga de minerales (puerto de Beni-Enzar) y por los trabajos de construcción durante los primeros meses del año (puerto de Melilla), así como los aportes recibidos desde los desiertos africanos.
- Na: trazador del aerosol marino, registra máximas concentraciones con vientos del Este.

- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: trazador de los aerosoles regionales, presenta una distribución bastante homogénea entre ambas direcciones del viento predominantes.
- V: trazador de las emisiones generadas por procesos de combustión de fuel-oil (barcos, central térmica) pero también del transporte a escala sinóptica de las masas de aire, se registran niveles ligeramente más elevados con vientos del Oeste, aunque se trata de un reducido número de días de muestreo (4/64).

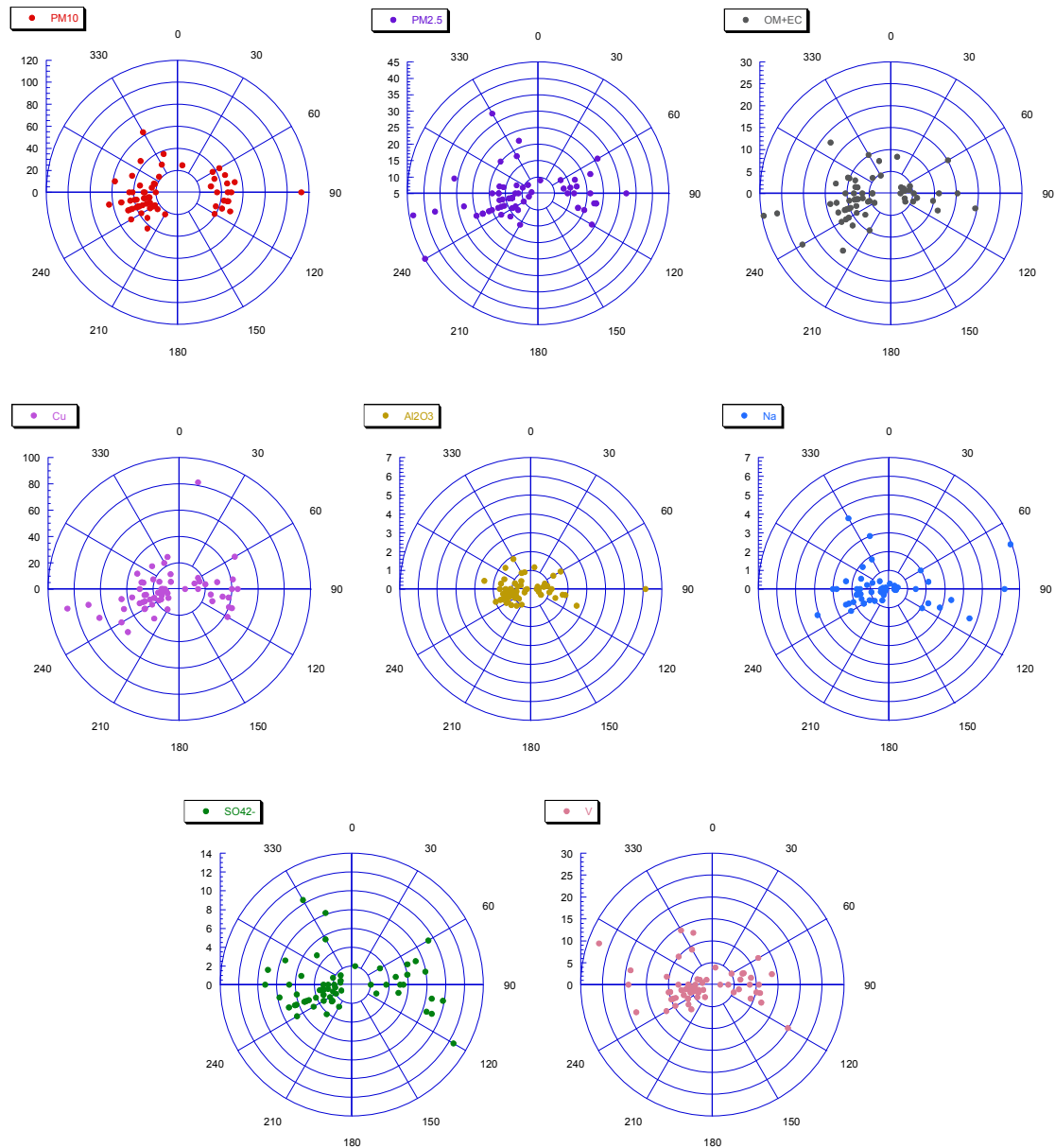


Figura 3.1.13. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las concentraciones de diferentes elementos trazadores de emisiones específicas de PM. Unidades:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , excepto V y Cu ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ).

### 3.1.7. 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 & Tapper,

1994), que consta de dos fases: la identificación de las fuentes y la posterior cuantificación de sus contribuciones a la masa de PM<sub>10</sub> o PM<sub>2.5</sub>. En el caso de Melilla, este modelo se ha aplicado a una matriz compuesta por 135 muestras y 31 variables en PM<sub>10</sub>, y 109 muestras y 28 variables en PM<sub>2.5</sub>. 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  $\sigma_{ij}$  = incertidumbre y DL = límite de detección,  $x_{ij}$  = variable, y c = constante (0.1 si  $x_{ij} > 3 \cdot DL$ , 0.2 si  $x_{ij} < 3 \cdot DL$ ).

### 3.1.7.1. Fuentes de PM<sub>10</sub>

La aplicación del modelo a los datos de PM<sub>10</sub> produjo una serie interesante de resultados, dado que se alcanzó la convergencia y se obtuvieron soluciones válidas para 7, 6 y 5 factores. Habitualmente, este tipo de análisis proporciona una única solución para un número determinado de factores (fuentes de partículas), mientras que los resultados carecen de sentido para números diferentes de factores. En el caso de Melilla en PM<sub>10</sub>, se identificaron de forma sistemática 5 factores comunes a todas las soluciones, caracterizados por los siguientes trazadores:

- Materia mineral: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca, K, Ti, Mn, Sr
- Aerosol marino: Na, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>
- Tráfico vehicular: Ctotal, Ca, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cu, Sb, Zn
- Aerosoles secundarios: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>
- Combustión de fuel (emisiones de los barcos): SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, V, Ni, Cr, Ctotal

Los perfiles químicos de los factores obtenidos en la solución de 5 factores se resumen en la Figura 3.1.14.

La solución de 5 factores se considera así definitiva. Sin embargo, es interesante observar las diferencias obtenidas al ampliar el número de posibles factores. Al incrementar hasta 6 factores, se observó un desdoblamiento del factor mineral, que se presentó repartido entre dos fuentes independientes. La primera de ellas mantuvo un perfil similar al descrito en la Figura 3.1.14 para la materia mineral (predominantemente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ca), mientras que la segunda se caracterizaba por el predominio del Fe como elemento crustal. La contribución en masa del factor mineral (de la solución de 5 factores) se repartió prácticamente al 50% entre ambas fuentes (en la solución de 6 factores). A pesar de que el modelo alcanzó la convergencia con la repartición de la materia mineral en dos factores, esta solución carecía de sentido físico que justificara su adopción.

Una situación similar se observó al permitir al modelo buscar una solución de 7 factores. En este caso, se produjo un nuevo desdoblamiento, esta vez del factor tráfico, en un factor mayoritario con el 88% de la masa del factor tráfico (de la solución de 5 factores) y uno minoritario con el 12% de la masa restante. El perfil del primero de estos factores se caracterizaba por incluir a los elementos mayoritarios (C, Ca) además de determinados trazadores (Cd, Sb), mientras que en el perfil del segundo se encontraban únicamente elementos traza (Cu, Sb, Co). Es posible interpretar así el primer factor como las emisiones directas y fugitivas del tráfico (combustión, resuspensión de polvo de carretera), y el segundo representaría los productos de abrasión de los vehículos (frenos, etc.). A pesar de que esta interpretación contaba con sentido físico y era razonable para la zona de estudio, esta solución no fue finalmente adoptada debido a la elevada incertidumbre estadística asociada al segundo factor del tráfico (productos de abrasión) y al hecho de la ausencia de una interpretación plausible para los dos factores crustales.

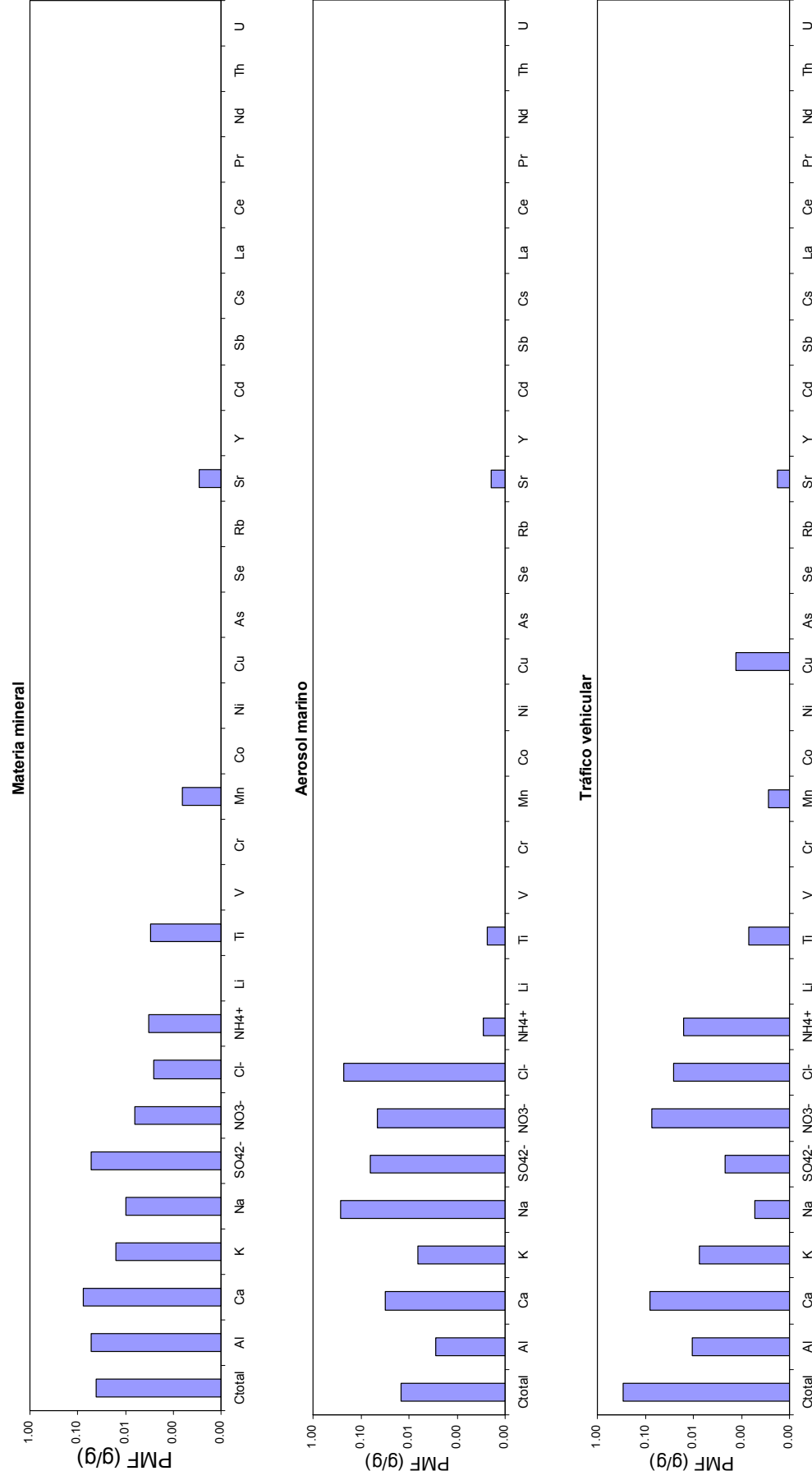


Figura 3.1.14. Perfil químico de los 5 factores identificados en PM<sub>10</sub> en Melilla, tras el análisis con PMF.



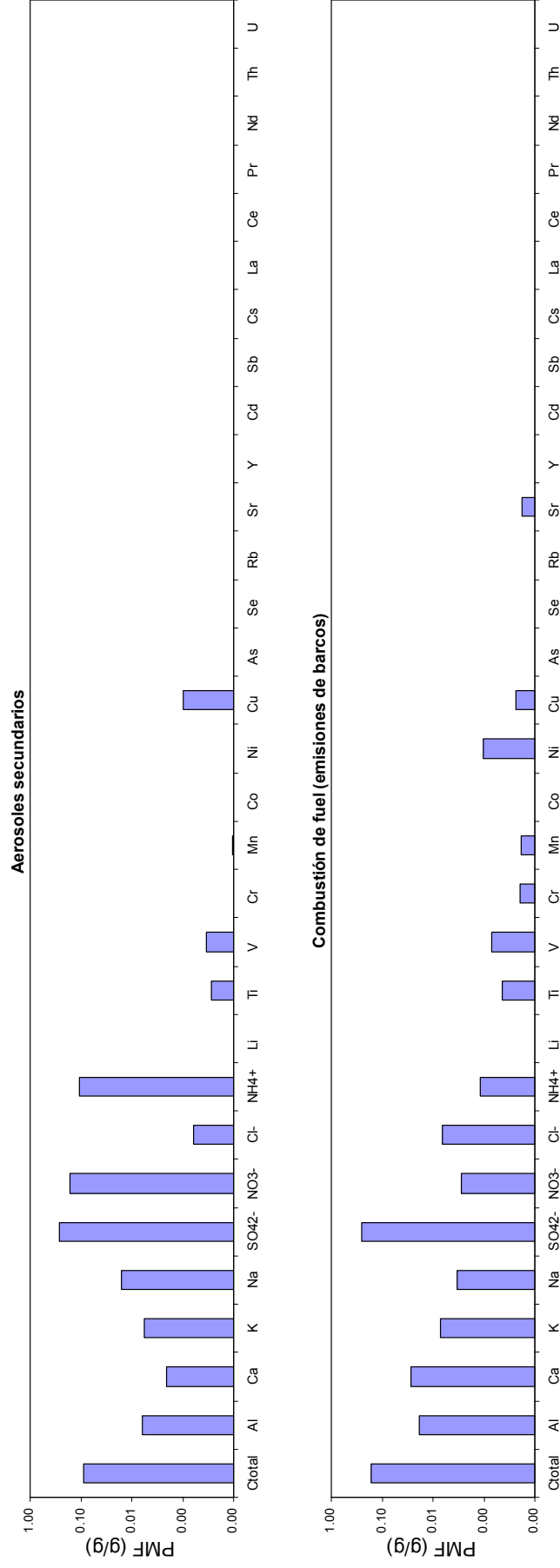


Figura 3.1.14. Continuación.

La reconstrucción de la masa de PM<sub>10</sub> a partir de la suma de los factores identificados permite simular en promedio el 98% de la masa de partículas (Figura 3.1.15), con una buena correlación entre los valores diarios modelizados y los obtenidos por gravimetría. Se confirma de este modo la validez de esta solución.

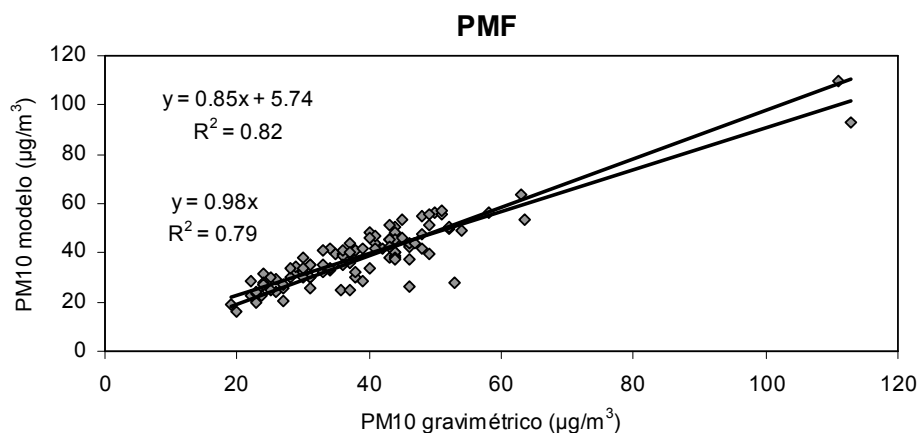


Figura 3.1.15. Correlación entre los valores diarios de PM<sub>10</sub> determinados por gravimetría y aquellos modelizados, en Melilla.

En términos de masa, la Figura 3.1.16 muestra la contribución media de los 5 factores al promedio de PM<sub>10</sub> anual, así como durante los episodios con mayores (PM<sub>10</sub>>50 µg/m<sup>3</sup>) y menores (PM<sub>10</sub><percentil 25) niveles de partículas. En promedio anual, los resultados demuestran que el tráfico vehicular constituye la principal fuente de PM<sub>10</sub> en Melilla (31%), seguido de los aerosoles secundarios (22%) y la materia mineral (20%). El aerosol marino y las emisiones de los barcos contribuyen con niveles similares (15 y 12%, respectivamente), aunque se sospecha que la contribución de los barcos puede estar sobreestimada (generalmente <10%, Kim & Hokpe, 2008; Andersson et al., 2009). Al comparar estos datos con la composición química (Tabla 3.1.1.a), se observa que existe una gran concordancia entre los componentes comunes: materia mineral 29% (análisis químicos) frente a 20% (PMF), aerosol marino 12% frente a 15%, y aerosoles secundarios 24% frente a 22%. 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 tráfico (resuspensión de polvo de carretera), esencialmente.

Durante los episodios con superación del valor límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> (9 de los 12 días coincidentes con aportes de polvo desde los desiertos africanos), se detectan diferencias significativas en cuanto a la contribución de las fuentes, ya que predomina la fuente de materia mineral con el 27% de la masa de PM<sub>10</sub> (tal como ya se observó en la Figura 3.1.3). Esto indicaría que los episodios con mayores niveles de PM<sub>10</sub> vienen determinados por fuentes de origen mineral, ya sean aportes de polvo mineral desde los desiertos africanos o aportes locales relacionados con las actividades de construcción y demolición en la ciudad, y la extracción de mineral en su entorno. Se concluye así que en los días con mayores niveles de PM<sub>10</sub> las fuentes de partículas son esencialmente minerales y de origen natural y antropogénico.

Durante los días con menores niveles de partículas, por el contrario, destaca el incremento porcentual del tráfico vehicular, ya 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 (principalmente, el tráfico de vehículos).

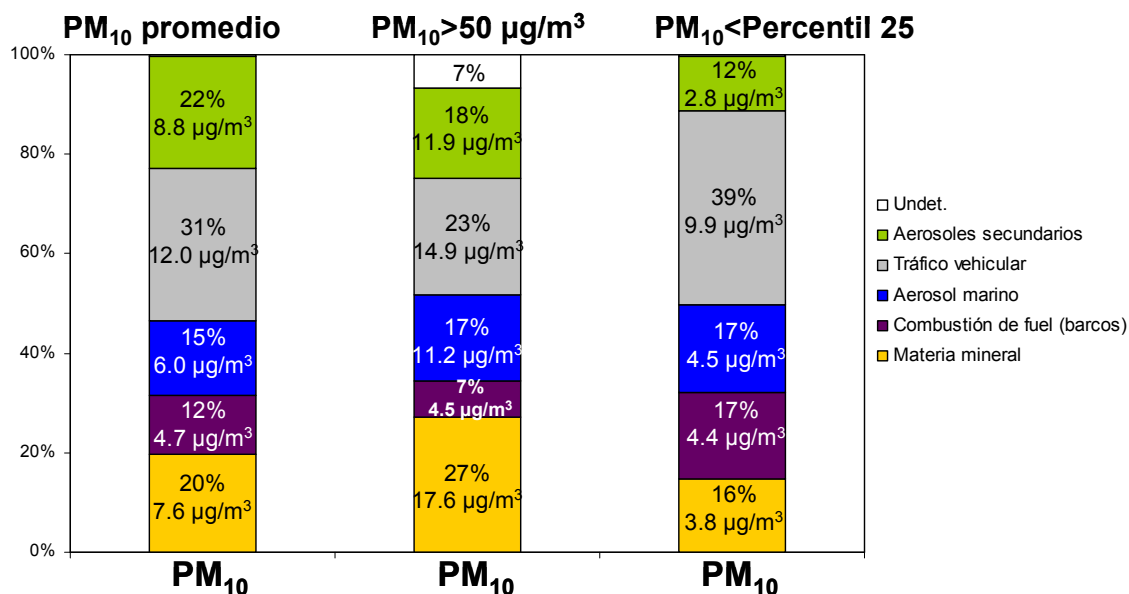


Figura 3.1.16. Contribución de fuentes para los niveles de PM<sub>10</sub> en la estación de Melilla durante el año 2007 y 2008: Contribución a la media anual, a los días con superación del valor límite diario de la directiva 2008/50/CE (50 µg/m<sup>3</sup>), y a los días con PM<sub>10</sub> < percentil 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.
- 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.
- 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. De este modo, sería correcto añadir dicha proporción a la contribución del tráfico vehicular. Sin embargo, en el caso de Melilla se considera que la contribución de actividades como construcción y demolición a la materia mineral es elevada, y se incurriría en un error demasiado elevado al asignar un porcentaje de la materia mineral local al tráfico vehicular, a pesar de que el tráfico resuspende las partículas emitidas por las actividades de construcción.

Al aplicar estas consideraciones finales, se obtiene la contribución de fuentes en promedio anual para PM<sub>10</sub> que se muestra en la Figura 3.1.17. Se observa de este modo que la contribución final del tráfico vehicular alcanza el 36% de PM<sub>10</sub>, mientras que los aerosoles secundarios representan el 17% y el aerosol marino, el 15%. La materia mineral de origen exclusivamente desértico africano contribuye con un 13% de la masa de PM<sub>10</sub>, frente al 7% de la materia mineral de origen antropogénico local y regional (construcción/demolición, extracción de mineral, resuspensión por el tráfico). Finalmente, la combustión de fuel (principalmente ligada a las emisiones de los barcos en el puerto de Melilla y a través del Estrecho de Gibraltar) representa el 12% de PM<sub>10</sub>.

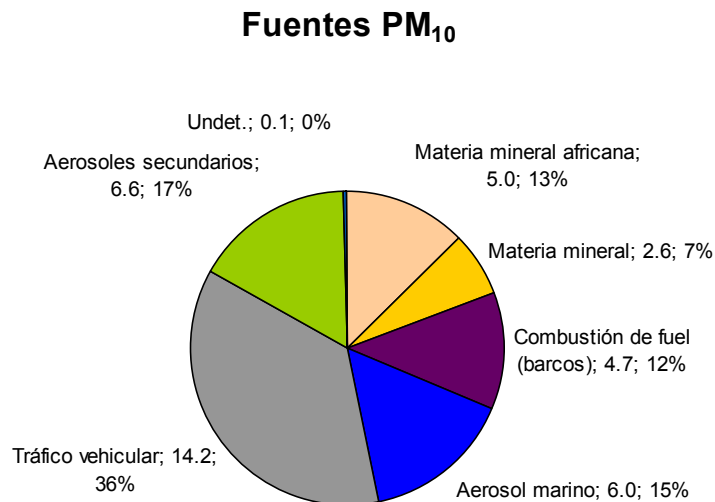


Figura 3.1.17. Contribución de fuentes definitiva al promedio anual de PM<sub>10</sub>, aplicando consideraciones específicas. Resultados expresados en µg/m<sup>3</sup> y en % de la masa de partículas.

Finalmente, la distribución geográfica de las fuentes de PM<sub>10</sub> se confirma a través de diagramas polares (Figura 3.1.18). Las contribuciones del tráfico presentan valores máximos en el sector de tierra, tal como era de esperar, al igual que los aerosoles secundarios se distribuyen de forma homogénea entre los sectores de tierra y mar, y el aerosol marino presenta concentraciones máximas en el sector del mar. En cuanto a la materia mineral, ésta se distribuye de forma relativamente homogénea, aunque se detecta un valor máximo en el sector del mar que coincide con un episodio de aporte de polvo desde los desiertos africanos. Finalmente, los resultados obtenidos para la fuente de combustión de fuel son relativamente inesperados ya que no se detectan niveles significativamente más elevados desde el sector del mar. Sin embargo, se obtiene una distribución relativamente homogénea y dispersa entre los sectores de tierra y de mar.

#### Análisis estacional de la contribución de los factores de PM<sub>10</sub>

El análisis de contribución de fuentes con PMF permite también observar la evolución estacional de las contribuciones de las diferentes fuentes (Figura 3.1.19). De este modo, se observa que las fuentes mineral y de aerosoles secundarios maximizan en verano, al margen de los episodios puntuales de aportes de partículas desde los desiertos africanos que se aprecian con claridad en la fuente mineral. En Melilla no es posible calcular la contribución neta a escala diaria de los aerosoles recibidos desde los desiertos africanos, debido a la ausencia de estaciones de fondo tipo EMEP en el territorio de la Ciudad Autónoma, y a la excesiva lejanía con respecto a la estación de referencia más próxima en la Península Ibérica (Níjar). Es por ello que en la Figura 3.1.19 se presenta únicamente una gráfica para la materia mineral (en lugar de dos, una para la materia mineral local y otra de los desiertos africanos). El aerosol marino presenta una evolución relativamente constante a lo largo del año, aunque con un descenso en invierno de 2007. En el caso del tráfico vehicular, no se aprecian grandes variaciones aunque es posible detectar un ligero incremento en los meses de invierno debido a la mayor concentración de los contaminantes en el menor espesor de la capa

de mezcla. Finalmente, la combustión de fuel (emisiones de los barcos) no muestra ninguna tendencia estacional definida, dado que el tráfico de embarcaciones se distribuye de forma homogénea a lo largo del año.

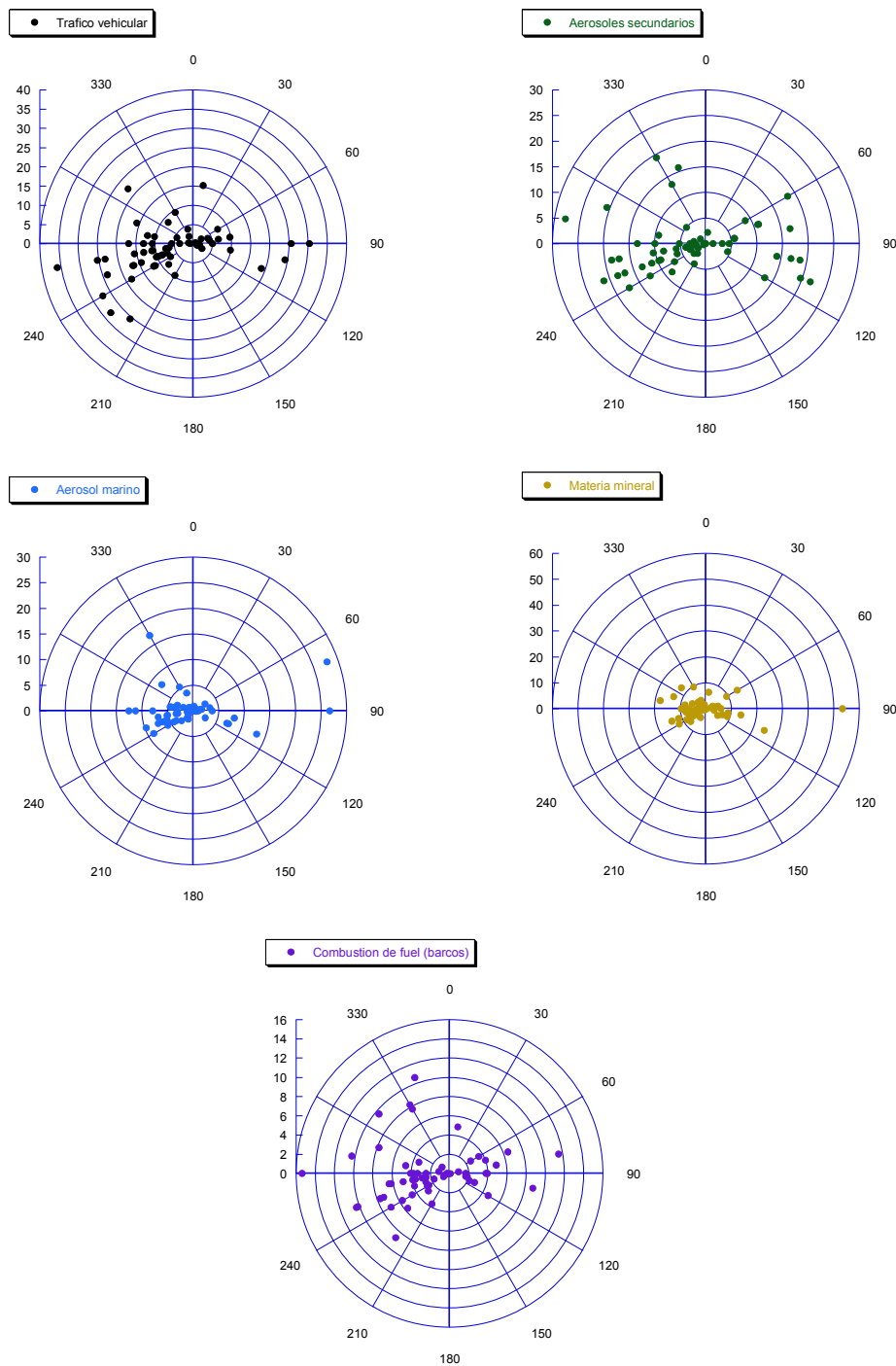


Figura 3.1.18. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las contribuciones de los factores de  $PM_{10}$  identificados.

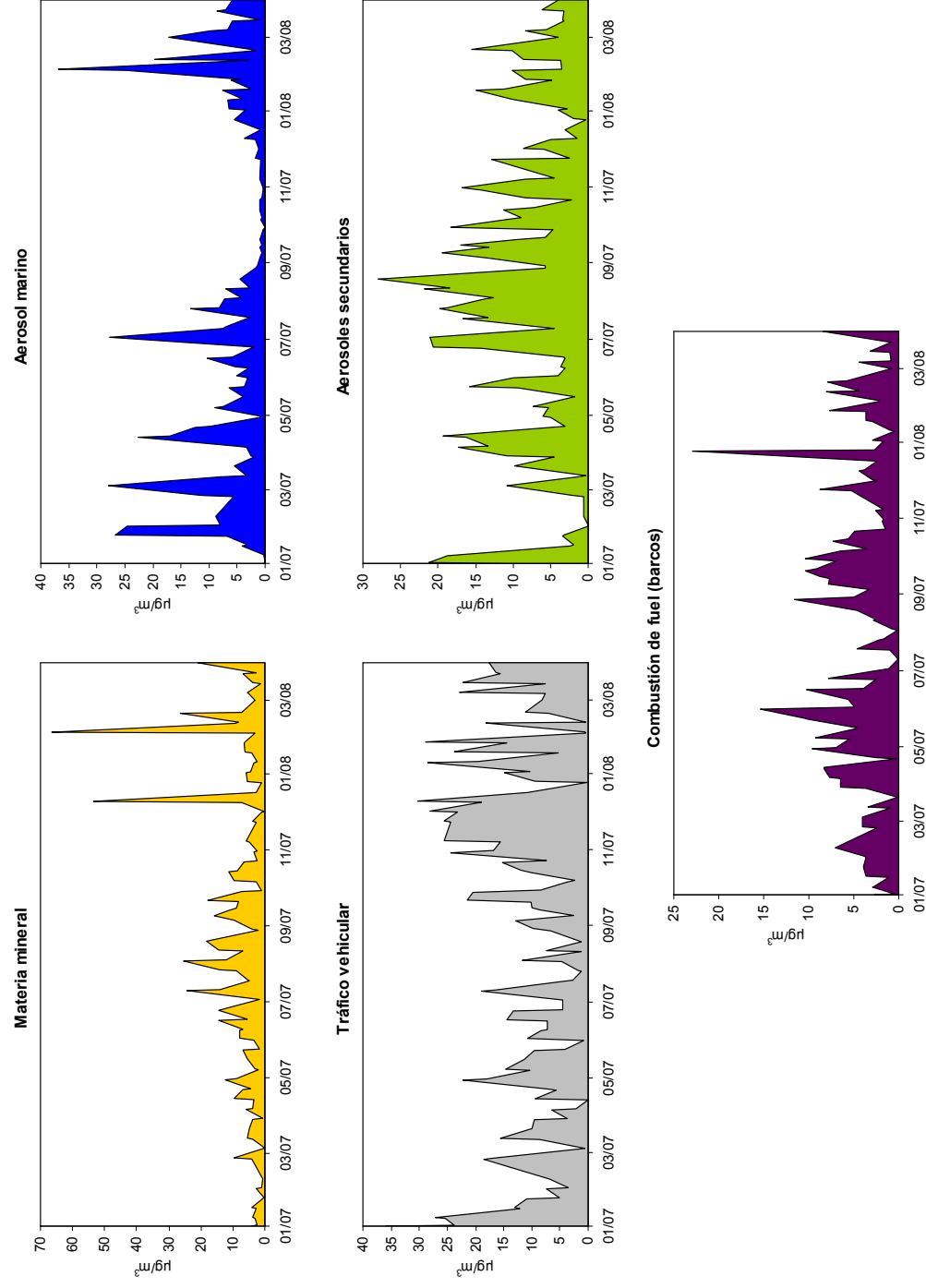


Figura 3.1.19. Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de  $PM_{10}$  identificadas en Melilla. No se presenta la contribución neta a escala diaria de los aerosoles recibidos desde los desiertos africanos, debido a la ausencia de estaciones de fondo tipo EMEP en el territorio de la Ciudad Autónoma, y a la excesiva lejanía con respecto a la estación de referencia más próxima en la Península Ibérica (Níjar).

### 3.1.7.2. Fuentes de PM<sub>2.5</sub>

Los resultados de la aplicación del modelo a los datos de PM<sub>2.5</sub> produjo resultados muy similares a los obtenidos para PM<sub>10</sub> (Figuras 3.1.20 a 3.1.24). La principal diferencia radica en la identificación de 4 factores en PM<sub>2.5</sub>, en lugar de 5, con la ausencia del aerosol marino. Tal como se describió en secciones anteriores (Tabla 3.1.1b), la contribución del aerosol marino a la fracción PM<sub>2.5</sub> es reducida (5% de la masa) debido a su granulometría característica gruesa. Los 4 factores identificados en PM<sub>2.5</sub> fueron así:

- Aerosoles secundarios: caracterizados principalmente por SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y V, con niveles reducidos de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>
- Materia mineral: Ca, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K, Ti, Mn, Sr
- Combustión de fuel (emisiones de los barcos): SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, V, Ni, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ctotal
- Tráfico vehicular: Ctotal, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cu, Pb

Los perfiles químicos de los factores obtenidos se resumen en la Figura 3.1.19.

La reconstrucción de la masa de PM<sub>2.5</sub> a partir de la suma de los factores identificados permite simular en promedio el 96% de la masa de partículas (Figura 3.1.21), con una buena correlación entre los valores diarios modelizados y los obtenidos por gravimetría. Se confirma de este modo la validez de esta solución.

En términos de masa, la Figura 3.1.22 muestra la contribución media de los 4 factores al promedio de PM<sub>2.5</sub> anual, así como durante los episodios con mayores (PM<sub>2.5</sub>>percentil 75) y menores (PM<sub>2.5</sub><percentil 25) niveles de partículas. En promedio anual, los resultados demuestran que una vez más es el tráfico vehicular la principal fuente de PM<sub>2.5</sub> en Melilla (38%), seguido de los aerosoles secundarios (28%). La materia mineral, dada su granulometría esencialmente gruesa, presenta una contribución menor (18%), y las emisiones de los barcos contribuyen con niveles similares (14%). Al comparar estos datos con la composición química (Tabla 3.1.1.b), se observa al igual que en PM<sub>10</sub> una buena concordancia entre los componentes comunes: materia mineral 16% (análisis químicos) frente a 18% (PMF), y aerosoles secundarios 31% frente a 28%.

Durante los episodios con altos y bajos niveles de PM<sub>2.5</sub> no se aprecian grandes variaciones en la contribución de fuentes, ya que en todos los casos el tráfico vehicular constituye la principal fuente de partículas. Los episodios con niveles elevados de PM<sub>2.5</sub> se caracterizan además por presentar contribuciones significativas de aerosoles secundarios, mientras que en los episodios con bajos niveles de PM<sub>2.5</sub> destaca la materia mineral como fuente principal (siempre después del tráfico).

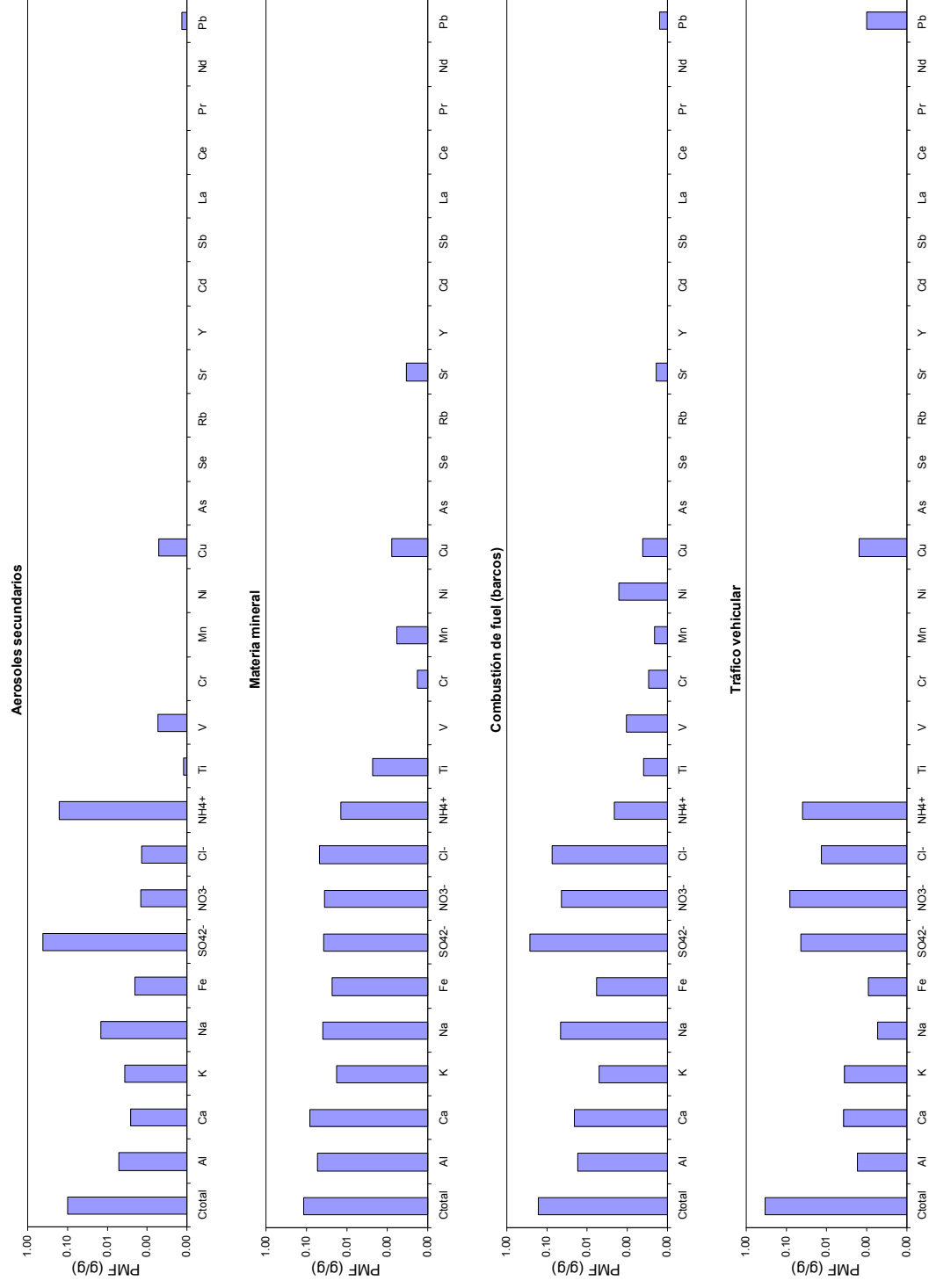


Figura 3.1.20. Perfil químico de los 4 factores identificados en PM<sub>2.5</sub> en Melilla, tras el análisis con PMF.



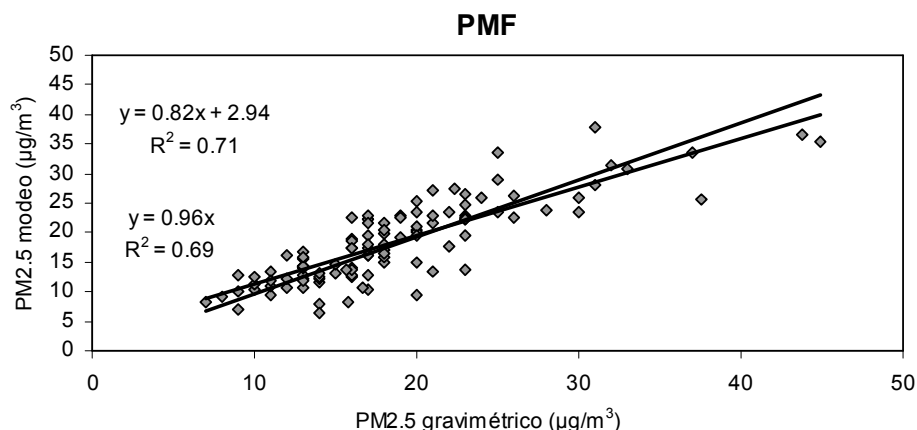


Figura 3.1.21. Correlación entre los valores diarios de PM<sub>2.5</sub> determinados por gravimetría y aquellos modelizados, en Melilla

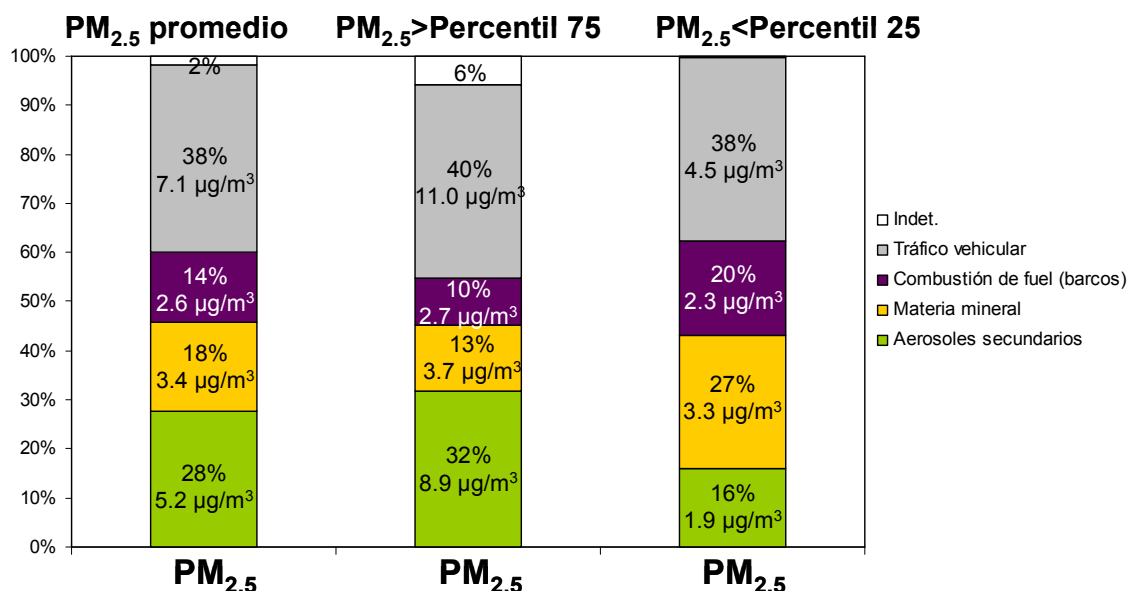


Figura 3.1.22. Contribución de fuentes para los niveles de PM<sub>2.5</sub> en la estación de Melilla durante el año 2007 y 2008: Contribución a la media anual, a los días con PM<sub>2.5</sub>>percentil 75, y a los días con PM<sub>2.5</sub><percentil 25.

Al aplicar las mismas consideraciones finales especificadas para PM<sub>10</sub>, se obtiene el resultado descrito en la Figura 3.1.23: la contribución final del tráfico vehicular a los niveles de PM<sub>2.5</sub> asciende al 42% de la masa, un porcentaje muy superior al del resto de las fuentes y que evidencia que el tráfico de vehículos es la principal fuente de partículas finas en Melilla. Los aerosoles secundarios representan el 24% de la masa, mientras que la combustión de fuel, el 14%. Es interesante destacar que la práctica totalidad de la materia mineral procede de los desiertos africanos y es por tanto ajena a las emisiones generadas en Melilla. Sin embargo, esta afirmación es aplicable únicamente a las partículas finas ya que en el caso de PM<sub>10</sub>, las contribuciones antropogénicas alcanzan el 7% de la masa de partículas. Ello es debido a que las principales actividades emisoras de contaminantes minerales son la construcción y demolición y la extracción de mineral, que generan partículas de granulometría característica gruesa. Adicionalmente al tráfico de vehículos, este tipo de actividades deberán ser objeto de los planes de mejora de la calidad del aire si se pretende reducir los niveles de contaminantes particulados en Melilla.

### Fuentes PM<sub>2.5</sub>

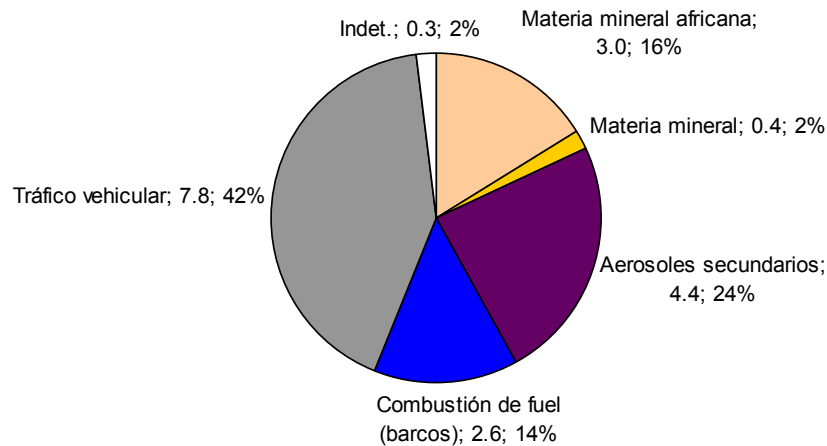


Figura 3.1.23. Contribución de fuentes definitiva al promedio anual de PM<sub>2.5</sub>, aplicando consideraciones específicas. Resultados expresados en µg/m<sup>3</sup> y en % de la masa de partículas.

Finalmente, la distribución geográfica de las fuentes de PM<sub>2.5</sub> (Figura 3.1.24) es muy similar a la obtenida para PM<sub>10</sub>, con máximos del tráfico en el sector tierra y la distribución homogénea de los aerosoles secundarios y la materia mineral. De nuevo, los resultados para la fuente de combustión de fuel son relativamente inesperados ya que se detectan niveles ligeramente más elevados desde el sector tierra, para un número limitado de muestras.

#### Análisis estacional de la contribución de los factores de PM<sub>2.5</sub>

La evolución estacional de las contribuciones de las diferentes fuentes al PM<sub>2.5</sub> se muestra en la (Figura 3.1.25). De un modo paralelo a lo observado en PM<sub>10</sub>, las fuentes mineral y de aerosoles secundarios maximizan en verano, y también en PM<sub>2.5</sub> se detecta el impacto de los episodios de aportes de partículas desde los desiertos africanos en la fuente mineral. El tráfico vehicular no muestra grandes variaciones a lo largo del año, y la combustión de fuel (emisiones de los barcos) no muestra ninguna tendencia estacional definida.

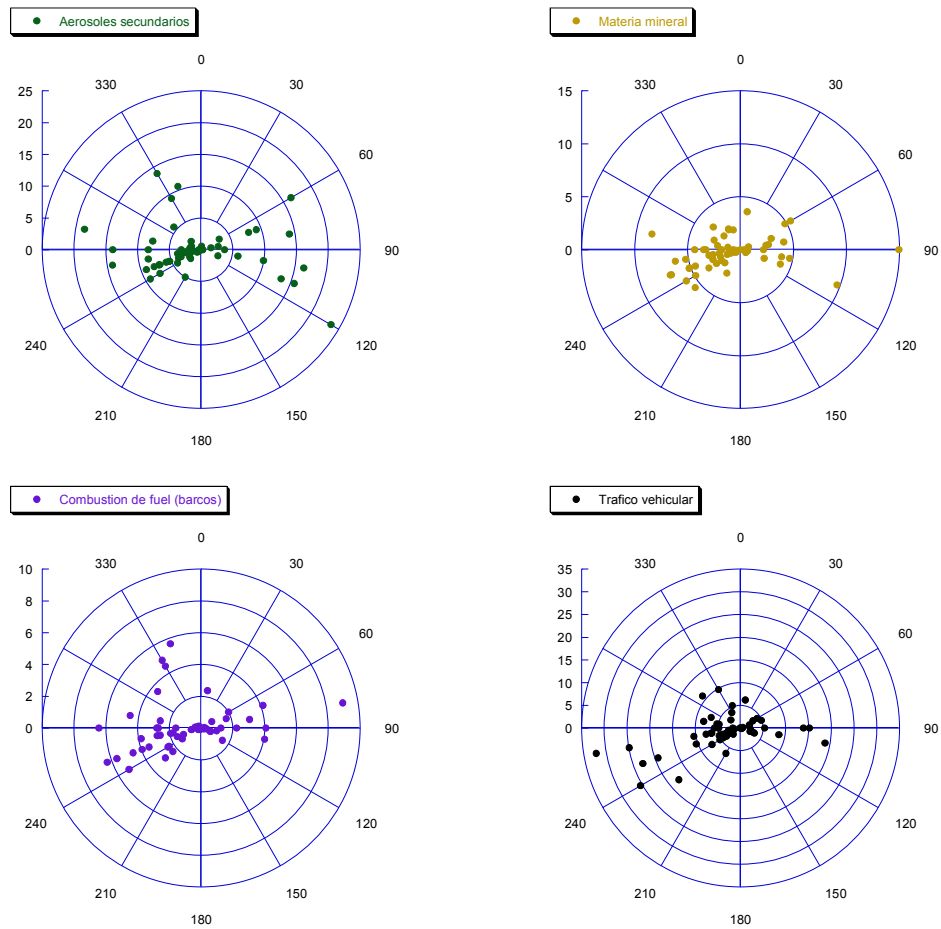


Figura 3.1.24. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las contribuciones de los factores de  $PM_{2.5}$  identificados.

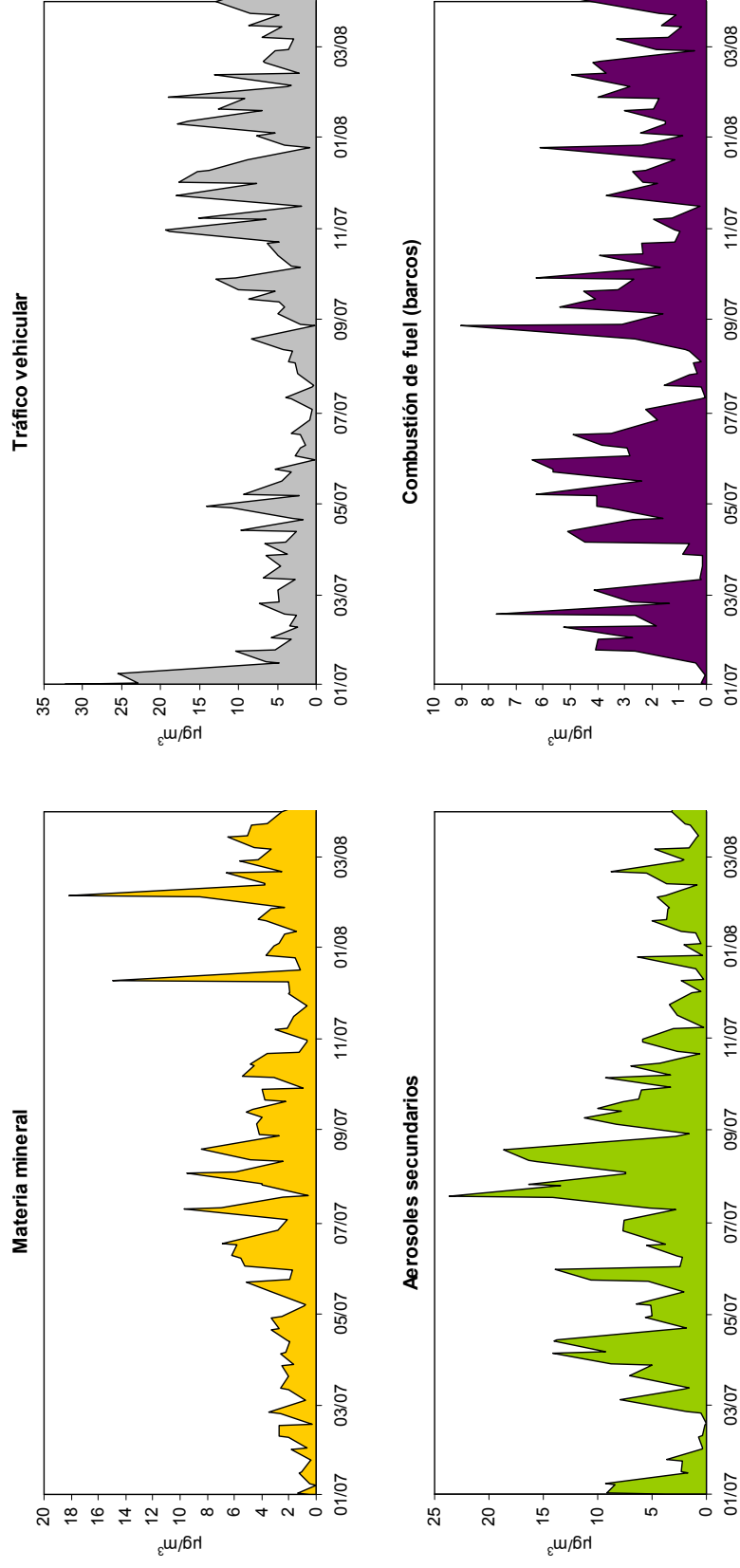


Figura 3.1.25. Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de PM<sub>2.5</sub> identificadas en Melilla. Al igual que en PM<sub>10</sub>, no se muestra la contribución a escala diaria de la contribución neta africana a los niveles de materia mineral en PM<sub>2.5</sub>.

### 3.1.8. Conclusiones

El muestreo de material particulado atmosférico (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) en la Ciudad Autónoma de Melilla fue llevado a cabo entre 10/01/2007 y 25/04/2008, con una duración total de 16 meses. La estación de medida se encuentra sobre una de las terrazas del Ayuntamiento, ubicado en la Plaza de España (35°17'33.06"N, 2°56'12.99"W).

Los niveles medios diarios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> durante el periodo de estudio fueron 39 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> y 19 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>2.5</sub>. Los principales componentes de PM<sub>10</sub> en Melilla son la materia mineral (29% de la masa, 16% de origen antropogénico y 13% recibida desde los desiertos africanos) y los compuestos inorgánicos secundarios (CIS; 24%), mientras que la fracción fina (PM<sub>2.5</sub>) está esencialmente compuesta por materia carbonosa (OM+EC, 37%) seguida por los aerosoles secundarios (31%). El aerosol marino, presente en ambas fracciones, representa un mayor porcentaje de la masa en PM<sub>10</sub> (12%) que en PM<sub>2.5</sub> (5%) debido a su granulometría gruesa. Esta composición de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>2.5-10</sub> puede considerarse representativa de una estación de fondo urbano en un entorno costero en España (Querol et al., 2004).

Es interesante destacar el predominio de la materia mineral en las fracciones gruesas (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5-10</sub>), que constituye uno de los rasgos característicos del material particulado en Melilla. Dicha materia mineral proviene de fuentes como la resuspensión del polvo depositado sobre las vías de tráfico, los aportes recibidos desde los desiertos africanos, las actividades de construcción y demolición en la ciudad, y la extracción de minerales en su entorno. Al comparar los resultados obtenidos en Melilla con los de otras ciudades españolas, se observa que los niveles de PM<sub>10</sub> se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano españolas, aunque próximos a su límite superior. El promedio anual de PM<sub>10</sub> en Melilla es únicamente superado por los registrados en entornos como Canarias (con frecuentes aportes de material particulado de los desiertos africanos) o en ubicaciones bajo la influencia de actividades de construcción y/o demolición. El promedio de PM<sub>10</sub> en Melilla es similar a los registrados en Tarragona y Huelva, ambas ciudades con importantes polígonos industriales. Sin embargo, los niveles de PM<sub>10</sub> relativamente elevados en Melilla no tienen su origen en emisiones industriales sino en el exceso de materia mineral, que representa el 13% de PM<sub>10</sub> en promedio anual (5 µg/m<sup>3</sup>). Los días con mayores niveles de PM<sub>10</sub> (>50 µg/m<sup>3</sup>) se caracterizan por un porcentaje elevado de materia mineral (31%), cuyo origen es natural (desértico, 5 µg/m<sup>3</sup> en la media anual) pero también antropogénico (resuspensión de polvo de carretera, actividades de construcción y demolición, extracción de mineral).

Por el contrario, durante los episodios con mayores niveles de PM<sub>2.5</sub> el principal componente del material particulado es la materia carbonosa (38%), derivado de las emisiones locales y principalmente del tráfico de vehículos. Prueba de ello es que los niveles de carbono elemental (EC, trazador de las emisiones directas de los vehículos) incrementan hasta 1.7 µg/m<sup>3</sup>, frente a la media anual de 1.3 µg/m<sup>3</sup>, y el ratio OC/EC incrementa desde 3.2 (media anual) hasta 3.9 (durante los episodios de contaminación). Los aerosoles secundarios inorgánicos representan durante estos días el 29% de la masa de PM<sub>2.5</sub>, mientras que la materia mineral se limita a un 12%. Estos resultados demuestran así que los aportes recibidos desde los desiertos africanos también ejercen una influencia significativa en la materia mineral de granulometría fina (hasta 16% de PM<sub>2.5</sub>).

El estudio en detalle de la materia carbonosa en la fracción fina permite identificar el tráfico de vehículos como fuente principal de aerosoles carbonosos en Melilla. Dicho estudio es esencial para la implantación de planes y programas para la reducción de los niveles de contaminación a los que está expuesta la población, dado que estudios

recientes 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. 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 Melilla, al discriminar entre los aerosoles carbonosos primarios y secundarios se observa que los aerosoles orgánicos secundarios son predominantes con un 59% del carbono orgánico, frente al 41% de los aerosoles orgánicos primarios. La evolución estacional de ambos tipos de aerosoles a lo largo del año demuestra que los episodios en los que el ratio OC/EC se distancia del promedio anual son debidos a incrementos en la contribución de fuentes no vehiculares, es decir de carbono de origen secundario. La contribución de carbono primario (derivado esencialmente del tráfico vehicular) es relativamente estable a lo largo de todo el año.

Otra de las fuentes potencialmente significativas de aerosoles antropogénicos en Melilla es la combustión de fuel-oil, a través de las embarcaciones que atracan en el puerto de la ciudad. Sin embargo, la detección y cuantificación de este tipo de aportes presenta una elevada complejidad. En Melilla el 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 (mar, mar + puerto, y tierra) permite diferenciar claramente dos ratios característicos V/Ni: (a) un ratio próximo a 4, representativo de las emisiones procedentes del puerto y/o el mar abierto, y (b) un ratio superior a 12, representativo de las emisiones recibidas desde el sector tierra. Así, aunque el presente análisis no permite cuantificar el impacto directo o indirecto de las emisiones de los barcos sobre los niveles de partículas en Melilla, sí permite concluir que dichas emisiones pueden ser detectadas en Melilla y que se caracterizan por un ratio próximo a V/Ni=4. En el promedio anual, los niveles de V son más elevados durante los días con aportes africanos (7.5 ng/m<sup>3</sup>) que durante los días con ausencia de los mismos (5.1 ng/m<sup>3</sup>).

Finalmente, la aplicación de un modelo receptor (PMF) a los datos de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> permitió identificar 5 fuentes principales de PM<sub>10</sub> y 4 de PM<sub>2.5</sub> en Melilla:

- Materia mineral (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)
- Tráfico vehicular (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)
- Aerosoles secundarios (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)
- Combustión de fuel (emisiones de los barcos) (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)
- Aerosol marino (PM<sub>10</sub>)

El aerosol marino no se identifica como fuente en PM<sub>2.5</sub> debido a su granulometría esencialmente gruesa.

En términos de masa, el tráfico vehicular constituye la principal fuente de PM<sub>10</sub> (36%), seguido de los aerosoles secundarios (17%) y la materia mineral (20%, de la cual el 7% es de origen antropogénico y el 13% restante, de origen natural desértico). El aerosol marino y las emisiones de los barcos contribuyen con niveles similares (15 y 12%, respectivamente), aunque se sospecha que la contribución de los barcos puede estar sobreestimada (generalmente <10%, Kim & Hokpe, 2006; Andersson et al., 2009). En PM<sub>2.5</sub>, una vez más es el tráfico vehicular la principal fuente de PM<sub>2.5</sub> (42%), seguido de los aerosoles secundarios (24%). La materia mineral presenta una contribución menor (18%, compuesta por 16% de materia natural de origen desértico y 2% de materia mineral antropogénica), y las emisiones de los barcos contribuyen con niveles similares (14%). Las emisiones de los barcos tanto en PM<sub>10</sub> como en PM<sub>2.5</sub> se

refieren no solamente al tráfico de embarcaciones en el puerto de Melilla (1500-2000 barcos/año), sino también a través del Estrecho de Gibraltar (>82000 barcos/año).

Durante los episodios con máximos niveles de partículas, en PM<sub>10</sub> se detectan diferencias significativas con el promedio ya que predomina la fuente de materia mineral con el 27% de la masa (de la cual el 5% es de origen antropogénico y el 22% restante, de origen natural desértico). Esto indicaría que los episodios con mayores niveles de PM<sub>10</sub> vienen determinados por fuentes de origen mineral, esencialmente derivados de aportes de polvo mineral desde los desiertos africanos (22% de la materia mineral) aunque también de aportes locales (5% de la materia mineral) relacionados con las actividades de construcción y demolición en la ciudad, y la extracción de mineral en su entorno. Se concluye así que en los días con mayores niveles de PM<sub>10</sub> las fuentes de partículas son esencialmente minerales y de origen natural y antropogénico. En cuanto a PM<sub>2.5</sub>, el tráfico vehicular constituye de nuevo la principal fuente de partículas.

## 3.2. Santander y Torrelavega

### 3.2.1. Niveles y composición del material particulado (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub>)

Las muestras analizadas para la caracterización físico-química de material particulado en Santander y Torrelavega se tomaron durante el periodo comprendido entre el 8 de Enero del 2007 y el 25 de Abril del 2008. Durante dicho periodo se muestreó PM<sub>10</sub> en Santander y Torrelavega utilizando dos captadores de alto volumen ANDERSEN, y PM<sub>2.5</sub> en Santander con un captador MCV CAV-A. Los filtros utilizados para el muestreo de PM<sub>2.5</sub> (mediante captadores MCV) son circulares de 150 mm de diámetro, y rectangulares de 203 mm x 254 mm para los equipos ANDERSEN. Dichos filtros fueron suministrados a cada estación por el Instituto de Salud Carlos III. El número de muestras totales, a razón de una media de 2 por semana, fue de 113 muestras de PM<sub>10</sub> y 104 de PM<sub>2.5</sub> en Santander y de 114 muestras de PM<sub>10</sub> en Torrelavega, lo que supuso una cobertura de datos respecto al muestreo planteado del 97 y 89% respectivamente para PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. Como resultado de su posterior análisis se obtuvieron niveles medios para el año 2007 de 34 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y 18 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup> en Santander y 34 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> en Torrelavega, niveles promedio de concentración en aire de PM<sub>10</sub> solo ligeramente superiores a los obtenidos mediante medidas automáticas con un equipo Beta Met One BAM1020 (33 y 32 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> en Santander y Torrelavega respectivamente) confirmando la representatividad del muestreo. Los promedios gravimétricos obtenidos pueden no ser coincidentes debido a diferencias entre el número de filtros considerados para el cálculo de las medias de PM. 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 PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en las dos estaciones de muestreo de Cantabria aparecen reflejados en la Tabla 3.2.1, 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 75% de la masa de PM<sub>10</sub>, y 86% de PM<sub>2.5</sub> en Santander, y el 76% de la masa de PM<sub>10</sub> en Torrelavega. 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 Santander los componentes mayoritarios de PM<sub>10</sub> son la materia orgánica y el carbono elemental (este último siendo carbono grafitico, OM+EC= 5.9 µg/m<sup>3</sup>), el sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>= 4.2 µg/m<sup>3</sup>), y los nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>= 3.7 µg/m<sup>3</sup>), lo cual refleja una composición dominada por componentes carbonaceos y compuestos inorgánicos secundarios, todos ellos mayormente de origen antropogénico. Después de este primer grupo de componentes destacan por orden de abundancia Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y SiO<sub>2</sub>, todos ellos en concentraciones entre 1 y 3 µg/m<sup>3</sup>. En lo referente a los elementos traza, la suma del conjunto de elementos traza analizados es inferior a 0.4 µg/m<sup>3</sup>. Los valores más elevados corresponden por orden de máxima concentración a Mn, Zn, Cu, Pb, Ba, P y Ti, encontrándose éstos en un rango entre 12-166 ng/m<sup>3</sup> y estando el resto de elementos traza en concentraciones medias inferiores a 5 ng/m<sup>3</sup>. De esta manera ninguno de los elementos sometidos a 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/m<sup>3</sup>), u objetivo para 2013 de la directiva 2004/107/CE para Cd, As y Ni (5, 6 y 20 ng/m<sup>3</sup> respectivamente), sin embargo es importante destacar que el Mn con una concentración anual media de 166 ng/m<sup>3</sup>, sí supera los valores sugeridos por la Organización Mundial de la Salud (OMS: 150 ng/m<sup>3</sup>). En lo que respecta a los componentes mayoritarios de la fracción fina PM<sub>2.5</sub> de nuevo la composición está dominada por el contenido en materia orgánica y el carbono elemental (OM+EC= 5.3 µg/m<sup>3</sup>), sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>= 3.3 µg/m<sup>3</sup>) y en menor proporción



nitrate ( $\text{NO}_3^- = 2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) and ammonium ( $\text{NH}_4^+ = 1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), showing a greater predominance of the carbonaceous and secondary inorganic phases with respect to the marine phase than the  $\text{PM}_{10}$  sample, as could be expected when dealing with particles of smaller size. Of the trace elements, they are found in very low concentrations, adding up to a total of  $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , of which the most abundant are Zn, Mn, Cu, Ba, Pb and P, in a range between 6 and  $77 \text{ ng}/\text{m}^3$ .

Tabla 3.2.1.a Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en Santander en  $\text{PM}_{10}$ . N, nº de muestras, OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, CIS, compuestos inorgánicos secundarios. Total, suma de compuestos analizados, % det, porcentaje de determinación.

Santander $\text{PM}_{10}$								
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Promedio	Min.	Max.		$\text{ng}/\text{m}^3$	Promedio	Min.	Max.
N	113				Cu	57	20.5	170
$\text{PM}_{10}$	34	12	96		Zn	102	0.1	477
OM+EC	5.9	0.7	16.6		Ga	0.1	<0.01	0.4
					Ge	0.2	<0.01	0.7
$\text{CO}_3^{2-}$	1.2	0.1	3.8		As	0.5	0.1	1.6
$\text{SiO}_2$	1.0	<0.01	3.3		Se	0.6	0.1	1.6
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.3	<0.01	1.1		Rb	0.7	0.1	2.8
Ca	0.8	0.1	2.6		Sr	3	1.0	8
K	0.2	0.1	0.9		Y	0.2	<0.01	0.6
Na	2.0	0.2	7.1		Zr	4	0.1	9
Mg	0.3	0.1	0.8		Nb	0.1	<0.01	0.3
Fe	0.3	0.1	1.0		Mo	3	0.1	24
$\text{SO}_4^{2-}$	4.2	0.8	15.1		Cd	0.3	<0.01	1.7
$\text{NO}_3^-$	3.7	0.3	31.9		Sn	2	0.6	8
Cl	2.8	0.7	11.2		Sb	2	0.3	5
$\text{NH}_4^+$	2.1	0.2	10.8		Cs	0.1	<0.01	0.3
					Ba	20	0.1	237
<b>Mineral</b>	<b>4.3</b>	<b>0.8</b>	<b>10.8</b>		La	0.3	<0.01	1.5
<b>CIS</b>	<b>10.0</b>	<b>1.6</b>	<b>51.5</b>		Ce	0.4	<0.01	1.0
<b>OM+EC</b>	<b>5.9</b>	<b>0.7</b>	<b>16.6</b>		Pr	<0.01	<0.01	0.1
<b>Marino</b>	<b>4.8</b>	<b>1.1</b>	<b>18.3</b>		Nd	0.1	<0.01	0.4
<b>Trazas</b>	<b>0.4</b>	<b>0.1</b>	<b>1.6</b>		Sm	<0.01	<0.01	0.1
<b>Indet.</b>	<b>8</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>22</b>		Eu	<0.01	<0.01	0.1
<b>Total</b>	<b>26</b>	<b>10</b>	<b>74</b>		Gd	<0.01	<0.01	0.1
<b>% det.</b>	<b>75</b>	<b>55</b>	<b>93</b>		Tb	<0.01	<0.01	0.1
					Dy	0.1	<0.01	0.6
					Ho	<0.01	<0.01	0.1
					Er	<0.01	<0.01	<0.01
					Tm	<0.01	<0.01	<0.01
					Yb	<0.01	<0.01	<0.01
					Lu	<0.01	<0.01	<0.01
					Hf	0.2	<0.01	0.6
					Ta	<0.01	<0.01	0.2
					W	2	<0.01	16
					Tl	0.1	<0.01	0.4
					Pb	25	2.7	123
					Bi	0.3	<0.01	0.8
					Th	0.1	<0.01	0.2
					U	0.1	<0.01	0.2

$\text{ng}/\text{m}^3$	Promedio	Min.	Max.
Li	0.4	<0.01	1.2
Be	<0.01	<0.01	0.1
P	17	3.2	45
Sc	<0.01	<0.01	0.2
Ti	12	1.2	40
V	4	0.3	15
Cr	3	0.1	33
Mn	166	2.0	1041
Co	0.2	<0.01	0.5
Ni	2	0.1	6

Tabla 3.2.1.b Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en Santander en PM<sub>2.5</sub>. N, nº de muestras, OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, CIS, compuestos inorgánicos secundarios. Total, suma de compuestos analizados, % det, porcentaje de determinación. Muestras analizadas de OC/EC: 57.

Santander PM <sub>25</sub>								
µg/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.		ng/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.
N	104				Cu	45	3.6	238
PM2.5	18	6	63		Zn	91	0.1	401
OM+EC	5.3	0.1	13.5		Ga	0.1	<0.01	0.2
OC	3.1	1.2	7.8		Ge	0.3	<0.01	1.3
EC	0.8	0.3	2.1		As	0.4	0.1	1.3
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.3	<0.01	0.8		Se	0.4	<0.01	1.1
SiO <sub>2</sub>	0.4	<0.01	1.9		Rb	0.4	<0.01	1.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	<0.01	0.6		Sr	1.2	<0.01	17
Ca	0.2	<0.01	0.6		Y	0.4	<0.01	0.8
K	0.1	<0.01	0.5		Zr	5	0.1	10
Na	0.4	<0.01	1.2		Nb	0.1	<0.01	0.2
Mg	0.1	<0.01	0.7		Mo	12	<0.01	86
Fe	0.1	<0.01	0.3		Cd	0.3	<0.01	1.4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.3	0.4	13.0		Sn	1	0.1	7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.0	0.2	19.4		Sb	0.7	0.1	3
Cl	0.6	0.2	1.6		Cs	<0.01	<0.01	0.2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.7	0.2	7.6		Ba	31	0.1	97
					La	0.2	<0.01	0.7
<b>Mineral</b>	<b>1.4</b>	<b>0.2</b>	<b>4.1</b>		Ce	0.3	<0.01	0.6
<b>CIS</b>	<b>7.0</b>	<b>0.8</b>	<b>33.1</b>		Pr	<0.01	<0.01	0.1
<b>OM+EC</b>	<b>5.3</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>13.5</b>		Nd	0.1	<0.01	0.2
<b>Marino</b>	<b>0.9</b>	<b>0.3</b>	<b>2.9</b>		Sm	<0.01	<0.01	0.1
<b>Trazas</b>	<b>0.3</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>1.0</b>		Eu	<0.01	<0.01	0.1
<b>Indet.</b>	<b>3</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>16</b>		Gd	0.1	<0.01	0.1
<b>Total</b>	<b>15</b>	<b>4</b>	<b>47</b>		Tb	<0.01	<0.01	0.1
<b>% det.</b>	<b>86</b>	<b>36</b>	<b>127</b>		Dy	0.1	<0.01	0.3
<b>OC/EC</b>	<b>4.2</b>	<b>1.4</b>	<b>11.0</b>		Ho	<0.01	<0.01	0.1
					Er	<0.01	<0.01	0.1
					Tm	<0.01	<0.01	<0.01
ng/m <sup>3</sup>	Promedio	Min	Max.		Yb	<0.01	<0.01	0.1
Li	0.2	<0.01	0.6		Lu	<0.01	<0.01	<0.01
Be	<0.01	<0.01	<0.01		Hf	0.2	<0.01	0.6
P	6	<0.01	14		Ta	0.1	<0.01	0.1
Sc	<0.01	<0.01	0.4		W	1	<0.01	7
Ti	4	<0.01	14		Tl	0.1	<0.01	0.4
V	4	0.2	14		Pb	17	1.5	87
Cr	4	0.1	23		Bi	0.2	<0.01	0.8
Mn	77	0.9	432		Th	0.1	<0.01	0.2
Co	0.1	<0.01	0.3		U	0.2	<0.01	0.4
Ni	3	<0.01	11					

Tabla 3.2.1.c Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en Torrelavega en PM<sub>10</sub>. N, n° de muestras, OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, CIS, compuestos inorgánicos secundarios. Total, suma de compuestos analizados, % det, porcentaje de determinación.

Torrelavega PM <sub>10</sub>			
µg/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.
N	114		
PM10	34	10	101
OM+EC	8.4	0.2	35
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2.1	<0.01	10.3
SiO <sub>2</sub>	1.3	<0.01	4.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	<0.01	1.4
Ca	1.4	<0.01	6.9
K	0.2	<0.01	0.7
Na	1.1	<0.01	3.9
Mg	0.2	<0.01	0.5
Fe	0.4	<0.01	1.2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.2	0.7	21.6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.5	0.2	24.6
Cl	1.6	0.4	6.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.3	0.2	9.2
<b>Mineral</b>	<b>6.0</b>	<b>0.6</b>	<b>24.0</b>
<b>CIS</b>	<b>10.0</b>	<b>1.6</b>	<b>50.0</b>
<b>OM+EC</b>	<b>8.4</b>	<b>0.2</b>	<b>35.0</b>
<b>Marino</b>	<b>2.7</b>	<b>0.5</b>	<b>10.2</b>
<b>Trazas</b>	<b>0.3</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>1.2</b>
<b>Indet.</b>	<b>7</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>38</b>
<b>Total</b>	<b>27</b>	<b>5</b>	<b>83</b>
<b>% det.</b>	<b>76</b>	<b>37</b>	<b>116</b>

ng/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.
Li	0.27	<0.01	1.0
Be	0.02	<0.01	0.1
P	23	2.3	125
Sc	0.03	<0.01	0.4
Ti	16	1.3	80
V	3	0.3	13
Cr	4	0.1	43.5
Mn	29	1.2	124
Co	0.14	<0.01	0.4
Ni	1.5	0.1	5

ng/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.
Cu	47	11.4	305
Zn	148	0.1	606
Ga	0.2	<0.01	0.5
Ge	0.2	<0.01	0.8
As	0.6	0.1	1.5
Se	0.5	0.1	1.8
Rb	0.6	<0.01	3
Sr	3	0.5	13
Y	0.3	<0.01	0.6
Zr	3	0.1	11
Nb	0.1	<0.01	0.49
Mo	3	<0.01	20
Cd	0.3	<0.01	2.7
Sn	3	0.1	10
Sb	3	0.1	76
Cs	0.1	<0.01	0.5
Ba	25	<0.01	313
La	0.3	<0.01	1.0
Ce	0.5	<0.01	1.3
Pr	<0.01	<0.01	0.1
Nd	0.2	<0.01	0.5
Sm	<0.01	<0.01	0.1
Eu	<0.01	<0.01	0.1
Gd	0.1	<0.01	0.1
Tb	<0.01	<0.01	0.1
Dy	0.1	<0.01	0.3
Ho	<0.01	<0.01	0.1
Er	<0.01	<0.01	<0.01
Tm	<0.01	<0.01	0.02
Yb	<0.01	<0.01	<0.01
Lu	<0.01	<0.01	<0.01
Hf	0.2	<0.01	0.6
Ta	<0.01	<0.01	0.31
W	1.6	0.01	13
Tl	0.1	<0.01	0.7
Pb	20	1.91	17
Bi	0.24	<0.01	1.7
Th	0.09	<0.01	0.2
U	0.1	<0.01	0.2

En el caso de Torrelavega los componentes mayoritarios de PM<sub>10</sub> son al igual que en Santander la materia orgánica y el carbono elemental (OM+EC= 8.4 µg/m<sup>3</sup>), el sulfato esencialmente de origen antropogénico (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>= 4.2 µg/m<sup>3</sup>), y los nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 3.5 µg/m<sup>3</sup>), seguidos en menor proporción de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SiO<sub>2</sub> y Na<sup>+</sup>, todos ellos en

concentraciones superiores a  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . La suma del conjunto de elementos traza analizados es inferior a  $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , presentando los valores más elevados por orden de abundancia el Zn, Cu, Mn, Ba, P y Pb (en un rango entre  $16\text{-}148 \text{ ng}/\text{m}^3$  y estando el resto de elementos traza en concentraciones medias inferiores a  $5 \text{ ng}/\text{m}^3$ ). De nuevo ninguno de los elementos sometidos a una legislación específica (Pb, Cd, As y Ni) sobrepasa los niveles límite anuales establecidos para el 2010 por las directivas de la Unión Europea, y el Mn en este caso se encuentra muy por debajo del valor límite aconsejado por la OMS.

La composición de material particulado en Santander se muestra en la Figura 3.2.1, y se puede resumir de la siguiente forma:  $\text{PM}_{10}$  30% CIS (compuestos inorgánicos secundarios,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de media), 17% materia orgánica + carbono elemental (OM+EC,  $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de media), 14% aerosol marino ( $\text{Na}^+$ + $\text{Cl}^-$ ,  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  media), 13% material cristal (suma de Ca, Fe, Al,  $\text{SiO}_2$ , etc., con una media de  $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 1% trazas ( $<1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de media) y un 25% no determinado con un valor de  $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de media. Dentro de la materia mineral se distingue la proporción relacionada con intrusiones de masas de aire del continente africano, que tal como se describió previamente en esta zona alcanza el valor de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . La fracción fina,  $\text{PM}_{2.5}$ , está compuesta por: 39% CIS ( $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de media), 30% materia orgánica + carbono elemental ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de media), 8% cristal (con una media de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 5% marino ( $<1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  media), 2% trazas ( $<1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de media) y un 16% no determinado con un valor de  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de media. En el caso del  $\text{PM}_{10}$  de Torrelavega éste está compuesto principalmente por (Fig. 3.2.1) CIS (29%,  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de media), 24% materia orgánica + carbono elemental ( $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de media), 18% cristal (con una media de  $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 8% marino ( $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  media), 1% trazas ( $<1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de media) y un 20% no determinado ( $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de media).

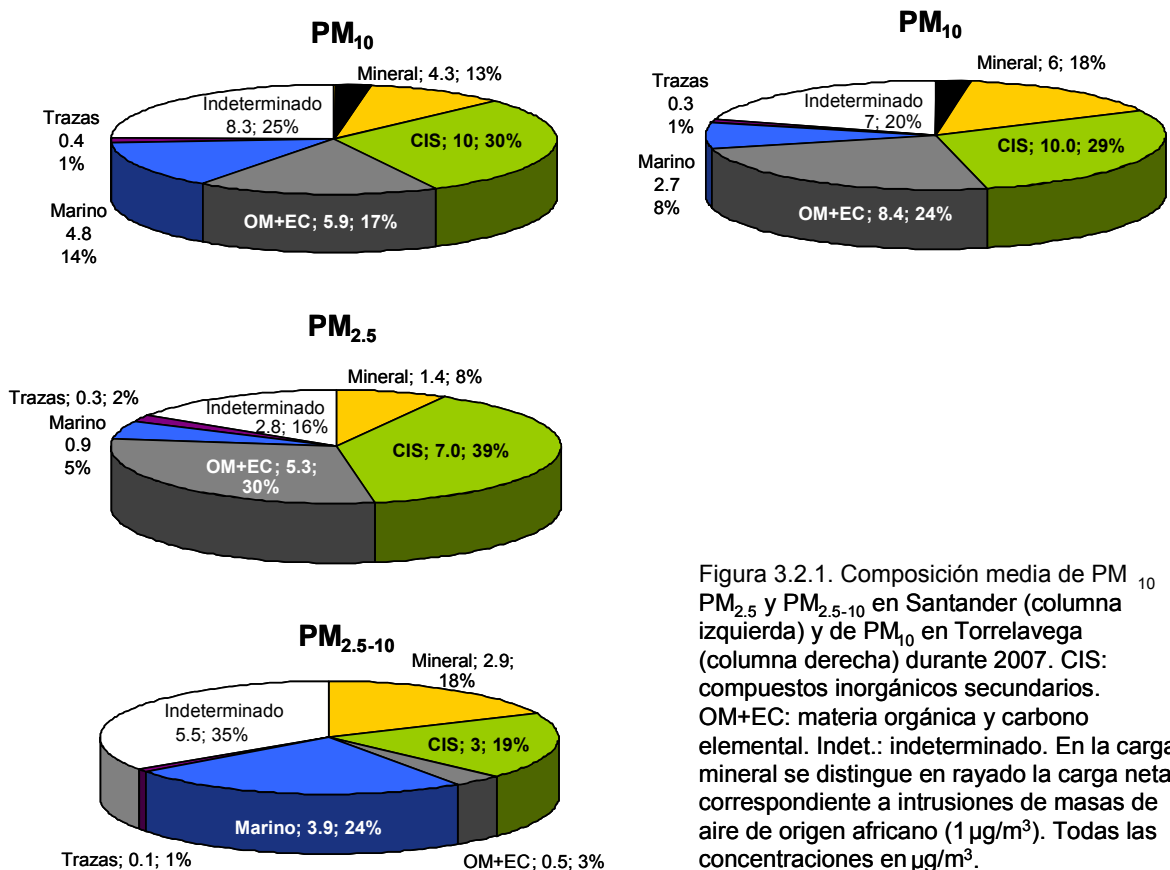


Figura 3.2.1. Composición media de  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{2.5-10}$  en Santander (columna izquierda) y de  $\text{PM}_{10}$  en Torrelavega (columna derecha) durante 2007. CIS: compuestos inorgánicos secundarios. OM+EC: materia orgánica y carbono elemental. Indet.: indeterminado. En la carga mineral se distingue en rayado la carga neta correspondiente a intrusiones de masas de aire de origen africano ( $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Todas las concentraciones en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Si bien el porcentaje de indeterminación es elevado (especialmente en la fracción de  $PM_{10}$ ) hay que tener en cuenta como se ha comentado anteriormente que la mayor parte de esta masa se considera agua fijada en el filtro durante el muestreo y no eliminado durante su estabilización para análisis. Este porcentaje no muestra ninguna tendencia estacional a lo largo del muestreo en ninguna de las dos localidades, y no parece estar relacionado ni con días de mayor pluviosidad, ni escenarios de transporte específicos como pueden ser advecciones atlánticas, por lo que se estima que su elevado porcentaje está relacionado con la elevada humedad relativa del aire, que alcanzó una media del 75 y 72% en Santander y Torrelavega respectivamente durante todo el muestreo. Esta elevada humedad también favorece que a partir de los elevados niveles de  $NH_4^+$  que se observan en esta zona, y que están relacionados mayoritariamente con  $NH_3$  de origen agropecuario, se forme  $NH_4NO_3$  y  $(NH_4)_2SO_4$  a través de la oxidación de  $NO_2$  y  $SO_2$  respectivamente.

La comparación de la composición media de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  en Santander muestra un mayor contenido en aerosol marino y en menor proporción en elementos crustales en la muestra de  $PM_{10}$ , mientras que la fracción fina tiene contenidos medios más elevados en materia orgánica y carbono elemental y en CIS (en suma el 69% de la muestra), y en elementos traza (2%) lo que parece indicar un carácter marcadamente más antropogénico en las muestras de  $PM_{2.5}$  y más heterogéneo en las muestras de  $PM_{10}$ , con componentes naturales (parte de la fracción crustal y la fracción de aerosoles marinos) sumando el 27% de la muestra, el doble que en la composición de  $PM_{2.5}$ . Por otro lado la comparación entre la fracción gruesa de  $PM_{10}$  en Santander y Torrelavega indica que las muestras de Torrelavega tienen una mayor proporción de elementos crustales, materia orgánica y carbono elemental, mientras que es similar a las muestras de Santander en el contenido en compuestos inorgánicos secundarios y elementos traza. Por su parte Santander presenta una mayor proporción de aerosol marino y material indeterminado, lo que está de acuerdo con su mayor proximidad al mar y la consecuente mayor humedad relativa del aire.

En la Tabla 3.2.2 se muestra la composición química media de Santander y Torrelavega 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  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  mostrados por tanto Santander como Torrelavega se enmarcan dentro del grupo de estaciones de fondo urbano. Los niveles de OC+EC son inferiores en Santander, con valores comparables a los analizados en otras estaciones de fondo urbano como Badajoz y Huelva, mientras que en Torrelavega son superiores aunque aun se encuadran dentro de los valores típicos de estaciones urbanas de fondo como es el caso de Alcobendas. En el caso de los compuestos inorgánicos secundarios (CIS, suma de  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ) ambas estaciones presentan la misma concentración, equiparable a la obtenida en Tarragona, Santa Ana, Puertollano, todas ellas con una influencia industrial muy importante. En especial las concentraciones medias de amonio en las dos localidades cantabras son más elevadas (2.1, 2.3  $\mu g/m^3$  Santander y Torrelavega respectivamente) que en el resto de estaciones de fondo urbano, siendo más similares a las registradas en la estación de tráfico de Barcelona (esto no se observa en el caso de la fracción de  $PM_{2.5}$  en Santander, donde el valor de los diversos CIS es similar al de otras localidades de fondo urbano). En el caso de las dos localidades cantabras el amonio está muy probablemente relacionado con las altas concentraciones de  $NH_3$  de origen agropecuario tal como se expuso anteriormente. Por su parte la concentración del aerosol marino en  $PM_{10}$  es muy elevada en Santander mostrando los niveles más altos analizados a nivel peninsular, y siendo incluso superior al obtenido en Mallorca, pero es inferior al registrado en Canarias (11.5  $\mu g/m^3$ ). Por último las concentraciones del aerosol mineral son inferiores a todas las estaciones analizadas hasta el momento en el resto del país.

Tabla 3.2.2. Composición química promedio de PM<sub>10</sub> en Santander y Torrelavega durante el muestreo, y comparación con resultados de estaciones ubicadas en diferentes comunidades autónomas españolas (Querol et al., 2003, 2004 y 2008). N: n° de muestras, OC+EC: carbono orgánico y elemental, CIS: compuestos inorgánicos secundarios. Indet.: indeterminado. SD: sin determinar.

	Fondo rural		Fondo suburbano		Fondo urbano										Urbano-industrial				Tráfico		
	Monagrega	Mallorca	Mallorca	Mallorca	Santander	Torrelavega	Tarragona	Badajoz	Huelva	Alcobendas	Llodio	Canarias	Sta. Ana	Puertollano	Madrid	L'Hospitalet	Barcelona				
PM <sub>10</sub>	21	28	28	28	34	34	37	38	38	32	32	44	45	43	48	50	46				
N	132	76	76	76	113	114	88	57	91	84	85	88	92	110	69	115	90				
OC+EC	2.1	4.2	4.2	4.2	5.9	8.4	7.3	5.5	5.3	8.7	6.8	6.6	3.9	10.5	15.1	11.1	9.4				
Mineral	5.2	7.9	7.9	7.9	4.3	6.0	9.2	10.6	11.8	8.6	7.3	11.6	16.7	13.2	15.2	12.9	15.2				
Marino	0.7	3.0	3.0	3.0	4.8	2.7	2.3	1.7	2.8	1.2	2.3	11.5	2.3	1.1	0.8	2.3	2.4				
Indet.	5.2	5.3	5.3	5.3	8.3	7.0	8.4	14.1	9.7	7.3	6.7	9.8	11.6	8.2	8.9	8.2	8.4				
CIS	7.5	7.6	7.6	7.6	10.0	10.0	10.2	6.1	7.9	6.4	8.7	4.9	9.9	10.0	7.7	15.3	10.8				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.7	3.9	3.9	3.9	4.2	4.2	4.9	2.7	4.7	2.9	5.4	2.7	4.6	4.7	4.4	6.8	4.9				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.5	2.2	2.2	2.2	3.7	3.5	3.9	2.1	1.8	2.0	1.5	1.6	3.6	2.9	2.1	5.8	3.9				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.3	1.5	1.5	1.5	2.1	2.3	1.5	1.3	1.5	1.5	1.6	0.8	1.7	2.4	1.2	2.7	2.0				
PM <sub>2.5</sub>	SD	20	20	20	18	SD	29	19	19	25	24	18	22	29	34	35	28				
N	SD	80	80	80	104	SD	43	61	49	34	44	47	98	111	38	63	45				
OC+EC	SD	4.1	4.1	4.1	5.3	SD	6.5	5.3	5.0	9.3	6.9	6.6	3.3	8.3	14.4	11.2	10.2				
Mineral	SD	2.9	2.9	2.9	1.4	SD	1.9	3.2	2.7	2.7	2.3	3.0	3.1	2.9	5.6	4.2	4.2				
Marino	SD	0.9	0.9	0.9	0.9	SD	1.0	0.5	0.8	0.6	1.2	1.6	0.6	0.7	0.5	0.9	0.7				
Indet.	SD	5.5	5.5	5.5	2.8	SD	5.2	6.2	5.3	7.0	6.1	4.2	7.7	8.9	7.1	5.2	4.2				
CIS	SD	6.6	6.6	6.6	7.0	SD	7.2	3.8	5.5	5.3	7.4	3.0	7.0	8.2	6.5	13	8.3				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SD	3.7	3.7	3.7	3.3	SD	3.9	1.9	3.6	2.7	4.9	1.9	3.5	3.7	3.8	5.8	4.2				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SD	1.0	1.0	1.0	2.0	SD	1.9	0.8	0.5	1.3	0.8	0.4	1.7	2.5	1.3	4.0	2.3				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SD	1.9	1.9	1.9	1.7	SD	1.4	1.1	1.4	1.4	1.7	0.7	1.9	2.0	1.4	3.2	2.0				

Estas mismas pautas se observan en general en la fracción fina de PM<sub>2.5</sub> analizada en el caso de Santander, con concentraciones de OC+EC similares a otras estaciones de fondo urbano como Badajoz y Huelva y una carga mineral inferior a cualquier otra estación estudiada. El aerosol marino en esta fracción es no tan elevado comparativamente al resto peninsular (0.9 µg/m<sup>3</sup>), siendo similar al analizado en Tarragona, Huelva o L'Hospitalet, pero inferior al observado en Llodio (1.2 µg/m<sup>3</sup>). Los CIS por su parte son similares a los analizados en zonas urbanas con influencia industrial como Tarragona, Llodio o Santa Ana.

Tabla 3.2.3. Rangos medios de concentración habituales de elementos traza para estaciones de fondo urbano y fondo rural en España en PM<sub>10</sub>, 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).

ng/m <sup>3</sup>	Fondo rural		Fondo urbano		Acería	Acero inoxidable	Metal. (cobre)	Metal. (zinc)	Petroquímica		Industria cerámica		Fabricación ladrillo
	min	max	min	max	mean	mean	mean	mean	min	max	min	max	mean
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	<b>2.0</b>
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	<b>83</b>	25	52	71	35	22	66	33	56	<b>99</b>
V	2	5	2	15	8	<b>25</b>	6	12	8	<b>21</b>	4	6	<b>138</b>
Cr	1	1	2	8	<b>25</b>	<b>35</b>	2	3	3	5	3	7	3
Mn	5	5	4	23	<b>87</b>	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	<b>0.8</b>	0.4	0.7	0.6
Ni	2	3	2	7	<b>33</b>	<b>24</b>	4	7	4	<b>9</b>	3	4	<b>24</b>
Cu	2	8	7	<b>88</b>	33	15	<b>67</b>	17	20	28	4	11	66
Zn	12	26	14	<b>140</b>	<b>420</b>	103	41	<b>492</b>	31	56	45	<b>194</b>	21
Ga	0.1	0.2	0.1	0.3	0.4	0.3	<b>0.4</b>	0.2	0.1	0.4	0.2	0.4	<b>1.2</b>
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	1.6	1.8	1.2	<b>4.9</b>	1.0	0.5	2.1	1.7	<b>5.2</b>	1.6
Se	0.3	0.5	0.3	1.3	<b>2.8</b>	0.7	1.3	0.6	0.5	0.7	1.0	<b>2.4</b>	<b>2.2</b>
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	<b>5.6</b>
Sr	1	5	3	<b>10</b>	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	<b>10</b>	2	5	2	2	2	7	10	<b>21</b>	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	<b>16</b>	<b>20</b>	4	2	2	8	2	5	4
Cd	0.2	0.2	0.1	0.7	<b>1.2</b>	0.3	0.6	<b>0.7</b>	0.1	0.3	0.6	<b>1.6</b>	0.3
Sn	1	1	1	6	<b>38</b>	2	2	2	1.7	2.3	1	1	NA
Sb	0.6	0.6	1	<b>11</b>	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	<b>0.23</b>	0.14	<b>0.31</b>	<b>0.47</b>
Ba	5	8	4	<b>65</b>	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	<b>0.9</b>	0.3	0.6	<b>1.2</b>
Ce	0.2	0.4	0.4	1.3	0.4	0.9	0.9	0.7	0.5	1.2	0.7	<b>1.9</b>	<b>2.0</b>
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	<b>2.7</b>	<b>2.2</b>
Pb	5	9	7	57	<b>103</b>	19	25	20	8	25	35	<b>106</b>	28
Bi	0.1	0.1	0.1	<b>1.0</b>	0.5	0.2	<b>1.0</b>	0.2	0.1	0.2	0.4	<b>1.4</b>	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	0.0	0.1	0.1

Asimismo, en la Tabla 3.2.3 (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  $PM_{10}$ , 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 Santander y Torrelavega (Tabla 3.2.1a y 3.2.1c) muestra que las concentraciones de elementos traza en ambas estaciones se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano. Destacan únicamente los niveles de Mn y Zn en Torrelavega y especialmente de Mn en Santander, estando las concentraciones de Mn relacionadas con las emisiones de las industrias de Santander que dan lugar a concentraciones medias anuales de 166 y 29  $\mu\text{gMn}/\text{m}^3$  en Santander y Torrelavega respectivamente, en ambos casos superiores a los valores máximos encontrados en zonas urbanas de fondo, y en el caso de Santander a cualquier estación analizada hasta la fecha.

### 3.2.2. Composición química durante episodios con altos niveles de PM

Las directivas 2008/50/CE y la 2004/107/CE establecen desde el año 2005 un máximo de 35 superaciones anuales de un valor límite diario de  $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , el cual habría sido rebasado en las estaciones de Santander y Torrelavega durante el año 2007 en varias ocasiones, ya que de los 113 y 117 días analizados 39 y 47 sobrepasaron ese valor límite diario en Santander y Torrelavega respectivamente. Las proporciones relativas medias de los diferentes componentes distinguidos para estos días en los que los niveles de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  fueron superiores a 50 y  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente en las dos estaciones se muestran en la Figura 3.2.2.

Dichas proporciones difieren ligeramente de las mostradas en la Figura 3.2.1 para todos los días analizados, con un porcentaje similar o ligeramente superior en  $PM_{10}$  de metales, componentes crustales (1-5% más elevado) y materia orgánica más carbono elemental (3-4% más elevado), claramente superior de componentes inorgánicos secundarios (26 y 13% más elevado en Santander y Torrelavega respectivamente) y una proporción menor de aerosol marino (3-5% menor) como valores medios para los días durante el año 2007 en que sobrepasaron los  $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ . En el caso de  $PM_{2.5}$  la composición química durante los días en que se sobrepasaron los  $25 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  (nivel medio anual objetivo para 2010 según 2008/50/CEE) sigue comparada con la composición media total de la Figura 3.2.1 las mismas pautas que las descritas para  $PM_{10}$ .

Durante los 16 días en el año 2007 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  $PM_{10}$  fue muy similar a la mostrada los días en que se superó el valor límite diario (Figura 3.2.1) en ambas localidades. En el caso de Santander la materia crustal es en porcentaje relativo únicamente un 1% superior a los días con  $>50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , mientras en Torrelavega es exactamente igual. La influencia de las intrusiones de masas de aire en el continente africano tampoco se observa en la fracción  $PM_{2.5}$  analizada en Santander donde la composición química media durante esos días fue prácticamente igual a los días en que se superaron los  $25 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ . Estas pautas ponen de manifiesto la baja influencia que en Cantabria tuvieron las intrusiones de masas de aire del continente africano en la composición del material particulado durante el 2007.



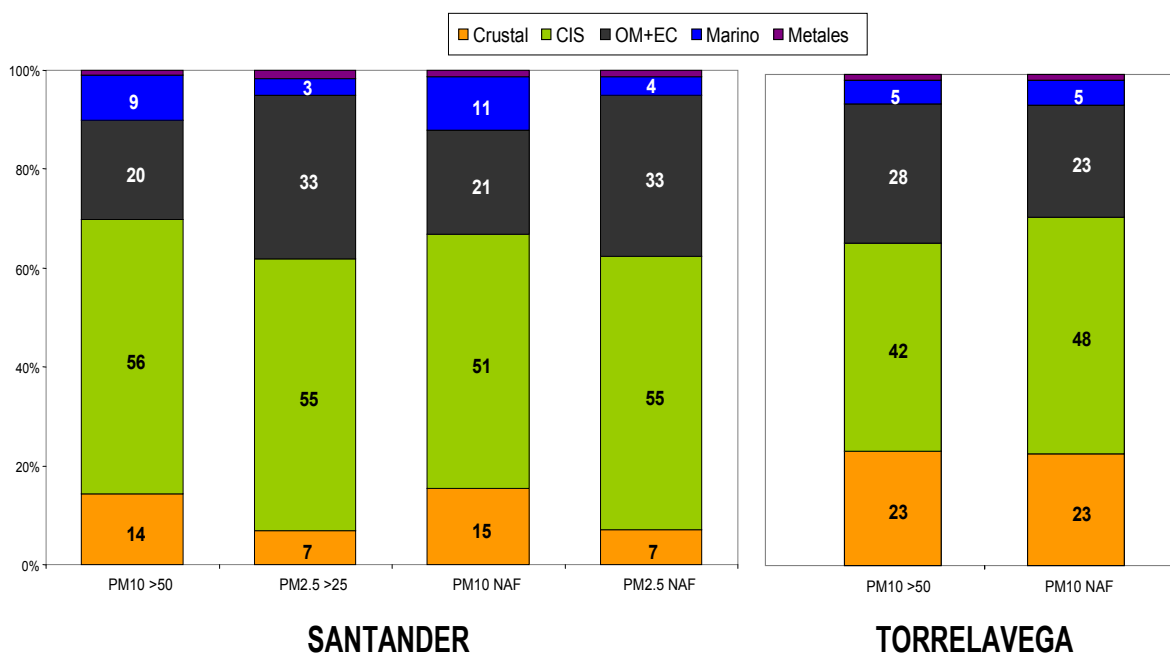


Figura 3.2.2. Composición media de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Santander y de PM<sub>10</sub> en Torrelavega durante: días con superación del valor límite diario de PM<sub>10</sub> (50 µg/m<sup>3</sup>), días con superación del valor límite para 2015 de PM<sub>2.5</sub> (25 µg/m<sup>3</sup>), y días con aportes de material particulado africano (NAF). No se muestra la fracción indeterminada.

### 3.2.3. 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 es generalmente predominante sobre el EC en la mayoría de los ambientes urbanos, incrementando 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 & 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 Santander la materia carbonosa está compuesta principalmente por carbono orgánico con valores obtenidos de OC entre 1.2-7.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y de EC en un rango entre 0.3-2.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Si bien no se observa una tendencia estacional a lo largo del año 2007, los valores de EC son ligeramente superiores en media durante el invierno respecto al verano, lo mismo ocurre en el caso del OC, para el que el valor medio de invierno fue 1.3 veces superior al de verano. 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 3.2.3) no muestra una tendencia estacional a lo largo del año de muestreo (2007), así aunque se observan los valores más elevados en meses de primavera se trata más bien de valores puntuales que de una clara tendencia. El valor medio analizado para ese año fue de OC/EC = 4.3, con un rango de entre 1.4-11, siendo el valor medio en los meses de invierno de 3.8 y en los de verano 4.9. Estos valores se sitúan dentro del rango esperado en estaciones de fondo de tipo urbano, con valores esporádicamente más elevados en días específicos (OC/EC > 10 en Marzo, Figura 3.2.3).

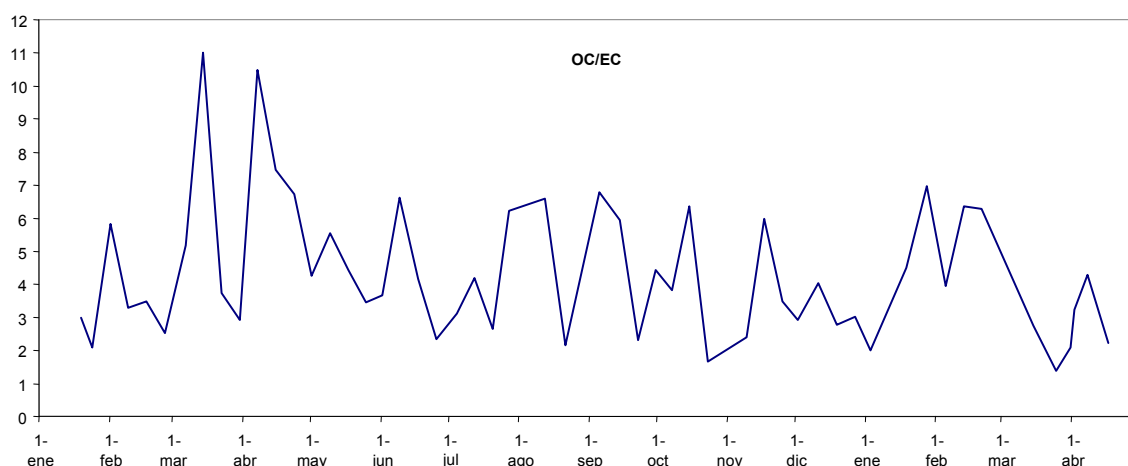


Figura 3.2.3. Evolución estacional del ratio OC/EC en Santander desde Enero 2007 a Mayo 2008.

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 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.

En las muestras analizadas de Santander se observa un predominio ligero pero constante a lo largo de todo el año muestreado de aerosoles carbonosos secundarios (SOC) sobre los primarios (POC), con un factor promedio de 2 (Figura 3.2.4). Los rangos fueron muy variables, con valores de POC entre 0.5-2.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (que representa una media del 40% de las concentraciones de OC) y 0.5-6.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de SOC (60% en valor medio de las concentraciones de OC). El predominio de la fracción inorgánica secundaria pone de manifiesto su importancia a la hora de diseñar planes de mejora de la calidad del aire efectivos para la ciudad de Santander ya que las concentraciones de los SOA no están considerados en el inventario de emisiones.

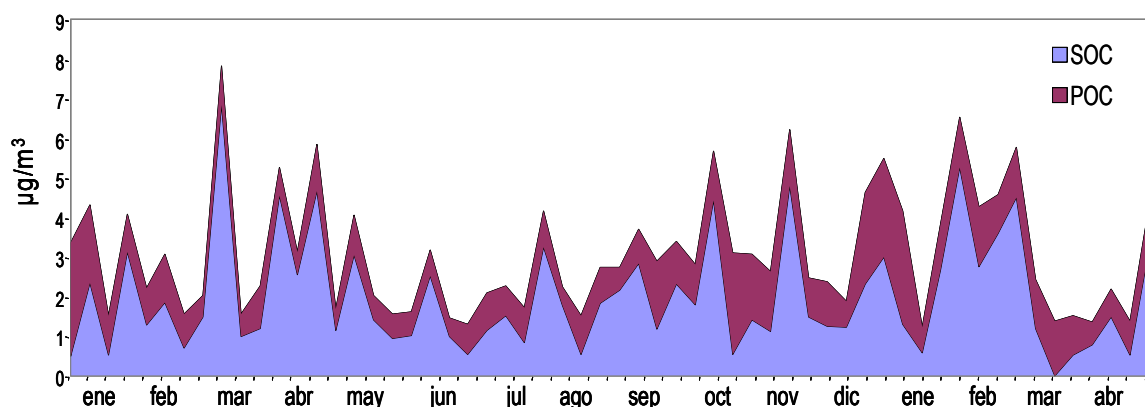


Figura 3.2.4. Contribución (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de los aerosoles carbonosos primarios (POC) y secundarios (SOC) a la masa total de carbono orgánico (OC) en Santander. Datos desde Enero del 2007 a Mayo del 2008.

### 3.2.4. Granulometría y balance iónico

En cuanto a la distribución de los componentes mayoritarios en las diferentes fracciones en la estación de Santander se observa que la proporción relativa de sulfato respecto al total de la masa es mayor en la fracción fina que en PM<sub>10</sub>, al igual que sucede con el amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), ya que la forma mayoritaria de estos compuestos en la atmósfera es el (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de granulometría fina. Los niveles de CaSO<sub>4</sub>, de granulometría gruesa, son en general más reducidos en la atmósfera. Así mismo la presencia de nitrato es más heterogénea con un ratio PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> de 0.5, estando presente en la fracción fina como NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, mientras que en PM<sub>10</sub> predominan otras fases de granulometría típicamente gruesa (NaNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (e.g. Harrison y Sturges, 1984; Pakkanen, 1996; Wilson y Suh 1997).

En general la fracción fina presenta una mayor proporción de la mayoría de los elementos analizados, en su mayoría metales como Ni, Ba, Cd, Zn, As, V y Pb que están preferencialmente concentrados en la fracción más fina, mientras que otros como Co, Sn, Mn y Sb están presentes con una granulometría intermedia (PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>=0.3-0.7). Los elementos característicamente crustales (Ca, Fe, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) 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 3.2.5, de la que se deducen los siguientes grupos:

1. Componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina (>70% de su concentración en PM<sub>10</sub> presente en PM<sub>2.5</sub>): Ni, Y, REE, Ba, Cr, Ta, Hf, Th, Cd, OM+EC, Zn, As, V, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cu, Bi, Pb, Ce, Se y Ga. Este grupo incluye la mayoría de metales pesados, 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 está 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 PM<sub>10</sub>) son muy escasos en las muestras de Santander, incluyendo solo Ti, Fe, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Ca, Cl<sup>-</sup> y Na. Este grupo incluye elementos asociados principalmente a carbonatos (Ca) y aerosol marino.

3. Componentes con distribución granulométrica intermedia entre las dos anteriores: Rb, Co, Cs, Sn, La, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mg, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K, Mn, Sb, Li, P y Sr. Esta lista incluye elementos típicamente crustales que normalmente se concentran en la fracción más gruesa formado arcillas u otros aluminosilicatos (Mg, Al, Rb, Li, Tierras Raras), algunos metales que suelen estar relacionados con las emisiones de abrasión mecánica del tráfico rodado (frenos, etc.) (Co, Cs, Sn, Sb) y los nitratos.

Con objeto de evaluar el grado de neutralización de especies ácidas y básicas en las estaciones de Santander y Torrelavega se ha realizado un balance iónico (neq/m<sup>3</sup>) entre la suma de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en las fracciones analizadas (Figura 3.2.6). En el caso de Santander ambas fracciones (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) presentan una correlación bastante elevada (R<sup>2</sup>=0.77 y 0.71 respectivamente) y una pendiente superior a 0.9 en los dos casos, lo que indica que la mayoría del sulfato y nitrato se encuentran neutralizados como sulfato y nitrato amónico (Figuras 3.2.6a y c). Este ajuste se observa también si consideramos el balance iónico entre especies ácidas (sulfato + nitrato + cloro) y básicas añadiendo al amonio, otras especies básicas como Na<sup>+</sup> y Mg<sup>2+</sup> (Figura 3.2.6b), en este caso la correlación es ligeramente superior superior a la mostrada utilizando el amonio únicamente. Así pues, sulfato y nitrato amónico son las

especies secundarias predominantes en ambas muestras  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ , aunque se detecta un defecto de amonio en la neutralización de las especies ácidas como puede verse en la Figura 3.2.6d. La evolución estacional del defecto de amonio es alternante aunque puede observarse una ligera tendencia con un máximo en los meses de verano y otoño resultado posiblemente de la inestabilidad térmica de  $NH_4NO_3$  en esa época del año (Seinfeld y Pandis, 1998). Así a temperaturas superiores a  $25^\circ C$   $NH_4NO_3$  (fase PM) no es estable y se descompone en  $NH_3$  (gas) y  $HNO_3$  (gas).

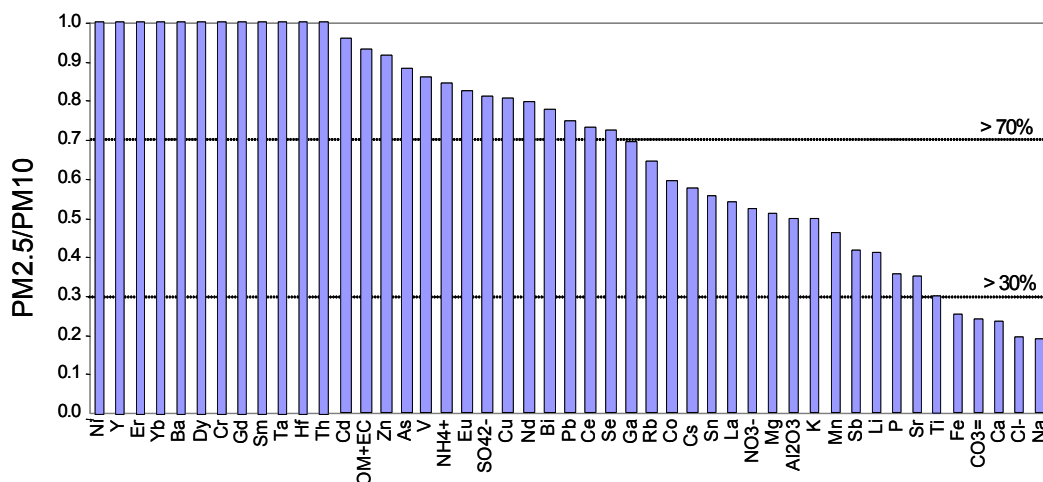


Figura 3.2.5. Relación de concentraciones en las fracciones  $PM_{2.5}/PM_{10}$  para cada uno de los elementos determinados simultáneamente en la estación de Santander. OM+EC: materia orgánica + carbono elemental.

En el caso de Torrelavega la neutralización entre especies ácidas y básicas es similar a Santander, con una pendiente de 0.9 aunque la dispersión de datos es mayor. En esta localidad el amonio está presente por tanto en su inmensa mayoría como sulfato y nitrato amónico (Figuras 3.2.6e-h), así el cálculo con otros iones como  $Cl^-$ ,  $Na^+$  ó  $Mg^{2+}$  no resulta en un incremento en el porcentaje de neutralización. El defecto de amonio que se detecta en Torrelavega muestra aún menos tendencia estacional que Santander, siendo muy puntual.

Finalmente, se ha realizado también un balance iónico entre  $Na^+$  y  $Cl^-$  en ambas estaciones de muestreo, cuyos resultados se muestran en la Figura 3.2.7. La presencia de estos iones en el material particulado (preferentemente en la muestra de  $PM_{10}$ ) es atribuible generalmente a las emisiones marinas de  $NaCl$ , aunque pueden detectarse contribuciones antropogénicas, sobretodo en el caso de  $Cl^-$ . Este análisis está relacionado con el proceso descrito anteriormente según el cual la inestabilidad térmica de  $NH_4NO_3$  en verano (Seinfeld y Pandis, 1998) produce que las especies nitrogenadas particuladas no sean estables y estén en forma de  $NH_3$  (gas) y  $HNO_3$  (gas). La reacción entre  $HNO_3$  y  $NaCl$  genera la formación de  $NaNO_3$  y la pérdida de  $Cl^-$  en forma de  $HCl$ , en la atmósfera. Esta reacción puede también producirse de forma puntual sobre los filtros de  $PM_{10}$  (en cuyo caso se trata de un artefacto de muestreo, Querol et al., 2001, 2004; 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.

Tal como se aprecia en la Figura 3.2.7 la correlación entre ambos iones es más baja en Torrelavega ( $R^2 = 0.62$  frente a 0.9 en Santander) así como la pendiente (0.68 frente a 0.95 en Santander), lo que indica la presencia de otras fuentes además de la marina en el origen de estos iones en esta estación y pone de manifiesto la mayor distancia a la costa de esta estación de muestreo en comparación con Santander. 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 primavera y verano (en Santander), lo que coincide con condiciones favorables a altas temperaturas para la formación de  $\text{NaNO}_3$  a partir de la reacción entre  $\text{NaCl}$  y  $\text{HNO}_3$ , sin ser este proceso tan marcado como en otras regiones españolas (Querol et al., 2008).

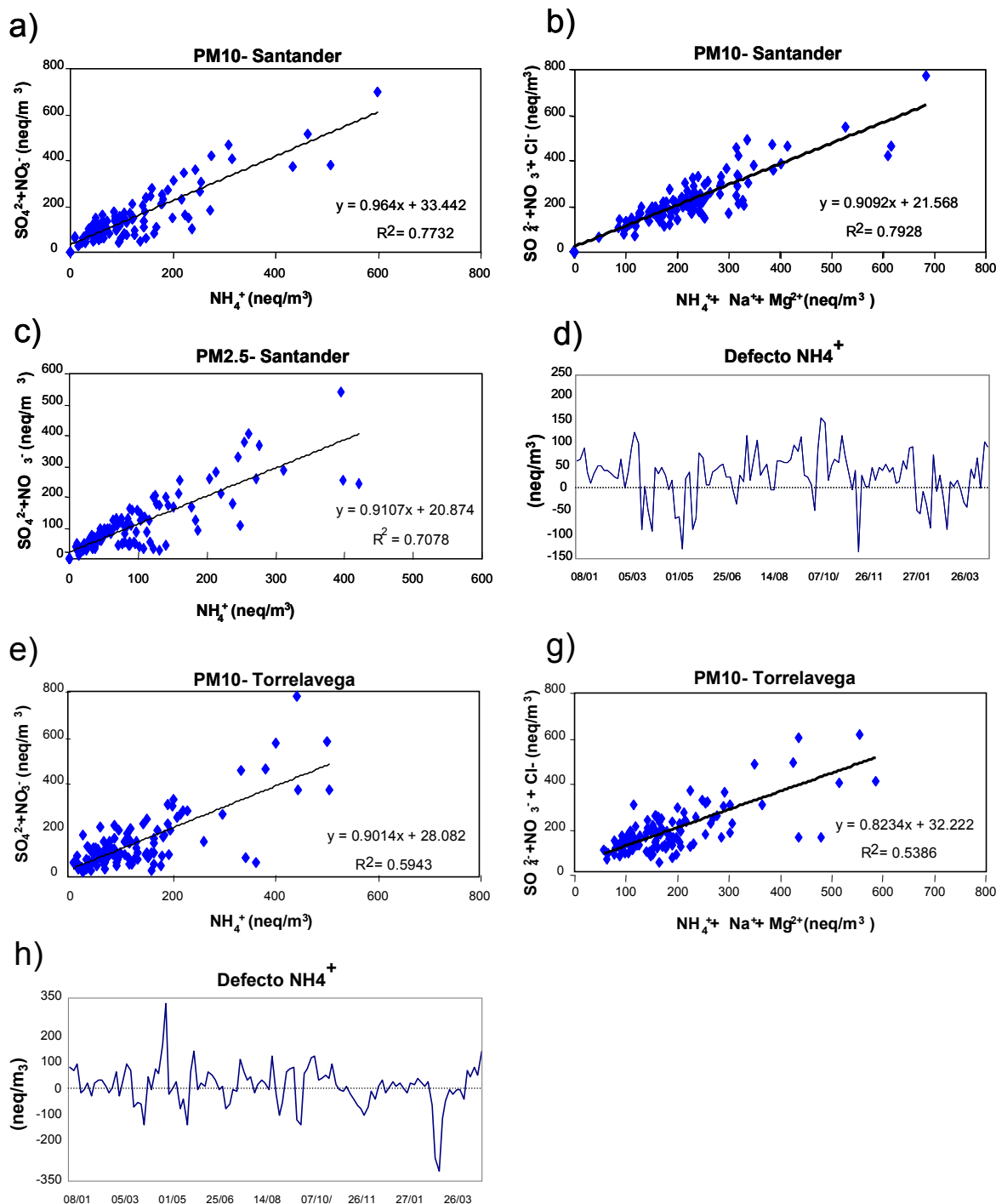


Figura 3.2.6. a) Balance iónico entre  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  en PM<sub>10</sub> en Santander, b) balance iónico entre  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$  en PM<sub>10</sub> en Santander, c) balance iónico entre  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  en PM<sub>2.5</sub> en Santander; d) tendencia estacional del defecto de  $\text{NH}_4^+$  con respecto a  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  en Santander, e) balance iónico entre  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  en PM<sub>10</sub> en Torrelavega, f) balance iónico entre  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$  en PM<sub>10</sub> en Torrelavega, g) tendencia estacional del defecto de  $\text{NH}_4^+$  con respecto a  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  en Torrelavega.

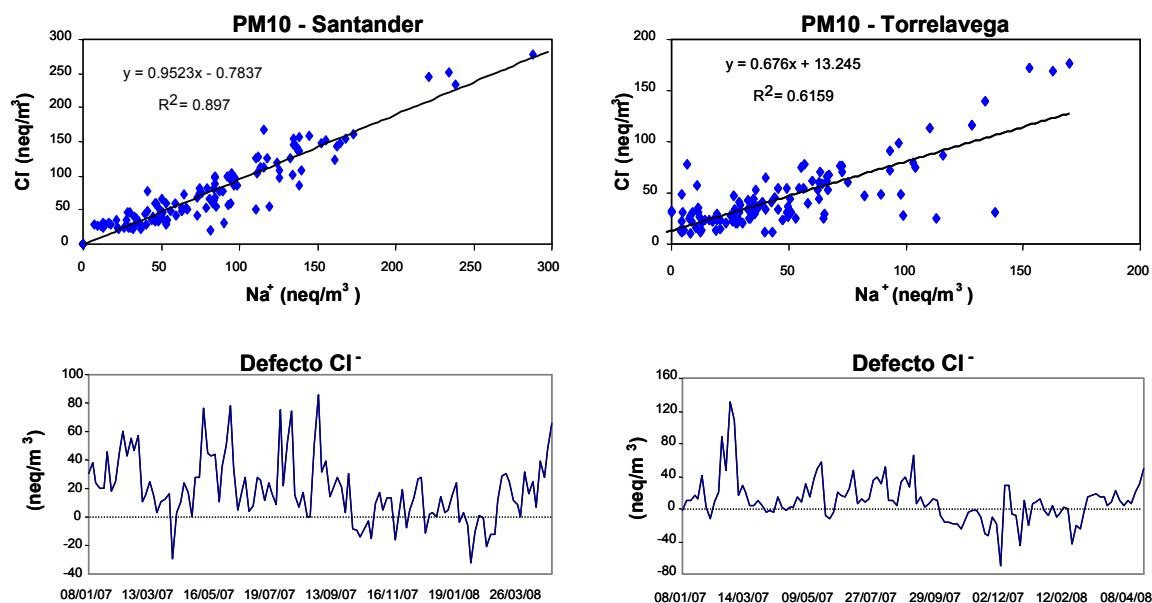


Figura 3.2.7. Superior: balance iónico entre Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> en las estaciones de Santander y Torrelavega. Inferior: evolución estacional del defecto de Cl<sup>-</sup> con respecto a Na<sup>+</sup> en ambas estaciones.

### 3.2.5. 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. En el caso de Santander la fracción de PM<sub>10</sub> muestra valores medios inferiores durante el fin de semana (Figura 3.2.8 izquierda), hecho que podría relacionarse con el descenso en el tráfico rodado y la consiguiente resuspensión del polvo de carretera, sin embargo los niveles de OC+EC, influenciados por la actividad del tráfico no muestran esta tendencia. Si bien el aerosol marino no muestra tendencias como cabía esperar, otros componentes con un posible origen antropogénico como los metales o los compuestos inorgánicos secundarios siguen también esta pauta “aleatoria”. Los niveles de PM<sub>2.5</sub> muestran este mismo comportamiento indicando que la distribución semanal de los componentes químicos del PM en Santander está más influenciada por otros factores (meteorológicos, régimen de brisas, ...) que por las variaciones en las fuentes de emisión diarias.

En Torrelavega la variación semanal tampoco es obvia (Figura 3.2.8 derecha) aunque sí se observa más claramente un descenso relativo los fines de semana en los niveles medios de componentes minerales, compuestos inorgánicos secundarios, OC+EC y metales, lo que estaría relacionado con un descenso en la actividad tanto de tráfico como industrial esos días, mientras que los jueves, y en menor proporción los lunes se analizan las concentraciones más elevadas de estos componentes. De nuevo el aerosol marino no muestra tendencia semanal al tratarse de un componente de origen natural.

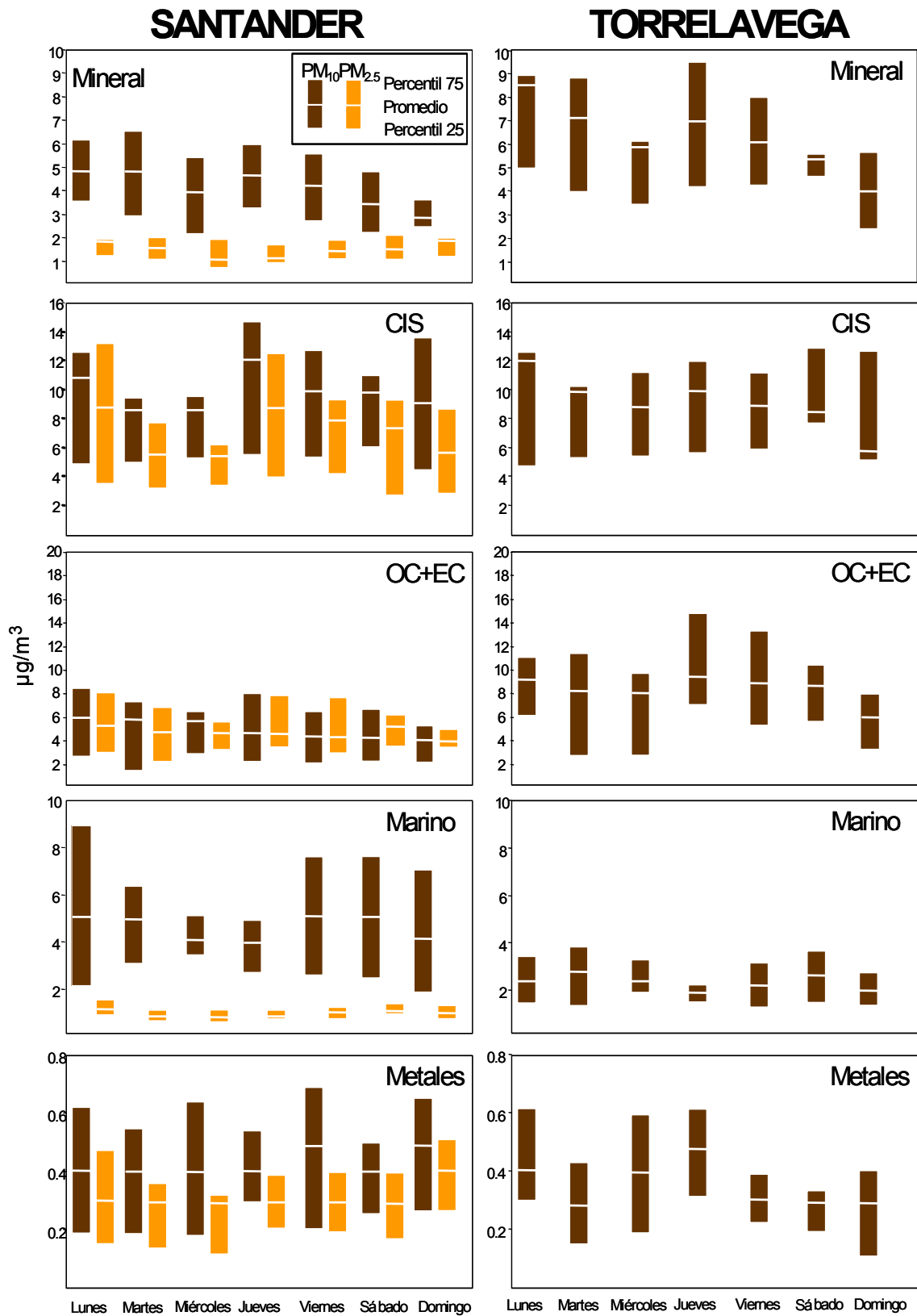


Figura 3.2.8. Variación semanal de los niveles de los componentes mayoritarios y elementos traza en  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$  en Santander (izquierda) y  $\text{PM}_{10}$  en Torrelavega (derecha).



Los componentes de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> analizados presentan 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 Santander y Torrelavega en el primer grupo se encuentran únicamente los aportes de tipo tráfico-local, mientras que al segundo pertenecen los aportes marinos, crustales y algunos de tipo secundario (Figura 3.2.9). En general se analizaron valores máximos de componente marino, crustal y secundario en el primer trimestre del año 2007 (Febrero-Marzo), y de metales traza en Enero y Febrero del 2008.

En Santander el **material particulado** PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> no muestra ningún tipo de tendencia estacional, y aunque está influenciado por la presencia de intrusiones de masas de aire del continente africano (señalados con rombos naranjas en la Figura 3.2.9), hay días en los que bajo este escenario no se superaron los 16 ó 30 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> en Torrelavega y Santander respectivamente. También hay que considerar que no siempre los niveles más elevados de PM coinciden con este tipo de intrusiones (Figura 3.2.9a), en general parecen ser máximos en los meses de invierno, pero se trata más de valores puntuales que de una tendencia clara. Los elementos típicamente **crustales** (Fe, Al, Rb, Sr y K) presentan una buena correlación entre ellos pero de nuevo no muestran una tendencia estacional y una correlación solo parcial con la presencia de intrusiones africanas, de manera que sus niveles se encuentran 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. En el caso de otros elementos crustales como Ca y Mg se observan incrementos muy puntuales (Figuras 3.2.9a y b) en los meses de otoño que posiblemente estén relacionados con actividades de tipo construcción/demolición. En la fracción de PM<sub>2.5</sub> la correlación entre elementos crustales es mucho menor y muestran concentraciones elevadas puntualmente en Abril y durante el primer trimestre del 2008. En el caso del Ca y Mg las concentraciones parecen inferiores en verano, aunque el comportamiento de cada elemento es diferente, así el Ca es elevado en Enero-Febrero y el Mg en Octubre-Diciembre. El K además presenta niveles elevados coincidentes con máximos de OM+EC por lo que en estos casos podría estar asociado a la quema de biomasa. En Torrelavega el comportamiento tanto de PM<sub>10</sub> como de los elementos típicamente de origen crustal es igual al descrito en Santander, así si bien estos elementos muestran una buena correlación entre ellos, no se observa una tendencia estacional, sino más bien altas concentraciones puntuales, en este caso especialmente en los meses de Enero y Mayo (Figura 3.2.9c), o durante todo el año como en el caso del Mg (es posible que parte de este Mg al ser los niveles de materia mineral bajos sea de origen marino). 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 parece estar más relacionado con fenómenos de emisión de materia mineral de tipo local.

Los aportes de **CIS**, predominantemente de origen industrial, del tráfico rodado y de los buques en la zona de estudio, contribuyen a cerca del 30% de la masa de PM<sub>10</sub> en Santander y Torrelavega y un 39% de la masa de PM<sub>2.5</sub> en Santander (Figura 3.2.1) y están representados en gran medida por los niveles de sulfato y nitrato, y en menor proporción de amonio. En ambas estaciones estos niveles indican cierta estacionalidad aunque no muy marcada (Figura 3.2.9) para amonio y nitrato, con niveles mínimos en primavera y verano, mientras que el sulfato no muestra este comportamiento, sino que presenta concentraciones elevadas puntuales durante todo el año en ambas estaciones. 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  $\text{NO}_3^-$  en entornos urbanos con máximos invernales, y con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  como componente nitrado mayoritario, ya que al no ser térmicamente estable en verano (cuando las especies predominantes son  $\text{NH}_3$  (g) y  $\text{HNO}_3$  (g), en vez de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s)) los niveles de  $\text{NO}_3^-$  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  $\text{NO}_2$  y  $\text{SO}_2$  a CIS y por tanto al ascenso de los niveles de PM, especialmente  $\text{PM}_{2.5}$ . La fracción de  $\text{PM}_{2.5}$  en Santander muestra también una muy buena correlación entre los CIS, aunque en este caso no se observa estacionalidad, sino niveles elevados puntualmente, máximos el 15 de Marzo del 2007 (especialmente en nitratos,  $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), mientras que los sulfatos y el amonio se mantuvieron elevados toda la primavera. 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  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  en los meses estivales, indica que los niveles máximos registrados puntualmente 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 la estación de Torrelavega la distribución de CIS fue muy similar a la descrita en Santander, siguiendo las mismas pautas de distribución, de manera que se registraron prácticamente los mismos máximos de nitratos y sulfatos, y en menor medida de amonio, lo que favorece la hipótesis de emisiones y acumulación por causas meteorológicas a escala regional.

El aerosol **marino** puede presentar en determinadas zonas una marcada tendencia estacional, sin embargo en las estaciones de Santander y Torrelavega no muestra una distribución marcada (Figura 3.2.9). En Santander este componente tiene tendencia a ser mínimo en verano (en  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$ ) de Julio a Septiembre, cuando la concentración de  $\text{Na}^+$  es superior a la de  $\text{Cl}^-$  con máximos aislados sobre todo en los meses de Febrero-Marzo ( $11 \mu\text{gCl}^-/\text{m}^3$  y  $7 \mu\text{gNa}^+/\text{m}^3$  el 9 de Febrero), como el resto de componentes químicos descritos. La distribución relativa del sodio y el cloro es por tanto en Santander igual que en otras zonas de España, observándose en los meses de verano niveles menores de cloro siendo la concentración de  $\text{Na}^+$  superior, mientras que para el resto de meses el ratio  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  es similar. Ello se debe a que en verano las especies nitrogenadas dominantes son amoníaco y ácido nítrico (gases ambos). El ácido nítrico reacciona con el cloruro sódico para generar nitrato sódico (sólido) y ácido clorhídrico (gas), con la consecuente pérdida de  $\text{Cl}^-$  particulado (Harrison y Pio, 1983; Harrison y Kito, 1990; Wakamatsu et al., 1996; Pio y Lopes, 1998). En la estación de Torrelavega tampoco se observó ninguna tendencia estacional, con niveles máximos distribuidos a lo largo del año, en este caso las concentraciones de sodio fueron superiores a las de cloro no solo en verano, sino en episodios puntuales a lo largo del año, aunque en general se observa un exceso de  $\text{Cl}^-$  que indica la presencia de una fuente de  $\text{Cl}^-$  no marino, posiblemente industrial, (hecho que también se observa en el caso del  $\text{PM}_{2.5}$  en Santander durante los meses de otoño-invierno).

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 3.2.9). Se observa una correlación parcial en ambas fracciones de PM en Santander, especialmente entre OM+EC y Cu, con valores que parecen ser mínimos en primavera-verano en el caso de OM+EC, mientras que el Cu y el Sb tienen un

comportamiento más aleatorio con niveles muy elevados en algunos casos (por ejemplo en el primer trimestre del 2007, Figura 3.2.9c) indicando un probable origen industrial. En general los valores más elevados se registraron durante el primer cuatrimestre del 2008, especialmente en el caso del Cu en  $PM_{2.5}$ . En esta fracción fina también fueron elevados los niveles de OM+EC durante el invierno y la primavera del año 2007. 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. En Torrelavega no se aprecia una correlación clara entre los tres componentes, aunque sí se observa una cierta tendencia estacional con mínimos en verano con las excepciones de un episodio de Cu en Agosto ( $195 \text{ ng/m}^3$  el día 13), y de Sb en Junio ( $17 \text{ ng/m}^3$  el día 10).

En cuanto a los niveles de metales traza 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 los de níquel y vanadio, lo cual podría atribuir al sulfato un origen relacionado con la **combustión** de fuel-oil y/o petróleo, o con el refino de derivados de petróleo (Pacyna, 1986). Ambos metales no muestran una estacionalidad definida, aunque si presentan valores más elevados desde Diciembre 2007 a Febrero del 2008, alcanzando el 28/01/08 valores de  $15 \text{ ng/m}^3$  de V y  $6 \text{ ng/m}^3$  de Ni relacionados con emisiones puntuales de tipo local. En el caso de  $PM_{2.5}$  se observaron también niveles elevados en la primavera del 2007 (llegándose a alcanzar  $14 \text{ ng/m}^3$  de V el 23 de Abril), y a diferencia de la fracción gruesa los niveles de Ni fueron muchas veces superiores a los de V. En cualquier caso se trata por tanto de episodios puntuales sin estacionalidad marcada. En Torrelavega los niveles de V y Ni fueron en general más elevados el primer cuatrimestre del 2008, con episodios marcados de los tres componentes mostrados (Figura 3.2.9).

Del resto de **metales traza** se muestran en la Figura 3.2.9 aquellos que o bien están legislados por la Unión Europea o, como en el caso del Mn en Santander, presentan niveles excepcionalmente elevados. De nuevo se observan los niveles más altos en los últimos meses del año 2007 y primeros del 2008, y se aprecia además una tendencia mínima en primavera-verano, aunque en general se trata de episodios puntuales, en los que en muchos casos coinciden niveles elevados de todos los metales indicados indicando más un escenario atmosférico determinado que facilita su concentración (por ejemplo un episodio local el 27/01/08 en Santander, ó el 20/01/08 en Torrelavega) que un episodio específico relacionado claramente con una determinada fuente de polución. Si se identifican máximos aislados de algunos de los metales que indican una fuente emisora diferente especialmente en el caso del Mn en Santander, el Zn en Torrelavega y el As en ambas estaciones.

La Figura 3.2.10 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. Como se ha descrito antes, en las estaciones de Santander y Torrelavega no siempre van relacionados la presencia de alta carga de componente mineral en  $PM_{10}$  con el registro de intrusiones africanas, aunque sí es cierto que la llegada de estas masas de aire presenta en general una carga mineral más elevada en el  $PM_{10}$ . Teniendo esto en cuenta los días en los que se registró intrusión africana muestran solo en algunos casos una correlación entre la carga mineral y el sulfato, aunque también se observa esta correlación en otros días en los que no hubo

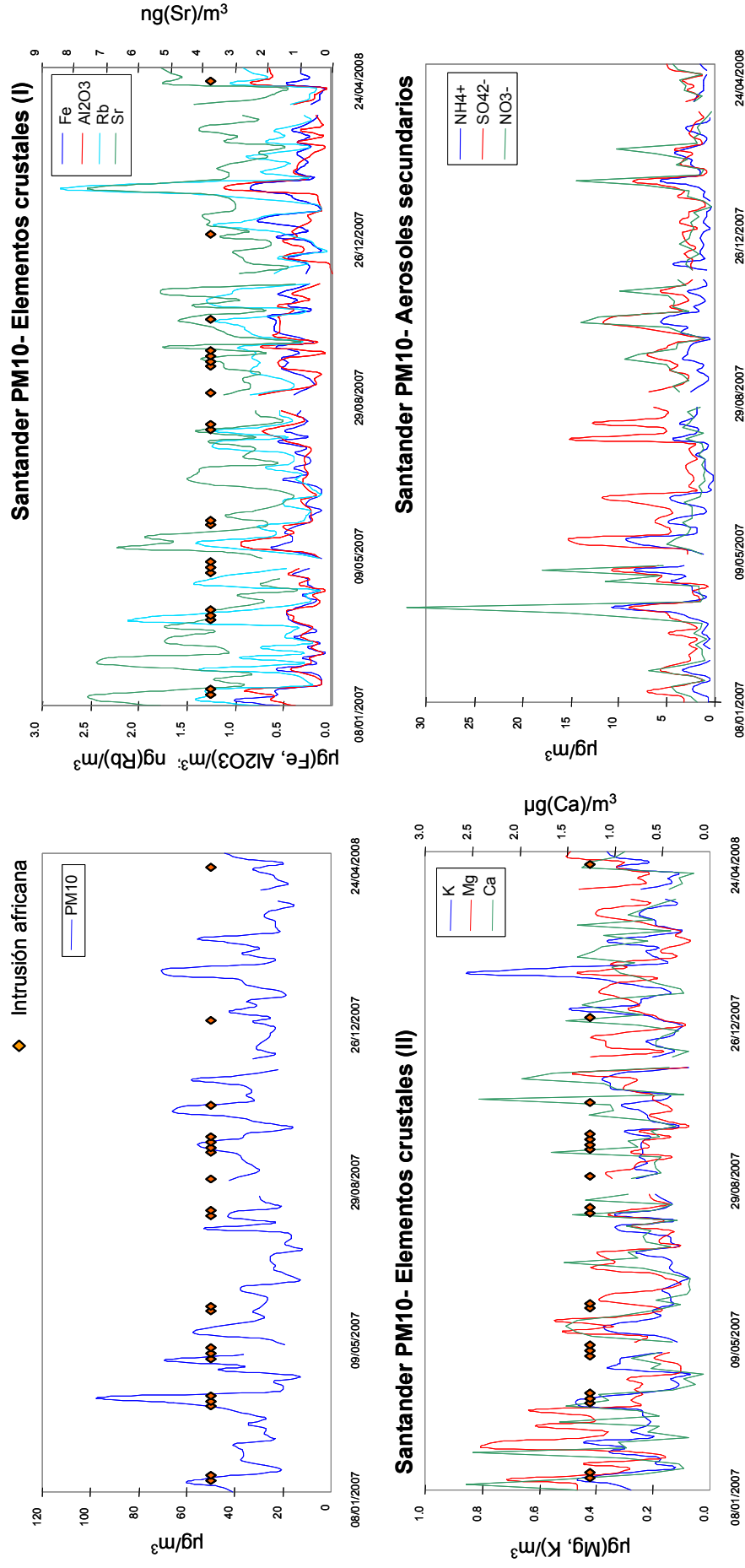


Figura 3.2.9a. Evolución estacional de los niveles medios diarios de  $\text{PM}_{10}$  durante el periodo de muestreo en Santander, así como los días en los que se registraron aportes de material particulado africano. Se ha representado también la evolución estacional de los componentes mayoritarios y traza.

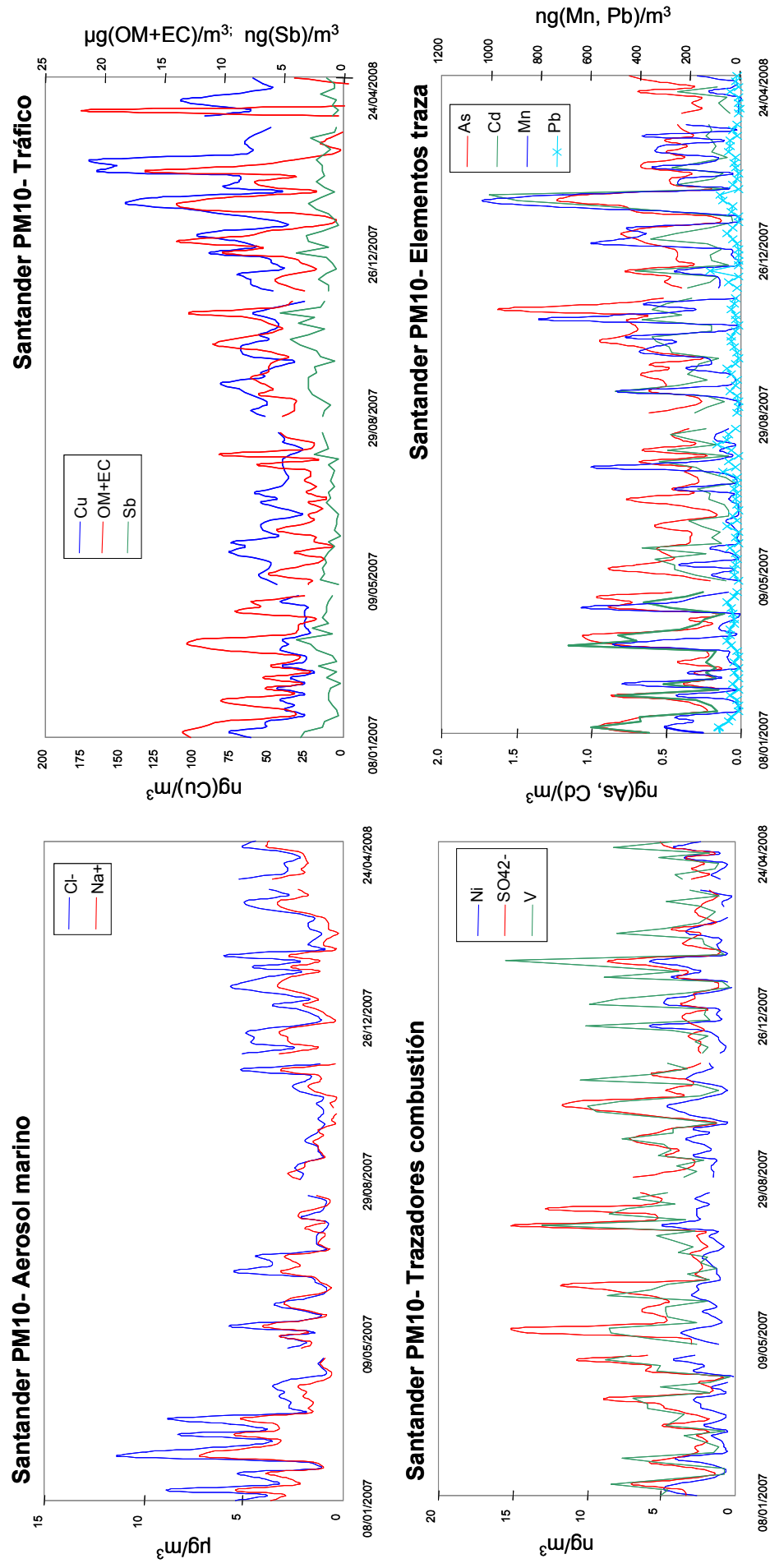


Figura 3.2.9a (continuación).

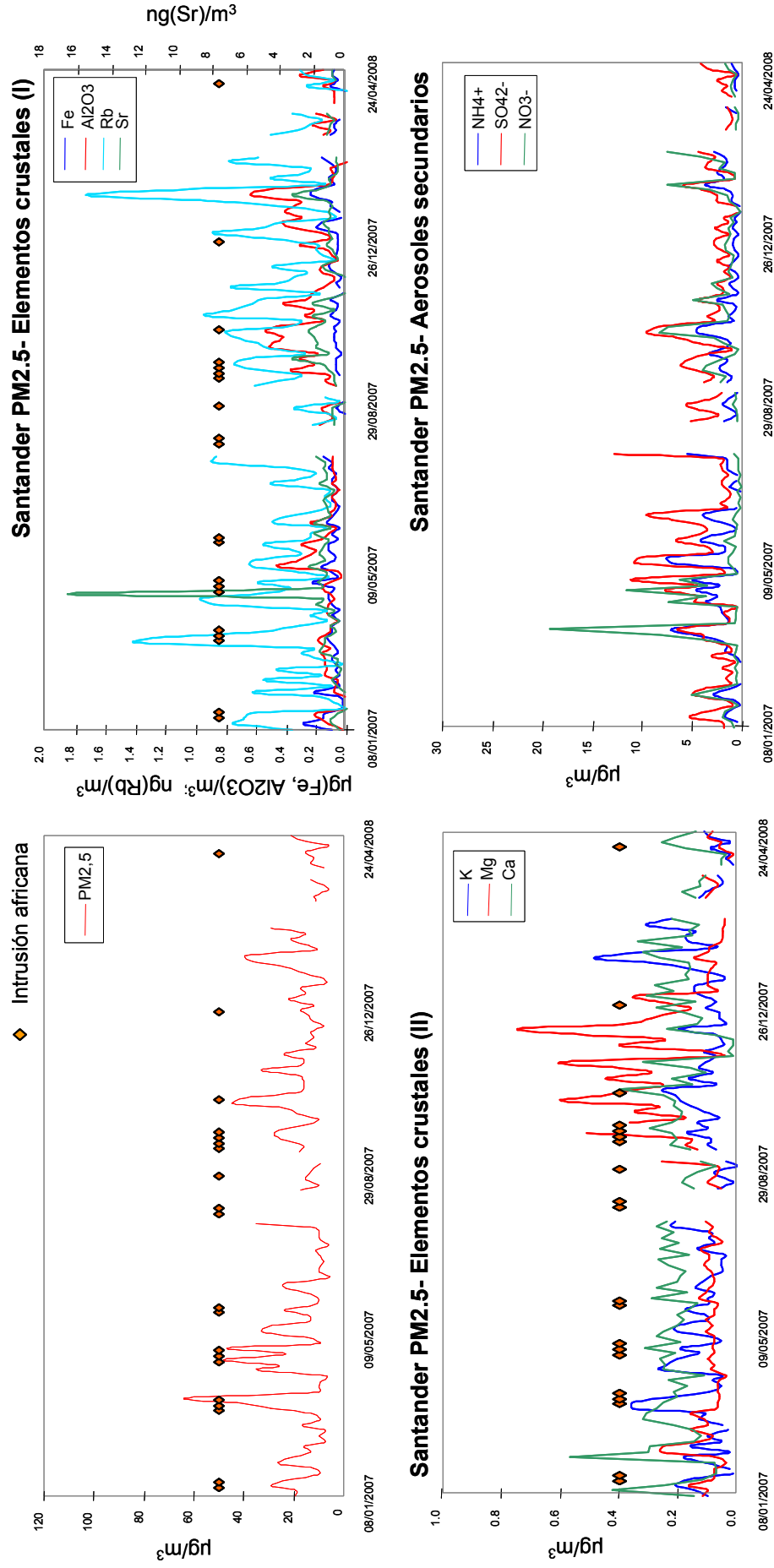


Figura 3.2.9b. Evolución estacional de los niveles medios diarios de  $\text{PM}_{2.5}$  durante el periodo de muestreo en Santander, así como los días en los que se registraron aportes de material particulado africano. Se ha representado también la evolución estacional de los componentes mayoritarios y traza.

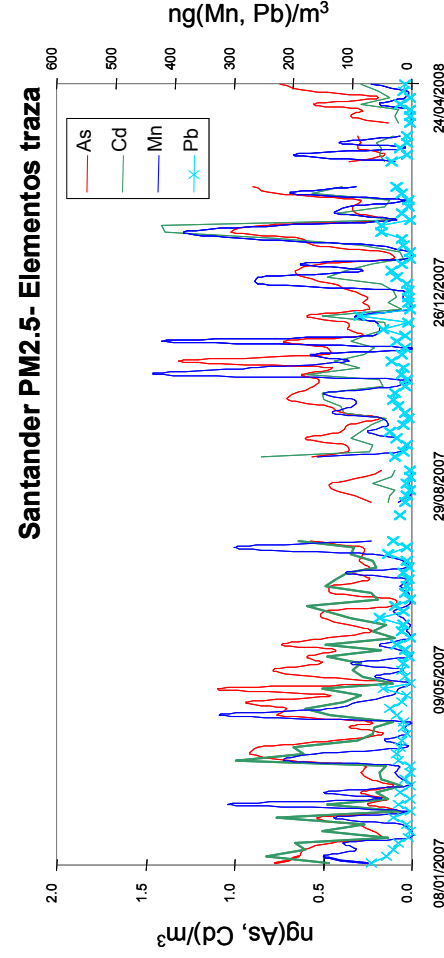
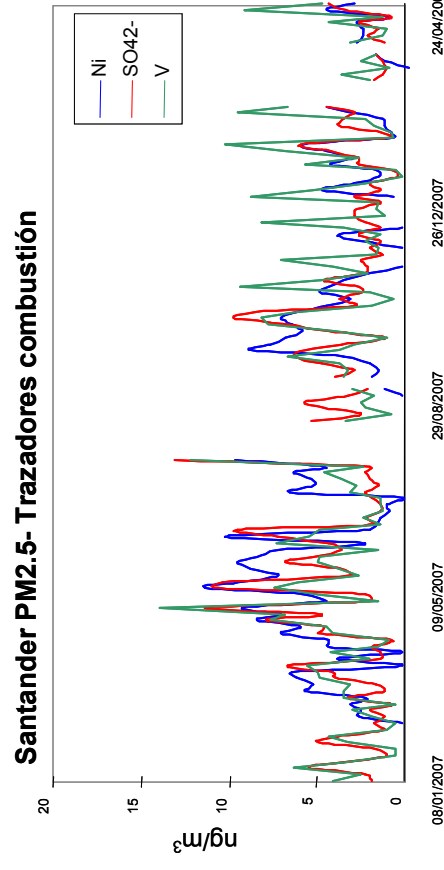
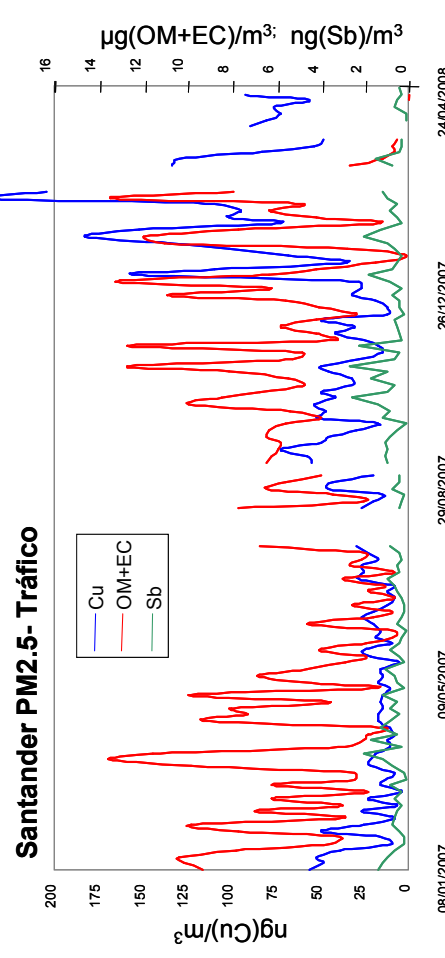
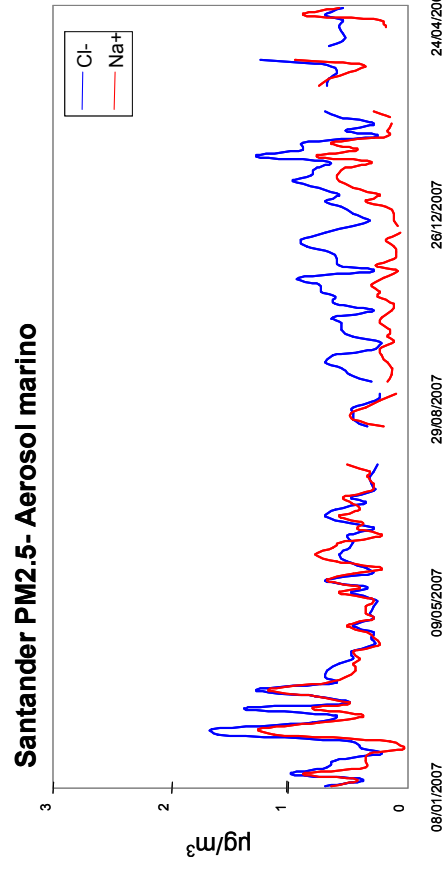


Figura 3.2.9b. (continuación)

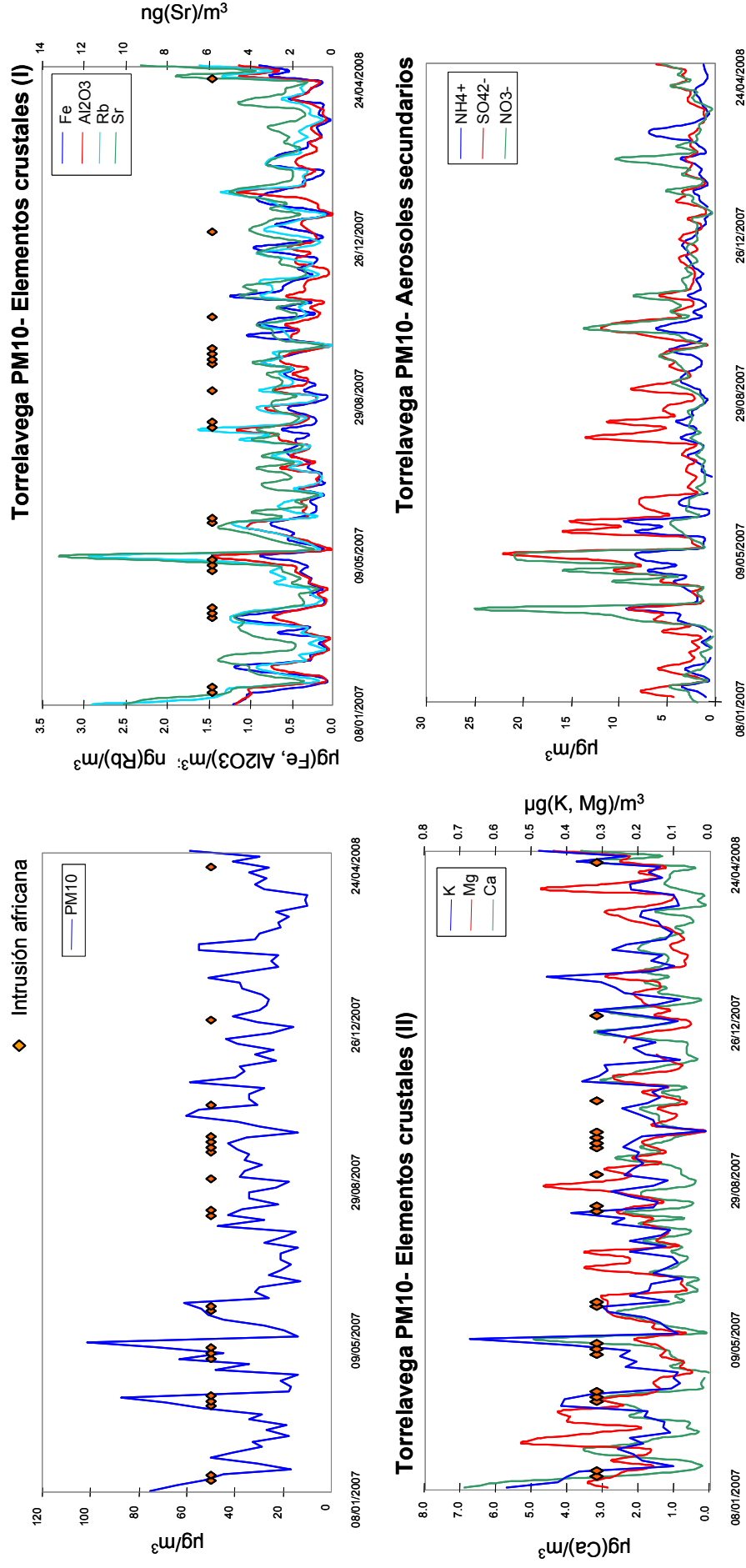


Figura 3.2.9c. Evolución estacional de los niveles medios diarios de PM<sub>10</sub> durante el periodo de muestreo en Torrelavega, así como los días en los que se registraron aportes de material particulado africano. Se ha representado también la evolución estacional de los componentes mayoritarios y traza.



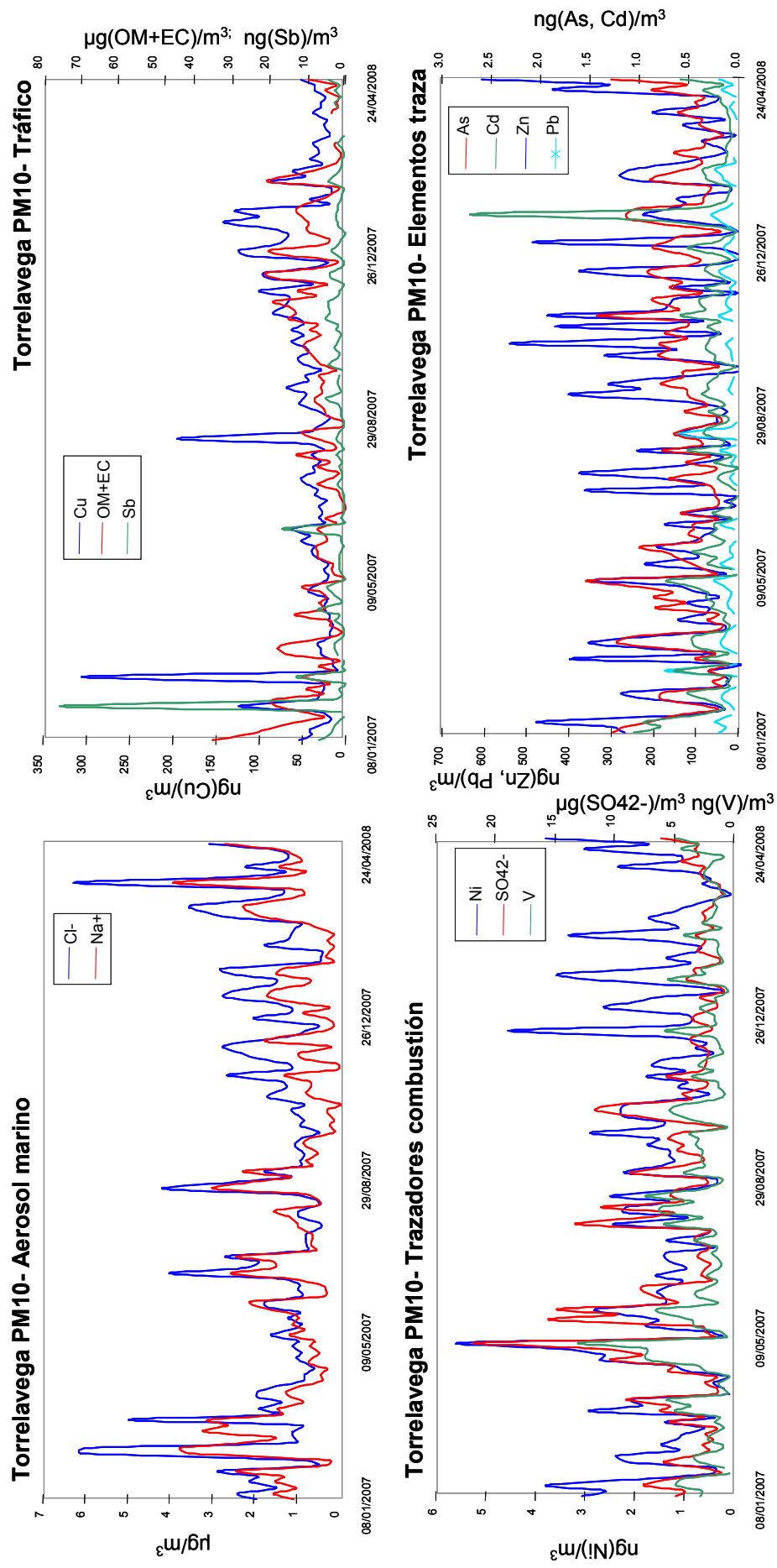


Figura 3.2.9c. (continuación)

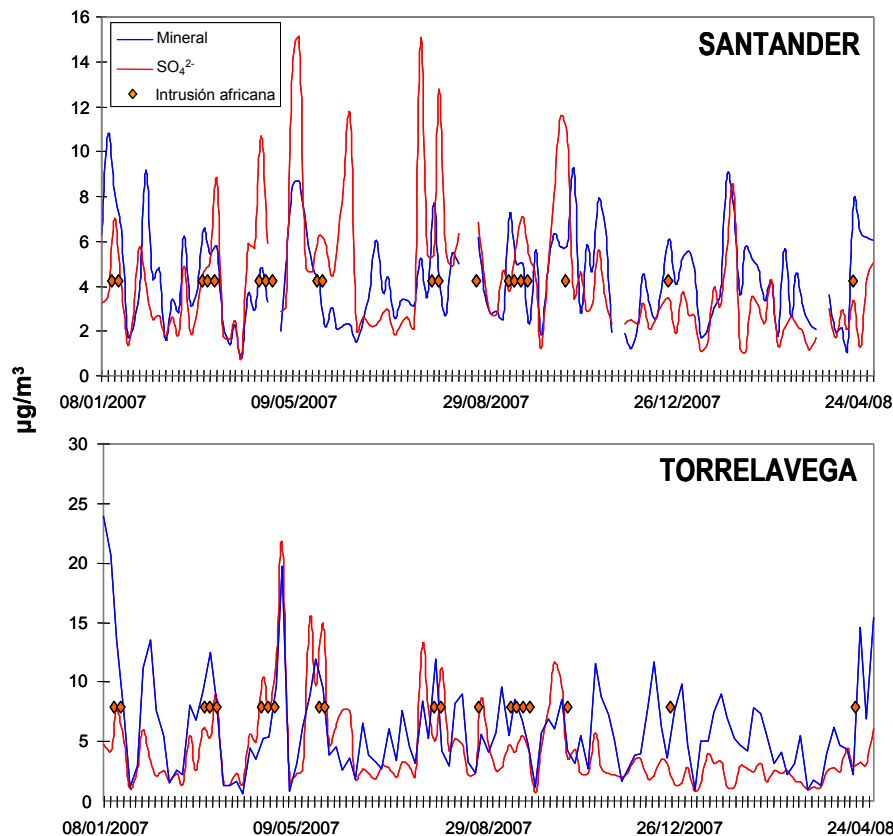


Figura 3.2.10. Identificación de los episodios con incrementos en los niveles de sulfato y su posible relación con aportes de materia mineral africana.

influencia de masas de aire africanas. La presencia de sulfato parece pues estar relacionada con emisiones de  $\text{SO}_2$  bien industriales, o relacionadas con sistemas de calefacción o emisiones de buques. La alta humedad presente en esta zona favorece la formación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que reacciona fácilmente con los niveles elevados de  $\text{NH}_3$  relacionados con actividades agropecuarias en la región y que se traduce en niveles elevados de  $\text{NH}_4\text{SO}_4$ .

Dentro del estudio de variabilidad temporal de los principales componentes químicos del material particulado se ha observado también el comportamiento del ratio V/Ni como posible trazador de los aportes del tráfico de barcos en la estación de Santander. La Figura 3.2.11a muestra dicho ratio para todos los días muestreados en  $\text{PM}_{10}$ . En la Figura no se observa ninguna tendencia estacional, con valores muy alternantes a lo largo del tiempo muestreado (lo que estaría de acuerdo con emisiones locales de tipo puntual), con un ratio V/Ni que varía entre 0.8-4.8. Si seleccionamos específicamente aquellos días muestreados en los que al menos el 50% del tiempo el viento tenía dirección sur-suroeste ( $190\text{-}230^\circ$ ), coincidente con la ubicación relativa del puerto respecto a la estación de muestreo de Tetuán en Santander, los datos se reducen a un 30% del total analizado (Figura 3.2.11b). Los valores del ratio V/Ni estos días podrían ser indicativos por tanto de posibles episodios de polución resultantes de las emisiones de los barcos en el puerto. En este caso el ratio medio V/Ni es de 2.31, con un rango de 1.0-3.9, que es muy ligeramente superior al mostrado si consideramos el total de los días (Figura 3.2.11a) o los días en los que el viento predominante no coincidía con la ubicación relativa del puerto respecto a la estación de muestreo, en este caso tuvieron un ratio medio V/Ni de 2.30, con un rango de variación de 0.8-4.9. A la vista de estos resultados parece que en la Bahía de

Santander las condiciones meteorológicas (dinámica de vientos especialmente) propician la mezcla de contaminantes procedentes del puerto, de manera que la composición química de los aerosoles diarios no permite identificar episodios puntuales de contaminación procedentes de esta fuente, como puede ocurrir en otras zonas portuarias.

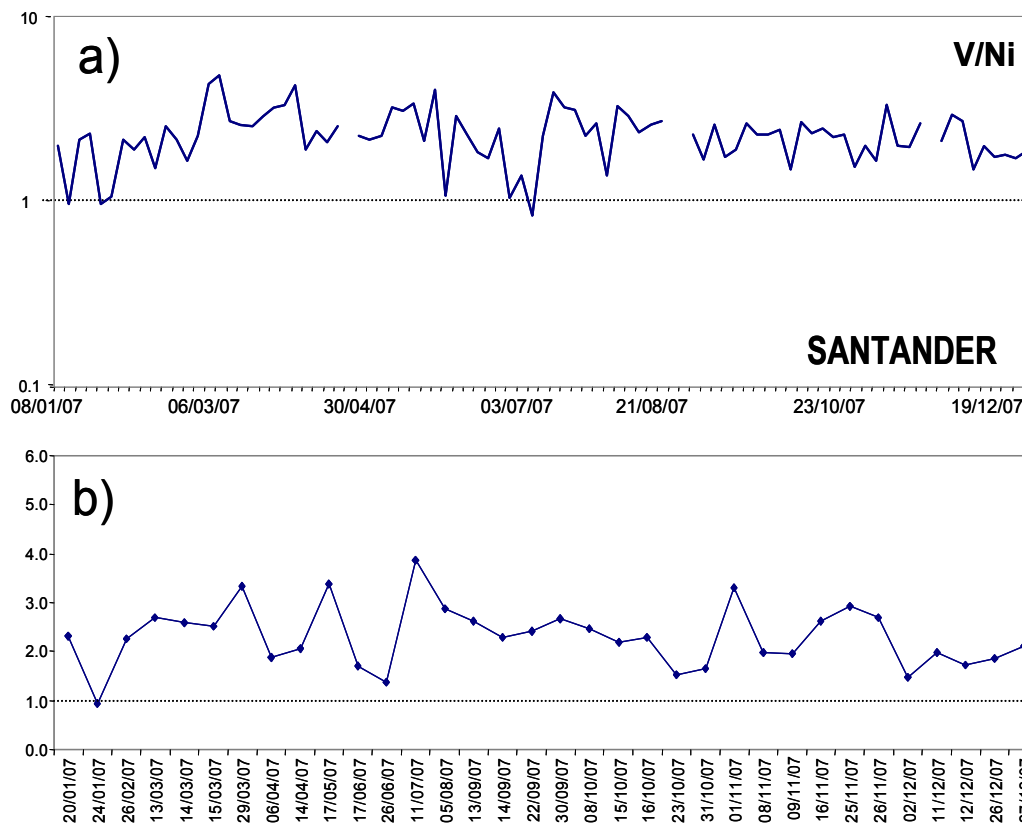


Figura 3.2.11. Ratio V/Ni del material particulado en Santander. a) Durante todo el periodo de muestreo, b) Los días en que al menos durante 12h la dirección del viento coincide con la ubicación del puerto respecto a la estación de muestreo (datos para el año 2007).

### 3.2.6. Relación entre niveles y componentes de $PM_{10}$ , $PM_{2.5}$ 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 de la dirección del viento en Santander y Torrelavega (Figuras 3.2.12a y b respectivamente). A partir de dichas correlaciones se puede deducir que en Santander los niveles más elevados de determinados elementos se han analizado con vientos de dirección suroeste y noreste (Figura 3.2.12a), direcciones que coinciden con las de la brisa marina/terrestre y que en esta localidad son las predominantes. Este es el caso por ejemplo del  $Al_2O_3$ ,  $SO_4^{2-}$ , V, Mn, Ni y Sb en  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  y del carbono elemental en  $PM_{2.5}$ , que son los elementos y compuestos mostrados en la Figura 3.2.12a.

La mezcla de aerosoles que la brisa provoca es tal que en casos como el sodio se llega a observar que los valores puntuales más elevados coincidieron con vientos del suroeste. Esta situación influye también en la mezcla de contaminantes locales, ya sean bien provenientes del puerto (V, Ni), del tráfico (Sb) o de las industrias

localizadas en el extremo suroeste de la bahía (por ejemplo Mn). El resto de elementos analizados no muestran una clara relación con la dirección del viento.

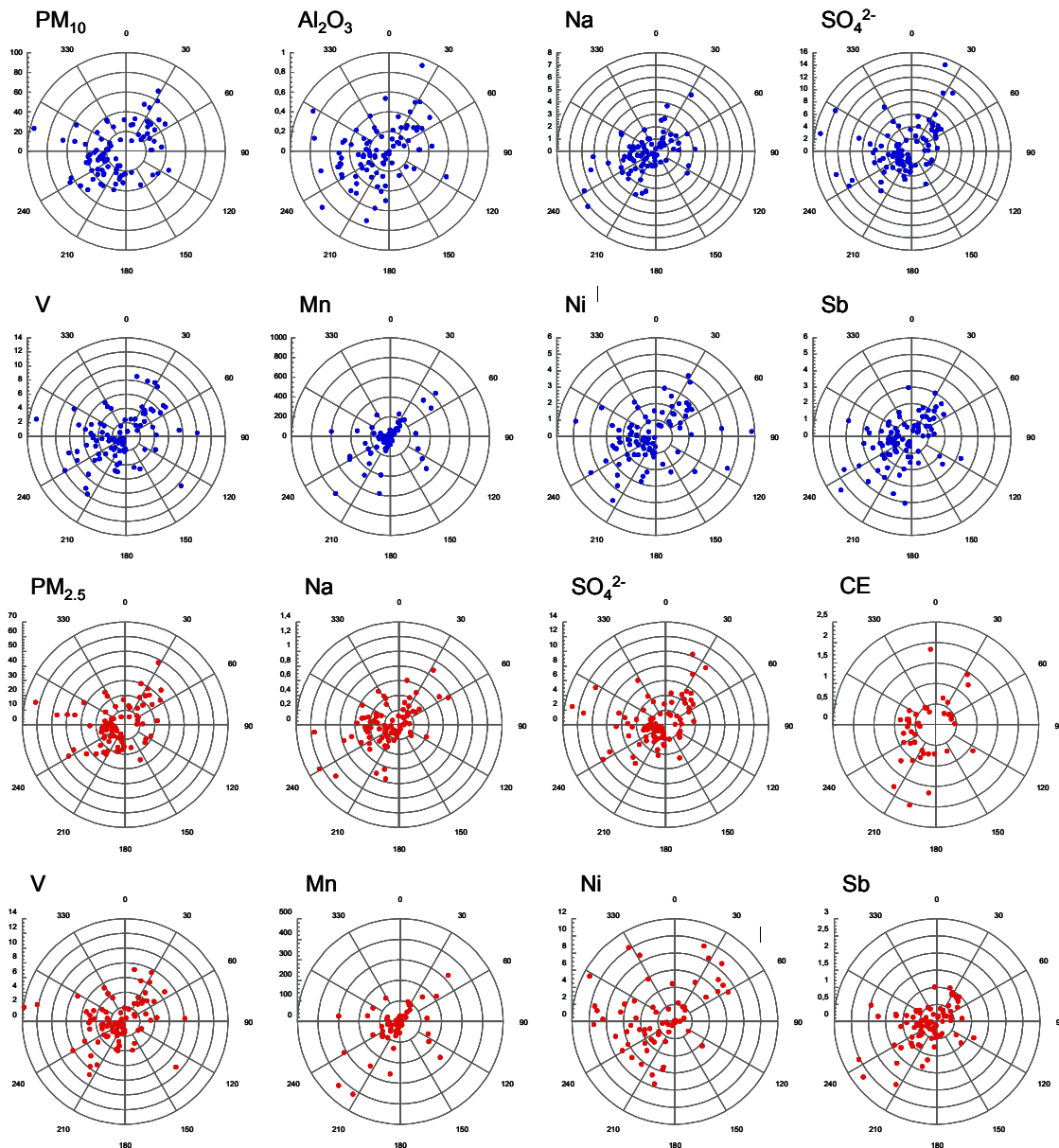


Figura 3.2.12a. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las concentraciones de diferentes elementos trazadores de emisiones específicas de PM<sub>10</sub> (azul) y PM<sub>2.5</sub> (rojo) en Santander.

En el caso de Torrelavega (Figura 3.2.12b) el viento predominante es del noroeste, y son los vientos de esta dirección los que registran una mayor velocidad. Esto puede explicar que los elementos típicamente marinos como el Na (en la Figura) y el Cl muestren sus concentraciones más elevadas cuando hay vientos de esta dirección que facilitan su llegada desde la costa. Los niveles de PM<sub>10</sub> son más altos con vientos del NW (vientos comunes y con velocidades comparativamente elevadas) y del N-NE (10-30°), dirección que coincide con la brisa marina/terrestre en la Bahía de Santander. Bajo estas direcciones se observan también las concentraciones más elevadas de compuestos secundarios (sulfatos, nitratos y amonio en la Figura

3.2.12b). Por otro lado los elementos típicamente crustales como el aluminio, calcio (en la Figura) y potasio parecen tener concentraciones ligeramente más elevadas cuando los vientos tienen una dirección NE, aunque también se observan valores puntualmente elevados en otras direcciones (en el caso del potasio, no mostrado en la Figura 3.2.12 pero con pautas similares a los otros elementos crustales, hay que considerar que puede haber también aportes relacionados con la quema de biomasa).

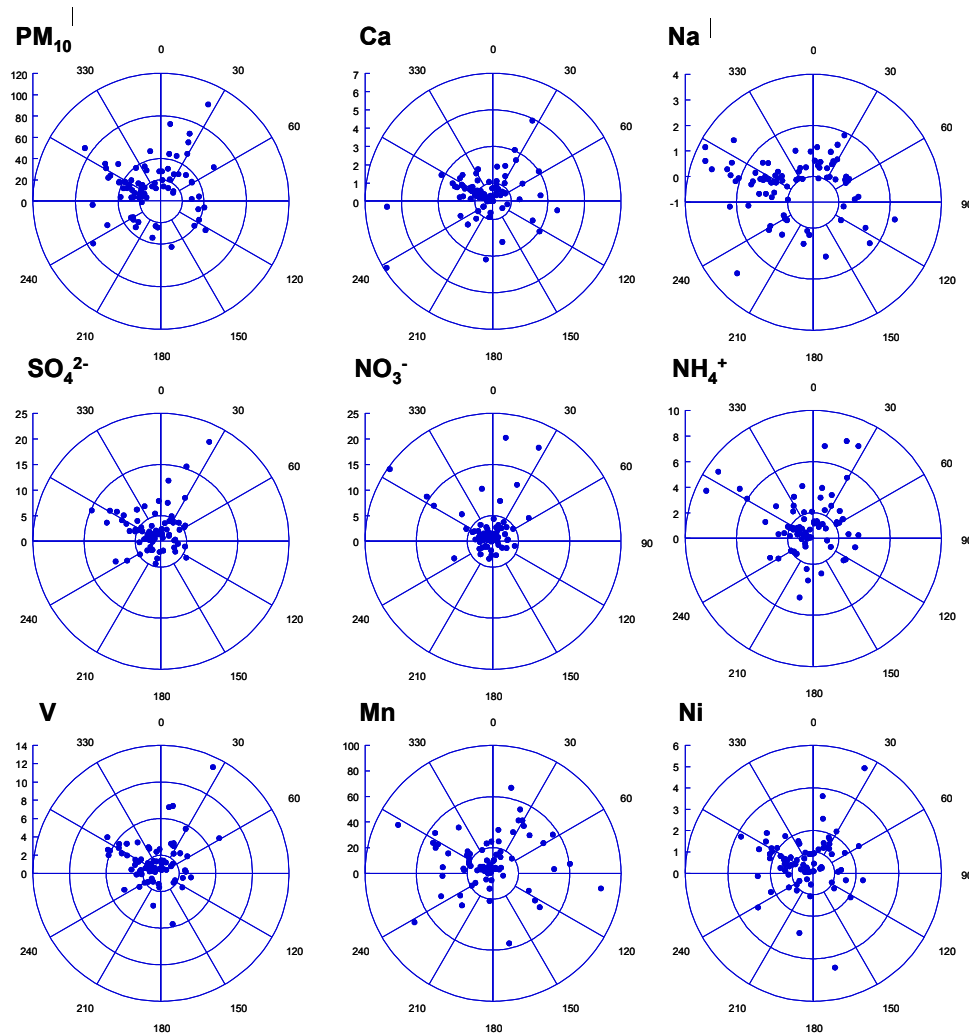


Figura 3.2.12b. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las concentraciones de diferentes elementos trazadores de emisiones específicas de  $PM_{10}$  en Torrelavega.

Respecto a los metales algunos de ellos, como el V y Ni, presentan valores más elevados de nuevo cuando hay vientos de esta misma dirección N-NE, pero el resto de ellos no muestra una clara relación con la dirección predominante del viento, presentando una distribución espacial mucho más dispersa, lo que podría sugerir que sus fuentes emisoras son más diversas y se encuentran repartidas de forma más heterogénea en la zona de estudio. Es importante considerar que la dirección N-NE coincide con no solo la ubicación de una de las mayores industrias presentes en el área de estudio, pero también con la ubicación de la ciudad de Santander. De la misma manera hay que 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.

### 3.2.7. 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 & Tapper, 1994), que consta de dos fases: la identificación de las fuentes y la posterior cuantificación de sus contribuciones a la masa de PM<sub>10</sub> o PM<sub>2.5</sub>. 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  $\sigma_{ij}$  = incertidumbre y DL = límite de detección,  $x_{ij}$  = variable, y c = constante (0.1 si  $x_{ij} > 3 \cdot DL$ , 0.2 si  $x_{ij} < 3 \cdot DL$ ).

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 117, 113 y 116 días para PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> de Santander y PM<sub>10</sub> de Torrelavega 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 PM<sub>10</sub> por medio de la suma de las contribuciones individuales de los factores, y comparándola con la masa de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> determinada por gravimetría. La Figura 3.2.13 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 R<sup>2</sup> que varía entre 0.89-0.90 para las dos fracciones de PM<sub>10</sub> y 0.94 para los resultados de PM<sub>2.5</sub> en Santander.

#### 3.7.1a. Fuentes de PM<sub>10</sub>: Santander

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 PM<sub>10</sub> en **Santander** han permitido identificar de forma sistemática 6 factores, caracterizados por los siguientes trazadores:

- Nitrato secundario: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>
- Sulfato regional: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, V, Ni, La
- Aerosol marino: Cl<sup>-</sup>, Na, Mg
- Materia mineral (crystal): Ca, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti, Sb, Ce
- Tráfico vehicular (emisiones de PM primarios): Ctotal, Fe, Zn, Pb, Sn, Sb, Se, Cd
- Industrial 1: Ctotal, Mn, Rb, Li

Los perfiles químicos de los factores obtenidos en la solución de 6 factores, así como su contribución a la masa de PM<sub>10</sub>, se resumen en la Figura 3.2.14.

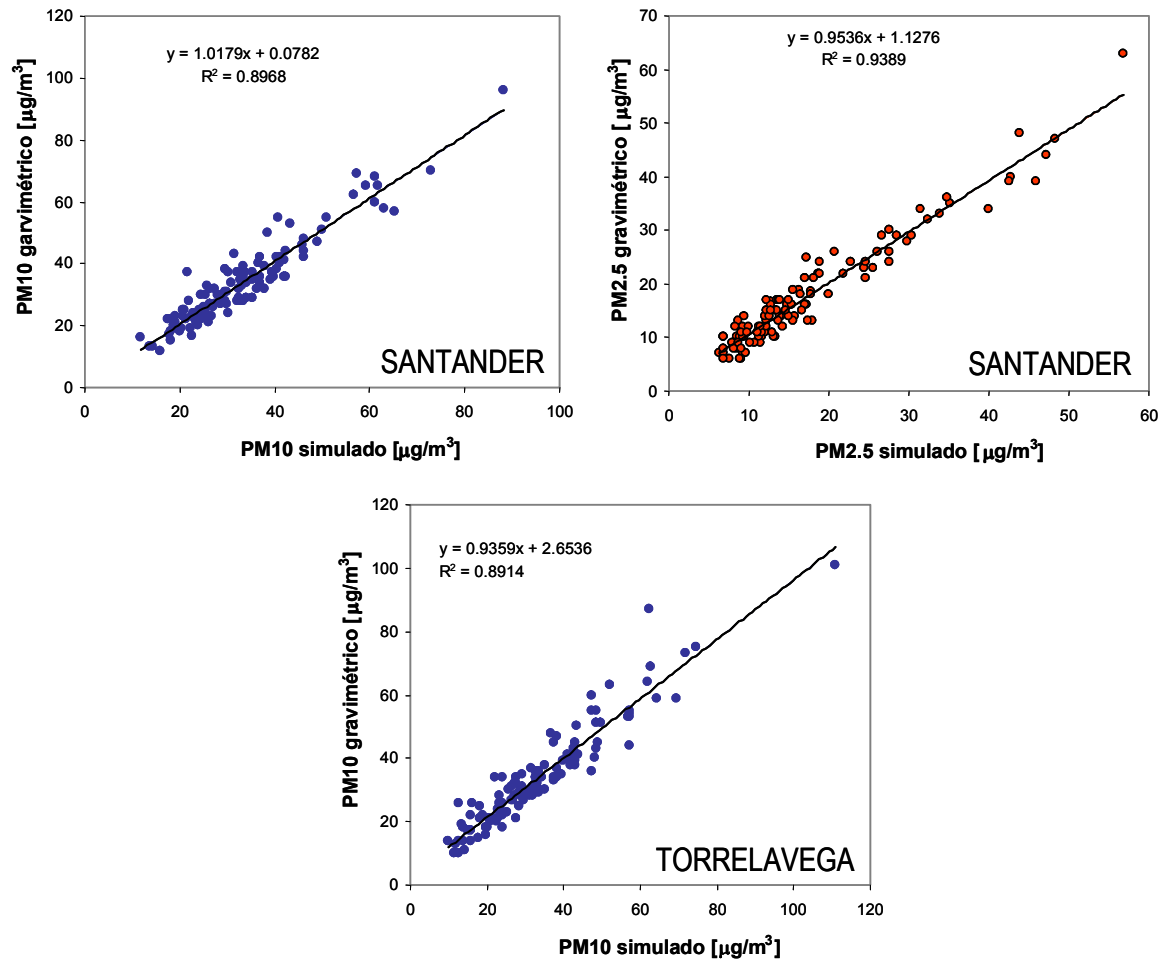


Figura 3.2.13. Correlación entre los valores diarios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> determinados por gravimetría y aquellos modelizados (simulados), en Santander y Torrelavega con el modelo de PMF.

El primero de los factores identificados representa de media el 27% de la masa del PM<sub>10</sub> analizado ( $9.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), y su perfil químico incluye principalmente  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$ , por lo que se ha definido como **nitrito secundario**. Estos componentes químicos son trazadores de masas de aire envejecidas que provienen de áreas industriales/urbanas más o menos cercanas, cabe destacar que el  $\text{NH}_4^+$  está posiblemente relacionado con emisiones agropecuarias de  $\text{NH}_3$ , mientras que  $\text{NO}_3^-$  procede de la oxidación de emisiones de  $\text{NO}_x$  de la industria (30%) y del tráfico (70%). Por tanto parte de este nitrito es industrial, parte proveniente del tráfico y parte de origen agropecuario.

El segundo factor representa una media del 24% de la masa de PM<sub>10</sub> ( $8.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y se identifica con  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , V, Ni y La. Este factor definido como **sulfato regional** 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, 1986; Moreno et al., 2008)) y que han sido transportados a media/larga distancia indicando así un componente a escala regional.

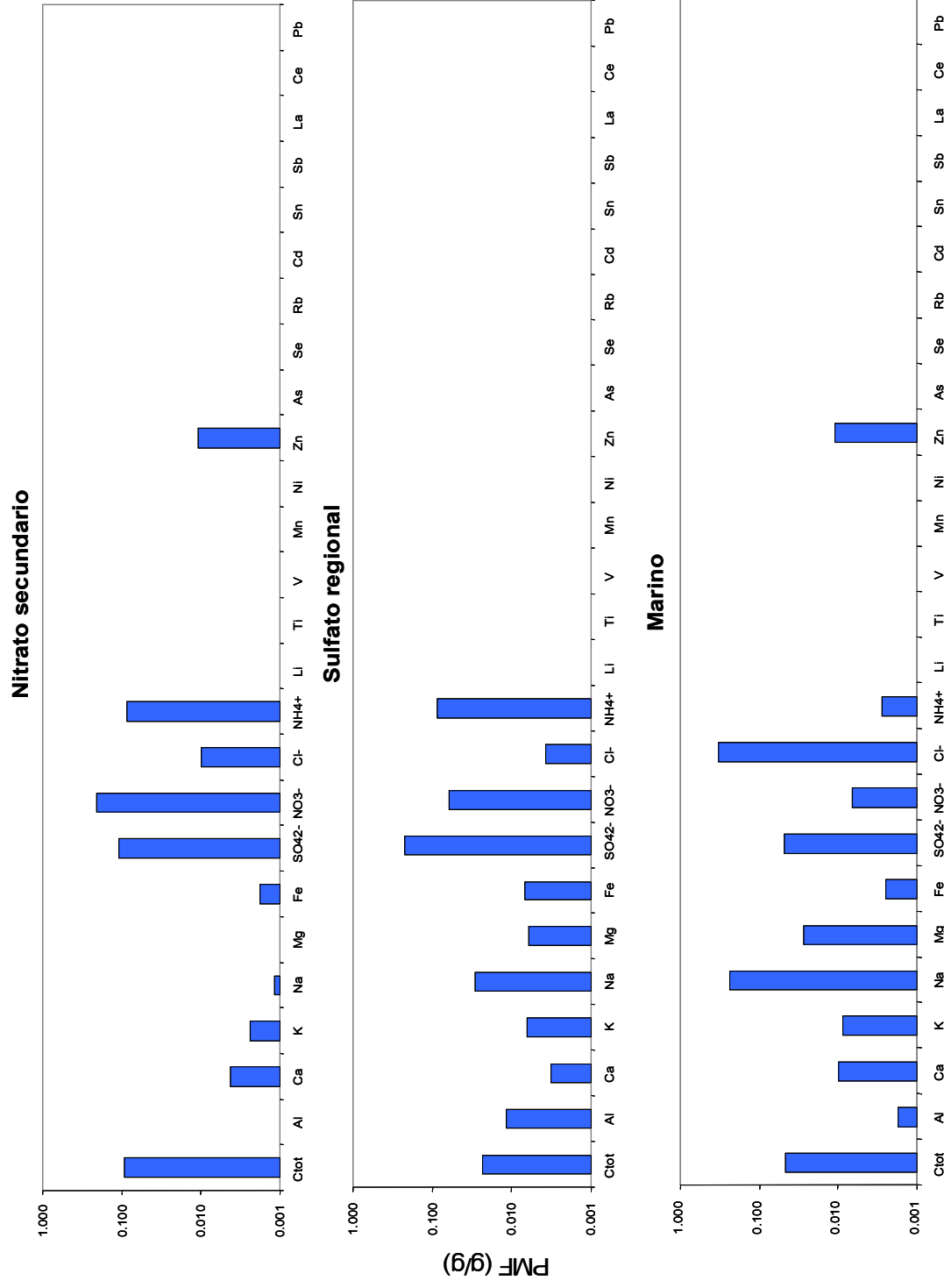


Figura 3.2.14. Perfil químico de los 6 factores identificados en PM<sub>10</sub> en Santander, tras el análisis con PMF.



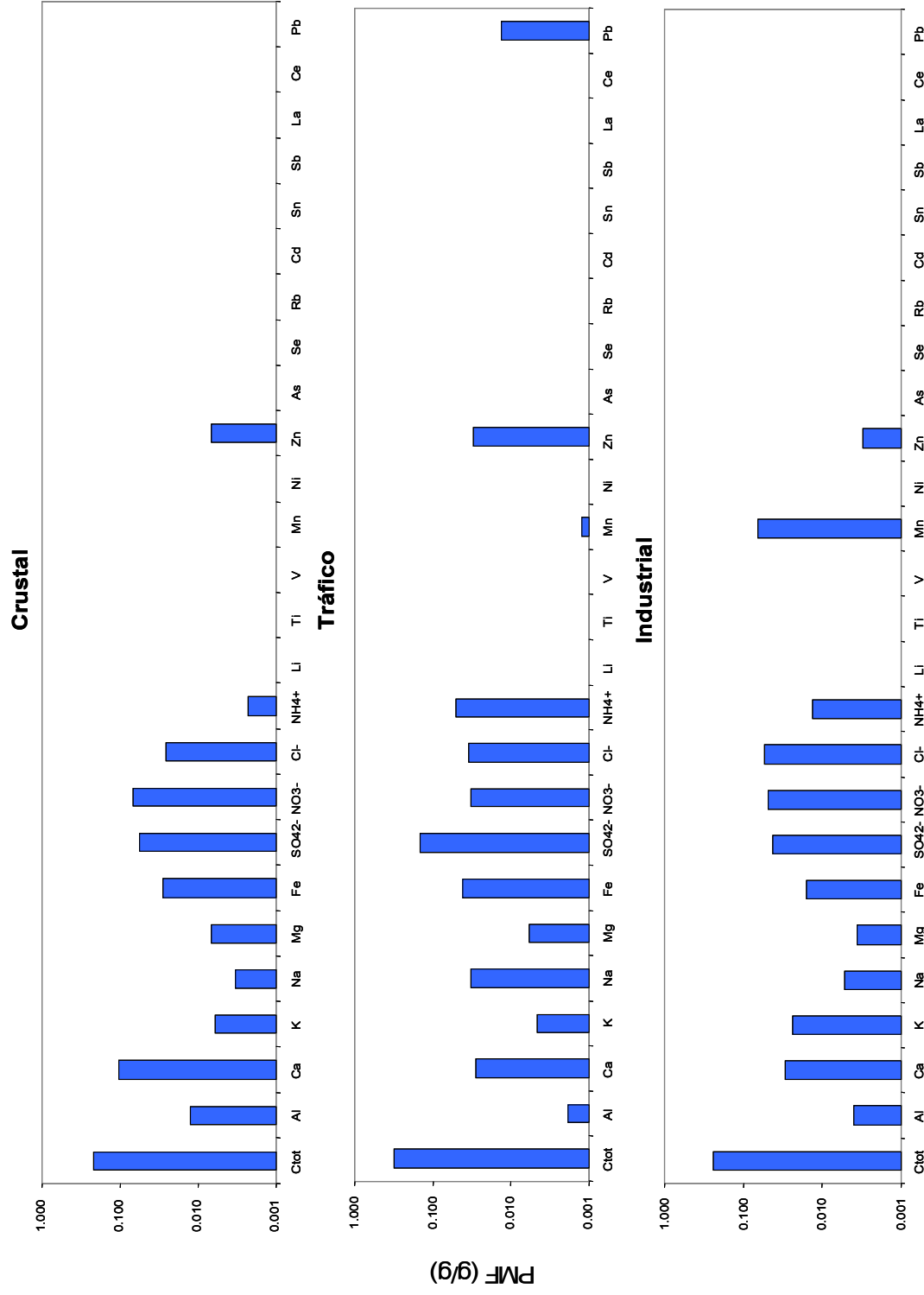


Figura 3.2.14. Continuación.

El perfil del tercer factor se corresponde con el del **aerosol marino**, ya que se compone esencialmente de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$ , con Mg presentando una contribución más moderada. Esta fuente representa el 21% de media de la masa total de las muestras indicando la importancia del aerosol marino en la zona de estudio (valor medio de  $7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) muy superior a los valores obtenidos en otras estaciones costeras mediterráneas a nivel nacional pero algo inferiores a las registradas en Canarias (Querol et al., 2008).

Los principales trazadores del cuarto factor son en su mayoría elementos y compuestos de origen mineral y por lo tanto se ha identificado como **crystal**. Se observan así elementos naturales característicos tanto del entorno local como de posibles aportes típicamente africanos (Al, Ca, Ti, Ce). Sin embargo la presencia además (aunque en menor medida) de Sb, típico trazador de los frenos de automóviles, es un indicio de la importancia de la resuspensión del polvo rodado de carretera debido a la actividad del tráfico. Este factor representa de media un 16% de la masa del material particulado ( $5.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Hay que recordar que como se dijo en secciones anteriores la carga neta de materia crystal de origen africano en la zona norte peninsular fue durante el periodo de muestreo de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , por lo que se puede deducir que  $4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de la materia crystal en Santander son de origen local.

Los dos factores restantes tienen una contribución inferior. El factor número 5 se define como **tráfico**, siendo los principales trazadores el carbono total, Fe, Zn, As, Se, Cd, Sn, Sb y Pb. Este factor representa una media del 8% de la masa de  $\text{PM}_{10}$  ( $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e incluye elementos típicamente relacionados con diferentes aspectos del tráfico rodado como emisiones del desgaste de frenos, ruedas, tubo de escape, etc. (Amato et al., 2009).

Finalmente, el factor 6 (con una media del 5% de la masa de material particulado,  $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) presenta un perfil **industrial** con Ctot, y Mn como trazadores principales, seguidos en menor medida de K, Rb y Li. Este factor, aunque en pequeña proporción, es indicativo de una actividad industrial puntual a la vista de los elementos trazadores específicos. Las contribuciones de cada uno de estos factores a los niveles de  $\text{PM}_{10}$  en la ciudad de Santander, 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 que registraron los valores más inferiores (por debajo del percentil 25:  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se muestran en la Figura 3.2.15. Aquí se aprecia que la contribución de los factores crystal e industrial son similares en los dos casos, mientras que cuando los niveles de  $\text{PM}_{10}$  son más elevados también lo son los del factor nitrato secundario y sulfato regional (en menor medida), y cuando los niveles de  $\text{PM}_{10}$  fueron más bajos la contribución de los factores marino y tráfico fue relativamente más importante (los factores definidos por el nitrato y sulfato tuvieron una contribución menor).

Para finalizar el análisis de contribución de fuentes, es posible alcanzar un mayor nivel de detalle al incluir tres consideraciones finales:

- a) Es posible descomponer la materia mineral en aportes locales o regionales y aportes de materia mineral procedente de 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 debería añadirse a la del factor tráfico.
- c) 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., 2009). De este modo, sería correcto añadir dicha proporción (aunque estimativa) a la contribución del tráfico vehicular.

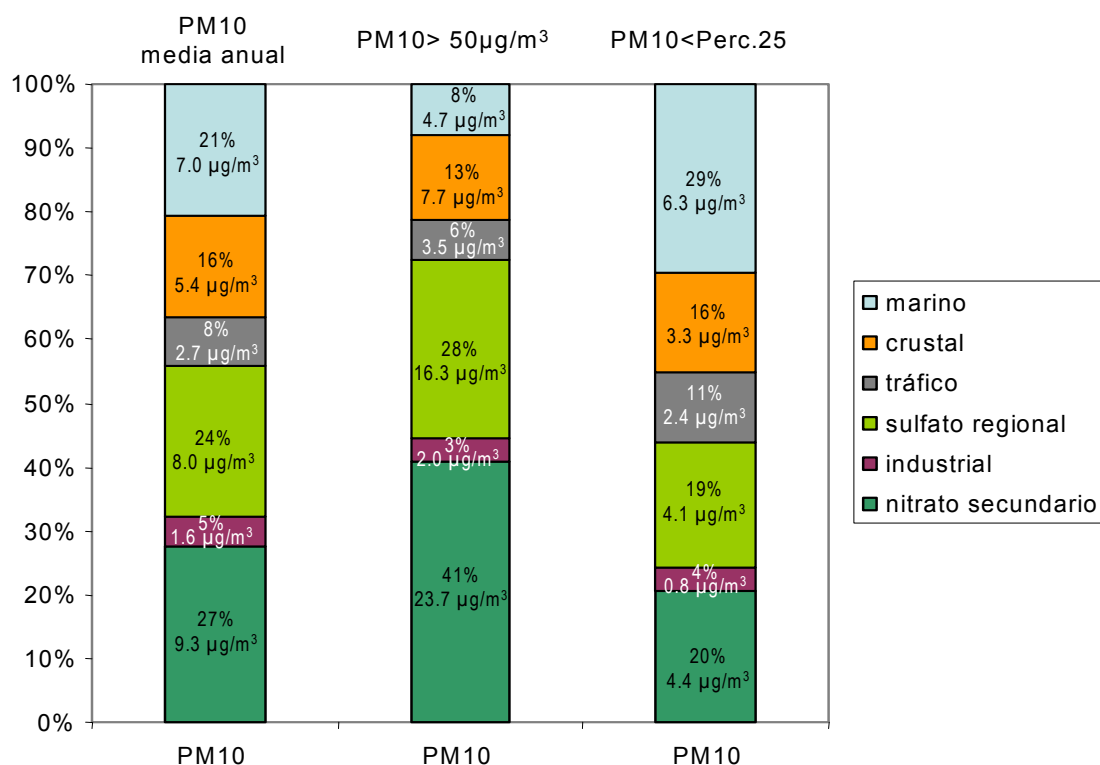


Figura 3.2.15. Contribución de fuentes para los niveles de PM<sub>10</sub> en la estación de Santander durante el periodo de muestreo: Contribución a la media anual, a los días con superación del valor límite diario de la directiva 2008/50/CE (50 µg/m<sup>3</sup>), y a los días con PM < percentil 25.

Al aplicar estas consideraciones finales, se obtiene la contribución de fuentes en promedio anual para PM<sub>10</sub> que se muestra en la Figura 3.2.16. Se observa de este modo que la contribución final del tráfico (incorporando parte de la materia mineral resuspendida y del nitrato secundario) alcanza el 29% de PM<sub>10</sub>, mientras que el sulfato regional representa el 23% y el aerosol marino el 20%. La materia mineral de origen exclusivamente desértico africano contribuye únicamente con un 13% de la masa de PM<sub>10</sub>, frente al 13% de la materia mineral de origen antropogénico local y regional (construcción/demolición, extracción de mineral). Finalmente, el factor industrial (representado por C<sub>tot</sub> y Mn principalmente) representa el 4% de PM<sub>10</sub>.

Se han representado las rosas de vientos para los seis factores identificados en la fracción de PM<sub>10</sub> de Santander 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 como parece que la influencia de la brisa marina/terrestre es tan importante en la Bahía de Santander que oscurece cualquier posible identificación utilizando este método (Figura 3.2.17). La mezcla de las masas de aire que el fenómeno de la brisa produce en esta zona es tal que incluso el factor marino parece presentar valores ligeramente superiores con vientos de dirección SW. Así todos los factores muestran unas direcciones predominantes NE-SW que son los vientos más frecuentes en la ciudad, sin que se observe una tendencia clara de valores elevados en otras direcciones. Sí se aprecian valores puntuales elevados en algunos casos, como el nitrato o el sulfato con vientos de dirección oeste. En general se observa una correlación entre los factores crustal y tráfico que está de acuerdo con la influencia de la resuspensión debida al tráfico rodado de la materia crustal depositada en el firme de carretera, y por último el factor industrial definido principalmente por carbono y manganeso muestra los valores más elevados también bajo vientos de direcciones NE-SW.

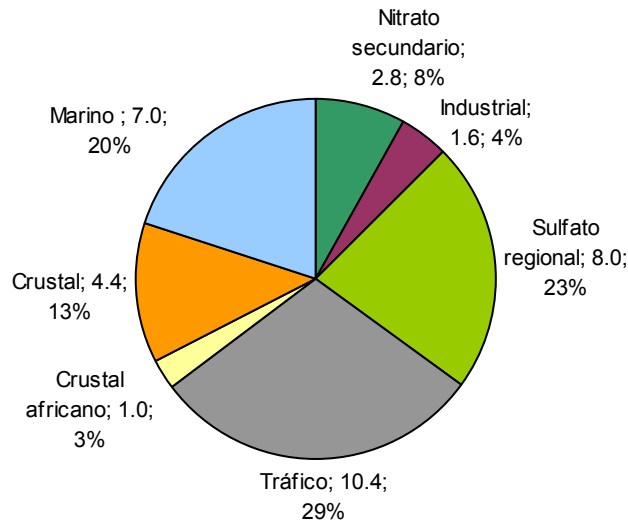


Figura 3.2.16. Contribución de fuentes definitiva al promedio anual de PM<sub>10</sub> en Santander, aplicando consideraciones específicas. Resultados expresados en µg/m<sup>3</sup> y en % de la masa de partículas.

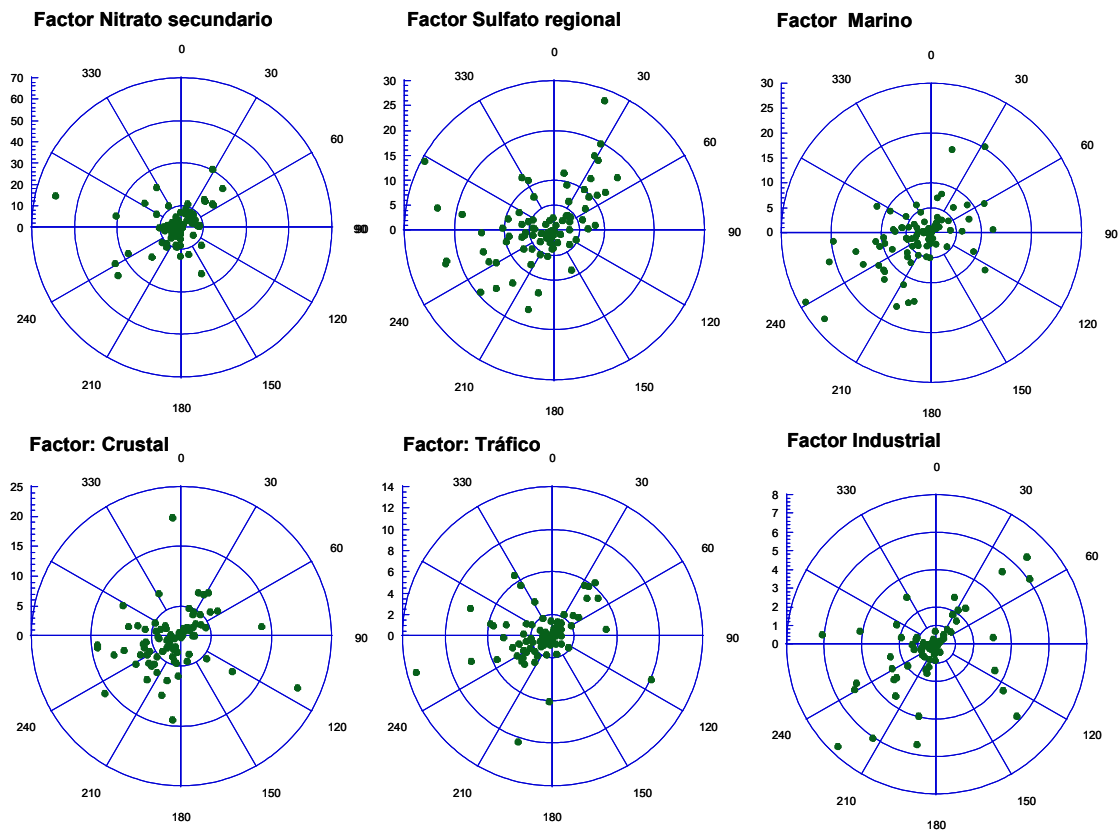


Figura 3.2.17. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las contribuciones de los factores de PM<sub>10</sub> identificados.

### Análisis estacional de la contribución de los factores de PM<sub>10</sub>

La evolución estacional de cada uno de los seis factores identificados en Santander se muestra en la Figura 3.2.18. En esta Figura se aprecia como únicamente los factores de nitrato secundario y sulfato regional muestran una tendencia estacional clara, mientras que los otros cuatro factores presentan variaciones relativamente “aleatorias”.

El factor de nitrato secundario presenta contribuciones máximas en los meses de invierno, cuando las bajas temperaturas y la alta humedad relativa ayudan a la formación de partículas de nitrato. Este comportamiento está relacionado con la inestabilidad térmica del nitrato amónico, que se volatiliza en verano (Harrison and Pio, 1983, Querol et al., 2004). Por otro lado el factor de sulfato regional muestra en general una tendencia estacional inversa, siendo máximo en verano cuando la actividad fotoquímica es mayor, y el SO<sub>2</sub> se oxida más rápidamente. Se observan en cualquier caso incrementos puntuales importantes por ejemplo en el mes de Enero del 2008, relacionados con emisiones importantes muy específicas (este determinado incremento se observa también en otros de los factores antropogénicos identificados).

El resto de factores no muestra una tendencia clara. De manera que tanto la fuente crustal, como la marina y la 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 episodios de resuspensión o africanos (fuente crustal), advecciones atlánticas (marino) o episodios locales de contaminación que pueden generar emisiones en función de la demanda del sector (fuente industrial). Por último el factor tráfico aunque aleatorio parece mostrar una tendencia a valores más elevados en los meses de invierno, cuando el espesor de la capa de mezcla es menor y la dispersión de contaminantes menor, aunque como en los otros casos se observan incrementos muy puntuales a lo largo de todo el año.

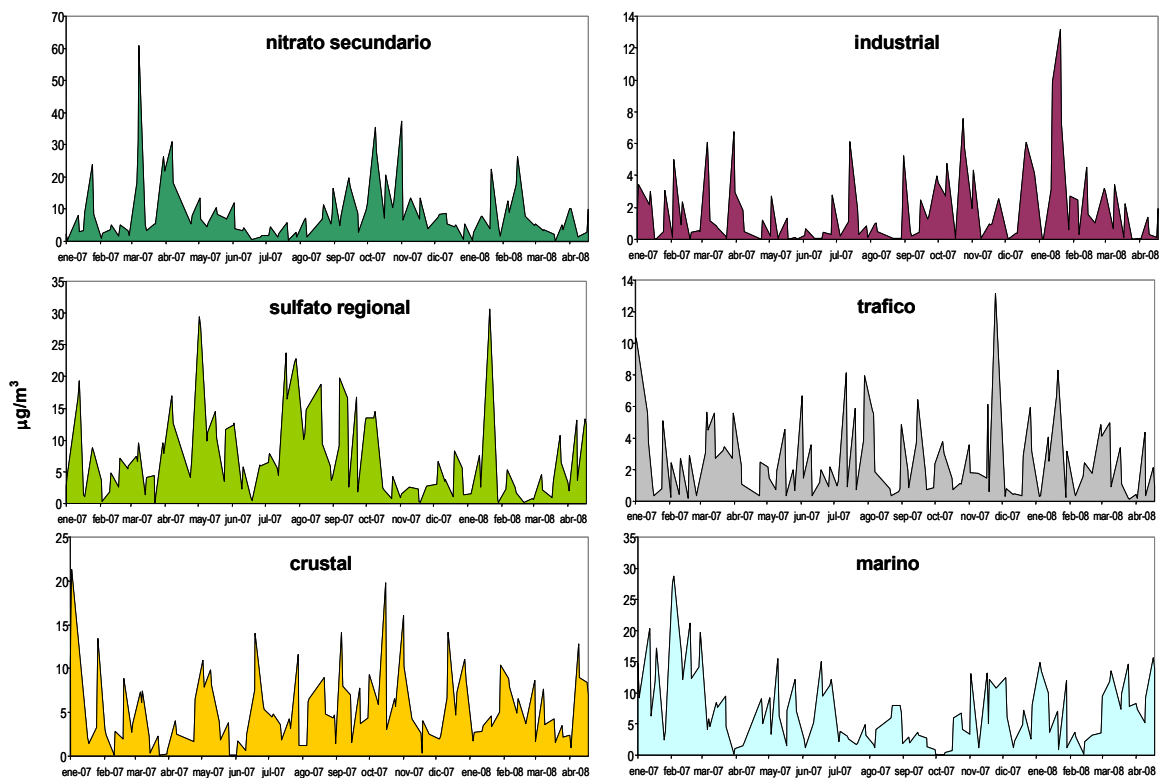


Figura 3.2.18. Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de PM<sub>10</sub> identificadas en Santander.

### 3.2.7.1b. Fuentes de PM<sub>10</sub>: Torrelavega

El análisis con PMF de los datos de PM<sub>10</sub> en Torrelavega ha permitido la identificación también de seis factores que se muestran en la Figura 3.2.19 y que están caracterizados por los siguientes trazadores:

- Secundario: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>
- Tráfico vehicular (emisiones primarias): Ctotal, Sb
- Nitrato secundario: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>
- Materia mineral (crystal): Ca, Fe, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li, K, Rb, Ce
- Aerosol marino: Cl<sup>-</sup>, Na, Mg
- Industrial: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe, Mn, Pb, Ni, V, As, Se, Rb, Sn, La

Los perfiles químicos de los factores obtenidos en la solución de 6 factores, así como su contribución a la masa de PM<sub>10</sub>, se resumen en la Figura 3.2.19. Por orden de importancia en contribución a la masa de PM<sub>10</sub> el primero de los factores identificados representa de media el 29% de la masa de PM<sub>10</sub> (10.3 µg/m<sup>3</sup>) y ha sido denominado como **secundario** estando identificado por SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Se trata de un factor de tipo regional que representa los aportes regionales y una parte de las emisiones urbanas e industriales próximas a la estación de muestreo.

Los principales trazadores del factor dos son el carbono total y el Sb, este último es un trazador típico del desgaste de frenos, por lo que este factor se ha definido como **tráfico**. El factor tráfico en Torrelavega representa una media del 19% de la masa de PM<sub>10</sub> (6.7 µg/m<sup>3</sup>) que es más del doble que la contribución que este mismo factor mostraba en la ciudad de Santander. Hay que tener en cuenta que a este factor deberían añadirse también parte de las contribuciones de nitrato (75%) y resuspensión mineral que están ligadas a esta actividad (ver más adelante).

Un tercer factor identificado representa de media el 18% de la masa del PM<sub>10</sub> analizado (6.4 µg/m<sup>3</sup>), y su perfil químico incluye principalmente NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, por lo que se ha definido como **nitrato secundario**. Este factor se identificó también en el material particulado de Santander aunque en ese caso su aportación era ligeramente mayor (+2.9 µg/m<sup>3</sup>). Se trata también en este caso por tanto de masas de aire envejecidas que provienen de áreas industriales/urbanas cercanas y que es en parte de origen industrial, parte proveniente del tráfico y parte de actividades agropecuarias.

El factor número 4 tiene una contribución igual al factor anterior, con una media del 18% de la masa de material particulado (6.2 µg/m<sup>3</sup>), y está definido en su mayoría por elementos y compuestos de origen mineral y por lo tanto se ha identificado como **crystal**. En relación al igual que en Santander con la carga neta de materia crystal de origen africano en la zona norte peninsular (1 µg/m<sup>3</sup>) podemos decir por tanto que en Torrelavega 5.2 µg/m<sup>3</sup> de la materia crystal tienen un origen local.

El perfil del quinto factor se corresponde con el del **aerosol marino**, ya que se compone esencialmente de Cl<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup>, y Mg en menor proporción. Esta fuente representa el 13% de media de la masa total de las muestras, con un valor medio de 4.5 µg/m<sup>3</sup>, inferior al calculado para Santander pero aún superior a otros valores obtenidos a nivel nacional (Querol et al., 2008), indicando la importancia del fenómeno de brisas en esta zona.

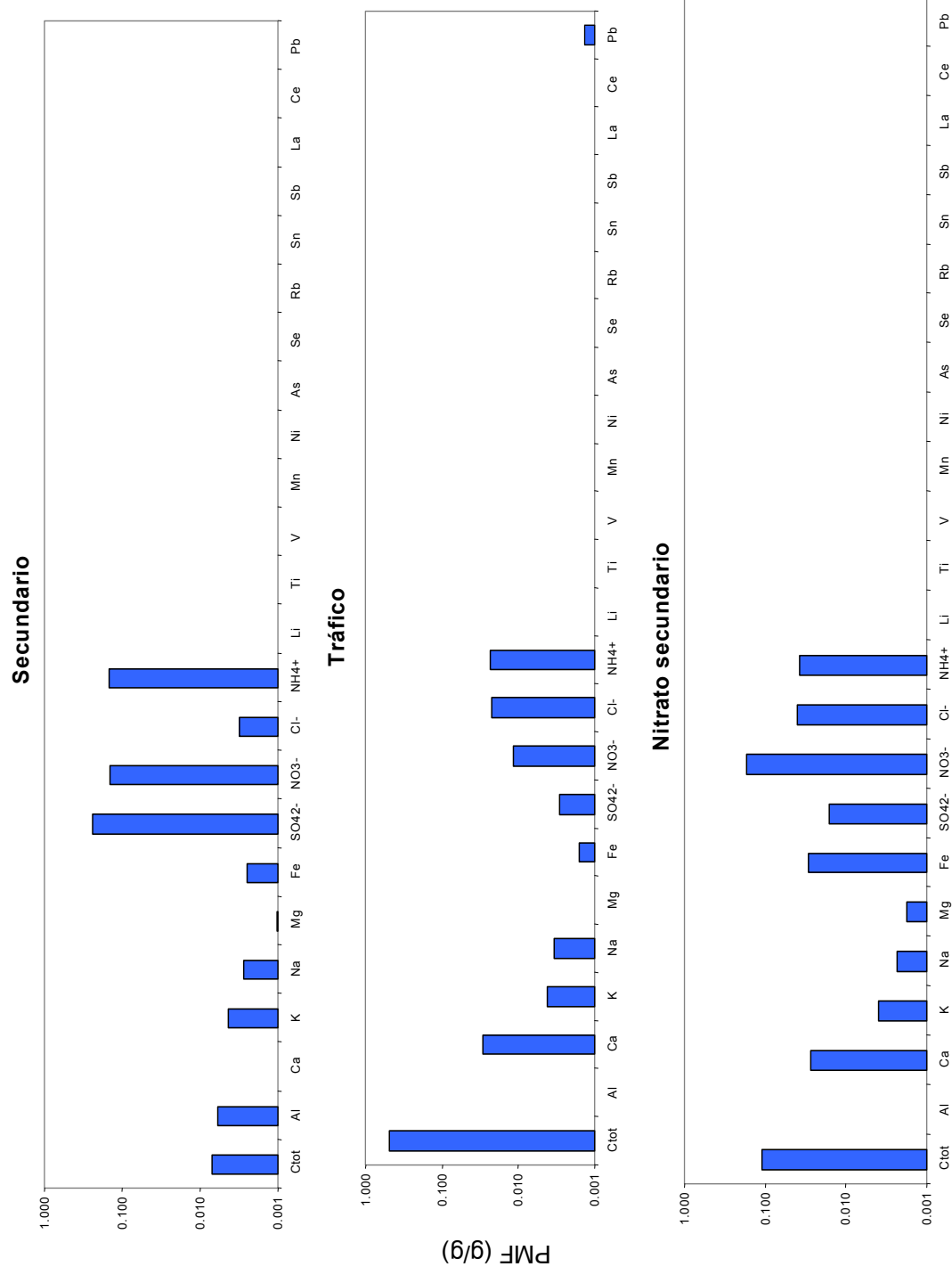


Figura 3.2.19. Perfil químico de los 6 factores identificados en PM<sub>10</sub> en Torrelavega, tras el análisis con PMF.

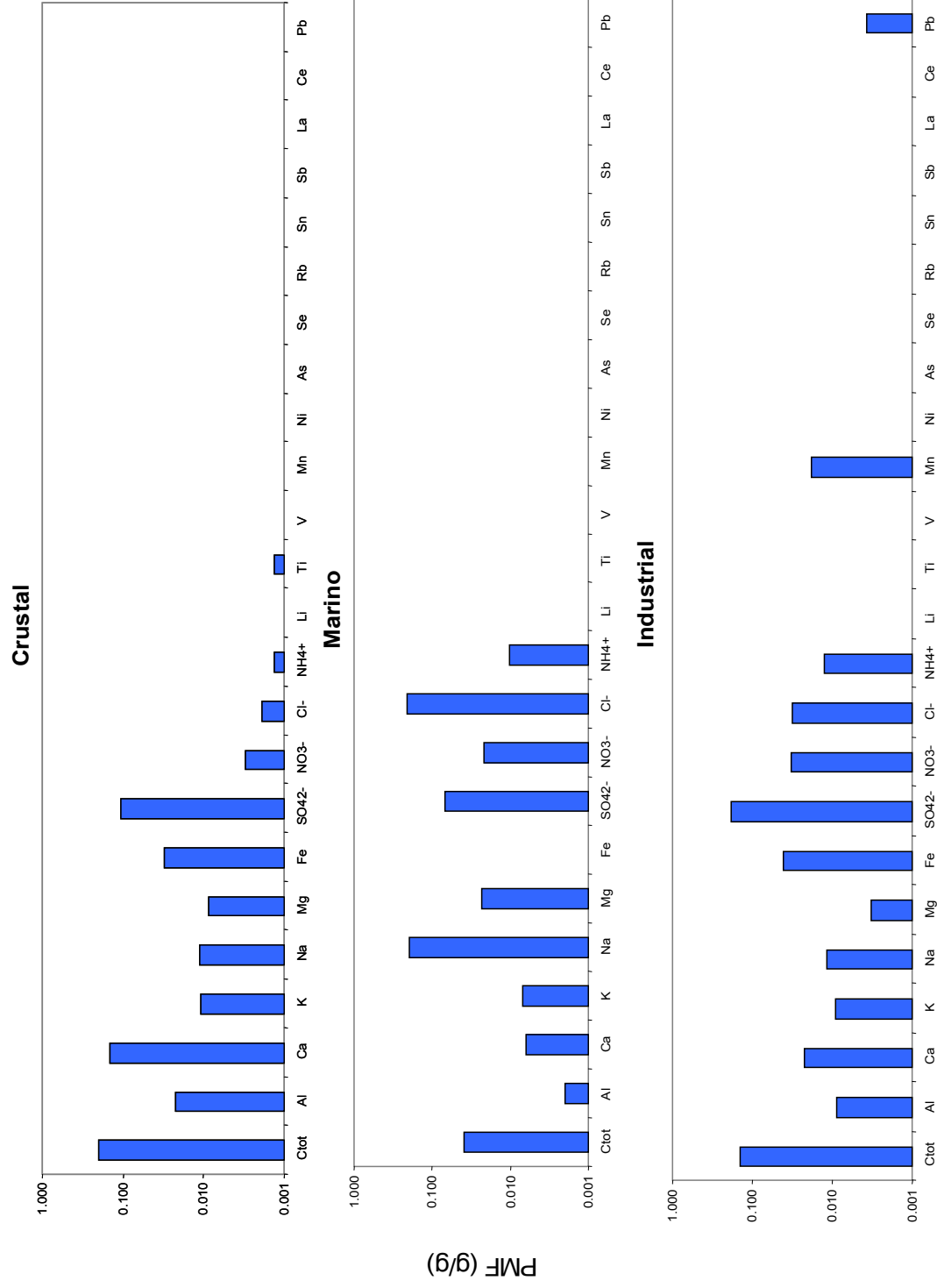


Figura 3.2.19. Continuación.



Finalmente, el factor sexto representa una media del 3% de la masa de PM<sub>10</sub> (1.1 µg/m<sup>3</sup>) y se identifica con como trazadores principales Fe, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Li, V, Mn, Ni, As, Se, Rb, Sn, La y Pb. Esta lista incluye por tanto una mezcla de trazadores relacionados principalmente con actividades industriales, combustión de fueloil y resuspensión de material crustal, por lo que se ha definido globalmente como **industrial** haciendo referencia a su origen, aunque es difícil de establecer una única fuente de emisión. Este factor incluiría también parte del nitrato y sulfato que también tienen un origen industrial.

Al igual que en el caso de Santander las contribuciones de cada uno de estos factores a los niveles de PM<sub>10</sub> en Torrelavega, así como la comparación entre dichas contribuciones los días en los que se excedió el valor límite diario (50 µg/m<sup>3</sup>) y los días que registraron los valores más inferiores (por debajo del percentil 25: 20 µg/m<sup>3</sup>) se muestran en la Figura 3.2.20. En ella se observa que los días en que se superó el valor límite diario de PM<sub>10</sub> en Torrelavega aumentó comparativamente la contribución de los factores secundario (sulfato, nitrato y amonio) y en menor medida crustal, mientras que aquellos días en que los niveles fueron más bajos el factor que más contribuyó al PM<sub>10</sub> registrado fue el marino, con claros descensos de los factores crustal, tráfico, secundario y en menor proporción del industrial. Por otro lado el factor de nitrato secundario se mantuvo estable en todas las condiciones mostradas.

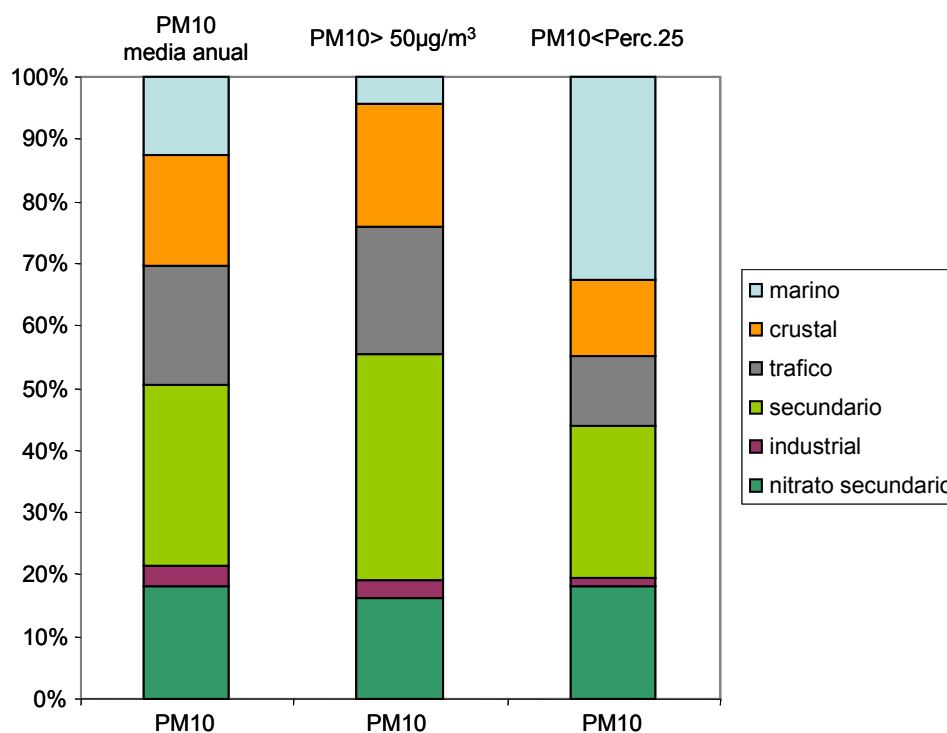


Figura 3.2.20. Contribución de fuentes para los niveles de PM<sub>10</sub> en la estación de Torrelavega durante el periodo de muestreo: Contribución a la media anual, a los días con superación del valor límite diario de la directiva 2008/50/CE (50 µg/m<sup>3</sup>), y a los días con PM<sub>10</sub> < percentil 25.

Para finalizar el estudio de contribución de fuentes en Torrelavega al igual que en Santander hay que considerar las diferencias entre la materia mineral locales o regionales y la proveniente de los desiertos africanos, la estimación del 70% de los nitratos de origen secundario como producto de las emisiones del tráfico, y la proporción variable de materia mineral de origen local que se encuentra asociada al tráfico a través de los procesos de resuspensión del polvo de carretera. Al aplicar

estas consideraciones finales, se obtiene la contribución de fuentes en promedio anual para  $PM_{10}$  que se muestra en la Figura 3.2.21. Con estas consideraciones se observa que la contribución final del tráfico alcanza el 35% de  $PM_{10}$ , mientras que el total de aerosoles secundarios (suma de los factores nitrato secundario y factor secundario) representan el 33% y el aerosol marino el 12%. La materia mineral de origen exclusivamente desértico africano contribuye al igual que en Santander con un 3% de la masa de  $PM_{10}$ , frente al 14% de la materia mineral de origen antropogénico local y regional (construcción/demolición, extracción de mineral). Finalmente el factor industrial representa el 3% de  $PM_{10}$ . En comparación con Santander el factor tráfico es más importante en Torrelavega, así como el factor secundario, mientras que el factor marino es mucho más elevado en Santander.

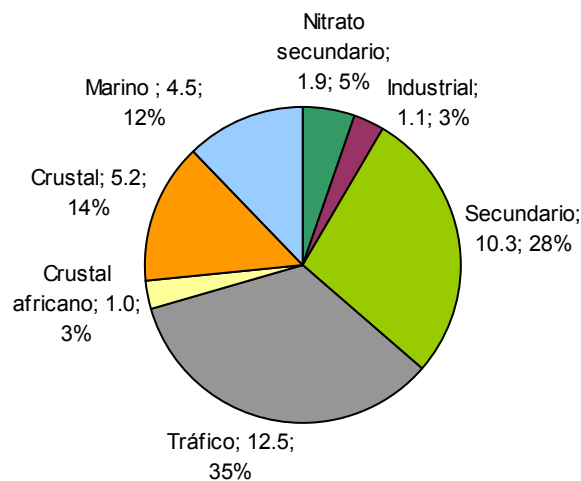


Figura 3.2.21. Contribución de fuentes definitiva al promedio anual de  $PM_{10}$  en Torrelavega, aplicando consideraciones específicas. Resultados expresados en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y en % de la masa de partículas.

La representación de las rosas de vientos para los seis factores identificados en la fracción de  $PM_{10}$  de Torrelavega se muestra en la Figura 3.2.22. Si bien la dirección del viento en esta localidad es muy heterogénea, existe una dirección predominante del NW que influye directamente en las aportaciones de cada uno de los factores identificados para la contribución de fuentes. Así todos ellos tienen contribuciones en general más elevadas cuando se producen vientos de esta dirección (Figura 3.2.22), pero también se registran valores puntuales elevados en otras direcciones. Por ejemplo los factores industrial, de nitrato secundario y marino presentan también contribuciones importantes con vientos de dirección N-NE, y el factor secundario (de carácter regional) lo hace con vientos tanto del SE como del SW. Por otro lado el factor crustal no presenta una dirección de viento determinada que incremente específicamente su contribución, mientras que el factor de tráfico es el que muestra más visiblemente una influencia clara de los vientos de dirección NW en sus valores más elevados.

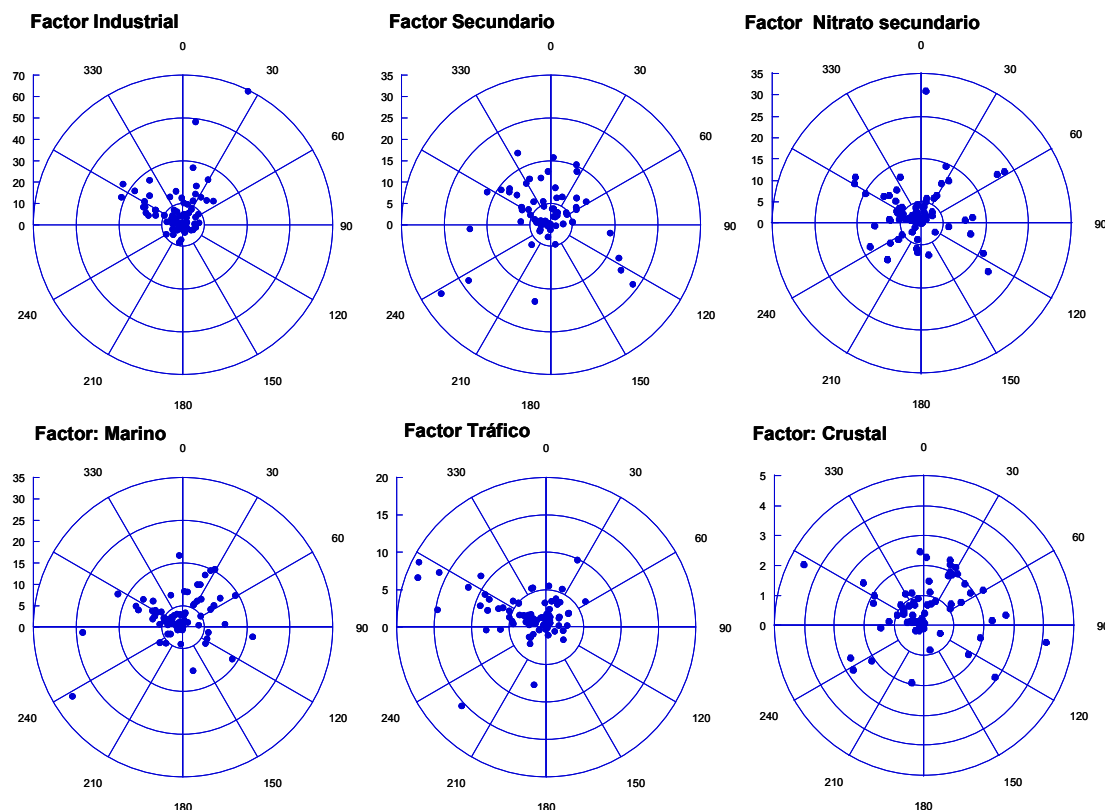


Figura 3.2.22. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las contribuciones de los factores de PM<sub>10</sub> identificados en Torrelavega.

### Análisis estacional de la contribución de los factores de PM<sub>10</sub>

La evolución estacional de los seis factores identificados en la fracción gruesa de Torrelavega se muestra en la Figura 3.2.23. De acuerdo a estos resultados el factor de nitrato secundario presenta como cabía esperar contribuciones máximas en los meses de invierno (en relación con la inestabilidad térmica del nitrato amónico, que se volatiliza en verano debido a las más altas temperaturas como se explicó en el caso de Santander). Sin embargo en Torrelavega la contribución de este factor a los niveles de PM<sub>10</sub> en el segundo cuatrimestre del año 2007 fue muy superior al resto del año, comportamiento que no se observa en ninguno de los otros factores identificados y que debe por tanto tener un origen muy local y específico. El otro factor que muestra esta misma tendencia con mayores contribuciones en los meses de invierno es el factor del tráfico, que podría explicarse por la menor dispersión de contaminantes durante esa época del año debido al menor espesor de la capa de mezcla.

Tanto los factores industrial, como crustal y marino no muestran una tendencia clara al igual que ocurría en Santander. Alcanzan contribuciones más elevadas aleatoriamente a lo largo del año, dependiendo por tanto de actividades o escenarios puntuales, como pueden ser episodios de resuspensión o africanos (fuente crustal), advecciones atlánticas (marino) o episodios locales de contaminación que pueden generar emisiones en función de la demanda del sector (fuente industrial). Es interesante destacar que el factor industrial, al igual que el industrial en Santander, muestra una contribución muy elevada en el mes de Enero del año 2008, estando posiblemente relacionadas en ambas estaciones.

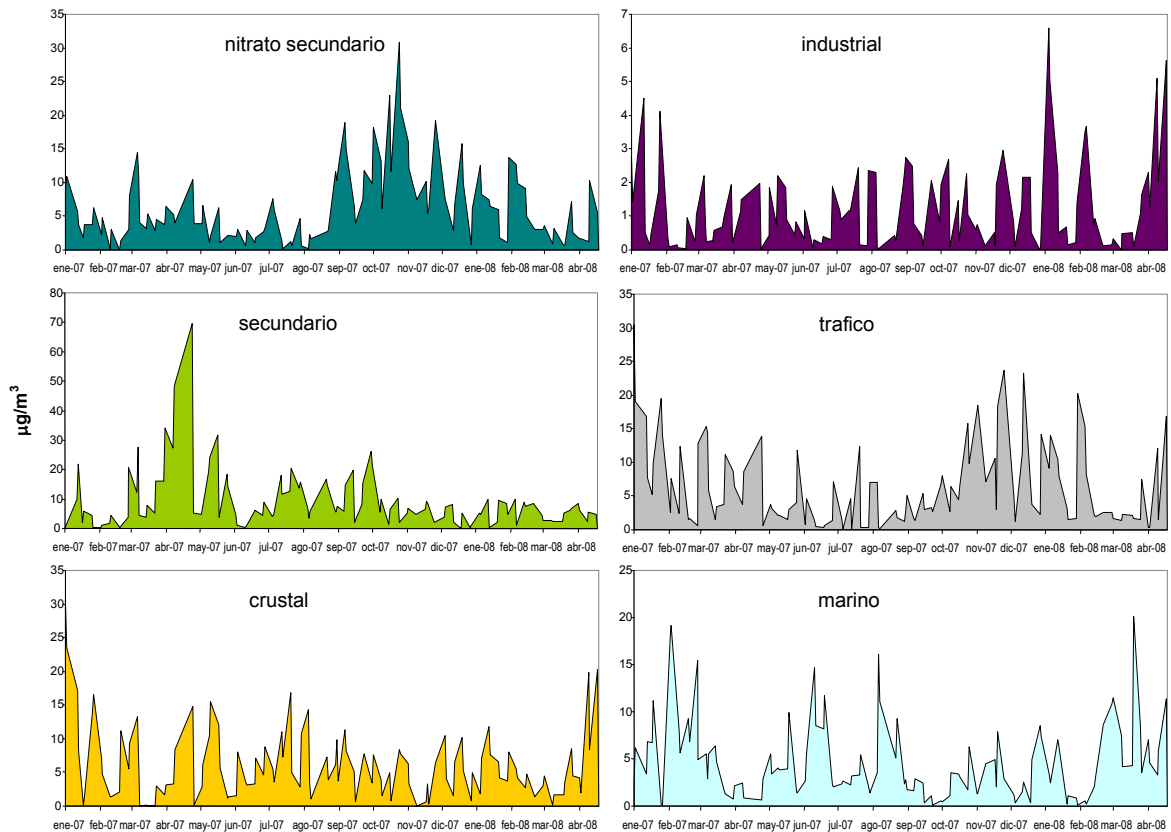


Figura 3.2.23. Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de PM<sub>10</sub> identificadas en Torrelavega.

Por otro lado el factor secundario (con sulfato, nitrato y amonio) presenta unos valores muy elevados durante el mes de Abril que oscurecen cualquier tendencia típica del sulfato regional con máximos en verano. Durante este mes se llegaron a analizar hasta  $21.6 \mu\text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$  y  $20.4 \mu\text{gNO}_3^-/\text{m}^3$  el día 23, coincidiendo con la llegada de masas de aire del continente africano.

### 3.2.7.2. Fuentes de PM<sub>2.5</sub>

El análisis mediante PMF de la fracción fina en Santander ha permitido la identificación de seis factores, los mismos que los identificados en la fracción gruesa de PM<sub>10</sub> pero con diferencias en las contribuciones de cada factor caracterizados por los siguientes trazadores:

- Nitrato secundario:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$
- Sulfato regional:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$
- Aerosol marino: Cl<sup>-</sup>, Na, Mg
- Tráfico vehicular (emisiones primarias): Ctotal, Pb, Sn, Cd
- Industrial: Ctotal, Mn, Rb
- Materia mineral (crustal): Ca, K, Fe, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti, Ni, Zn, As, Se, Rb, La, Ce

Los perfiles químicos de los factores obtenidos en la solución de 6 factores, así como su contribución a la masa de PM<sub>10</sub>, se resumen en la Figura 3.2.24.

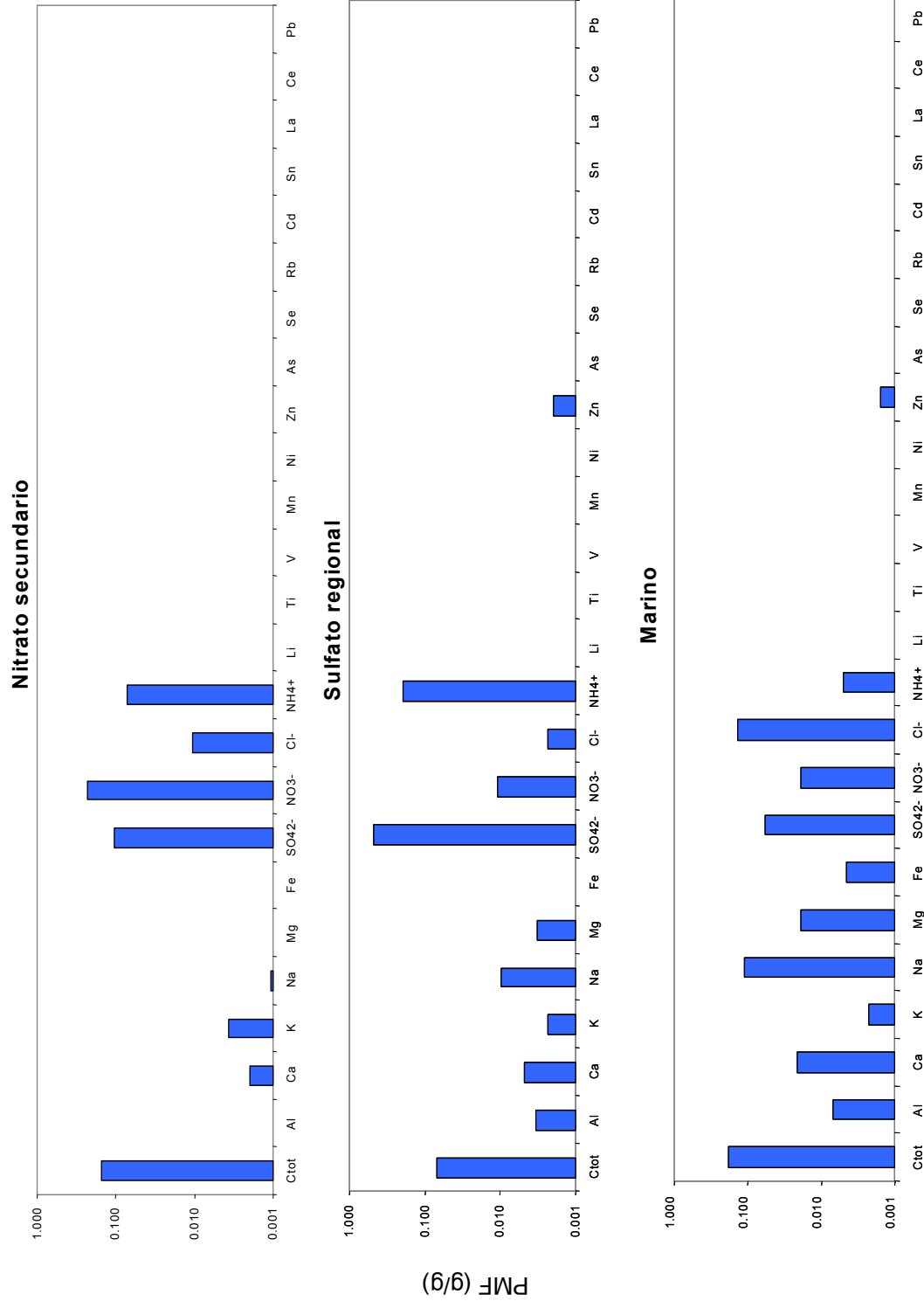


Figura 3.2.24. Perfil químico de los 6 factores identificados en PM<sub>2.5</sub> en Santander, tras el análisis con PMF.

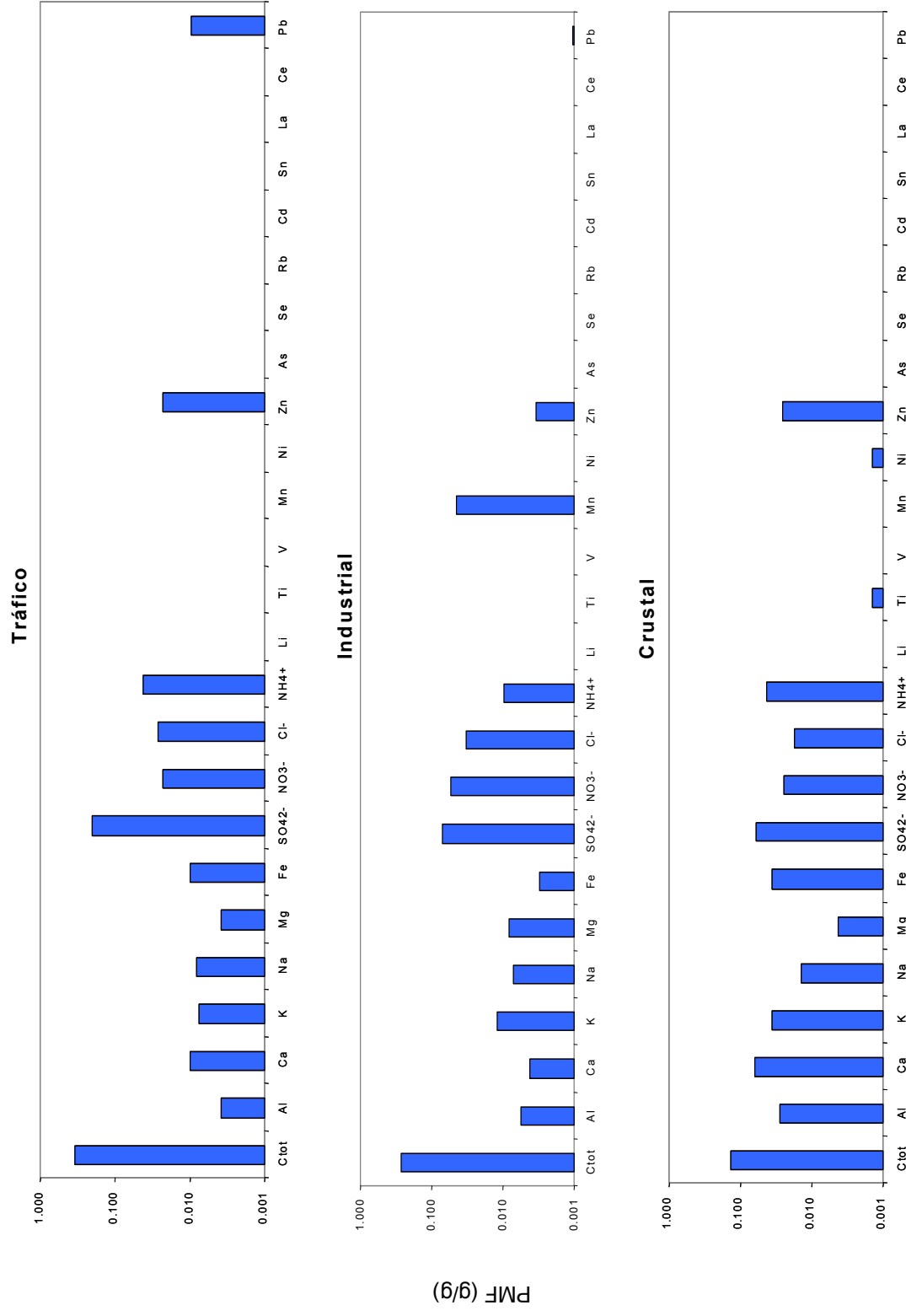


Figura 3.2.24. Continuación.

Así en la fracción  $PM_{2.5}$  el factor **nitrato secundario** (con  $NO_3^-$  y  $NH_4^+$  como trazadores) sigue siendo el que presenta una mayor contribución a la masa del material particulado, que en este caso es mayor en porcentaje (37%) pero menor en concentración media ( $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  menos en  $PM_{2.5}$ ). El segundo factor es de nuevo el denominado **sulfato regional**, pero que en la fracción fina únicamente tiene como trazadores al sulfato y el amonio, en este caso el porcentaje de contribución es similar aunque la concentración media es  $3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  inferior.

El factor **marino** es el tercero en importancia (al igual que en la fracción gruesa), suponiendo una media de  $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de aportación a la masa total analizada. Este hecho es importante ya que el factor marino suele identificarse en otras estaciones únicamente en la fracción gruesa donde se concentra principalmente, indicando tal como se observó en la alta contribución en  $PM_{10}$ , que este aerosol es muy importante en esta localidad.

El resto de factores identificados no superan de media una contribución del 10% al  $PM_{2.5}$  de Santander. El factor **tráfico** se caracteriza por trazadores como el  $C_{tot}$ , Cd, Sn y Pb, que suelen concentrarse preferentemente en la fracción fina, en este caso su contribución supone una media de  $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , un 2% más de porcentaje medio que en  $PM_{10}$ . El factor definido como **industrial** presenta un perfil más sencillo que en la fracción gruesa y comprende elementos como el  $C_{tot}$ , Mn y Rb (desapareciendo el K y amonio como trazadores principales). Su porcentaje medio de contribución a la masa de  $PM_{2.5}$  es del 7%, con un aporte medio de  $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (ligeramente inferior al aporte en  $PM_{10}$ ). Por último la fuente de aporte **crystal** en  $PM_{2.5}$  refleja de media el 6% de la masa total, mientras que en  $PM_{10}$  explicaba el 16%. En la fracción fina los trazadores de este factor incluyen además de elementos que pueden ser típicamente crustales como Al, Ca, K, Li, Ti, As, Rb, La y Ce, otros metales de carácter en general más antropogénico como V, Mn y Ni, lo que indica la posible influencia de fenómenos de resuspensión (tráfico) en la presencia de estos elementos en el  $PM_{2.5}$ .

A la vista de la Figura 3.2.25 podemos decir que la contribución de la fuente de nitrato secundario es la más determinante a la hora de que los niveles de  $PM_{2.5}$  en Santander excedan el valor límite anual de  $PM_{2.5}$  de  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  establecido por la Unión Europea (Directiva 2008/50/CE). Este mismo factor es el que disminuye más claramente los días en los que los niveles de material particulado fueron más bajos (<percentil 25), provocando el incremento comparativo del factor marino y crystal que no son típicos de esta fracción fina. Los aportes de los factores de tráfico e industrial son muy similares en los dos casos que se muestran y comparados con la media anual.

Al aplicar las mismas consideraciones finales especificadas para  $PM_{10}$ , se obtiene el resultado descrito en la Figura 3.2.26: la contribución final del tráfico a los niveles de  $PM_{2.5}$  asciende al 37% de la masa, un porcentaje muy superior al del resto de las fuentes y que evidencia que el tráfico de vehículos es la principal fuente de partículas finas en Santander. Los sulfatos regionales representan el 26% de la masa, que sumado al nitrato secundario restante alcanza el 37% de la masa, valor idéntico a la contribución del tráfico. El aerosol marino es el 13%, un valor elevado para la fracción inferior a  $2.5 \mu\text{m}$  y que indica la importancia de este componente en esta ciudad, mientras que el factor industrial representa el 7%. Respecto a la materia mineral, la fracción procedente de los desiertos africanos alcanza únicamente un 1% frente a la materia mineral de origen local/regional que llega hasta el 5% de la masa del  $PM_{2.5}$ . 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 tanto en Santander como en Torrelavega.

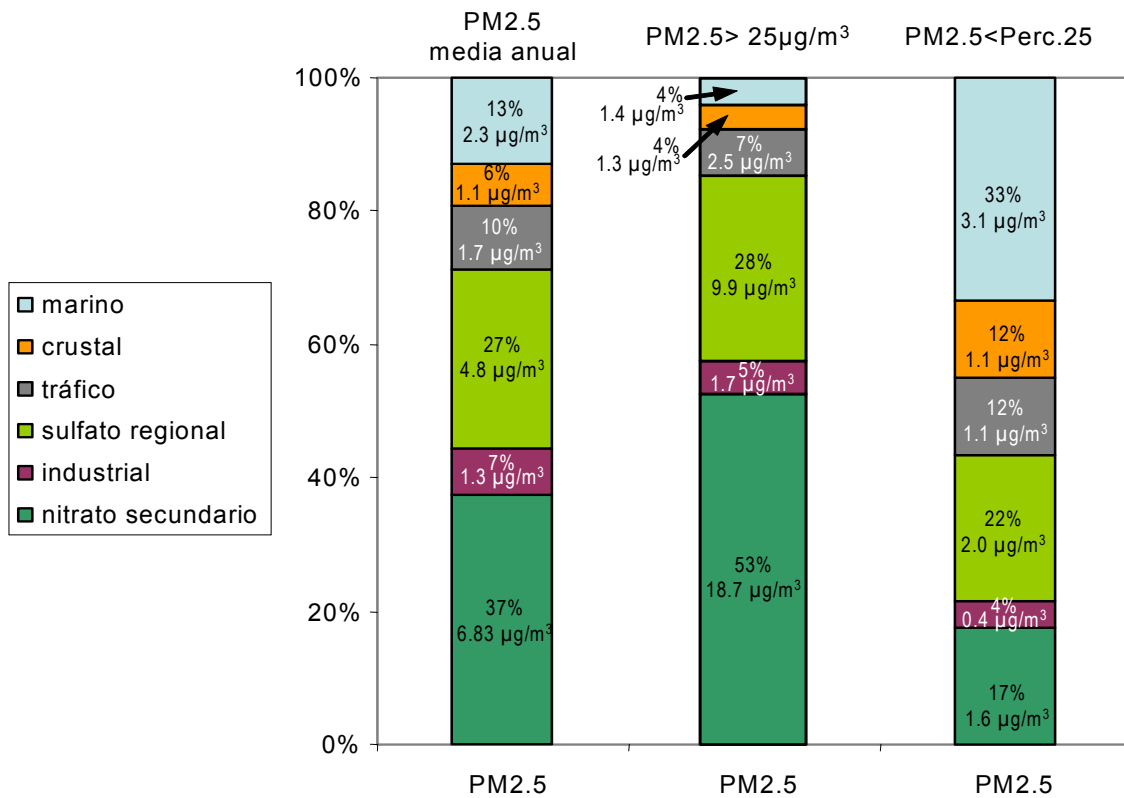


Figura 3.2.25. Contribución de fuentes para los niveles de PM<sub>2.5</sub> en la estación de Santander durante el año 2007: Contribución a la media anual, a los días con superación de 25 µg/m<sup>3</sup>, y a los días con PM<percentil 25.

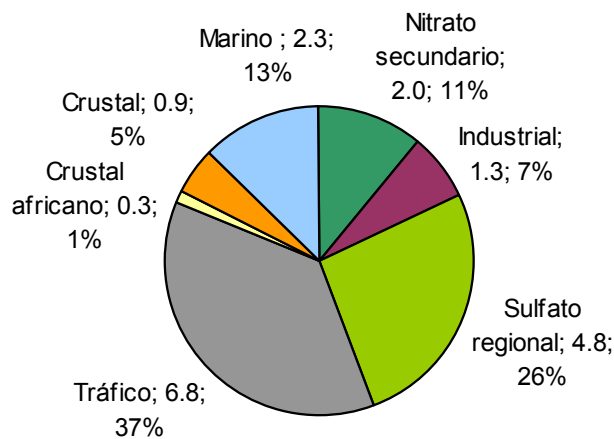


Figura 3.2.26. Contribución de fuentes definitiva al promedio anual de PM<sub>2.5</sub> en Santander, aplicando consideraciones específicas. Resultados expresados en µg/m<sup>3</sup> y en % de la masa de partículas.

La representación de las rosas de vientos para los seis factores identificados en la fracción de PM<sub>2.5</sub> de Santander 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 PM<sub>10</sub> parece que la influencia de la brisa marina/terrestre es determinante en la mezcla de contaminantes



haciendo difícil la posible identificación de fuentes emisoras (Figura 3.2.27). La mayoría de los factores muestran una tendencia a direcciones de viento predominantes NE-SW, observándose valores puntuales elevados en algunos casos, como el nitrato o el sulfato con vientos de dirección oeste. En general tanto el factor tráfico como el crustal muestran los valores más dispersos (especialmente en el caso del crustal) con valores relativamente más elevados en diversas direcciones, aunque no se aprecia una relación entre ellos como se veía en el caso de  $PM_{10}$ . Por último el factor industrial definido principalmente por carbono y manganeso muestra los valores más elevados de nuevo bajo vientos de direcciones NE-SW, al igual que ocurría en la fracción más gruesa (Figura 3.2.17) coincidente con la dirección preferente de las brisas.

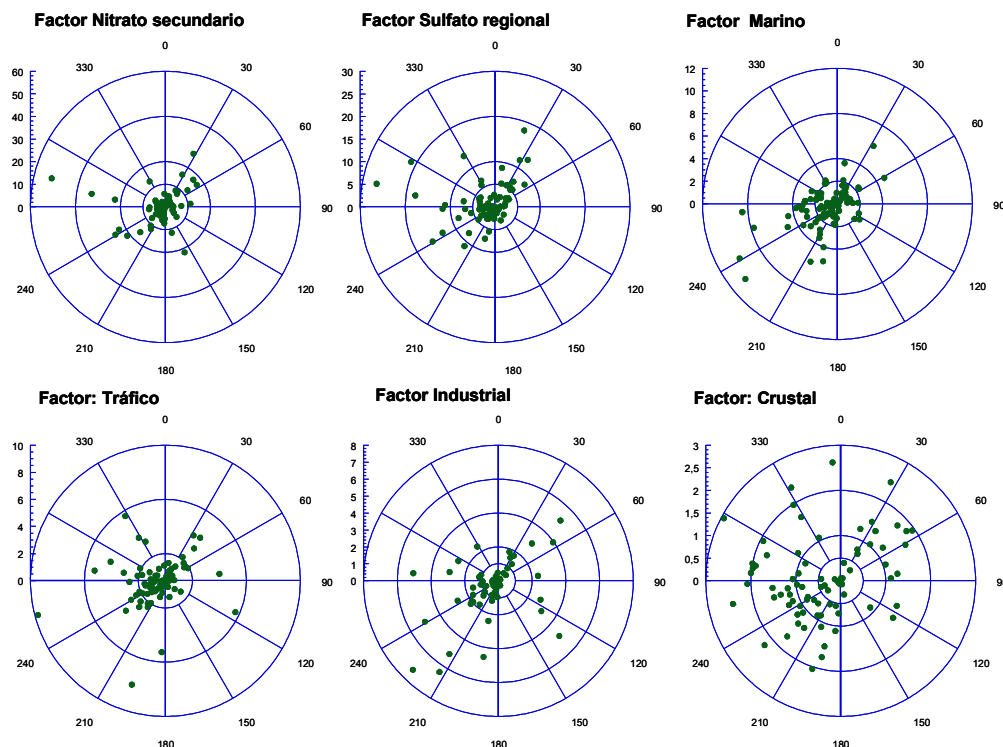


Figura 3.2.27. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las contribuciones de los factores de  $PM_{2.5}$  identificados en Santander.

### Análisis estacional de la contribución de los factores de $PM_{2.5}$

La evolución estacional de las contribuciones de los seis factores identificados en Santander para la fracción  $PM_{2.5}$  se muestra en la Figura 3.2.28. En esta Figura se aprecia que al igual que en  $PM_{10}$  el factor de nitrato secundario muestra un mínimo en los meses estivales, mientras que el factor de sulfato regional tiene la tendencia opuesta, con contribuciones más elevadas en los meses de verano. El resto de factores no muestran una tendencia estacional clara en Santander, en el caso del factor crustal y del industrial sus contribuciones revelan aportaciones puntuales elevadas a lo largo de todo el año. En el caso de los factores marino y tráfico esto valores son más o menos constantes a lo largo del año con la excepción de incrementos específicos en los meses de Febrero y Marzo en el caso del factor marino, o Noviembre en el caso del factor tráfico. De nuevo se observa, como en la fracción de  $PM_{10}$ , un ascenso significativo en el mes de Enero del 2008 de la contribución del factor especialmente industrial.

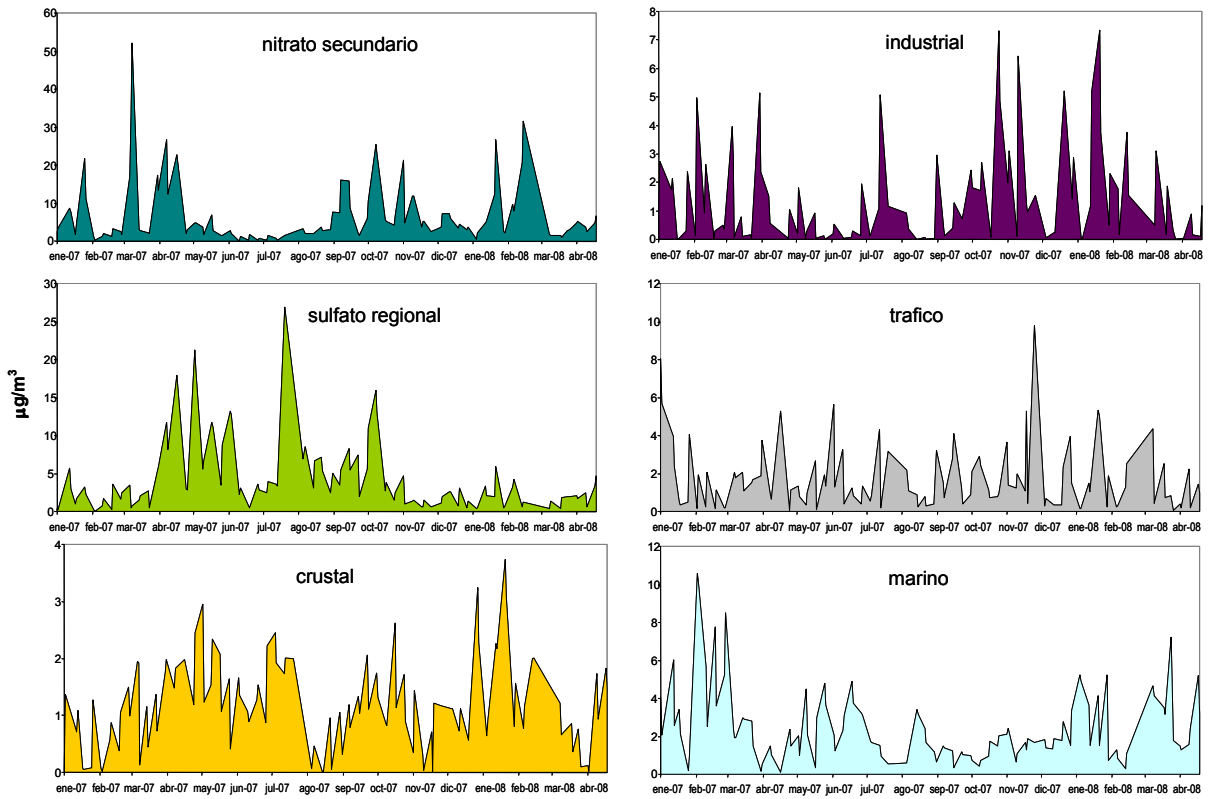


Figura 3.2.28. Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de PM<sub>2.5</sub> identificadas en Santander.

### 3.2.8. Conclusiones

La caracterización físico-química de PM<sub>10</sub> (113 filtros) y PM<sub>2.5</sub> (104) en Santander y de PM<sub>10</sub> (114) en Torrelavega se realizó entre el 8 de Enero del 2007 y el 25 de Abril del 2008, obteniéndose niveles medios para el año 2007 de 34 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y 18 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup> en Santander y 34 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> en Torrelavega. En promedio, la suma de los componentes analizados representa el 75% de la masa de PM<sub>10</sub>, y 86% de PM<sub>2.5</sub> en Santander, y el 76% de la masa de PM<sub>10</sub> en Torrelavega. Si bien el porcentaje de indeterminación es elevado (especialmente en la fracción de PM<sub>10</sub>) la mayor parte de esta masa se considera agua fijada en el filtro durante el muestreo y no eliminado durante su estabilización para análisis. Este porcentaje no parece estar relacionado ni con días de mayor pluviosidad, ni escenarios de transporte específicos, por lo que se estima que está relacionado con la elevada humedad relativa del aire, que alcanzó una media del 75 y 72% en Santander y Torrelavega respectivamente durante el muestreo.

Los componentes mayoritarios de PM<sub>10</sub> en Santander son la materia orgánica y el carbono elemental (5.9 µg/m<sup>3</sup>), el sulfato (4.2 µg/m<sup>3</sup>), y los nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 3.7 µg/m<sup>3</sup>). En lo referente a los elementos traza los valores más elevados corresponden a Mn, Zn, Cu, Pb, Ba, P y Ti, encontrándose éstos en un rango entre 12-166 ng/m<sup>3</sup>. De esta manera ninguno de los elementos sometidos a una legislación específica (Pb, Cd, As y Ni) sobrepasa los niveles límite anuales establecidos para el 2010 por las directivas comunitarias, aunque el Mn (166 ng/m<sup>3</sup> concentración media anual) sí supera los valores sugeridos por la Organización Mundial de la Salud (OMS: 150 ng/m<sup>3</sup>) con valores excesivamente elevados y potencialmente dañinos para la población. En la fracción PM<sub>2.5</sub> la composición está dominada también por la materia orgánica y el carbono elemental (5.3 µg/m<sup>3</sup>), sulfato (3.3 µg/m<sup>3</sup>) y en menor proporción nitrato (2.0 µg/m<sup>3</sup>) y amonio (1.7 µg/m<sup>3</sup>). De nuevo los elementos traza se encuentran en muy bajas concentraciones, siendo los más abundantes Zn, Mn, Cu, Ba, Pb y P, en un rango entre 6 y 77 ng/m<sup>3</sup>. En el caso de Torrelavega los componentes mayoritarios de PM<sub>10</sub> son al igual que en Santander la materia orgánica y el carbono elemental (8.4 µg/m<sup>3</sup>), el sulfato (4.2 µg/m<sup>3</sup>), y los nitratos (3.5 µg/m<sup>3</sup>). Los elementos traza más abundantes son el Zn, Cu, Mn, Ba, P y Pb (en un rango entre 16-148 ng/m<sup>3</sup>). De nuevo ninguno de los elementos sometidos a una legislación específica sobrepasa los niveles límite anuales establecidos para el 2010 y 2013 por las directivas de la Unión Europea (2004/107/CE y 2008/50/CE), aunque en comparación con los valores obtenidos en otras zonas de España sobresalen en ambas estaciones cantabras las concentraciones de Mn y Zn.

La comparación entre la fracción gruesa de PM<sub>10</sub> en Santander y Torrelavega indica que las muestras de Torrelavega tienen una mayor proporción de elementos crustales, materia orgánica y carbono elemental, mientras que es similar a las muestras de Santander en el contenido en compuestos inorgánicos secundarios y elementos traza. Por su parte Santander presenta una mayor proporción de aerosol marino y material indeterminado, lo que está de acuerdo con su mayor proximidad al mar y la consecuente mayor humedad relativa del aire. Los valores mostrados por tanto Santander como Torrelavega se enmarcan dentro del grupo de estaciones de fondo urbano. Así los valores medios de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, OC+EC ó CIS son similares a los de otras estaciones de fondo urbano, especialmente Tarragona o Santa Ana, que si bien están catalogadas como estaciones de fondo urbano todas ellas tienen una influencia industrial importante.

El valor límite diario de 50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> establecido por la directiva comunitaria se rebasó en las estaciones de Santander y Torrelavega durante el año 2007 en varias ocasiones, así de los 113 y 117 días analizados 39 y 47 sobrepasaron dicho valor límite diario en Santander y Torrelavega respectivamente. Las proporciones relativas

medias de los diferentes componentes distinguidos para estos días indican en comparación con el resto de días analizados niveles claramente superiores de componentes inorgánicos secundarios. La llegada de masas de aire de origen africano a esta zona se registró en un total de 16 días en el año 2007, en los que la carga de material crustal fue solo ligeramente más elevada que en la media anual, poniendo de manifiesto la baja influencia que estos episodios tuvieron en la composición del material particulado en Cantabria durante ese año de muestreo.

El estudio en detalle de la materia carbonosa en la fracción fina permite identificar el tráfico de vehículos como fuente de aerosoles carbonosos en Santander. Dicho estudio es esencial para la implantación de planes y programas para la reducción de los niveles de contaminación a los que está expuesta la población, dado que estudios recientes 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. 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 Santander la materia carbonosa está compuesta principalmente por OC ( $1.2-7.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y EC ( $0.3-2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Si bien no se observa una tendencia estacional a lo largo del año 2007, los valores de EC son ligeramente superiores en media durante el invierno respecto al verano, lo mismo ocurre en el caso del OC. El ratio OC/EC durante el 2007 no muestra una tendencia estacional con un valor medio de 4.3, siendo el valor medio en los meses de invierno de 3.8 y en los de verano 4.9, valores que se sitúan dentro del rango esperado en estaciones de fondo de tipo urbano. En las muestras analizadas de Santander se observa un predominio ligero pero constante de aerosoles carbonosos secundarios (SOC) sobre los primarios (POC), con un factor promedio de 2. Los rangos fueron muy variables, con valores de POC entre  $0.5-2.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (que representa una media del 40% de las concentraciones de OC) y  $0.5-6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de SOA (60% en valor medio de las concentraciones de OC).

La variación a escala semanal de los componentes mineral, CIS, OC+EC, marino, y de los metales traza no muestra tendencias claras. A nivel estacional los niveles más elevados de **material particulado** se produjeron en los meses de invierno, pero se trata más de valores puntuales que de una tendencia clara. Los elementos típicamente **crustales** no muestran una tendencia estacional y una correlación solo parcial con la presencia de intrusiones africanas, de manera que sus niveles se encuentran relacionados tanto con la resuspensión de material particulado local o los aportes de fuentes primarias de elementos crustales, como la llegada a la zona de estudio de masas de aire de origen africano cargadas con altos niveles de elementos crustales. En la fracción de  $\text{PM}_{2.5}$  la correlación entre elementos crustales es mucho menor y muestran concentraciones elevadas puntualmente en Abril y durante el primer trimestre del 2008.

Los aportes de **CIS** muestran niveles mínimos de amonio y nitrato en primavera y verano, mientras que el sulfato presenta concentraciones elevadas puntuales durante todo el año. 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. La fracción de  $\text{PM}_{2.5}$  en Santander presenta niveles puntualmente elevados especialmente en nitratos, mientras que los sulfatos y el amonio se mantuvieron elevados toda la primavera. El hecho de que en la distribución del sulfato no se observe un máximo en verano, indica que los niveles máximos registrados puntualmente están fuertemente ligados a emisiones antropogénicas posiblemente a escala regional (relacionados con fenómenos de fumigación en superficie de masas de

aire muy contaminadas acumuladas bajo niveles de inversiones térmicas), ya que se registraron simultáneamente en Santander y Torrelavega.

El aerosol **marino** presenta en Santander niveles ligeramente inferiores en verano cuando la concentración de  $\text{Na}^+$  es superior a la de  $\text{Cl}^-$ , debido a que en verano las especies nitrogenadas dominantes son amoníaco y ácido nítrico (gases ambos). El ácido nítrico reacciona con el  $\text{NaCl}$  para generar nitrato sódico (sólido) y ácido clorhídrico (gas), con la consecuente pérdida de  $\text{Cl}^-$  particulado. En la estación de Torrelavega no se observó ninguna tendencia estacional, en este caso las concentraciones de sodio fueron superiores a las de cloro no solo en verano, sino en episodios puntuales a lo largo del año, aunque en general se observa un exceso de  $\text{Cl}^-$  que podría indicar la presencia de una fuente de  $\text{Cl}^-$  no marino.

Los aportes de tipo local ligados a las emisiones industriales y en menor proporción al **tráfico** fueron ligeramente inferiores en primavera-verano. En general los valores más elevados se registraron durante el primer cuatrimestre del 2008. 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. En cuanto a los niveles de **metales traza** no presentan tendencias estacionales definidas, con niveles más elevados en los últimos meses del año 2007 y primeros del 2008, aunque se trata de episodios puntuales en los que en muchos casos coinciden niveles elevados de todos los metales indicados indicando más un escenario atmosférico determinado que facilita su concentración 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 especialmente en el caso del Mn en Santander, el Zn en Torrelavega y el As en ambas estaciones.

El comportamiento del ratio V/Ni como posible trazador de los aportes del tráfico de barcos en la estación de Santander muestra valores muy alternantes a lo largo del tiempo muestreado (en acuerdo con emisiones locales de tipo puntual), con un ratio V/Ni que varía entre 0.8-4.8. Los días en los que al menos el 50% del tiempo el viento tuvo una dirección coincidente con la ubicación relativa del puerto el ratio medio V/Ni fue de 2.31 (1.0-3.9), muy ligeramente superior al mostrado si consideramos el total de los días o los días en los que el viento predominante no coincidía con la ubicación relativa del puerto respecto a la estación de muestreo. A la vista de estos resultados las condiciones meteorológicas parece que en la Bahía de Santander (dinámica de vientos especialmente) propician la mezcla de contaminantes procedentes del puerto, de manera que la composición química de los aerosoles diarios no permite identificar episodios puntuales de contaminación procedentes de esta fuente, como puede ocurrir en otras zonas portuarias.

En Santander los niveles más elevados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , V, Mn, Ni y Sb en  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$  y del EC en  $\text{PM}_{2.5}$  se han analizado con vientos de dirección SW y NE, direcciones que coinciden con las de la brisa marina/terrestre y que en esta localidad son las predominantes. La mezcla de aerosoles que la brisa provoca es tal que en casos como el Na se llega a observar que los valores puntuales más elevados coincidieron con vientos del SW. Esta situación influye también en la mezcla de contaminantes locales, ya sean bien provenientes del puerto (V, Ni), del tráfico (Sb) o de las industrias localizadas en el extremo SW de la bahía (por ejemplo Mn). En el caso de Torrelavega los niveles de  $\text{PM}_{10}$  son más altos con vientos del NW y del N-NE (10-30°), dirección que coincide con la brisa marina/terrestre en la Bahía de Santander. Bajo estas direcciones se observan también las concentraciones más elevadas de compuestos secundarios. Por otro lado los elementos típicamente crustales parecen tener concentraciones ligeramente más elevadas cuando los vientos

tienen una dirección NE, aunque también se observan valores puntualmente elevados en otras direcciones. Respecto a los metales algunos como el V y Ni presentan valores más elevados de nuevo cuando hay vientos de esta misma dirección N-NE, dirección que coincide no solo con la ubicación de una de las mayores industrias presentes en el área de estudio, pero también con la ubicación de la ciudad de Santander. De la misma manera hay que 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.

Los resultados de la identificación y cuantificación de las fuentes utilizando el modelo PMF se muestran en la Tabla 3.2.4 teniendo en consideración que i) es posible descomponer la materia mineral en aportes locales o regionales y aportes de materia mineral procedente de los desiertos africanos, ii) que 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 y que iii) 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., 2009). De este modo, sería correcto añadir dicha proporción (aunque estimativa) a la contribución del tráfico vehicular. Esta tabla incluye **nitrito secundario** cuyos trazadores indican masas de aire envejecidas que provienen de áreas industriales/urbanas más o menos cercanas y que es en masa superior en Santander, **sulfato regional** (únicamente en Santander) resultado de la oxidación fotoquímica de óxidos de azufre emitidos inicialmente como gases por emisiones de tipo local y que han sido transportados a media/larga distancia indicando así un componente a escala regional, **aerosol marino** con valores medios muy superiores a los obtenidos en otras estaciones costeras a nivel nacional, **crustal** con elementos naturales característicos tanto del entorno local como de posibles aportes típicamente africanos (Al, Ca, Ti, Ce), y que puede incluir también elementos como Sb (típico trazador de los frenos de automóviles, indicio de la importancia de la resuspensión del polvo rodado de carretera), **tráfico** que incluye elementos típicamente relacionados con diferentes aspectos del tráfico rodado como emisiones del desgaste de frenos, ruedas, tubo de escape, etc. y que en Torrelavega muestra una contribución de más del doble que en Santander, e **industrial** con elementos trazadores muy específicos en el caso de Santander y con una mezcla de trazadores relacionados con actividades industriales, combustión de fueloil y resuspensión de material crustal, por lo que es difícil de establecer una única fuente de emisión en Torrelavega. En esta ciudad se ha identificado además un factor denominado **secundario** identificado por  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$ , que representa los aportes regionales y una parte de las emisiones urbanas e industriales próximas a la estación de muestreo.

De acuerdo a las contribuciones de cada uno de estos factores a los niveles de  $\text{PM}_{10}$  en ambas estaciones, los niveles de  $\text{PM}_{10}$  fueron más elevados cuando se incrementaron también los del factor nitrato secundario (que incluye emisiones de actividades de tráfico, industrial y agropecuario) y en menor medida sulfato regional (de origen industrial). Así mismo la contribución de la fuente de nitrato secundario es la más determinante a la hora de que los niveles de  $\text{PM}_{2.5}$  en Santander excedan el valor límite anual de  $\text{PM}_{2.5}$  de  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  establecido por la Unión Europea (Directiva 2008/50/CE), favorecido por condiciones anticiclónicas y altas humedades relativas del aire.

Tabla 3.2.4. Principales factores identificados con el modelo PMF en las dos zonas de estudio.

	<b>Santander PM<sub>10</sub></b>		<b>Santander PM<sub>2.5</sub></b>		<b>Torrelavega PM<sub>10</sub></b>	
	Trazador	Media µg/m <sup>3</sup>	Trazador	Media µg/m <sup>3</sup>	Trazador	Media µg/m <sup>3</sup>
Nitrato secundario	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.8	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.9
Sulfato regional	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , V, Ni, La	8.0	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.8		
Aerosol marino	Cl <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg	7.0	Cl <sup>-</sup> , Na, Mg	2.3	Cl <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg	4.5
Materia mineral (crystal)	Ca, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti, Sb, Ce	Local:4.4 Africana:1.0	Ca, K, Fe, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti, Ni, Zn, As, Se, Rb, La, Ce	Local:0.9 Africana:0.3	Ca, Fe, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li, K, Rb, Ce	Local:5.2 Africana:1.0
Tráfico vehicular	Ctotal, Fe, Zn, Pb, Sn, Sb, Se, Cd	10.4	Ctotal, Pb, Sn, Cd	6.8	Ctotal, Sb	12.5
Industrial	Ctotal, Mn, Rb, Li	1.6	Ctotal, Mn, Rb	1.3	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Fe, Mn, Pb, Ni, V, As, Se, Rb, Sn, La	1.1
Secundario:					SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10.3

### 3.3. Ponferrada

#### 3.3.1. Niveles y composición del material particulado (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub>)

La medida por el método gravimétrico de los niveles de PM<sub>10</sub> y de PM<sub>2.5</sub> en esta estación ha consistido en un muestreo móvil, realizado con captadores de alto volumen, a razón de dos días por semana, para ambas fracciones granulométricas. Se han usado captadores DIGITEL DHA 80, operados a 30 m<sup>3</sup>/h, y equipados con cabezales de corte específicos para PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, también DIGITEL. En estos muestreos se han utilizado filtros de fibra de cuarzo Munktell MK360.

El muestreo así desarrollado comenzó en la cuarta semana del mes de enero de 2007 y finalizó en la última del mes de febrero de 2008. Durante este periodo se han obtenido un total de 104 y 99 muestras válidas en cada fracción de tamaño. Ello representa el 97% y el 93% de las muestras de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> planeadas, respectivamente. De esta manera se ha podido obtener un número altamente representativo de muestras para la determinación de los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> por gravimetría, que fueron analizadas posteriormente para averiguar su composición química.

Los filtros fueron sometidos a diferentes tratamientos en laboratorio, a partir de los cuales se obtuvieron las concentraciones de aproximadamente 60 elementos y compuestos constituyentes del material particulado atmosférico tomado en el filtro. Brevemente, estos procesos consistieron en:

- 1) Digestión ácida (HNO<sub>3</sub>:HF:HClO<sub>4</sub>) de ½ del filtro, a partir de la cual se obtiene una solución que se analiza por ICP-AES e ICP-MS. Estas técnicas de análisis permiten obtener las concentraciones de componentes inorgánicos mayoritarios (Al, Ca, Fe, Na, Mg, K, S, P) y trazas (Li, Be, Zn, Cu, As, Rb, Sr, Se, Sb, Sn, La, Ce, Bi, Pb, U, entre otros).
- 2) Lixiviado con agua bi-distilada de ¼ de filtro, a partir del cual se obtiene una solución que se analiza por Cromatografía Iónica y Colorimetría FIA para conocer las concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup>, y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, respectivamente.
- 3) Una sección de 2.5 cm<sup>2</sup> se destinó al análisis de carbono total mediante un analizador elemental de carbono. A partir de los resultados de carbono total se determinaron las concentraciones de materia orgánica y carbono elemental (OM+EC).
- 4) En el 50% de las muestras de PM<sub>2.5</sub> se determinaron las concentraciones de carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC) de manera independiente. Ello se realizó a partir del análisis de una porción de 1.5 cm<sup>2</sup>, que fue analizada mediante un analizador termo-óptico.

La fracción PM<sub>10</sub> (23 µg/m<sup>3</sup> como promedio para las 104 muestras obtenidas durante el periodo de estudio) está constituida por materia mineral (6.8 µg/m<sup>3</sup>, 30%), compuestos carbonosos, OM+EC (SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ca + Fe...; 7.1 µg/m<sup>3</sup>, 30%) y compuestos inorgánicos secundarios, CIS (suma de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sub>no marino</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; 5.8 µg/m<sup>3</sup>, 25%). En menor medida el aerosol marino (Na + Cl<sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sub>marino</sub>; 1.0 µg/m<sup>3</sup>, 4%), los elementos traza (0.2 µg/m<sup>3</sup>, 1%), y la fracción indeterminada (2.0 µg/m<sup>3</sup>, 9%) son constituyentes de esta fracción del material particulado atmosférico.

La fracción PM<sub>2.5</sub> (16 µg/m<sup>3</sup> como promedio para las 99 muestras obtenidas) está compuesta por materia mineral (2.1 µg/m<sup>3</sup>, 13%), compuestos carbonosos, OM+EC (5.7 µg/m<sup>3</sup>, 37%) y compuestos inorgánicos secundarios, CIS (5.1 µg/m<sup>3</sup>, 33%). En menor medida el aerosol marino (0.6 µg/m<sup>3</sup>, 4%), los elementos traza (0.2 µg/m<sup>3</sup>, <1%), y la fracción indeterminada (1.8 µg/m<sup>3</sup>, 12%) son constituyentes de esta fracción del material particulado atmosférico.



Por diferencia, se ha determinado la composición química de la fracción gruesa (PM<sub>2.5-10</sub>, 7 µg/m<sup>3</sup>), que esencialmente está formada por materia mineral (4.8 µg/m<sup>3</sup>, 64%), y en menor medida por OM+EC (1.4 µg/m<sup>3</sup>, 19%), compuestos inorgánicos secundarios, CIS (0.7 µg/m<sup>3</sup>, 9%) y aerosol marino (0.4 µg/m<sup>3</sup>, 5%). Los elementos traza (0.1 µg/m<sup>3</sup>, 1%) y la fracción indeterminada (0.1 µg/m<sup>3</sup>, 2%) son constituyentes menores de la fracción gruesa.

En base a la composición química de los componentes mayoritarios descrita en el párrafo anterior, los niveles de los diferentes componentes químicos determinados en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> se corresponden con los de un tipo de estación entre rural y urbana, esto es, una estación de tipo suburbano (Querol et al. 2004). Estos resultados vienen a confirmar la clasificación de esta estación de medida que se había realizado en base al estudio de variabilidad de niveles de PM y contaminantes gaseosos, y a su ubicación en las afueras de la ciudad.

Hay que resaltar que la fracción de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> que no ha sido determinada apenas supone el 10% del total en ambas fracciones muestreadas, cuando lo habitual es que el porcentaje de masa no determinada alcance el 15-20%. Generalmente la fracción indeterminada se asocia al contenido en agua de constitución, no eliminada durante el equilibrio de los filtros antes de la pesada, y a la utilización de un factor arbitrario para calcular la masa de átomos de oxígeno e hidrógeno asociados a los átomos de carbono en la fracción de carbono orgánico (Andrews et al 2000). Las variaciones temporales que se observan en la fracción de masa no determinada son mínimas y su evolución no parece responder a algún factor específico.

A partir del promedio obtenido del total de muestras de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> tomadas durante el periodo de estudio (23 y 16 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente), y comparándolo con el promedio de los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> registrados por los equipos automáticos de medida (disponibilidad de las medidas automáticas % de los días, 24 y 15 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente), resulta evidente que el muestreo de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> ha sido representativo. El muestreo de ambas fracciones ha cubierto aproximadamente el 35% de los días del total del periodo de estudio, y dada la movilidad de los días de muestreo se ha logrado un muestreo representativo del periodo total. Como se ha comentado anteriormente, los niveles y la composición química que se ha determinado confirman el tipo de estación (suburbana) que se había fijado en el informe anterior de interpretación de niveles. Sin embargo, como veremos posteriormente, las concentraciones de algunos elementos traza analizados indican una clara influencia de fuentes de contaminación de origen antrópico que originan niveles elevados de algunos de estos elementos.

En base a los niveles y la composición química presentada en las Tablas 3.3.1.a y 3.3.1.b, es posible comparar los resultados con los valores límite establecidos por las directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE. Según los resultados, la concentración media anual de PM<sub>10</sub> registrada en Ponferrada no superaría el valor límite anual (40 µg/m<sup>3</sup>). El promedio anual de PM<sub>2.5</sub> no supera la obligación en materia de concentración de la exposición (20 µg/m<sup>3</sup>) establecida para el año 2015, ni el valor objetivo de 25 µg/m<sup>3</sup> establecido para 2010. Finalmente, del conjunto de elementos traza analizados el único sometido a legislación específica es el Pb, con un nivel límite anual para el año 2010 de 500 ng/m<sup>3</sup>. Se contemplan también niveles objetivo para 2013 de Cd (5 ng/m<sup>3</sup>), As (6 ng/m<sup>3</sup>) y Ni (20 ng/m<sup>3</sup>). Los niveles medios anuales de estos elementos en Ponferrada (Pb=10 ng/m<sup>3</sup>, con un máximo diario de 71 ng/m<sup>3</sup>, Cd= 0.2 ng/m<sup>3</sup>, con un máximo diario de 1.2 ng/m<sup>3</sup>, As=2.8 ng/m<sup>3</sup>, con un máximo diario de 18 ng/m<sup>3</sup>, Ni=5.8 ng/m<sup>3</sup>, con un máximo diario de 17 ng/m<sup>3</sup>) se encuentran por tanto por debajo de dichos valores límite y objetivo, en promedio anual. Destaca únicamente el promedio anual y el valor máximo diario alcanzado por el As, que aunque dista del valor objetivo para este elemento, puede ser considerado elevado si se compara con

otras zonas españolas, donde los niveles medios anuales en áreas urbanas están en torno a 1 ng/m<sup>3</sup> (Querol et al. 2003, 2004 y 2008). El As en el caso de Ponferrada es un trazador de los procesos de combustión de carbón que se registran en la zona de estudio. Existen dos posibles fuentes de este elemento: emisiones domésticas (calefacciones) y la central térmica de Compostilla, que como se comentó en el informe precedente, se localiza a unos 8 Km al Norte de la estación de muestreo. Veremos posteriormente cual de las dos fuentes es la que presenta una mayor influencia.

Al comparar los resultados obtenidos en Ponferrada con los de diferentes ciudades españolas en las que se ha aplicado la misma metodología (Querol et al., 2003, 2004 y 2008, Tabla 3.3.3.2), es posible extraer las siguientes conclusiones:

- Los niveles de PM<sub>10</sub> que se han registrado durante el periodo de estudio son ligeramente superiores a los que se obtienen en emplazamientos de fondo regional y ligeramente inferiores a los que se observan en áreas urbanas. Como referencia a otras estaciones suburbanas analizadas en estudios precedentes, como sería el caso de la estación de Castillo de Bellver, que fue objeto de estudio durante 2004-2005, destacar que en aquel emplazamiento los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> fueron ligeramente superiores (28 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> y 20 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>2.5</sub>). En aquel caso los relativamente elevados niveles eran en parte producto de la mayor influencia de episodios de transporte de masas de aire desde el Norte de África, aunque también de las bajas condiciones dispersivas de la cuenca Mediterránea, y de la proximidad de la estación a focos emisores mucho más importantes como eran la zona portuaria y la ciudad de Palma de Mallorca, de aproximadamente 300.000 habitantes.
- La diferencia de niveles entre PM<sub>10</sub> (23 µg/m<sup>3</sup>) y PM<sub>2.5</sub> (16 µg/m<sup>3</sup>) se debe casi exclusivamente a la materia mineral. Los episodios africanos que afectan esta zona geográfica de España justifican aproximadamente 1 µg/m<sup>3</sup> de los casi 7 µg/m<sup>3</sup> de materia mineral determinada en PM<sub>10</sub>. Los 6 µg/m<sup>3</sup> de materia mineral restantes son atribuibles tanto a procesos de resuspensión de origen local y/o regional debidos al viento, pero sobretodo relacionados con emisiones antrópicas, posiblemente debidas a la influencia del polígono industrial próximo a la estación de muestreo u a otras actividades antrópicas. El contenido en materia mineral en PM<sub>2.5</sub> es mucho más reducido (2.1 µg/m<sup>3</sup>) si se compara con el de PM<sub>10</sub>.
- Los niveles de aerosol marino en Ponferrada son bajos (1.0 y 0.6 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, respectivamente), del orden de los que se obtienen en zonas del interior de la Península como Burgos, Puertollano o Madrid. Los niveles de este componente del material particulado en suspensión son claramente más elevados en zonas costeras, especialmente en aquellas zonas de la costa atlántica como Canarias, donde los niveles medios anuales alcanzan los 12 µg/m<sup>3</sup>.
- Los compuestos inorgánicos secundarios (CIS, suma de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), trazadores del transporte atmosférico a escala regional, y también de la oxidación de los compuestos gaseosos derivados de los procesos de combustión de carbón, del tráfico rodado, de emisiones industriales y de quemas de biomasa, presentan niveles típicos de un entorno de fondo regional (5.8 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub>, 5.1 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>2.5</sub>). Los niveles de compuestos inorgánicos secundarios registrados en la estación de medida son típicos de entornos de fondo regional de España, seguramente porque los niveles reales de estos componentes en el fondo regional de la zona de estudio son mucho más bajos que los que se registran en otras zonas de España.
- La concentración de aerosoles carbonosos (materia orgánica y carbono elemental, OM+EC) en Ponferrada se sitúa dentro del rango habitual observado en estaciones de fondo suburbano y urbano españolas. Este componente es trazador común de las emisiones del tráfico rodado, aunque en el caso de Ponferrada se asocia en gran medida a las emisiones derivadas de la combustión de carbón y también es

producto derivado de las habituales quemadas de biomasa que se producen en la zona. Es destacable el hecho de que una parte relativamente importante de la materia carbonosa (aproximadamente el 20%) esté presente en la fracción gruesa del material particulado ( $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 19% de OM+EC en la fracción PM<sub>2.5-10</sub>), en oposición a lo que ocurre cuando la mayor fuente de emisión de estos componentes es el tráfico vehicular, lo cual reafirma la hipótesis de que una parte importante de estos componentes carbonosos proceden de la combustión de carbón y de la biomasa.

Asimismo, en la Tabla 3.3.3.3 (extraída de Querol et al., 2007 y complementada con los datos obtenidos en Ponferrada) se muestran los rangos medios de concentración habituales de elementos traza para estaciones de fondo urbano y fondo regional en España en PM<sub>10</sub>, 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 Ponferrada (Tabla 3.3.3.1a) muestra que las concentraciones de la mayor parte de elementos traza en este emplazamiento se encuentran dentro del rango habitual observado en estaciones de fondo urbano (Li, Ti, Ni, Rb, Ba, Y, Zr, Sn, Sb, La, Ce, entre otros), o son relativamente coincidentes con los observados en emplazamientos industriales con influencia de acerías y otras actividades metalúrgicas. Tal es el caso de Cr, Mn, Co, Cu, Zn, principalmente. Además, se observan algunos elementos como As y Mo, que presentan niveles característicos de zonas intensamente sometidas a actividades industriales, y que en el caso concreto de Ponferrada se deben a la influencia de las emisiones derivadas de la combustión del carbón.

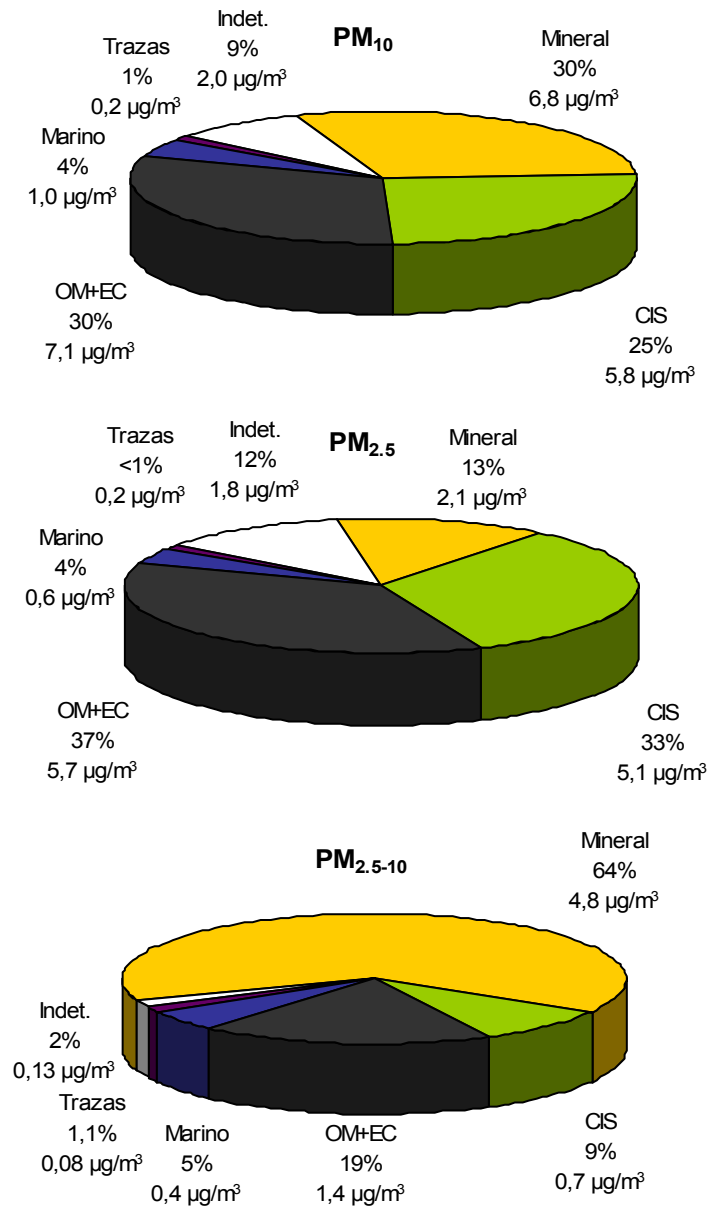


Figura 3.3.3.1. Composición media de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>2.5-10</sub> en Ponferrada durante 2007. CIS: compuestos inorgánicos secundarios. OM+EC: materia orgánica y carbono elemental. Indet.: indeterminado.

Tabla 3.3.3.1.a Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en PM<sub>10</sub>. N, nº de muestras; OM+EC, materia orgánica y carbono elemental; CIS, compuestos inorgánicos secundarios. Total, suma de compuestos analizados, % det, porcentaje de determinación. SD: sin determinar.

Ponferrada PM <sub>10</sub>			
µg/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.
N	100		
PM <sub>10</sub>	23	7	53
OM+EC	7.1	0.8	27.7
OC	SD	SD	SD
EC	SD	SD	SD
SiO <sub>2</sub>	2.7	0.1	10.1
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.3	0.2	3.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1	0.04	4.1
Ca	0.8	0.1	2.4
Fe	0.6	0.1	1.4
K	0.3	0.1	1.3
Na	0.4	0.04	2.8
Mg	0.2	0.1	0.8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> marino	0.1	0.01	0.7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> no marino	3.3	0.6	10.3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.3	0.2	5.1
Cl	0.5	0.2	4.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.2	0.1	3.1

Mineral	6.8	0.7	20.3
CIS	5.8	1.4	15.2
OM+EC	7.1	0.8	27.7
Marino	1.0	0.3	7.6
Trazas	0.2	0.0	0.5
Indet.	2.0	0.1	7.2
Total	21	5	53
% det.	83	63	100
OC/EC	SD	SD	SD

ng/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.
Li	0.5	0.05	1.5
Be	0.03	<0.01	0.1
P	24	3.1	69
Sc	0.1	<0.01	0.4
Ti	27	4	117
V	2	0.3	6
Cr	6	0.07	29
Mn	11	0.11	28
Co	0.5	0.03	12
Ni	5.8	0.07	17

ng/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.
Cu	15	3.2	64
Zn	55	0.1	212
Ga	0.3	0.03	0.7
Ge	0.4	0.03	1.3
As	2.8	0.20	18
Se	0.4	0.04	1.4
Rb	1.0	0.11	3.0
Sr	3.1	0.28	8.5
Y	0.4	0.03	1.0
Zr	5	0.10	12
Nb	0.1	<0.01	0.4
Mo	11	0.10	32
Cd	0.2	0.02	1.2
Sn	1.3	0.15	3.2
Sb	1.6	0.18	19
Cs	0.1	<0.01	0.2
Ba	53	0.10	132
La	0.30	0.05	1.0
Ce	0.70	0.05	2.4
Pr	0.08	0.01	0.2
Nd	0.31	0.05	1.0
Sm	0.08	<0.01	0.2
Eu	0.02	<0.01	0.1
Gd	0.10	<0.01	0.3
Tb	0.02	<0.01	0.1
Dy	0.09	<0.01	0.2
Ho	0.02	<0.01	0.1
Er	0.03	<0.01	0.1
Tm	<0.01	<0.01	<0.1
Yb	0.04	<0.01	0.1
Lu	<0.01	<0.01	<0.1
Hf	0.3	0.01	0.5
Ta	0.05	0.05	0.2
W	0.3	0.04	1.6
Tl	0.1	0.02	0.7
Pb	10	0.67	70.5
Bi	0.1	0.02	0.4
Th	0.2	0.01	0.5
U	0.2	0.01	0.5

Tabla 3.3.3.1.b Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en PM<sub>2.5</sub>. N, n° de muestras, OM+EC, materia orgánica y carbono elemental; CIS, compuestos inorgánicos secundarios. Total, suma de compuestos analizados, % det, porcentaje de determinación.

Ponferrada PM <sub>2.5</sub>								
µg/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.		ng/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.
N	99				Cu	5.8	1.4	29
PM <sub>2.5</sub>	16	4	40		Zn	48	0.1	175
OM+EC	5.7	0.4	24.9		Ga	0.1	<0.01	0.6
OC	3.9	0.7	14.4		Ge	0.4	0.01	1.4
EC	0.5	0.11	1.3		As	2.4	0.08	19
SiO <sub>2</sub>	0.8	<0.01	3.0		Se	0.2	<0.01	0.9
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.3	<0.01	0.8		Rb	0.4	0.06	1.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	<0.01	1.5		Sr	1.3	0.05	3.6
Ca	0.2	<0.01	0.6		Y	0.4	0.02	0.9
Fe	0.1	0.01	0.2		Zr	5.1	0.06	11
K	0.1	0.03	0.4		Nb	0.1	<0.01	0.2
Na	0.2	<0.01	0.9		Mo	10	<0.01	31
Mg	0.1	0.02	0.7		Cd	0.2	<0.01	1.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> marino	0.1	<0.01	0.2		Sn	0.7	0.11	3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> no marino	2.9	0.5	8.3		Sb	0.9	0.09	8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.9	0.05	4.9		Cs	0.0	<0.01	0.2
Cl	0.3	0.1	1.4		Ba	43	0.10	114
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.3	0.2	3.0		La	0.14	<0.01	0.4
					Ce	0.32	0.02	1.0
Mineral	2.1	0.2	6.4		Pr	0.04	<0.01	0.1
CIS	5.1	1.0	12.2		Nd	0.15	<0.01	0.4
OM+EC	5.7	0.4	24.9		Sm	0.05	<0.01	0.1
Marino	0.6	0.2	2.0		Eu	0.01	<0.01	0.1
Trazas	0.2	0.02	0.3		Gd	0.07	<0.01	0.2
Indet.	1.8	0.1	7.0		Tb	0.02	<0.01	0.1
Total	13.7	3.8	40		Dy	0.08	<0.01	0.2
% det.	88	43	100		Ho	0.02	<0.01	0.1
OC/EC	7.4	3.2	12.3		Er	0.03	<0.01	0.1
					Tm	<0.01	<0.01	<0.1
					Yb	0.03	<0.01	0.1
					Lu	<0.01	<0.01	<0.1
					Hf	0.3	0.03	0.6
					Ta	0.05	0.05	0.1
					W	0.2	<0.01	0.8
					Tl	0.1	<0.01	0.5
					Pb	8.8	0.46	71
					Bi	0.1	<0.01	0.4
					Th	0.1	<0.01	0.2
					U	0.2	<0.01	0.4

ng/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.
Li	0.2	0.02	0.6
Be	0.00	<0.01	0.0
P	8	0.1	44
Sc	0.0	<0.01	0.2
Ti	8	<0.01	43
V	1	0.2	5
Cr	4	0.06	23
Mn	4.2	0.47	10
Co	0.2	<0.01	3
Ni	4.6	<0.01	11

Tabla 3.3.2. Composición química promedio de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Ponferrada durante 2007, y comparación con resultados de estaciones ubicadas en diferentes comunidades autónomas españolas (Querol et al., 2003 y 2004). N, nº de muestras; OC+EC, carbono orgánico y elemental; CIS, compuestos inorgánicos secundarios. Indet.: indeterminado. nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: sulfato no marino. Marino: aerosol marino, suma de Na, Cl- y sulfato marino (mSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

	Fondo regional				Fondo urbano								Tráfico		
	Monagrega	Bemantes	<b>Ponferrada</b>	Tarragona	Huelva	Alcobendas	Llodio	Canarias	Sta. Ana	Madrid	L'Hospitalet	Barcelona			
PM <sub>10</sub>	21	19	<b>23</b>	37	38	32	32	44	45	48	50	46			
N	132	87	<b>104</b>	88	91	85	84	88	92	69	115	90			
OC+EC	2.1	4.2	<b>5.1</b>	7.3	5.3	6.8	8.7	6.6	3.9	15.1	11.1	9.4			
Mineral	5.2	2.5	<b>6.8</b>	9.2	11.8	7.3	8.6	11.6	16.7	15.2	12.9	15.2			
Marino	0.7	2.6	<b>1.0</b>	2.3	2.8	2.3	1.2	11.5	2.3	0.8	2.3	2.4			
Indet.	5.2	4.4	<b>2.0</b>	8.4	9.7	7.3	7.3	9.8	11.6	8.9	8.2	8.4			
CIS	7.5	5.2	<b>5.8</b>	10.2	7.9	6.4	6.4	4.9	9.9	7.7	15.3	10.8			
nmSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.7	3.0	<b>3.3</b>	4.9	4.7	2.9	2.9	2.7	4.6	4.4	6.8	4.9			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.5	0.9	<b>1.3</b>	3.9	1.8	2.0	2.0	1.6	3.6	2.1	5.8	3.9			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.3	1.3	<b>1.2</b>	1.5	1.5	1.5	1.5	0.8	1.7	1.2	2.7	2.0			
PM <sub>2.5</sub>	SD	14	<b>16</b>	29	19	25	25	18	22	34	35	28			
N	SD	45	<b>99</b>	43	49	34	34	47	98	38	63	45			
OC+EC	SD	3.8	<b>4.1</b>	6.5	5.0	9.3	9.3	6.6	3.3	14.4	11.2	10.2			
Mineral	SD	1.5	<b>2.1</b>	1.9	2.7	2.7	2.7	3.0	3.1	5.6	4.2	4.2			
Marino	SD	1.0	<b>0.6</b>	1.0	0.8	0.6	0.6	1.6	0.6	0.5	0.9	0.7			
Indet.	SD	2.8	<b>1.8</b>	5.2	5.3	7.0	7.0	4.2	7.7	7.1	5.2	4.2			
CIS	SD	4.4	<b>5.1</b>	7.2	5.5	5.3	5.3	3.0	7.0	6.5	13	8.3			
nmSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SD	2.9	<b>2.9</b>	3.9	3.6	2.7	2.7	1.9	3.5	3.8	5.8	4.2			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SD	0.4	<b>0.9</b>	1.9	0.5	1.3	1.3	0.4	1.7	1.3	4.0	2.3			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SD	1.2	<b>1.3</b>	1.4	1.4	1.4	1.4	0.7	1.9	1.4	3.2	2.0			

Tabla 3.3.3. Rangos medios de concentración habituales de elementos traza para estaciones de fondo urbano y fondo rural en España en PM<sub>10</sub>, 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).

\*Ponf.: Ponferrada presente estudio

ng/m <sup>3</sup>	Ponf. (PM <sub>10</sub> )	Fondo rural		Fondo urbano		Acería	Acero inox.	Metal. (cobre)	Metal. (zinc)	Petroquí.		Industria cerámica		Fabrica ladrillo
		media	min	max	min	max	mean	mean	mean	mean	min	max	min	max
Li	0.5	0.1	0.2	0.2	0.7	0.4	0.8	0.4	0.4	0.4	1.1	0.6	1.2	<b>2.0</b>
Be	0.03	0.03	0.02	0.02	0.05	0.06	0.02	0.05	0.06	0.01	0.06	0.02	0.05	<b>0.07</b>
Sc	0.1	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	27	7	19	18	<b>83</b>	25	52	71	35	22	66	33	56	<b>99</b>
V	2	2	5	2	15	8	<b>25</b>	6	12	8	<b>21</b>	4	6	<b>138</b>
Cr	6	1	1	2	8	<b>25</b>	<b>35</b>	2	3	3	5	3	7	3
Mn	11	5	5	4	23	<b>87</b>	25	15	13	8	12	6	8	23
Co	0.5	0.1	0.1	0.2	0.5	0.5	0.7	0.3	0.4	0.2	<b>0.8</b>	0.4	0.7	0.6
Ni	5.8	2	3	2	7	<b>33</b>	<b>24</b>	4	7	4	<b>9</b>	3	4	<b>24</b>
Cu	15	2	8	7	<b>88</b>	33	15	<b>67</b>	17	20	28	4	11	66
Zn	55	12	26	14	<b>140</b>	<b>420</b>	103	41	<b>492</b>	31	56	45	<b>194</b>	21
Ga	0.3	0.1	0.2	0.1	0.3	0.4	0.3	<b>0.4</b>	0.2	0.1	0.4	0.2	0.4	<b>1.2</b>
Ge	0.4	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	<b>2.8</b>	0.3	0.4	0.3	1.6	1.8	1.2	<b>4.9</b>	1.0	0.5	2.1	1.7	<b>5.2</b>	1.6
Se	0.4	0.3	0.5	0.3	1.3	<b>2.8</b>	0.7	1.3	0.6	0.5	0.7	1.0	<b>2.4</b>	<b>2.2</b>
Rb	1.0	0.5	0.6	0.5	1.8	1.1	1.0	1.5	1.0	0.7	1.6	1.2	2.5	<b>5.6</b>
Sr	3.1	1	5	3	<b>10</b>	3	7	4	8	4.7	4.8	3	4	11
Y	0.4	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	<b>10</b>	2	5	2	2	2	7	10	<b>21</b>	4
Nb	0.1	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	<b>11</b>	3	4	2	5	<b>16</b>	<b>20</b>	4	2	2	8	2	5	4
Cd	0.2	0.2	0.2	0.1	0.7	<b>1.2</b>	0.3	0.6	<b>0.7</b>	0.1	0.3	0.6	<b>1.6</b>	0.3
Sn	1.3	1	1	1	6	<b>38</b>	2	2	2	1.7	2.3	1	1	NA
Sb	1.6	0.6	0.6	1	<b>11</b>	2	1.6	2	3.2	1	4	1	6	NA
Cs	0.1	0.04	0.04	0.03	0.13	0.10	0.07	0.09	0.07	0.03	<b>0.23</b>	0.14	<b>0.31</b>	<b>0.47</b>
Ba	<b>53</b>	5	8	4	<b>65</b>	14	17	18	16	8	13	12	16	16
La	0.14	0.1	0.2	0.2	0.6	0.3	0.7	0.5	0.4	0.3	<b>0.9</b>	0.3	0.6	<b>1.2</b>
Ce	0.32	0.2	0.4	0.4	1.3	0.4	0.9	0.9	0.7	0.5	1.2	0.7	<b>1.9</b>	<b>2.0</b>
Pr	0.08	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	0.3	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	0.3	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	0.1	0.05	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.5	<b>2.7</b>	<b>2.2</b>
Pb	10	5	9	7	57	<b>103</b>	19	25	20	8	25	35	<b>106</b>	28
Bi	0.1	0.1	0.1	0.1	<b>1.0</b>	0.5	0.2	<b>1.0</b>	0.2	0.1	0.2	0.4	<b>1.4</b>	0.2
Th	0.2	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	0.2	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

### 3.3.2. Composición química durante episodios con altos niveles de PM

Durante el periodo de estudio, del total de muestras de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> tomadas, una de ellas registró una superación del valor límite de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> (53 µg/m<sup>3</sup>), mientras que se tomaron 11 muestras que presentaron niveles de PM<sub>2.5</sub> superiores a 25 µg/m<sup>3</sup> (Figura 3.3.2).



La única muestra que superó el valor límite de PM<sub>10</sub> de 50 µg/m<sup>3</sup> fue tomada el 17/11/2007 (también se superó la concentración de 25 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>2.5</sub>). Durante este día la procedencia de las masas de aire era desde el continente europeo, aunque el flujo era débil, por lo que los aportes locales contribuyeron de forma decisiva a los elevados niveles de partículas que se registraron. Durante este día, la composición química media se caracterizó por el predominio de los compuestos carbonosos sobre los otros componentes, alcanzando una contribución de 27.7 µg/m<sup>3</sup>, lo que supuso el 51% de la masa de PM<sub>10</sub>. La fracción mineral presentó una proporción destacable, 26%, con una contribución en valores absolutos de 14.4 µg/m<sup>3</sup>. Los compuestos inorgánicos secundarios (suma de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) supusieron el 18% de la masa, lo que equivale a un total de 10.0 µg/m<sup>3</sup>. Por último, la fracción marina únicamente incrementó los niveles de PM<sub>10</sub> en 2.2 µg/m<sup>3</sup>, o lo que es lo mismo, un 4%. Los elevados niveles de metales traza (ng/m<sup>3</sup>) que se registraron este día (Mn: 19; Ni: 7.1; As: 8.2; Zn: 86; Ba: 101; Mo: 24) son indicativos de la influencia dominante de las fuentes antrópicas locales (emisiones domésticas por combustión del carbón, central térmica, industria metalúrgica, otras actividades industriales, quema de biomasa) sobre los niveles y composición química de PM<sub>10</sub>.

Con respecto a aquellos días en que los niveles de PM<sub>2.5</sub> determinados fueron superiores a 25 µg/m<sup>3</sup> (11 muestras, valor promedio de PM<sub>2.5</sub>=29.6 µg/m<sup>3</sup>), la composición química media de los aerosoles viene determinada por el predominio de los compuestos carbonosos, que suponen el 48% de la masa de PM<sub>2.5</sub>, lo que equivale a 14.2 µg/m<sup>3</sup>. Los compuestos inorgánicos secundarios representan el 30% del total, o lo que es lo mismo, 8.8 µg/m<sup>3</sup>, y la materia mineral alcanza el 8% de la masa de PM<sub>2.5</sub>, es decir, 2.4 µg/m<sup>3</sup>. El aerosol marino solamente supone el 3% del PM<sub>2.5</sub>, y 0.8 µg/m<sup>3</sup>. Los días en que los niveles de PM<sub>2.5</sub> coinciden con situaciones de estancamiento anticiclónico, o con flujos débiles del Norte y Noreste. Al igual que se ha comentado para el caso de la superación del valor de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, durante estos días es evidente la influencia de las diferentes fuentes antrópicas que emiten en las proximidades de la estación de muestreo, tal y como se desprende de la caracterización de los elementos traza. Así, los niveles medios (ng/m<sup>3</sup>) de los diferentes elementos son relativamente elevados, como por ejemplo de As (7.6), Mo (11.4) y Pb (25), que serían trazadores de la combustión del carbón; o Mn (6.8) y Zn (55), que se relacionan en gran medida en este emplazamiento con emisiones derivadas de la industria metalúrgica.

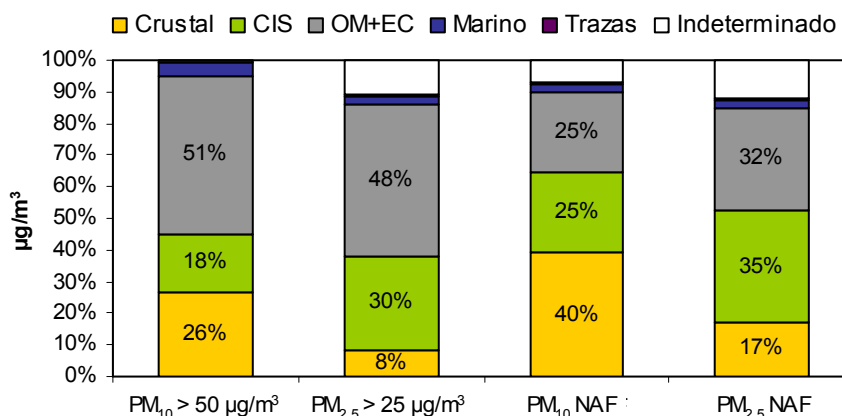


Figura 3.3.2. Composición media de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Ponferrada durante: días con superación del valor límite diario de PM<sub>10</sub> (50 µg/m<sup>3</sup>), días con superación del valor límite para 2015 de PM<sub>2.5</sub> (25 µg/m<sup>3</sup>), y días con aportes de material particulado africano (NAF).

Durante los episodios de intrusión de masas de aire de origen africano, se registra un incremento de los niveles de partículas, aunque en este emplazamiento este tipo de episodio no es el responsable de los registros máximos de contaminación en lo que a material particulado se refiere. Los niveles medios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> determinados (12 filtros de cada fracción muestreados durante intrusiones africanas) durante episodios africanos fueron 32 y 19 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente.

La composición química media de PM<sub>10</sub> determinada para este tipo de episodios se caracteriza por la fuerte presencia de aerosoles de naturaleza mineral, que suponen el 40% de la masa (la proporción media de materia mineral que se ha determinado en este estudio es el 30%) y 12.4 µg/m<sup>3</sup>, seguido de los compuestos inorgánicos secundarios y la materia carbonosa, que se presentan en la misma proporción, 25% y 8.0 µg/m<sup>3</sup>. Por último, el aerosol marino es el componente minoritario, que solamente alcanza el 2% y 0.7 µg/m<sup>3</sup>.

La fracción PM<sub>2.5</sub> se caracteriza por elevadas proporciones de aerosoles inorgánicos secundarios (35%, 6.9 µg/m<sup>3</sup>) y materia carbonosa (32%, 6.3 µg/m<sup>3</sup>). La fracción mineral, que en PM<sub>10</sub> representaba el 42% de la masa, disminuye hasta suponer el 17% del PM<sub>2.5</sub>, lo que equivale a 3.3.4 µg/m<sup>3</sup>. Aún así, la proporción de materia mineral en PM<sub>2.5</sub> incrementa claramente durante estos episodios si se compara con la proporción media determinada durante el periodo de estudio (13%). Finalmente, el aerosol marino solamente supone el 3% del PM<sub>2.5</sub>, y ello equivale a 0.5 µg/m<sup>3</sup>.

En ambos casos, la composición química de los elementos traza se caracteriza por las relativamente elevadas concentraciones (concentraciones medias en PM<sub>10</sub>, en ng/m<sup>3</sup>) de elementos asociados a la materia mineral (Ti: 60; P: 38; Rb: 1.9; Sr: 5.5, entre otros), y los considerablemente bajos niveles de elementos típicamente con origen antrópico como As (1.0 ng/m<sup>3</sup>), Mo (7.7 ng/m<sup>3</sup>) o Pb (6.6 ng/m<sup>3</sup>).

### 3.3.3. Cuantificación de la contribución de carbono orgánico secundario (SOC)

El contenido en carbono total se ha determinado en el total de muestras analizadas, y en 51 de ellas, todas de PM<sub>2.5</sub>, se ha discriminado entre la contribución del carbono orgánico (OC, *organic carbon*) y carbono elemental (EC, *elemental carbon*) a la fracción carbonosa. Los análisis de OC y EC se realizaron en una de cada dos muestras, teniendo así un análisis de ambas fracciones que corresponde a cada una de las semanas de muestreo. Los niveles medios de OC y EC que se han determinado fueron de 3.9 y 0.5 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente. La variabilidad temporal de OC y EC (Figura 3.3.3) es poco significativa hasta octubre de 2007, y los niveles son relativamente bajos (3.1 y 0.4 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente entre enero y octubre). A partir de esta fecha los niveles de OC y EC incrementan marcadamente (6.0 y 0.8 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente entre noviembre de 2007 y febrero de 2008), y la variabilidad temporal es importante (se alcanzaron picos máximos de concentración de OC y EC de 14.4 y 1.3 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente; y mínimos de 2.2 y 0.3 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente). La proporción de EC con respecto a la suma OC-EC es del 13%. Esta proporción es del orden de la que se obtiene en zonas de fondo regional y sub-urbano, como corresponde al tipo de estación (Viana et al., 2006). En áreas urbanas la proporción de EC supone generalmente entre el 15-25% de la suma OC-EC.

El ratio OC/EC (Figura 3.3.4) no presenta una evolución estacional definida, con valores que varían entre 3 y 12, y un valor medio de 7, que es el ratio típico de zonas de fondo regional y peri-urbano (Viana et al., 2006; Pey et al., 2009).

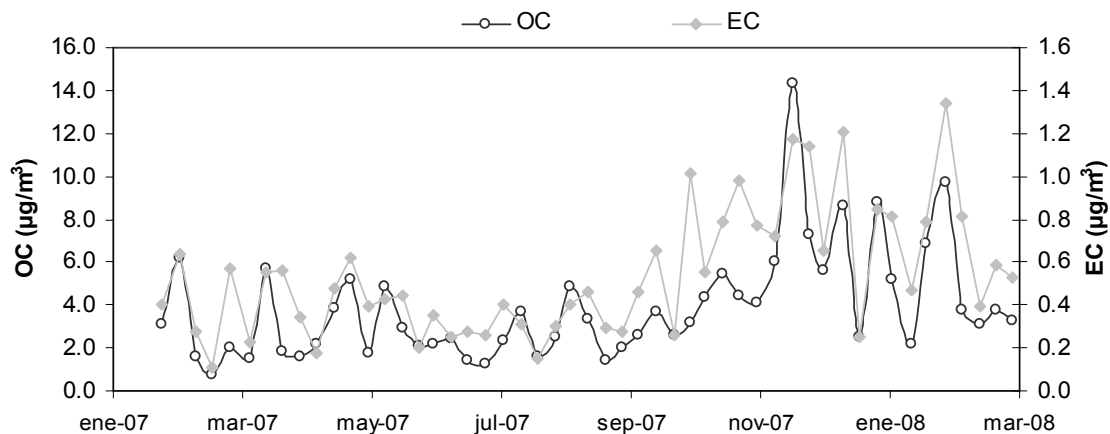


Figura 3.3.3. Variabilidad temporal de los niveles de OC y EC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en Ponferrada entre el 24/01/2007 y el 28/02/2008.

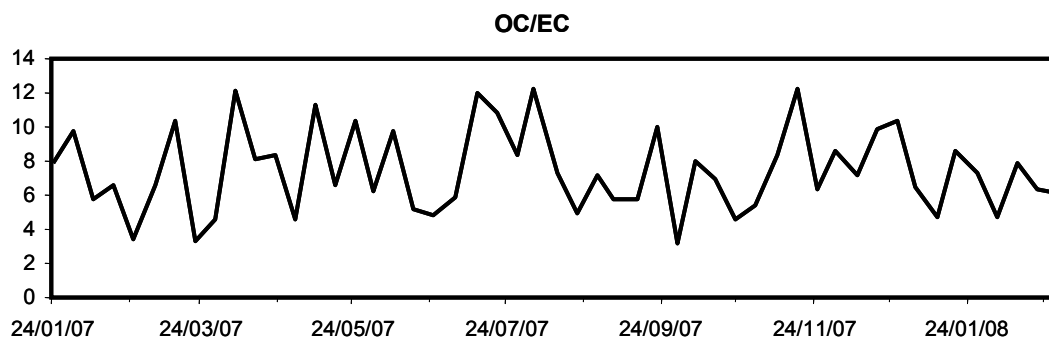


Figura 3.3.4. Evolución estacional del ratio OC/EC en Ponferrada durante 2007.

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

$$\text{OC} = \text{POC} + \text{SOC}$$

Así mismo, 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,

$$\text{OC} = (\text{OC}/\text{EC}_{\text{primario}}) * \text{EC} + \text{SOC}$$

y por tanto

$$\text{SOC} = \text{OC} - (\text{OC}/\text{EC}_{\text{primario}}) * \text{EC}$$

Este método supone un origen común para OC y EC primarios, 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. 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 3.3.5, y se determina de forma gráfica la recta que representa el límite inferior en promedio del ratio OC/EC. En el caso de Ponferrada, esta recta presenta una pendiente de 3.3 que representa así el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias (OC/EC<sub>primario</sub>) en esta zona de estudio, y que es idéntico al mínimo ratio OC/EC obtenido. Este ratio tan elevado es indicativo de una elevada presencia de aerosoles orgánicos secundarios, incluso durante episodios de predominio de las emisiones primarias, probablemente debido a un fondo de aerosoles orgánicos relativamente elevado.

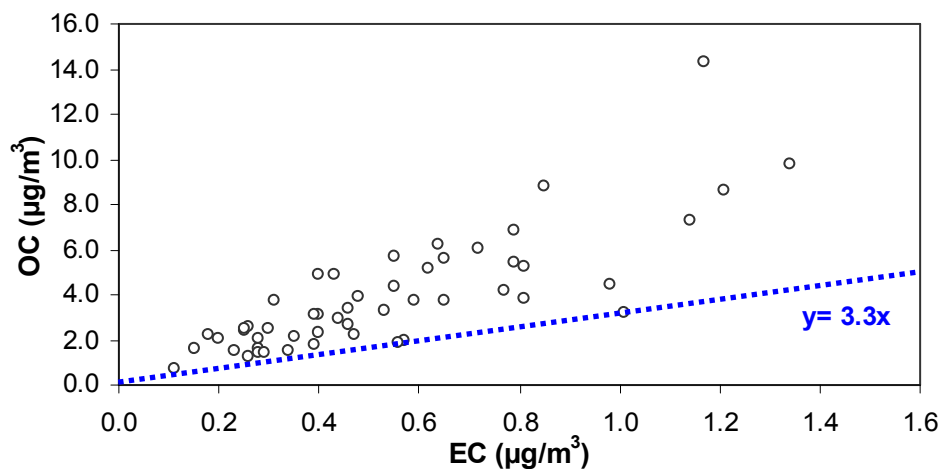


Figura 3.3.5. Correlación entre carbono orgánico (OC) y elemental (EC) en Ponferrada. La recta determina gráficamente el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias (OC/EC<sub>primario</sub>).

Además se ha calculado el ratio OC/EC mínimo, obtenido en nuestro caso el día 30/09/2007. El ratio obtenido (ratio 3.2) es muy similar al calculado a partir de la pendiente de la recta de correlación (3.3). En este caso, con mínimo ratio OC/EC, se asume que todo el OC es de origen primario, y por supuesto todo el EC que se ha determinado también lo es. El valor de 3.2 (mínimo ratio OC/EC) se multiplica a los niveles de EC diarios, y así se consigue estimar la cantidad de OC primario. Por diferencia entre el OC primario calculado y el OC determinado de manera experimental se obtiene la contribución diaria de OC secundario.

En este caso los dos ratios obtenidos por los dos procedimientos son muy similares y hemos utilizado el ratio de 3.2, obtenido a partir del valor diario con el mínimo ratio OC/EC. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.3.6, donde claramente se identifica el predominio de los aerosoles carbonosos de origen secundario (2.2 µg/m<sup>3</sup>, 56%) con respecto a aquellos de origen primario (1.7 µg/m<sup>3</sup>, 44%).

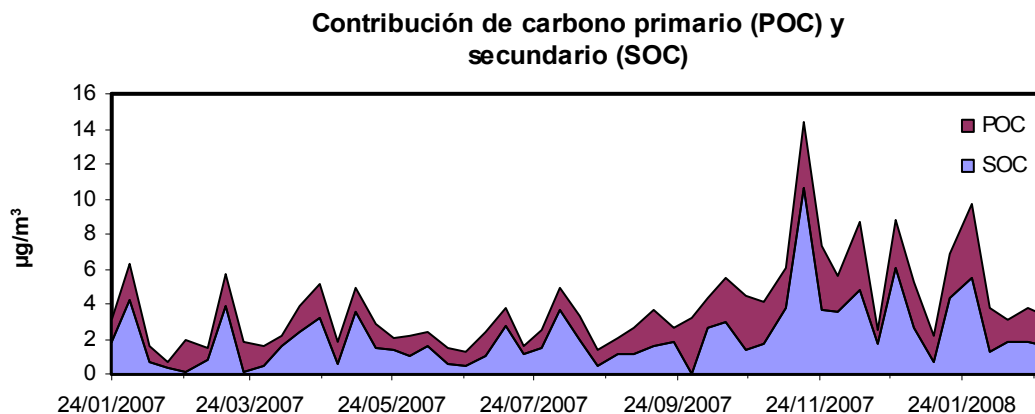


Figura 3.3.6. Contribución (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de los aerosoles carbonosos primarios (POC) y secundarios (SOC) a la masa total de carbono orgánico (OC). OC/EC mínimo = 3.2.

### 3.3.4. Granulometría y balance iónico

La distribución granulométrica de los diferentes elementos y compuestos analizados se muestra en la Figura 3.3.7. A partir de estos resultados es posible distinguir tres categorías:

- Componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina (>70% de su concentración en PM<sub>10</sub> presente en PM<sub>2.5</sub>): NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Hf, Ta, Zr, Mo, U, Pb, Ho, nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cd, Tb, As, Ge, Zn, Y, Dy, Ba, OM+EC, Ni, Er, Yb, Bi, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Esta primera categoría incluye cuatro de los componentes mayoritarios del material particulado (OM+EC, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), y está relacionada con las emisiones antrópicas ligadas especialmente a la combustión del carbón y las actividades metalúrgicas, y los procesos de transporte a larga distancia.
- Componentes mayoritariamente presentes en la fracción gruesa (<30% de su concentración en PM<sub>10</sub> presente en PM<sub>2.5</sub>): Co, Li, SiO<sub>2</sub>, Ti, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Ca, Fe, Sc, Be. Esta categoría agrupa la mayoría de elementos crustales, con un origen tanto natural como antrópico (influencia de la industria del cemento y también de actividades metalúrgicas).
- Componentes con distribución granulométrica intermedia: Gd, Tl, Sn, Cl<sup>-</sup>, Cr, Se, Sm, Th, W, Eu, Mg, Sb, Ga, V, Pr, Na, mSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Nd, La, Ce, Nb, Sr, Rb, Cu, Mn, Cs, K, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y P. Incluyen la mayoría de elementos metálicos así como la componente marina (Na, Cl<sup>-</sup>, mSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), que posiblemente está presente en proporciones similares en la fracción gruesa y la fina dada la segregación de las partículas más gruesas durante el transporte desde las zonas costeras, y determinados componentes crustales (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg, K, La, Ce, Sr, Rb, etc). La presencia de elementos típicamente crustales en las granulometrías intermedias (en lugar de en la granulometría gruesa) podría ser indicativo de un origen antropogénico de dicha materia crustal, que probablemente está relacionado con la influencia de las emisiones de la industria del cemento. Los típicos trazadores del desgaste de las pastillas de freno de los vehículos (Sb, Sn, Cu) se encuentran en esta fracción intermedia.

A diferencia de lo que se observa en muchas zonas costeras españolas, donde el nitrato presenta una clara granulometría gruesa, en el caso de Ponferrada este componente está predominantemente en forma de partículas de tamaño inferior a 2.5  $\mu\text{m}$  (ratio PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>=0.71), igual que se observa para el sulfato no marino (ratio PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>=0.92). Ello denota que ambos componentes, nitrato y sulfato, están en su

mayor parte asociados a amonio, y por tanto las especies más comunes serán el NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y en menor medida ocurrirán otras especies como NaNO<sub>3</sub> o Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

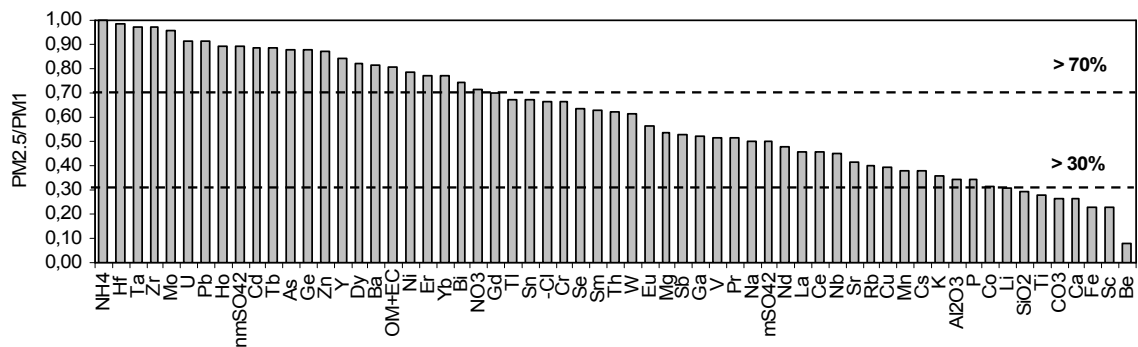


Figura 3.3.7. Relación de concentraciones en las fracciones PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> para cada uno de los elementos determinados simultáneamente en la estación de Ponferrada 2. nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: sulfato no marino; mSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: sulfato marino; OM+EC: materia orgánica + carbono elemental.

Se han realizado los balances iónicos entre las concentraciones de especies solubles, (en neq/m<sup>3</sup>) con el fin de estimar la asociaciones entre estos compuestos. Como se observa en la Figura 3.3.8, para el caso de PM<sub>10</sub> se ha realizado la comparación entre la suma de los neq/m<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> con respecto a los neq/m<sup>3</sup> de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Como se ha apuntado anteriormente, la mayoría del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> están neutralizados por NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, y este tipo de correlación viene a confirmar esta hipótesis (Figura 3.3.8 a). No obstante, hay días de medida en que se detecta un defecto de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, lo cual supondría que una parte del aerosol es ácido (aproximadamente el 30% como se deduce de la pendiente de la recta en la Figura), o bien está neutralizado por otros componentes químicos como Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, y/o Ca<sup>2+</sup>. Se ha calculado la correlación entre los neq/m<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> con respecto a los neq/m<sup>3</sup> de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, y los del exceso de Na (calculado respecto al Cl<sup>-</sup> que se ha determinado) y se observa que todavía hay un exceso del 18%, que debería estar neutralizado por una fracción del Ca<sup>2+</sup>, o por otros cationes como Mg<sup>2+</sup> o K<sup>+</sup>. La Figura 3.3.8 b muestra el resultado de realizar la correlación considerando el NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, el exceso de Na respecto al Cl<sup>-</sup> y el K, y se obtiene una pendiente de la ecuación muy próxima a 1. Por tanto se corrobora el hecho de que en Ponferrada la mayor parte del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> está neutralizado por NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, aunque se registran casos en que intervienen otras especies químicas en este proceso, como el exceso de Na<sup>+</sup> respecto al Cl<sup>-</sup> marino y probablemente el K<sup>+</sup>, abundante en este emplazamiento dada la contribución de fuentes de combustión. En general, el defecto de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> que se observa es bajo (Figura 3.3.8 c), y parece tener una tendencia estacional a ser más notorio en invierno.

En PM<sub>2.5</sub>, tal y como se deduce de la Figura 3.3.8 d, la neutralización de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> por NH<sub>4</sub><sup>+</sup> es casi total, dado que la pendiente de la ecuación es muy próxima a 1, y el coeficiente de correlación R<sup>2</sup> es 0.77.

Con respecto al aerosol marino, se ha de resaltar que la correlación entre los neq/m<sup>3</sup> de Na frente a los de Cl<sup>-</sup> es aceptable (Figura 3.3.8 e), lo cual indica que el NaCl es la forma típica en que se presenta este componente del aerosol. Otras especies como el NaNO<sub>3</sub>, muy común en zonas costeras españolas, no son frecuentes en este emplazamiento. Por otra parte, el defecto de Cl<sup>-</sup> es poco relevante, y no obedece a un patrón estacional (Figura 3.3.8 f).

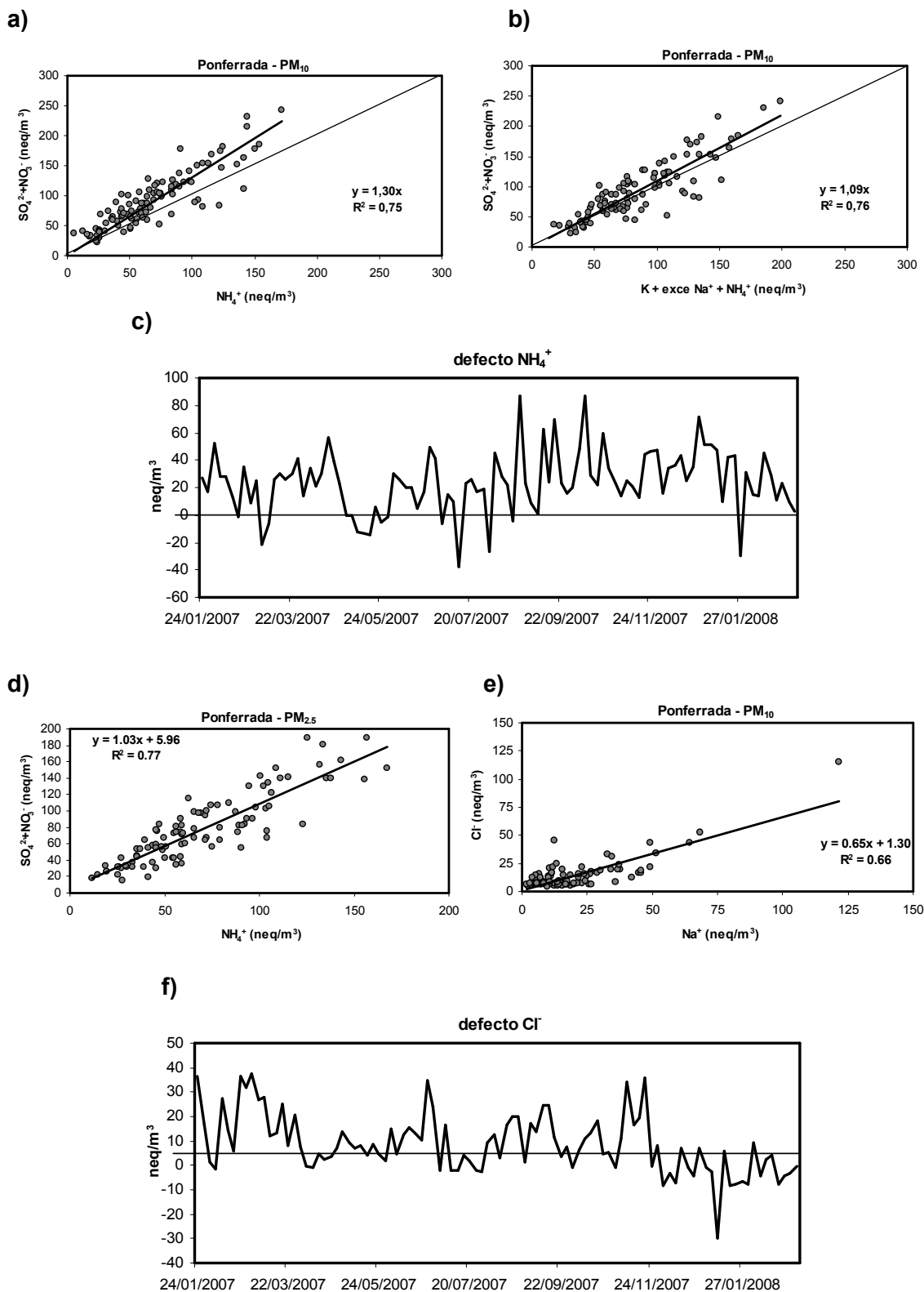


Figura 3.3.8. **a)** Balances iónicos en Ponferrada entre  $SO_4^{2-} + NO_3^-$  frente a  $NH_4^+$  en PM<sub>10</sub>, **b)** entre  $SO_4^{2-} + NO_3^-$  frente a  $NH_4^+ + Na^+ + K^+$  en PM<sub>10</sub>, **c)** tendencia estacional del defecto de  $NH_4^+$  con respecto a  $SO_4^{2-} + NO_3^-$  en PM<sub>10</sub>, **d)** entre  $SO_4^{2-} + NO_3^-$  frente a  $NH_4^+$  en PM<sub>2.5</sub>; **e)** entre  $Na^+$  y  $Cl^-$  en PM<sub>10</sub>, **f)** tendencia estacional del defecto de  $Cl^-$  en base a los niveles de  $Na^+$  en PM<sub>10</sub>.

### 3.3.5. Variabilidad temporal de la composición química

La variación en la escala temporal de los principales componentes de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> permite evaluar las posibles fuentes de los aerosoles, tal como muestran las Figuras 3.3.9 y 3.3.10. En la primera, se muestra la variación a escala semanal de los cuatro componentes principales de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, 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 industriales 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).

En base al análisis realizado, se constata que algunos componentes como el aerosol marino o los compuestos carbonosos no presentan un patrón semanal definido (Figura 3.3.9), lo cual es indicativo de la naturaleza de las partículas, como es el caso del aerosol marino, cuyo origen es natural y por tanto no obedece a un patrón de emisión definido por causas antrópicas; y los aerosoles carbonosos, cuyo origen mayoritario debe estar definido por las emisiones de fuentes permanentes, que en el caso de Ponferrada son probablemente emisiones domésticas y quemas de biomasa, y de ahí que no se observe un claro patrón.

Por otra parte, la concentración de materia mineral es más elevada durante los días laborables y disminuye claramente los fines de semana. Ello es debido, con gran probabilidad, a la influencia de emisiones industriales, cuya actividad debe de reducirse los fines de semana. No se descarta la influencia de otro tipo de procesos de resuspensión de material desde el suelo inducidos por causas antrópicas, como el tráfico rodado.

Los compuestos inorgánicos secundarios, es decir, suma de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, presentan una ligera mayor concentración hacia el fin de semana. Este hecho puede deberse a una mera coincidencia, ya que las diferencias son poco significativas, aunque no se descartan otras causas.

En la Figura 3.3.10 se muestra la variabilidad diaria de diferentes componentes químicos del material particulado, tanto de la fracción PM<sub>10</sub> como de la fracción PM<sub>2.5</sub>, obtenida en Ponferrada durante el periodo de estudio (enero 2007-febrero 2008). Dado que el periodo de estudio es ligeramente superior a un año, es posible identificar tendencias estacionales de los componentes.

En primer lugar se han representado algunos de los componentes típicos que forman parte de la materia mineral, como son Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca y Fe. Los tres componentes presentan una evolución temporal que no obedece a un patrón estacional definido. En muchos casos los tres componentes mencionados incrementan marcadamente durante eventos de intrusión africana, lo cual se relaciona con el transporte de partículas de origen mineral desde los desiertos del Norte de África. No obstante, se observan picos de concentración que no obedecen a esta causa, y que son producto de fuentes más locales, muy probablemente de origen antrópico. Como se observa en la Figura 3.3.10, los componentes minerales presentan mayores niveles en PM<sub>10</sub> respecto a PM<sub>2.5</sub>, aunque la evolución temporal que describen es prácticamente la misma en ambas fracciones granulométricas. Hay que destacar también que los niveles de fondo en PM<sub>10</sub> de estos componentes son relativamente constantes (en torno a 1 µg/m<sup>3</sup> para



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y 0.5 µg/m<sup>3</sup> para Ca y Fe), lo cual indica la existencia de fuentes de emisión permanentes de los mismos, probablemente de origen antrópico.

En la misma Figura 3.3.10 se muestra la variabilidad temporal de Na y Cl<sup>-</sup>, trazadores habituales de los aerosoles marinos. Se distinguen mayores concentraciones de estos elementos al inicio del estudio (enero-abril de 2007) que durante el resto del periodo. Este hecho se atribuye a la mayor frecuencia e intensidad de advecciones desde el Atlántico que se registró a inicios del año 2007. Durante el resto del periodo no se distinguen tendencias estacionales claras, aunque se intuyen mayores niveles hacia el otoño-invierno de 2007-2008 que en el periodo estival, y que se relacionaría con el predominio de la advección atlántica durante estas épocas.

Los compuestos inorgánicos secundarios (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) presentan tendencias estacionales diferentes entre ellos, y niveles de concentración muy similares en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. Las concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> no muestran una variación estacional clara, con fluctuaciones muy importantes en la concentración. Los niveles de fondo usuales para este componente están en torno a 2 µg/m<sup>3</sup>, sin embargo se registran con frecuencia picos de concentración desde 6 a 10 µg/m<sup>3</sup>. Analizando en detalle estas situaciones se observan distintos tipos de episodios meteorológicos que favorecen la formación y/o acumulación de sulfatos sobre la zona de estudio. Los episodios de estancamiento anticiclónico, típicos del invierno, favorecen la acumulación de contaminantes en la zona de estudio, y originan concentraciones elevadas de todos los componentes del material particulado, siendo uno de los más afectados el sulfato. Además, se han detectado picos de concentración de sulfato que coinciden con el transporte desde el Noreste, dirección en donde se localiza la central térmica de Compostilla. Como se comentará posteriormente, durante algunos eventos africanos también se ha detectado un incremento en la concentración de sulfato. El NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sí presenta una evolución estacional clara, con mayores niveles en invierno. Como se ha comentado anteriormente la mayor parte del nitrato en Ponferrada está en forma de nitrato amónico, componente químico inestable en forma de partícula con temperaturas ambientales relativamente elevadas, como las alcanzadas en el Bierzo en verano. El NH<sub>4</sub><sup>+</sup> muestra una variación temporal poco marcada, siguiendo tanto la tendencia del nitrato como la del sulfato. Este componente neutraliza tanto a sulfato como a nitrato.

En la Figura 3.3.10 se muestra la variabilidad temporal de los aerosoles carbonosos (expresados como OM+EC, suma de materia orgánica y carbono elemental) junto a la de potasio (K) por una parte, y arsénico (As) por otra. En el primer caso, la relación de compuestos carbonosos y potasio sería un posible indicador de la combustión de biomasa (Echalar et al., 1995; Chan et al., 1999), tanto de uso doméstico y residencial como asociada a incendios forestales y agrícolas. En el segundo caso la fuente de ambos compuestos estaría más relacionada con la combustión de carbón (Pacyna et al., 1998), muy posiblemente procedente de emisiones domésticas de la ciudad (calefacciones). Lo que se observa en ambas figuras (válido para PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) es que en invierno predomina claramente la relación entre OM+EC y As, lo cual se relaciona con el incremento muy marcado de las emisiones domésticas y residenciales de la combustión del carbón, mientras que durante el resto del año la correlación entre OM+EC se hace evidente. Hay que destacar que existen dos máximos de concentración de K que no se correlacionan con incrementos en OM+EC dado que el origen dominante del K durante estos episodios fue el polvo mineral africano. En cualquiera de los casos, la tendencia estacional de los aerosoles carbonosos y el As es a incrementar en invierno. El As presenta niveles muy elevados durante el invierno, y disminuyen a menos de 1 ng/m<sup>3</sup> en verano, con el apagado de los sistemas de calefacción. Una tendencia similar se observa para el K, aunque no está tan definida como para el As, ya que existen picos de concentración en verano muy probablemente relacionados con incendios forestales.

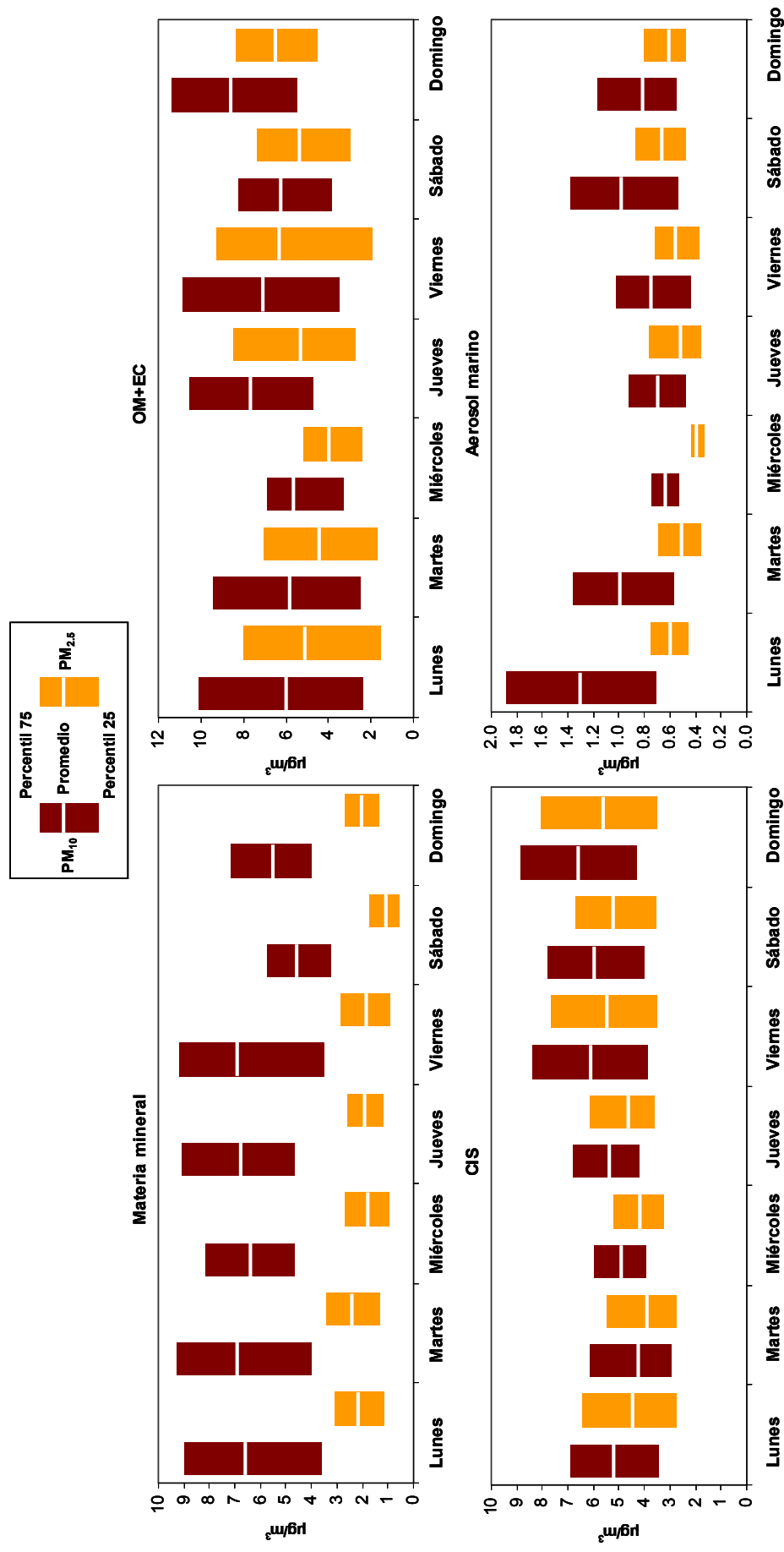


Figura 3.3.9. Variación semanal de los niveles ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de los componentes mayoritarios en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Ponferrada.

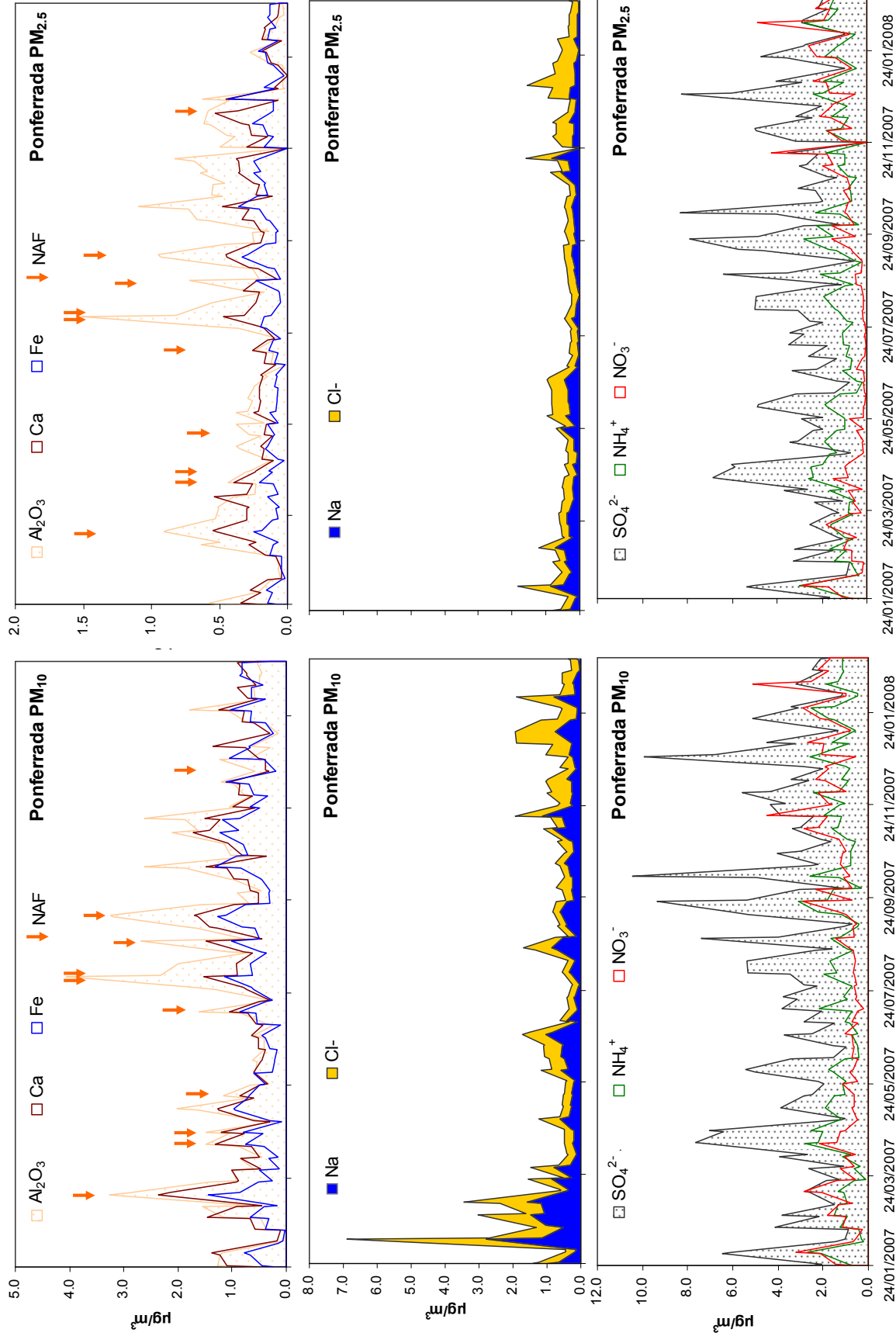


Figura 3.3.10. Variabilidad temporal de diferentes componentes químicos mayoritarios ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y traza ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) del material particulado en  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  en Ponferrada. Junto a los componentes trazadores de la materia mineral se han indicado con flechas los días en que se registró un episodio africano.

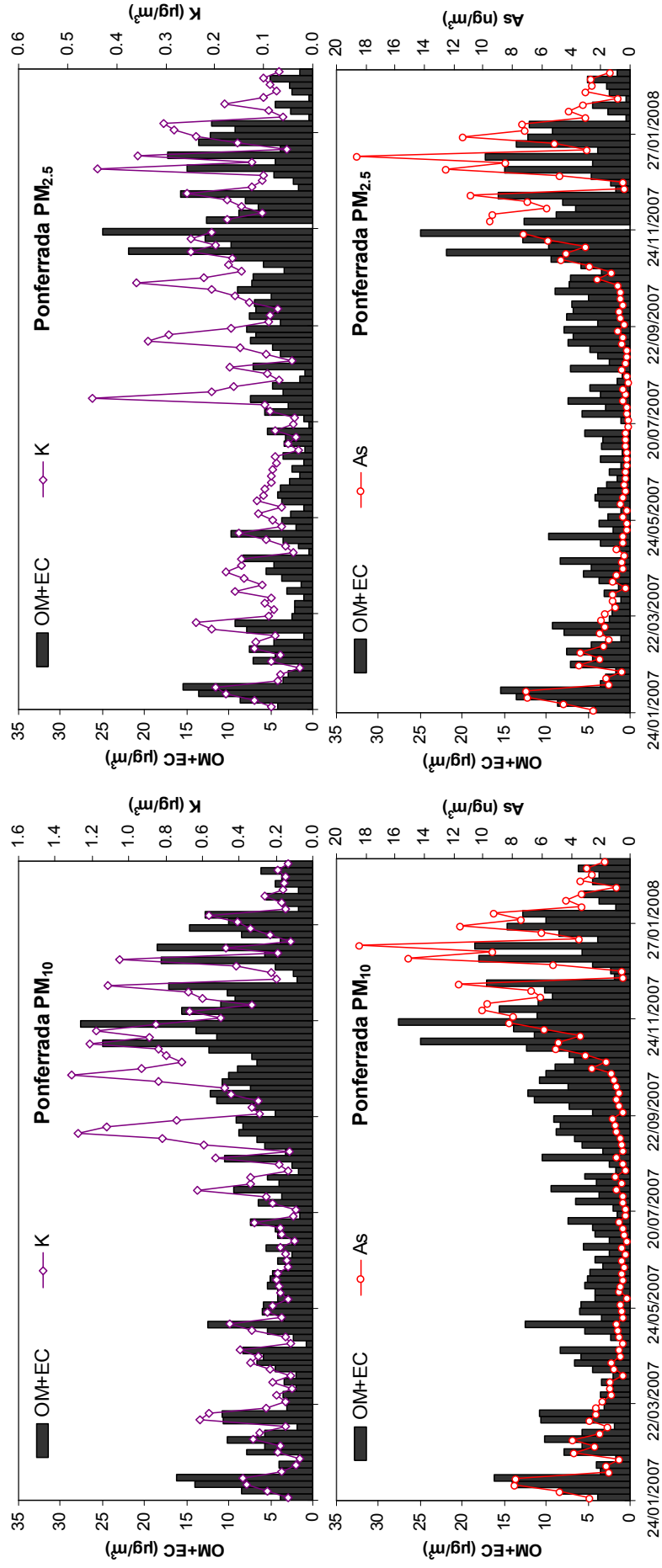


Figura 3.3.10 (continuación). Variabilidad temporal de diferentes componentes químicos mayoritarios (µg/m³) y traza (ng/m³) del material particulado en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Ponferrada.

En algunas ocasiones, los aportes de partículas de origen mineral procedentes desde los desiertos del Norte de África originan la formación de compuestos inorgánicos secundarios como sulfatos y nitratos de calcio (Alastuey et al., 2005). Ello es debido a la reacción entre los gases emitidos por fuentes de contaminación local (NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>) con algunos componentes de la materia mineral (principalmente los carbonatos). En el caso de Ponferrada, las emisiones locales de SO<sub>2</sub> son relativamente elevadas, derivadas esencialmente de la combustión de carbón, y por tanto es presumible la formación de, al menos, sulfatos de calcio durante intrusioniones de masas de aire de origen africano. En la Figura 3.3.11 se muestra la variabilidad temporal de la materia mineral y de sulfato y nitrato en PM<sub>10</sub> en Ponferrada. Se han indicado con flechas aquellos días en que se ha detectado el aporte de partículas minerales de origen norteafricano. Se observa que durante muchos de los eventos registrados el incremento de las concentraciones de sulfato es contemporáneo al de la materia mineral, lo cual podría atribuirse al acaecimiento de las citadas reacciones atmosféricas. Para el caso de nitrato, solamente se identifica un episodio africano que es simultáneo al incremento en las concentraciones de nitrato, y que se registró en marzo de 2007. En cualquier caso los resultados obtenidos en Ponferrada parecen indicar la ocurrencia de estas reacciones ya observadas en otras zonas. Por tanto los episodios africanos, además de contribuir por sí mismos al incremento en las concentraciones de PM (aporte de materia mineral), son catalizadores de la formación de nuevas partículas (compuestos inorgánicos secundarios).

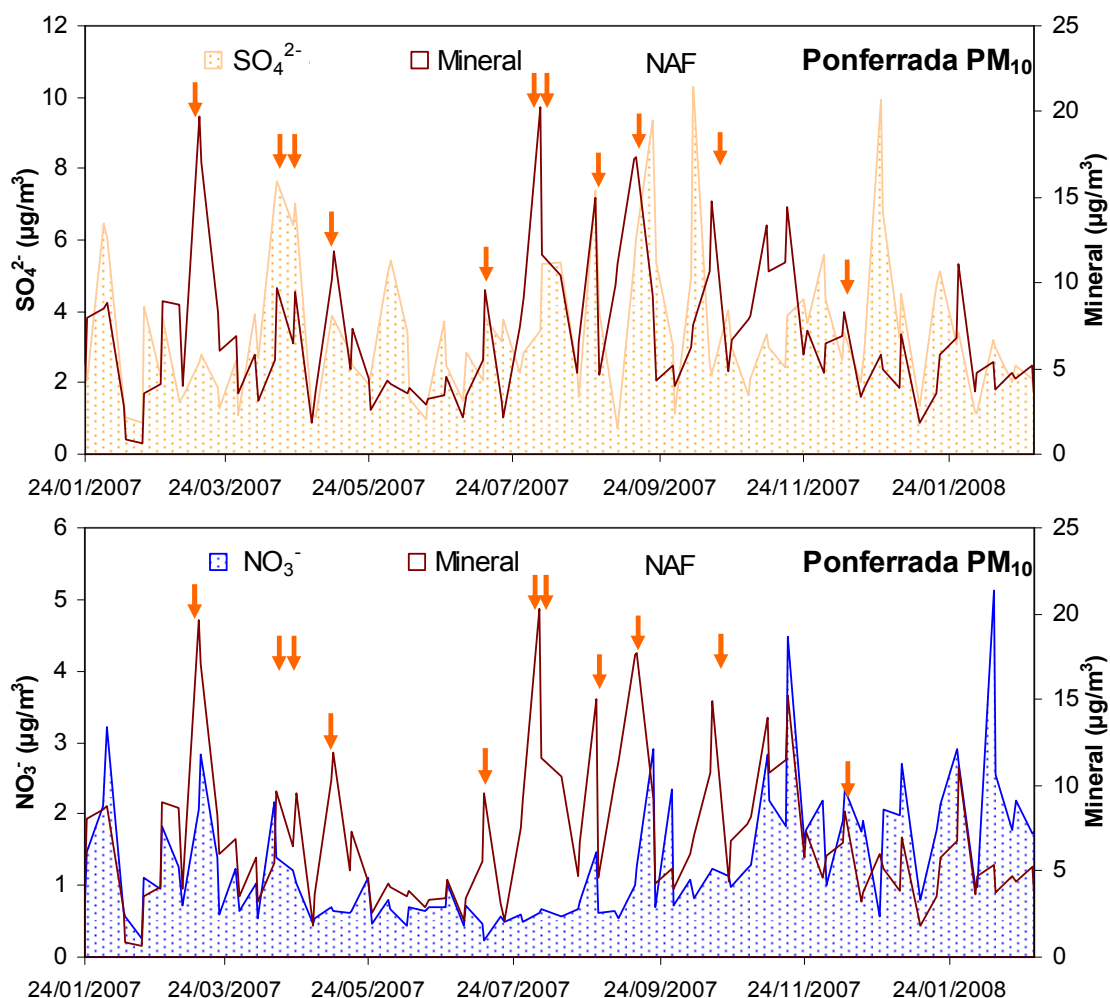


Figura 3.3.11. Identificación de los episodios con incrementos en los niveles de sulfato (superior) y nitrato (inferior) relacionados con aportes de materia mineral africana.

### 3.3.6. Relación entre niveles y componentes de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y la dirección del viento

La correlación entre los aportes de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> 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.

Los sectores de viento predominantes en Ponferrada son los correspondientes a los sectores N-E y S-W y en menor medida las direcciones de viento de componente E-S. Tales flujos de viento están inducidos por la orografía local, ya que Ponferrada se encuentra rodeada de barreras montañosas con excepción del tercer cuadrante en el que se encuentra el cauce del río Sil, como ya se describió en secciones anteriores.

En la Figura 3.3.12 se muestra la correlación (diagrama polar) entre la dirección del viento y los datos de concentración de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Ponferrada, así como de diferentes componentes trazadores de los principales tipos de emisiones en la ciudad.

Tanto para los datos de concentración de PM<sub>10</sub> como para los de PM<sub>2.5</sub> los resultados muestran que las concentraciones se distribuyen de forma relativamente homogénea entre el primer y el tercer sector, los cuales agrupan a las direcciones del viento predominantes. Sin embargo se aprecian niveles ligeramente más elevados coincidiendo con vientos procedentes del Este y Noreste. Por un lado la estación se encuentra emplazada en el límite Sur de la ciudad. Por otro, en un amplio sector situado al N y NE de la estación se localizan tanto una empresa dedicada a manipulación de aceros, como un polígono industrial y la central térmica de Compostilla. Al W de la ciudad a cierta distancia hay una empresa de fabricación de cemento aunque la mayor parte del entorno localizado entre el E y el NW de la misma es rural. Vientos procedentes sobre todo del SE podrían contribuir al transporte de materia mineral resuspendida que afectase a los niveles de concentración de partículas registrados en la estación.

Con respecto al resto de componentes trazadores, los principales resultados se muestran a continuación:

- OM+EC: componentes trazadores de procesos de combustión y en menor medida en el caso de Ponferrada, del tráfico rodado, que muestra niveles máximos asociados a vientos del N y NE, coincidiendo con la situación geográfica de la ciudad, de la central térmica y de la empresa de aceros.
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: trazador de la materia mineral, la distribución de las concentraciones está concentrada en el sector NE-S en torno a la estación de medida. Probablemente desde este sector eminentemente rural se reciben aportes de polvo mineral resuspendido y transportado por el viento hasta la estación.
- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: trazador de los aerosoles regionales, presenta una distribución bastante homogénea entre las direcciones del viento predominantes.
- As y Se: trazadores de las emisiones generadas por procesos de combustión de carbón. Se registran niveles ligeramente más elevados con vientos del NE, mientras que para concentraciones bajas no se observa una dirección predominante. Se deduce que las altas concentraciones de As se relacionan con aportes desde el entorno urbano (calefacciones) y puntualmente desde la central térmica.
- Ni y Cr: trazadores de las emisiones producidas en actividades siderúrgicas. Presentan valores ligeramente más altos que la media asociados a vientos

procedentes del E, lo que se asocia a la empresa de manipulación de acero situada en este sector.

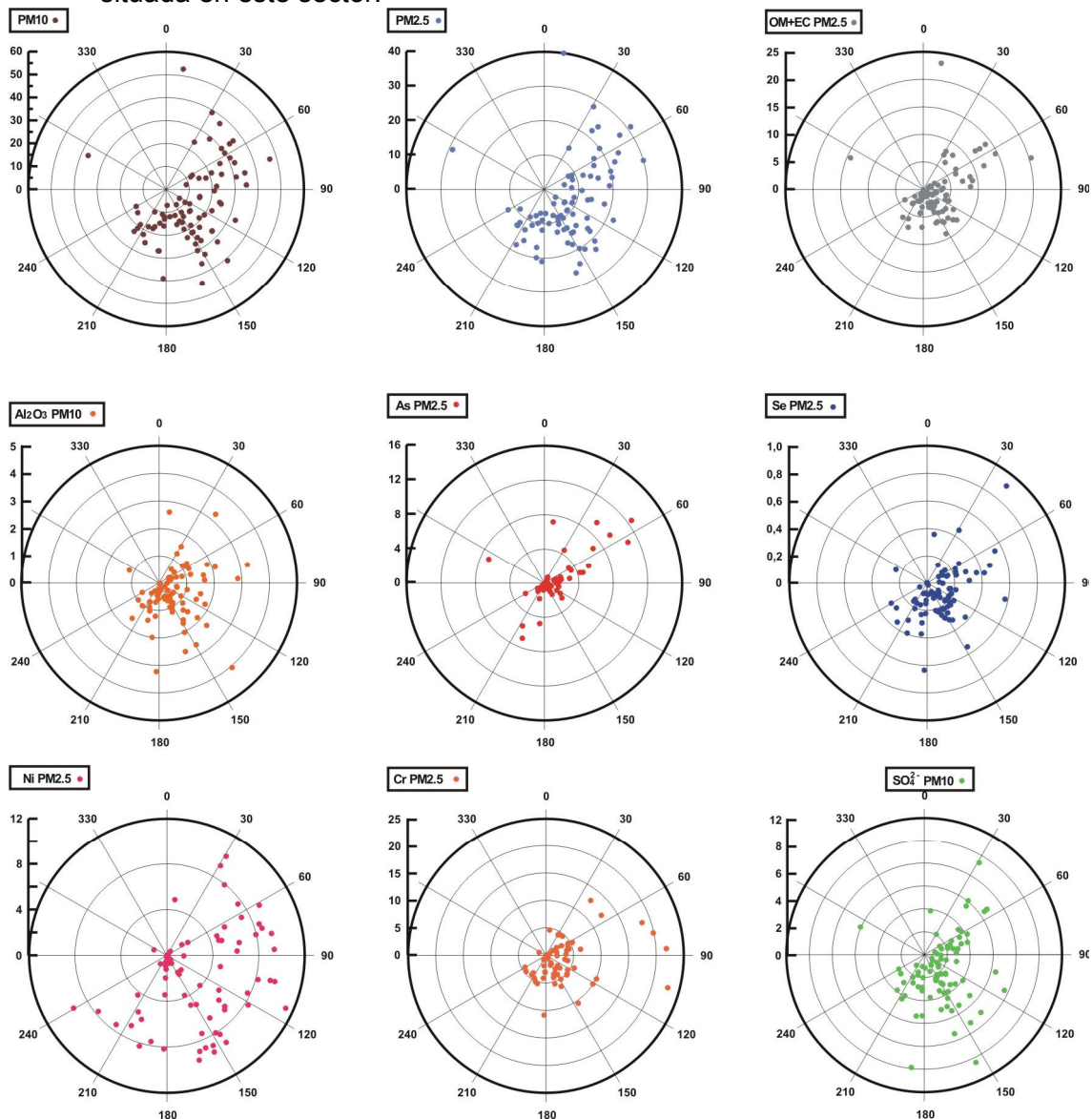


Figura 3.3.12. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las concentraciones de diferentes elementos trazadores de emisiones específicas de PM. Unidades:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , excepto As, Se, Ni y Cr ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ).

### 3.3.7. 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 ha aplicado 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 PM<sub>10</sub> o PM<sub>2.5</sub>. En el caso de Ponferrada, este modelo se ha aplicado a una matriz compuesta por el total de muestras de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, en total 203, incluyendo 23 variables. 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  $\sigma_{ij}$  = incertidumbre y DL = límite de detección,  $x_{ij}$  = variable, y  $c$  = constante (0.1 si  $x_{ij} > 3 \cdot DL$ , 0.2 si  $x_{ij} < 3 \cdot DL$ ).

### Fuentes de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>

La aplicación del modelo PMF a la matriz de datos de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> resultó en la obtención de dos posibles soluciones, una con 6 fuentes y otra con 7. Finalmente se optó por la solución con 7 fuentes (Figura 3.3.13). Las fuentes obtenidas en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> han sido las mismas, si bien las contribuciones en PM<sub>2.5</sub> de alguna de las fuentes identificadas son sensiblemente inferiores a las estimadas para PM<sub>10</sub>. A continuación se especifican las fuentes obtenidas y los trazadores principales que las caracterizan:

- 1) Industrial 1: *Ca, Fe, Mn y Cu*
- 2) Mineral (resuspensión + aportes africanos): *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K, Li, Ti, V, Rb, Sr, La y Ce*
- 3) Combustión de carbón (emisiones domésticas primarias): *As, Pb y Sb*
- 4) Quema de biomasa: *compuestos carbonosos (C<sub>total</sub>) y K*
- 5) Sulfatos secundarios (con influencia de la central térmica y de las emisiones domésticas y residenciales): *SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>*
- 6) Aerosol marino: *Na, Cl y Mg*
- 7) Nitratos secundarios (influenciados por el tráfico): *NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>*

La fuente cuyos trazadores principales son Ca, Fe, Mn y Cu, que también explica una parte del Sb y del C<sub>total</sub>, se ha denominado **industrial 1**. El origen de esta fuente no es claro, aunque probablemente está relacionada con las emisiones generadas en el sector oeste de la ciudad de Ponferrada (zona industrial). Los trazadores que presenta son, por una parte típicos de la materia mineral como Ca y Fe, y por otra parte tienen una componente metalúrgica clara (Cu, Mn, Sb). Ello es indicativo de la posible relación de esta fuente con actividades metalúrgicas.

La segunda fuente identificada se caracteriza por la presencia de trazadores típicos de la materia **mineral** (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K, Li, Ti, V, Rb, Sr, La y Ce), y de ahí su denominación. La fuente mineral en Ponferrada corresponde a diversas fuentes de emisión caracterizadas por perfiles químicos muy similares. Entre estas fuentes está el polvo africano, cuya contribución es episódica, y también la resuspensión local y regional, cuyo origen puede ser tanto natural como antrópico.

La tercera fuente extraída del análisis con PMF está caracterizada por As, Pb y Sb como trazadores principales. Estos elementos, sobre todo As y Pb, se encuentran contenidos como trazas, aunque en niveles elevados, en el carbón que se utiliza en la zona como combustible para las calefacciones domésticas. Por tanto esta fuente se ha denominado como **combustión de carbón**, y se atribuye de forma mayoritaria a las emisiones de tipo doméstico procedentes de los sistemas de calefacción.

La cuarta fuente identificada se define por la presencia de C<sub>total</sub> y K como sus trazadores principales. La asociación de estos dos componentes es típica de las emisiones derivadas de la **combustión de biomasa**. En la zona de estudio, la quema de rastrojos y pastos para el ganado es una práctica frecuente, y además los incendios forestales y el uso de biomasa en consumo residencial y doméstico son también abundantes.



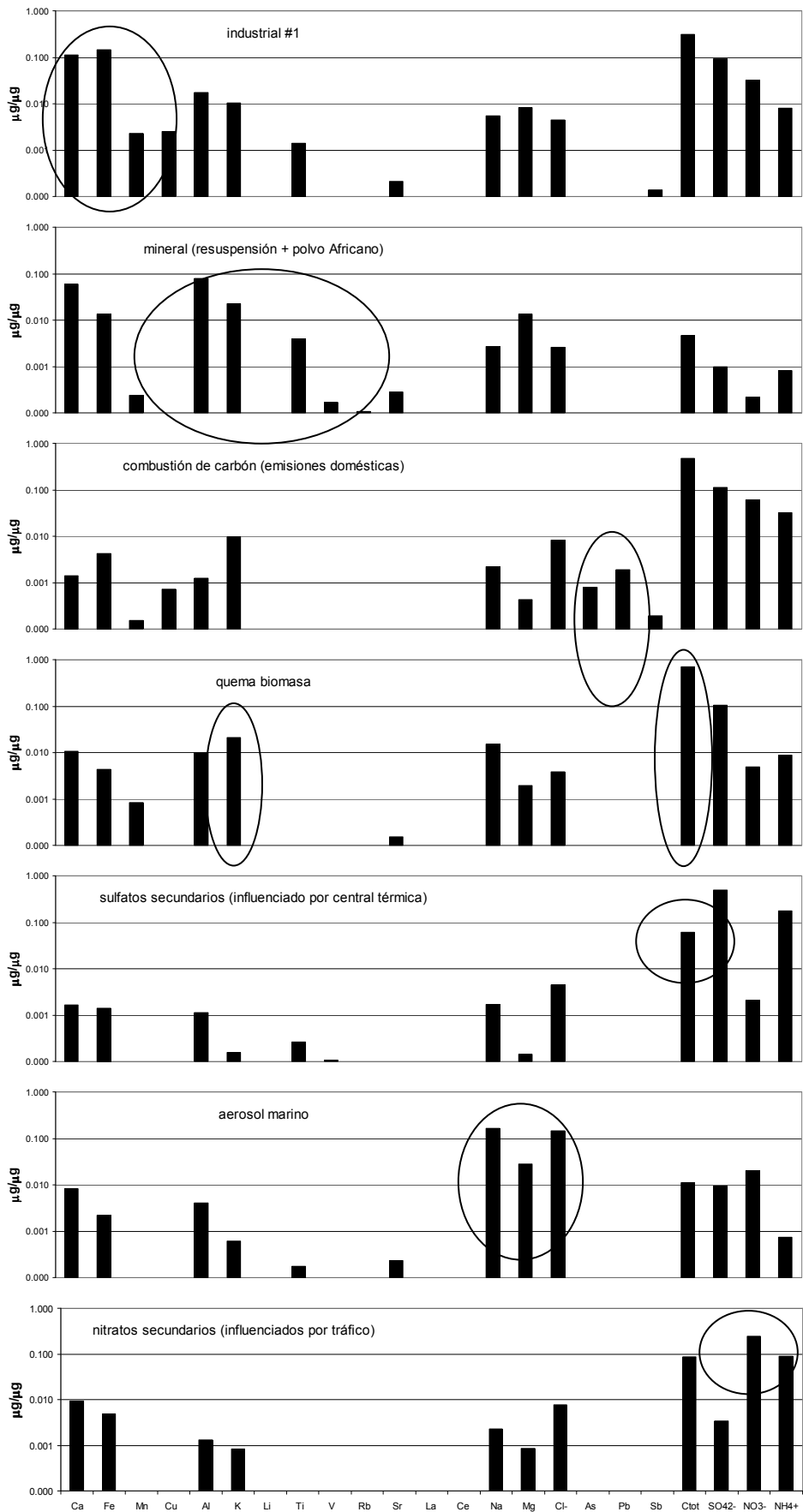


Figura 3.3.13. Perfiles químicos de cada una de las 7 fuentes identificadas con PMF en Ponferrada en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>.

Se ha obtenido una quinta fuente, que principalmente está constituida por SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, y que se ha denominado **sulfato secundario**, influenciado por las emisiones de las centrales térmicas de Anllares y/o Compostilla y de tipo doméstico y residencial. El sulfato amónico es el típico componente trazador de la contaminación a larga distancia. También es uno de los productos típicos de la contaminación de origen regional, que se forma a partir de la oxidación de sus precursores gaseosos (SO<sub>2</sub>), y cuyo tiempo de vida en la atmósfera puede ser muy elevado. En el caso de Ponferrada, la fuente sulfato secundario se asocia tanto al transporte regional y a larga distancia como a la influencia episódica de las emisiones derivadas de los procesos de combustión generados en la central térmica de Compostilla. Con gran probabilidad, la combustión producida en las escombreras de carbón puede contribuir a incrementar la contribución de esta fuente. El otro precursor gaseoso (NH<sub>3</sub>) es emitido en gran medida por las actividades agropecuarias de la región, aunque una parte también se atribuye a las mismas fuentes que emiten el SO<sub>2</sub>.

La sexta fuente identificada se caracteriza por la presencia de Na, Cl<sup>-</sup> y Mg, típicos constituyentes del **aerosol marino**. Pese a que Ponferrada se encuentra situada a una cierta distancia de la línea de costa, las intensas advecciones de masas de aire que se registran sobre todo en desde otoño hasta la primavera son una fuente de aerosoles de origen marino.

Por último, el análisis de contribución de fuentes identifica un sétimo factor, que se caracteriza casi exclusivamente por la presencia de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y en menor medida NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Se le ha denominado **nitrato secundario**, cuyo origen es diverso (industrial, combustión, tráfico rodado). Las emisiones derivadas del tráfico rodado se asumen de forma mayoritaria dentro de esta fuente (>80%), ya que no han sido identificadas como una fuente individual.

Tras la tipificación de las fuentes en base a los trazadores específicos de cada una de ellas, se procedió al cálculo de las contribuciones diarias y anuales de cada una de ellas a los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. Para ello se hizo una regresión multilínea tomando como variable dependiente la concentración diaria de PM<sub>10</sub> o PM<sub>2.5</sub>.

La contribución media anual de cada una de las 7 fuentes a los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> se muestra en la Figura 3.3.14. Las fuentes identificadas presentan una contribución bastante equitativa a la fracción PM<sub>10</sub>, que en muchos casos está en torno a 3 µg/m<sup>3</sup>, lo que supone algo menos del 15%. Una contribución algo superior se ha obtenido para las fuentes sulfato secundario (4 µg/m<sup>3</sup>) y mineral, excluyendo el aporte africano (3.7 µg/m<sup>3</sup>). Las contribuciones de la combustión de biomasa y el aerosol marino, por el contrario, están en torno a 2.0 µg/m<sup>3</sup>.

Hay que destacar que, a partir de la metodología para el cálculo del aporte neto de polvo mineral africano desarrollada por Escudero et al. (2007), se ha estimado la contribución de esta fuente, que como se ha comentado anteriormente, está englobada dentro del factor que se ha denominado como mineral. Esta contribución, que se ha calculado para una estación EMEP próxima (O Saviñao, Lugo), se ha estimado en 1.4 µg/m<sup>3</sup> para el periodo de estudio.

En PM<sub>2.5</sub>, la contribución de alguna de las fuentes se reduce considerablemente con respecto a la estimada en PM<sub>10</sub>. Tal es el caso de la fuente industrial 1 o los aportes minerales de carácter no africano, que reducen sus contribuciones hasta 0.6 y 0.9 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente. Ello es debido a la granulometría de las partículas que constituyen estas fuentes de material particulado, esencialmente gruesa (PM<sub>2.5-10</sub>). Otras fuentes como la materia mineral de origen africano, el aerosol marino, y los

nitratos secundarios también reducen de forma notoria su contribución a la fracción PM<sub>2.5</sub>. De forma opuesta, los sulfatos secundarios, la combustión de biomasa y la combustión de carbón presentan una contribución casi idéntica en ambas fracciones granulométricas, lo cual es indicativo de la granulometría fina de los aerosoles que las caracterizan.

- industrial #1
- mineral (resuspensión)
- contribución Africana
- combustión de carbón (emisiones domésticas)
- quema biomasa
- sulfatos secundarios (influenciado por central térmica)
- aerosol marino
- nitratos secundarios (influenciados por tráfico)

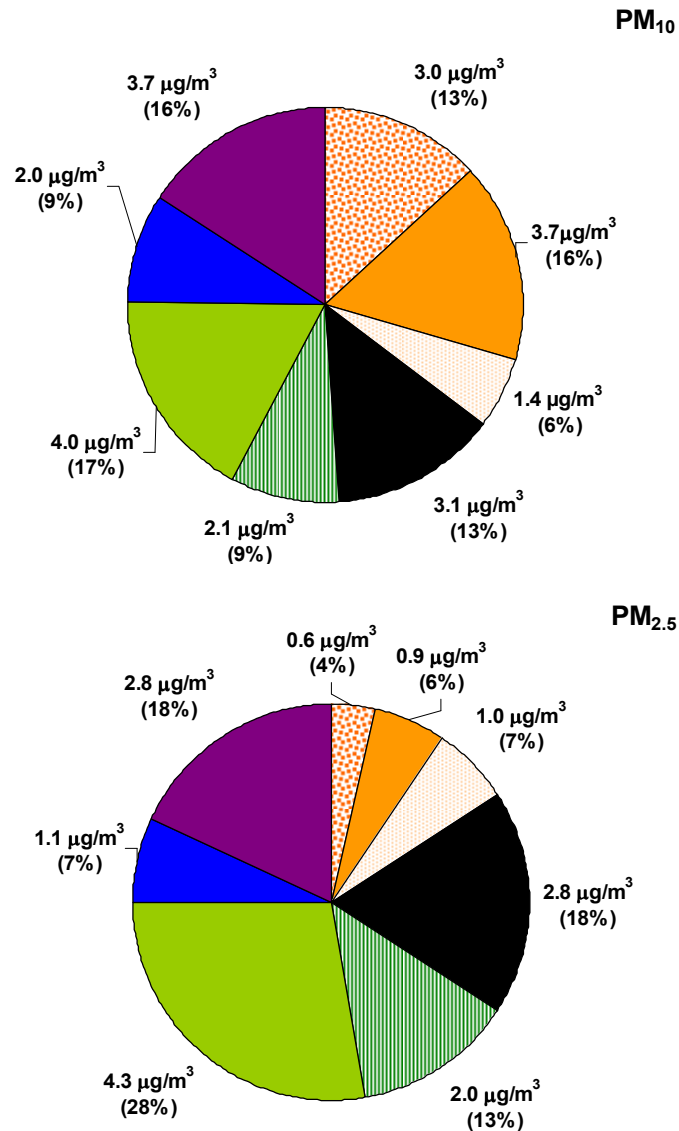


Figura 3.3.14. Contribución media anual (µg/m<sup>3</sup> y %) de cada una de las 7 fuentes a PM<sub>10</sub> (superior) y PM<sub>2.5</sub> (inferior) en Ponferrada.

#### Evolución estacional de la contribución de las fuentes a PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>

La representación de las contribuciones diarias de cada una de las fuentes a lo largo del periodo de estudio (Figura 3.3.15), que ha sido algo superior a un año, permite distinguir si las contribuciones de las fuentes presentan variaciones estacionales. De este modo, se extraen las siguientes conclusiones:

- La fuente mineral no presenta estacionalidad definida, estando fuertemente influenciada por los aportes de polvo mineral africano, que son los que ocasionan los picos máximos de concentración de esta fuente. La comparación entre la contribución de esta fuente con el aporte diario de polvo mineral africano calculado para O Saviñao (Lugo), tanto para PM<sub>10</sub> como para PM<sub>2.5</sub> muestra unos resultados satisfactorios.
- La fuente industrial 1 no presenta una contribución que responda a patrones estacionales, siendo generalmente uniforme a lo largo del periodo de estudio. Claramente se distingue la granulometría gruesa de la misma.
- La fuente combustión de carbón asociada a emisiones domésticas muestra una estacionalidad muy marcada, con una clara contribución durante el invierno, y una contribución prácticamente despreciable en verano. Hay que resaltar que la mayor contribución se produjo en el invierno 2007-2008, y fue muy inferior en el invierno precedente. Este hecho se relaciona con las diferentes características meteorológicas de ambos inviernos, el 2007-2008 algo más riguroso, y el invierno 2006-2007 mucho más templado como consecuencia del predominio de vientos atlánticos del oeste y suroeste.

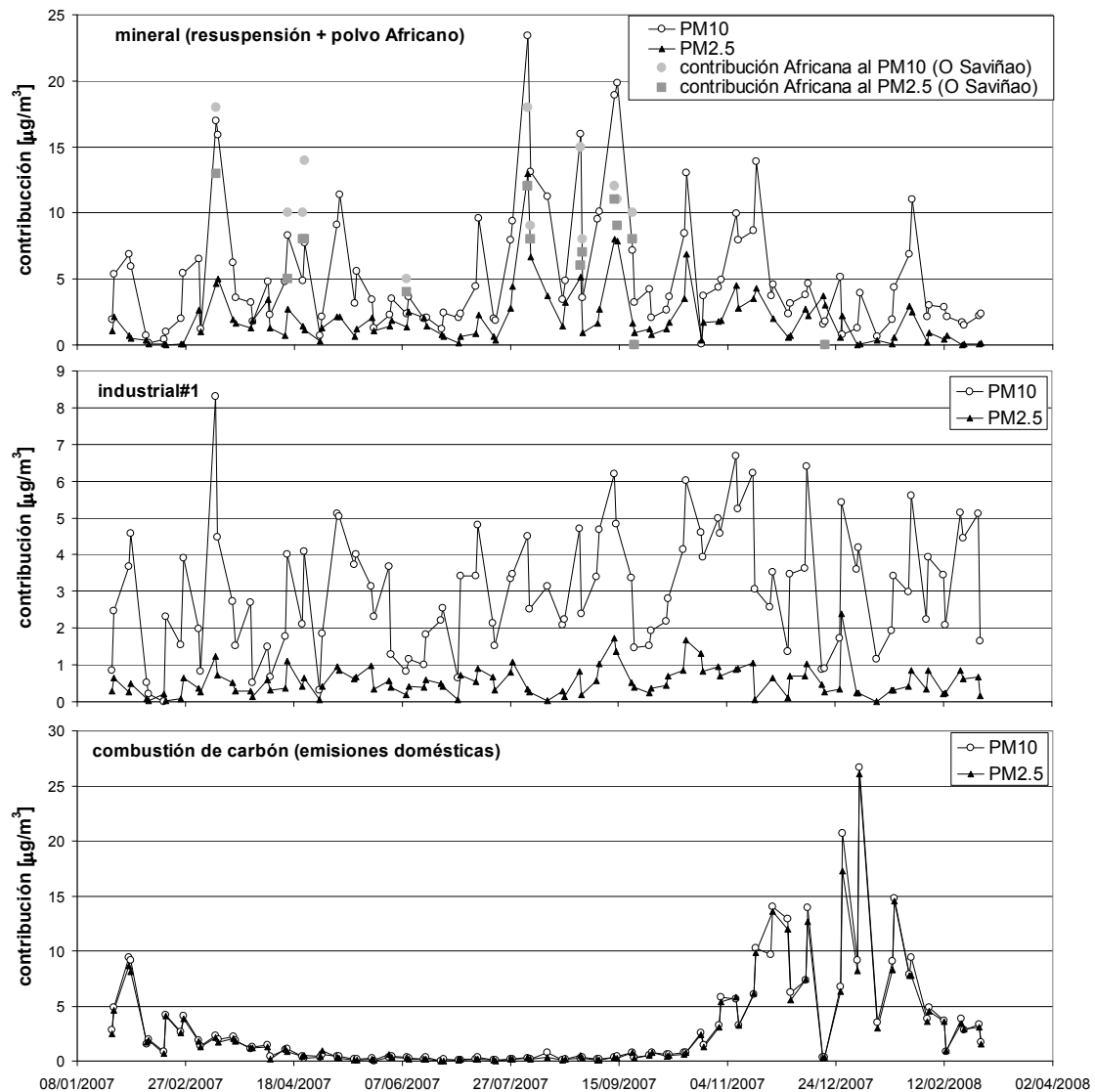


Figura 3.3.15. Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> identificadas en Ponferrada.

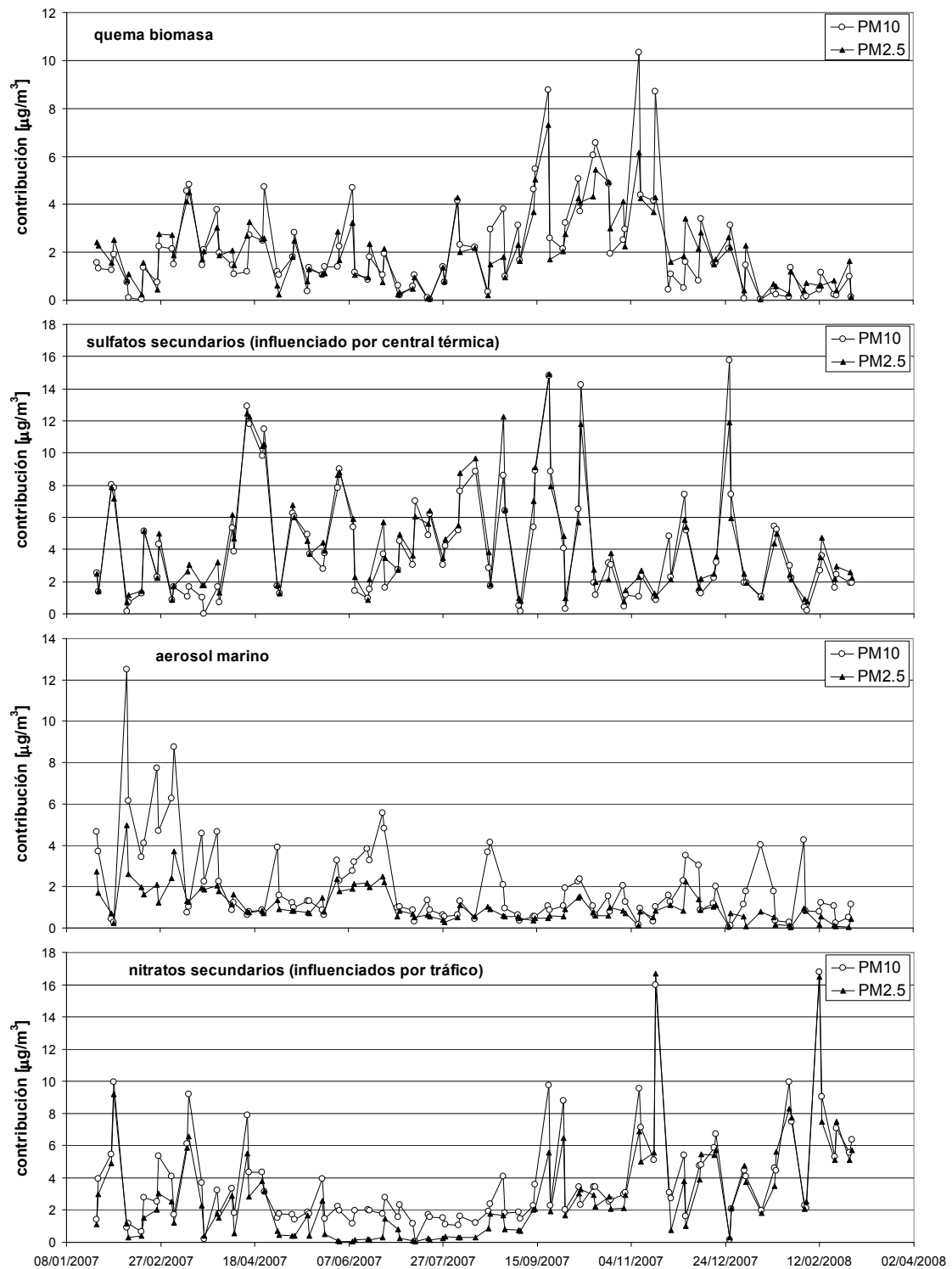


Figura 3.3.15 (continuación). Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> identificadas en Ponferrada.

- La combustión de biomasa presenta una clara contribución primaveral y sobretodo otoñal, con mínimos niveles en verano e invierno. Ello puede justificarse por el hecho de las épocas de máxima contribución coincidan con los periodos que registran usualmente las quemas de rastrojos antes de la

- siembra, la preparación de pastos para el ganado, o los incendios forestales (muy frecuentes en el Bierzo).
- Los sulfatos secundarios, en parte asociados a las emisiones de SO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> regionales y locales, y en parte relacionados con la central térmica y con la combustión de escombreras de carbón, presentan una variabilidad temporal que se caracteriza por máximos de concentración coincidentes con fumigaciones del penacho de la central térmica sobre el área de estudio. Mientras que las máximas concentraciones de As ocurren claramente en invierno, y se relacionan con emisiones domésticas y residenciales producidas por la combustión de carbón, los máximos niveles de la fuente sulfato secundario tanto en invierno como en verano, cuando los niveles de As son mínimos. Este hecho nos lleva a pensar que la contribución episódica de otras emisiones (desde la central térmica o desde la combustión en escombreras de carbón) puede ser en parte responsable de algunos eventos de altas concentraciones de esta fuente. Se intuye una ligera tendencia estacional a incrementar los niveles en verano.
  - El aerosol marino muestra claramente niveles más elevados en otoño-invierno, que durante el resto del año. Los mayores niveles se registraron al inicio del estudio, coincidiendo con la elevada frecuencia de intensas advecciones de masas de aire desde el oeste y suroeste. Durante este periodo la granulometría de los aerosoles marinos fue sensiblemente más gruesa, lo que podría deberse a que la segregación de las partículas gruesas durante el transporte rápido fue menos importante que el resto del periodo.
  - La fuente nitratos secundarios muestra una clara estacionalidad con una contribución más importante durante los meses fríos. Ello es debido a que el componente dominante de esta fuente, el nitrato amónico, no es estable en forma de partícula a temperaturas relativamente elevadas (a partir de unos 25°C). La formación de nitrato amónico no está favorecida durante el verano, predominando en esta época el HNO<sub>3</sub> en fase gaseosa.

La suma de las contribuciones diarias de cada una de las fuentes en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> se ha comparado con los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> determinados por gravimetría. El resultado se muestra en la Figura 3.3.16, donde se aprecia la excelente correlación obtenida ( $R^2$  0.93 y 0.88 para PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, respectivamente) y el elevado grado de paralelismo entre el PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> simulado y el determinado de forma experimental. Este análisis es necesario a la hora de evaluar la reproducibilidad de la masa simulada a partir del modelo, que en el caso concreto de Ponferrada ha sido muy buena.

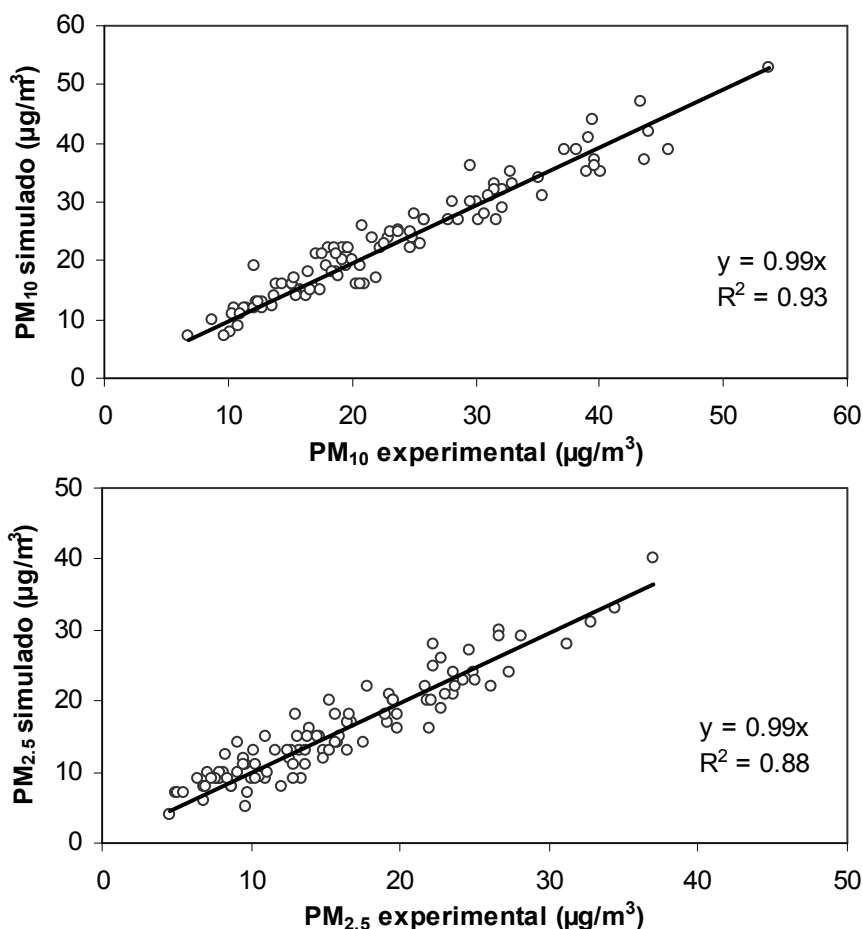


Figura 3.3.16. Correlación entre los valores diarios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> determinados por gravimetría y aquellos simulados tras el análisis con PMF, en Ponferrada.

#### Contribución de fuentes mayoritarias durante episodios de PM<sub>10</sub> > 50 µg/m<sup>3</sup>

Durante el periodo de estudio, como se comentó al principio de este informe, solamente se muestreó una superación del valor límite de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> que establece la Directiva 2008/50/CE relativa a la calidad del aire, la cual establece en 35 el número máximo anual de superaciones de este umbral. La única superación que se muestreó en Ponferrada se registró el 17 de noviembre de 2007, y las fuentes que contribuyeron de manera más importante a incrementar los niveles de PM<sub>10</sub> (Figura 3.3.17) fueron los nitratos de origen secundario (16 µg/m<sup>3</sup>, 30%), derivados de la oxidación de los óxidos de nitrógeno (derivados del tráfico rodado y las actividades industriales principalmente) y el amoniaco (asociado en gran medida a emisiones agropecuarias). La fuente mineral, en este caso con un origen mayoritariamente antrópico dado que no se registró un aporte de partículas de origen africano, y las condiciones meteorológicas eran de gran estabilidad atmosférica (apenas viento que pudiese ocasionar procesos de resuspensión), contribuyó con 13.9 µg/m<sup>3</sup> (26%) a los niveles de PM<sub>10</sub>. La combustión de carbón y las quemas de biomasa representaron otras dos fuentes importantes de PM<sub>10</sub> durante este día (10.3 y 8.7 µg/m<sup>3</sup>, 19 y 16%, respectivamente). De este análisis se pueden extraer varias conclusiones:

- 1) El origen de la única superación de valor límite diario de PM<sub>10</sub> que se ha muestreado en Ponferrada durante el periodo de estudio ha sido claramente antrópico.
- 2) Se han identificado tres fuentes de emisión principales que contribuyeron a los elevados niveles de PM<sub>10</sub>, dos de ellas relacionadas con procesos de

combustión y otra con procesos de resuspensión o actividades industriales. La cuarta fuente, que contribuyó de forma más importante a la masa, tiene un origen diverso, siempre antrópico, y puede derivarse tanto de la quema de biomasa y la combustión de carbón, como del tráfico rodado y las actividades industriales.

- ▨ industrial #1
- mineral (resuspensión)
- contribución Africana
- combustión de carbón (emisiones domésticas)
- ▨ quema biomasa
- sulfatos secundarios (influenciado por central térmica)
- aerosol marino
- nitratos secundarios (influenciados por tráfico)

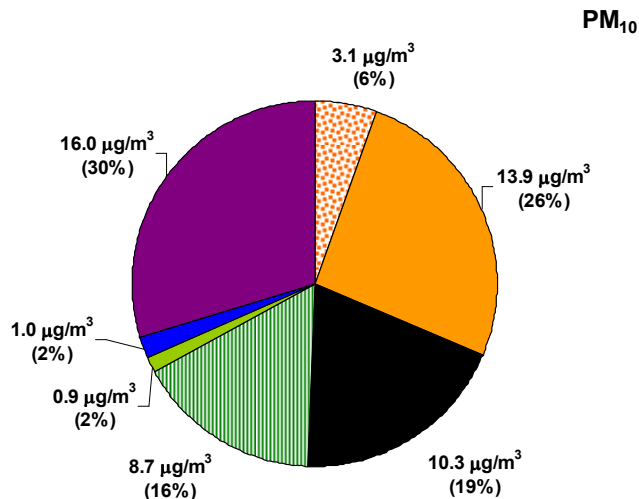


Figura 3.3.17. Contribución media diaria de las 7 fuentes identificadas en Ponferrada para el día 17/11/2007, coincidiendo con la única superación del valor límite de PM<sub>10</sub> de 50 µg/m<sup>3</sup>.

### Episodios de elevadas contribuciones de fuentes de PM

A la vista del análisis con PMF realizado a las muestras de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> de Ponferrada se observan episodios elevados de contribución de algunas fuentes. Por la particularidad de alguna de las fuentes en Ponferrada, en comparación que las que habitualmente se observan en la mayoría de las zonas urbanas y peri-urbanas de España, se ha realizado un análisis pormenorizado de alguna de ellas.

#### a) Combustión de biomasa

El día de máxima contribución de esta fuente fue el 08/11/2007, cuando se ha estimado una contribución de unos 10 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub> y 6 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>2.5</sub>. Los mapas de aerosoles NRL muestran para este día contribuciones muy importantes de smoke, producto derivado de la combustión de biomasa, y cuyas emisiones predominantes para este día concreto parecen producirse en la zona Norte y Centro de Portugal (Figura 3.3.18). Las imágenes de satélite MODIS/aqua para este mismo día revelan la presencia de numerosos focos de incendio en la citada zona portuguesa, que podrían ser los responsables de las elevadas contribuciones de esta fuente (Figura 3.3.18).



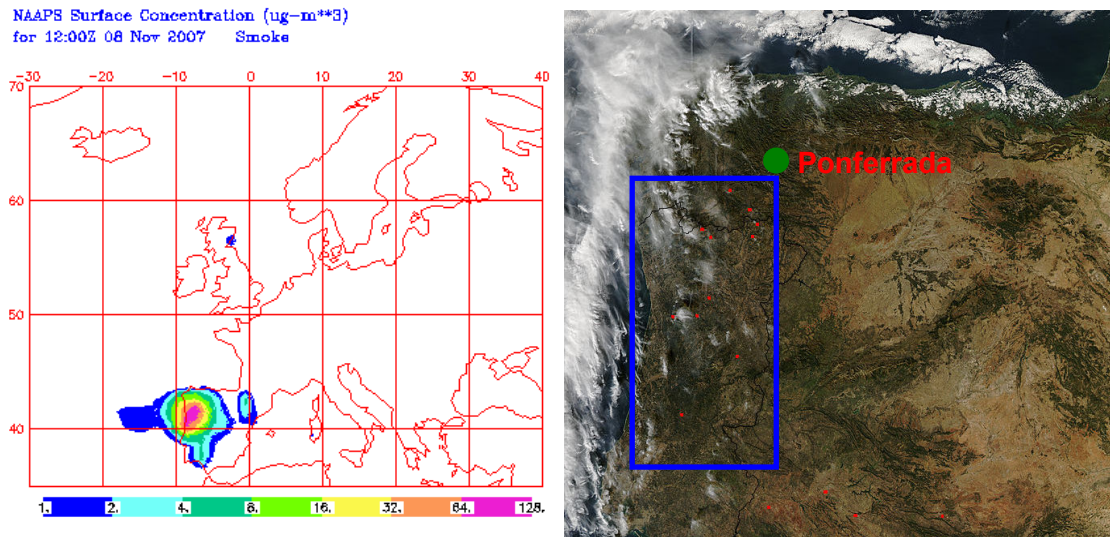


Figura 3.3.18. Mapa de aerosoles (smoke) NRL para el día 08/11/2007. Imagen de satélite MODIS/aqua para el día 08/11/2007. En la imagen de satélite se han marcado con un recuadro azul los puntos rojos, que corresponden a incendios, y se ha señalado la ubicación de Ponferrada.

***b) Combustión de carbón-emisiones domésticas***

El día de máxima contribución de esta fuente fue el 04/01/2008, cuando se ha estimado una contribución de unos  $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en PM<sub>10</sub> y  $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en PM<sub>2.5</sub>. Dada la elevada contribución de esta fuente para este día, se ha realizado un análisis de la situación meteorológica. La Figura 3.3.19 muestra el mapa de presión atmosférica a nivel de superficie para el día 04/01/2008 a las 12 del mediodía. La situación era de clara estabilidad, anticiclónica, sin viento sinóptico que produjese la renovación de las masas de aire. Estas condiciones son favorables a la formación de inversiones térmicas y densas nieblas en las zonas de valle y meseta. Tal debió de ser el caso, pues el análisis retrospectivo de las temperaturas muestra como a las 12 del mediodía una amplia parte de la Península Ibérica (incluida Ponferrada en esta zona con bajas temperaturas) registraba temperaturas inferiores a los 5 °C. Con estas condiciones atmosféricas, la dispersión de los contaminantes atmosféricos no se favorece, y sin embargo las emisiones domésticas claramente incrementan. Esta combinación de factores pudo ser la responsable de los elevados niveles detectados.

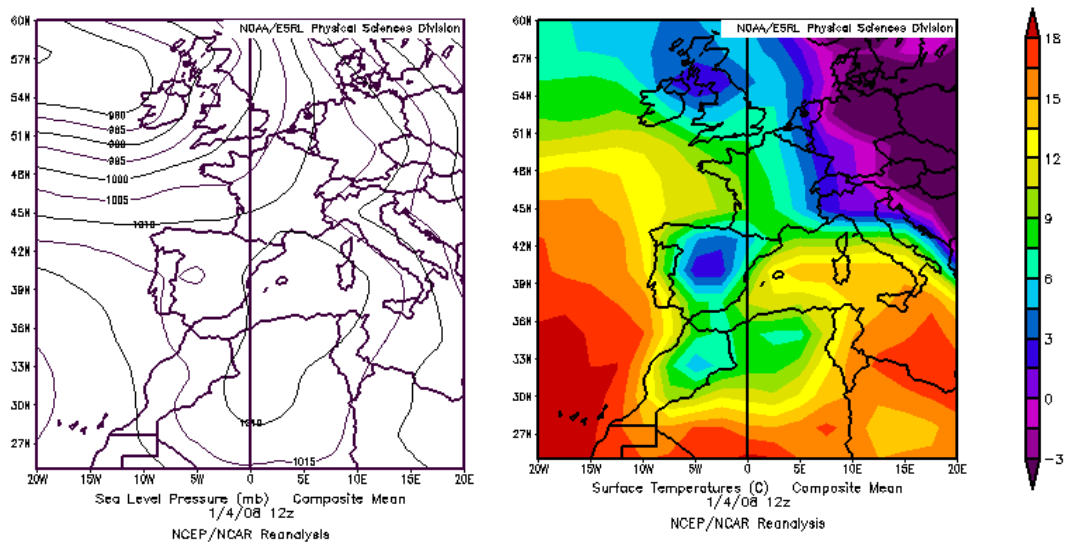


Figura 3.3.19. Mapa de presión a nivel de superficie para el día 04/01/2008 a las 12z (izquierda). Análisis retrospectivo de la temperatura a nivel de superficie para el día 04/01/2008 a las 12z (derecha).

### 3.3.8. Conclusiones

Se ha realizado un estudio de niveles y caracterización química de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Ponferrada durante un periodo algo superior a un año. Los niveles medios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> durante el periodo de estudio fueron 23 y 16 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente. Estos niveles pueden considerarse como típicos de un entorno suburbano español, que es el que corresponde a la estación de medida.

Con respecto a la composición química del material particulado cabe destacar la fuerte presencia de aerosoles carbonosos, que son de granulometría esencialmente fina (el 80% en PM<sub>10</sub> están en la fracción PM<sub>2.5</sub>), y que presentan niveles típicos de un entorno urbano. Otro componente importante del material particulado de Ponferrada es la materia mineral (de granulometría gruesa), cuyos niveles son próximos a los de un ambiente urbano. En ambos casos las concentraciones de aerosoles carbonosos y materia mineral no se deben en su mayoría al tráfico rodado, tal y como ocurre en la mayoría de las zonas urbanas españolas, sino que obedecen a fuentes antrópicas específicas de la zona (combustión de carbón, quema de biomasa y fuentes industriales diversas). Otros componentes del material particulado atmosférico como el aerosol marino o los compuestos inorgánicos secundarios presentan niveles habituales de zonas de fondo regional (en el segundo caso), y de zonas continentales (el caso del aerosol marino).

La evaluación de los niveles de diferentes elementos traza en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> pone de manifiesto la influencia clara de fuentes antrópicas sobre los niveles y composición química de los aerosoles en Ponferrada. Elementos típicamente trazadores de actividades metalúrgicas (Cu o Zn) y de la combustión de carbón (As, Se, Mo, Pb), registran niveles típicos de entornos urbanos o urbanos con cierta influencia industrial. El estudio de la variabilidad semanal y anual de los diferentes componentes químicos del PM muestra que las variaciones semanales son escasas, por lo que la influencia de emisiones urbanas desde el tráfico rodado es baja (en caso contrario sería esperable un claro descenso de ciertos componentes durante los fines de semana). Únicamente los niveles de materia mineral parecen reducirse durante los fines de semana, lo cual se atribuye a la reducción de emisiones de tipo industrial, que son las que podrían contribuir de forma más importante a las concentraciones de este componente.

Con respecto a la variabilidad anual de los componentes, destacar que la materia mineral está afectada tanto por eventos de intrusión africana como por fuentes locales, sin una clara tendencia estacional; el aerosol marino registra mayores niveles en invierno como consecuencia de la mayor frecuencia e intensidad de advecciones de masas de aire desde el Atlántico; los compuestos carbonosos maximizan sus concentraciones en invierno, lo cual se atribuye a las mayores emisiones domésticas (combustión de biomasa y carbón) y a la menor capacidad dispersiva de la atmósfera durante escenarios de estancamiento anticiclónico; el sulfato (derivado de procesos de combustión de carbón tanto en la zona urbana, como en las escombreras y la central térmica) no presenta una estacionalidad clara, registrando frecuentes picos de concentración que alcanzan niveles de entre 6-10 µg/m<sup>3</sup>; y el nitrato (fundamentalmente relacionado con el tráfico rodado y las emisiones industriales) claramente incrementa en invierno dado que el nitrato amónico es más estable en forma de partícula en esta época. Los niveles de amonio no presentan una variación estacional clara, y su origen se relaciona principalmente con las emisiones agropecuarias y en menor medida con procesos de combustión de carbón.

La evaluación de la neutralización de diferentes especies químicas muestra que aproximadamente el 70% del sulfato y nitrato presentes en PM<sub>10</sub> (en PM<sub>2.5</sub> el porcentaje es algo superior) están neutralizados por amonio, mientras que el porcentaje restante están neutralizados por otras especies químicas, mayoritariamente Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>, este último relacionado con las emisiones derivadas de la combustión de

biomasa y carbón. La relación entre los niveles de Na y Cl<sup>-</sup> es muy próxima a la que debería esperarse si se considera que ambos elementos son de origen marino.

El análisis de contribución de fuentes realizado ha permitido distinguir 7 fuentes que contribuyen de forma mayoritaria a los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Ponferrada. Las fuentes son las siguientes: Industrial 1 (*Ca, Fe, Mn y Cu*); Mineral -resuspensión + aportes africanos- (*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K, Li, Ti, V, Rb, Sr, La y Ce*); Combustión de carbón-emisiones domésticas- (*As, Pb y Sb*); Quema de biomasa (*compuestos carbonosos y K*); Sulfatos secundarios con influencia de la central térmica (*SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>*) y de la combustión de escombreras (*SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>*); Aerosol marino (*Na, Cl<sup>-</sup> y Mg*); y Nitratos secundarios influenciados por el tráfico (*NO<sub>3</sub><sup>-</sup>*) y por las emisiones agropecuarias (*NH<sub>4</sub><sup>+</sup>*). La cuantificación de las contribuciones de las fuentes revela que los procesos de combustión son especialmente importantes en la zona de estudio, tanto los derivados de emisiones domésticas y residenciales, que se relacionan con la combustión de carbón, como aquellos derivados de la quema de biomasa, que se registran en la zona de estudio de forma habitual. En total, de forma directa, las dos fuentes contribuyen en 7 µg/m<sup>3</sup> tanto a PM<sub>10</sub> como a PM<sub>2.5</sub>, lo que supone un 30 y un 44%, respectivamente. Además hay que tener en cuenta que las fuentes sulfato secundario y nitrato secundario están influenciadas por las emisiones de estas dos fuentes de combustión, y por tanto la contribución real de las mismas es incluso superior. Por otra parte hay que destacar que se han diferenciado dos fuentes de aerosoles de naturaleza mineral, una de las cuales se asocia a la mezcla entre el aporte africano (estimado en 1.4 y 1.0 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, respectivamente) y la contribución de los procesos de resuspensión de origen local y/o regional (3.7 y 0.9 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, respectivamente); y la otra se relaciona con procesos industriales, si bien no se ha aclarado su origen (3.0 y 0.6 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, respectivamente).

Alguna de las fuentes identificadas presenta una clara estacionalidad, como es el caso de la combustión de carbón, que registra niveles muy elevados en invierno y casi despreciables en verano, lo cual corrobora la correcta atribución de esta fuente a emisiones domésticas y no a las derivadas de la central térmica, que supondrían una contribución uniforme a lo largo del año. Tal y como se ha comentado para los componentes mayoritarios, aerosol marino y nitrato presentan clara contribución en invierno. La quema de biomasa parece ser más relevante hacia el otoño e invierno. Los aportes minerales tanto de origen industrial como de origen natural y/o de resuspensión no exhiben tendencias estacionales definidas.

La única superación del valor límite de PM<sub>10</sub> de 50 µg/m<sup>3</sup> se debió a causas antrópicas, y registró importantes concentraciones de aerosoles secundarios, principalmente asociados a la fuente de nitratos, y de aerosoles carbonosos relacionados tanto con procesos de combustión de carbón como de quemadas de biomasa. Las fuentes industriales también contribuyeron de forma notoria a los niveles en este episodio.



### 3.4. Madrid

#### 3.4.1. Niveles y composición del material particulado (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub>)

Durante el periodo de estudio (08/01/07 a 29/02/08) se llevó a cabo un muestreo de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> junto a la estación automática de medida de Escuelas Aguirre, perteneciente a la red de vigilancia y control de la calidad del aire del Ayuntamiento de Madrid. La medida por el método gravimétrico de los niveles de PM<sub>10</sub> y de PM<sub>2.5</sub> en esta estación ha consistido en un muestreo móvil realizado dos días por semana para ambas fracciones granulométricas con captadores de alto volumen. Para PM<sub>10</sub> se ha utilizado un captador Andersen a 68 m<sup>3</sup>/h, considerado como equipo de medida de PM<sub>10</sub> de referencia según la Norma UNE-EN 12341. Para PM<sub>2.5</sub> se ha usado un captador DIGITEL DHA 80 a 30 m<sup>3</sup>/h, equipado con un cabezal específico para PM<sub>2.5</sub> 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 Munktell.

Como resultado de este muestreo se obtuvieron niveles medios de 41 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y 21 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>. El número de muestras totales fue de 95 de PM<sub>10</sub> y de 104 de PM<sub>2.5</sub>, lo que supuso una disponibilidad de datos respecto al muestreo planteado del 90 y el 98% respectivamente. Teniendo en cuenta los rangos de variación de concentración de partículas en distintos entornos y regiones de España presentados en Querol et al. (2008) estos niveles medios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> obtenidos en el entorno de Escuelas Aguirre en Madrid, corresponderían a estaciones de fondo urbano (30-46 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y 20-30 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>), aunque los niveles de NO<sub>x</sub> confirman la clasificación de esta estación como de tráfico. Llama así la atención el descenso de los niveles medios anuales registrado en esta estación, ya que durante el periodo 1999-2000 se obtuvieron promedios de 48 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y 34 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup> (Querol et al., 2008). Tal reducción en los niveles de concentración de partículas, en el entorno de Escuelas Aguirre, se ha podido deber a la disminución de los flujos de tráfico en las calles que rodean a la estación de medida. Ello ha sido propiciado por la creación de un túnel subterráneo en la calle O'Donnell en el año 2005, que deriva el tráfico desde el centro de Madrid hacia la autopista de circunvalación M30, en un recorrido sin semáforos. En consecuencia se reduce el número de vehículos que circulan diariamente junto a la estación, ya que la entrada al túnel está muy cerca de la misma, así como la intensidad de los atascos en los semáforos más cercanos a ella. Además hay que tener en cuenta 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. No obstante, es necesario tener en cuenta que los muestreos realizados en el periodo 1999-2000 no incluyeron fines de semana, que es cuando los flujos de tráfico son más reducidos y por ello los niveles de PM son superiores a los calculados incluyendo los fines de semana.

Los resultados del análisis químico de las muestras de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> aparecen reflejados en las Tablas 3.4.1a y 3.4.1b 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 83% de la masa de PM<sub>10</sub> y el 89% de la de PM<sub>2.5</sub>. La composición por grupos de componentes de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y de la fracción gruesa PM<sub>2.5-10</sub> en Escuelas Aguirre, se resume en la Figura 3.4.1.

Los resultados demuestran que en Escuelas Aguirre los componentes mayoritarios de PM<sub>10</sub> han sido la suma de materia orgánica y carbono elemental (OM+EC = 13 µg/m<sup>3</sup>, 31% de PM<sub>10</sub>) y la de ciertos elementos minerales como el cuarzo, los carbonatos y el

Ca ( $\text{CO}_3^{2-} = 3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{SiO}_2 = 4,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $\text{Ca} = 2,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , en total 31% de PM<sub>10</sub>). Dentro de la fracción mineral, se calcula que una contribución de  $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (32% de la fracción mineral y 10% de PM<sub>10</sub>) corresponde a aportes recibidos desde el continente africano, según la metodología Escudero et al. (2007). Los compuestos inorgánicos secundarios presentan también valores medios relativamente elevados ( $\text{nmSO}_4^{2-} = 3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{NO}_3^- = 2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $\text{NH}_4^+ = 1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Se observa así que el tráfico vehicular constituye la principal fuente de PM<sub>10</sub> 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, y los niveles de materia mineral se ven generalmente afectados por el tráfico en estaciones urbanas por medio de la resuspensión del polvo de carretera. Este resultados confirman los del estudio de contribución de fuentes realizado previamente en este mismo emplazamiento (Querol et al., 2004)..

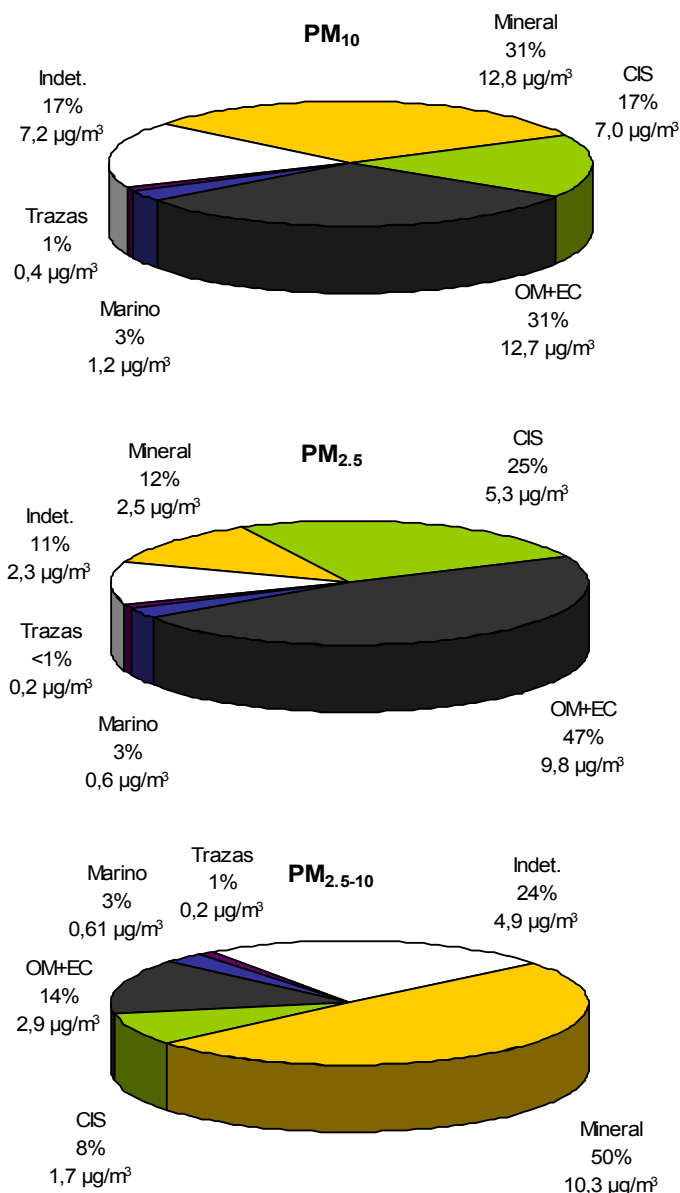


Figura 3.4.1. Composición media de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>2.5-10</sub> en Madrid durante 2007. CIS: compuestos inorgánicos secundarios ( $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+$ ). OM+EC: materia orgánica y carbono elemental. Indet.: indeterminado.

En la fracción PM<sub>2.5</sub> los componentes más abundantes corresponden a OM+EC (9,8 µg/m<sup>3</sup>) y CIS, (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 2,3 µg/m<sup>3</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> = 1,5 µg/m<sup>3</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 1,5 µg/m<sup>3</sup>). El contenido de componentes minerales se ha reducido considerablemente, respecto al de la fracción PM<sub>10</sub> 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 3.4.1. Los niveles elevados de materia crustal en PM<sub>10</sub> indican el carácter mayoritariamente antrópico del material particulado en Madrid.

La suma del conjunto de elementos traza analizados alcanza un valor medio de 0.40 y 0.19 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> respectivamente. Del conjunto de elementos traza, el único para el que se ha establecido un valor límite anual medido en la fracción PM<sub>10</sub> (2008/50/CE) es el Pb (500 ng/m<sup>3</sup> a partir del año 2005). Por otra parte, se han establecido niveles objetivo de Cd (5 ng/m<sup>3</sup>), As (6 ng/m<sup>3</sup>) y Ni (20 ng/m<sup>3</sup>) para 2013 según la directiva 2004/107/CE. Los niveles medios de estos elementos detectados en Escuelas Aguirre han sido: 15 ngPb/m<sup>3</sup>, 0.2 ngCd/m<sup>3</sup>, 2.0 ngAs/m<sup>3</sup> y 1.7 ngNi/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub> y 10 ngPb/m<sup>3</sup>, 0.2 ngCd/m<sup>3</sup>, 1.7 ngAs/m<sup>3</sup> y 3.9 ngNi/m<sup>3</sup> en PM<sub>2.5</sub>. Son valores relativamente bajos si se comparan con dichos valores límite y objetivo. Sin embargo, es necesario destacar el promedio anual de As (2 ng/m<sup>3</sup>) que, a pesar de ser inferior al valor objetivo (6 ng/m<sup>3</sup>), puede considerarse elevado al compararlo con los niveles registrados de forma habitual en estaciones urbanas en España (0.3-1.6 ng/m<sup>3</sup>, Tabla 3.4.2). Este promedio anual es también superior al registrado en estaciones bajo influencia industrial (acerías, fabricación de ladrillos, metalurgia del Zn) y es únicamente superado en áreas bajo influencia de la metalurgia del cobre, industria petroquímica y cerámica (Tabla 3.4.2). Las concentraciones de As en el material particulado atmosférico se asocian mayoritariamente, y en ausencia de otras fuentes industriales, a emisiones derivadas de la combustión de carbón, las cuales podrían producirse en Madrid a escala residencial y en los sistemas de calefacción. La tendencia estacional del As, reflejada en la Figura 3.4.2, parece confirmar este origen de los niveles de As en Madrid al detectarse los niveles más elevados (máximos diarios de 7 ng/m<sup>3</sup>) durante los meses de invierno.

Respecto al Pb se observa un descenso de los niveles registrados en el periodo 1999-2000, de 119 a 15 ngm<sup>-3</sup>, como consecuencia de la eliminación de la gasolina con plomo a partir del mes de agosto del año 2001.

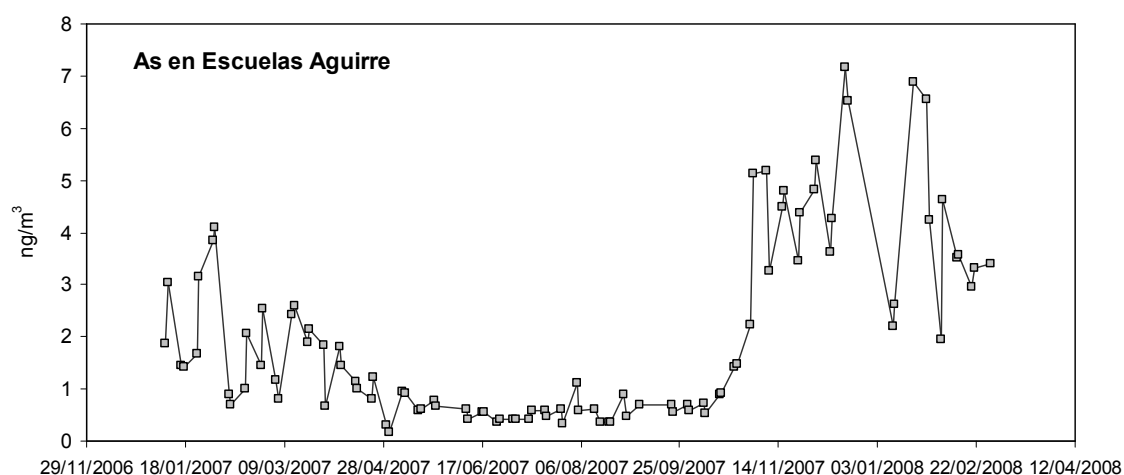


Figura 3.4.2. Evolución estacional de los niveles de As (ng/m<sup>3</sup>) en la estación de Escuelas Aguirre (Madrid).



Tabla 3.4.1.a Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en PM<sub>10</sub>. N, n° de muestras, OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, CIS, compuestos inorgánicos secundarios. Total, suma de compuestos analizados, % det, porcentaje de determinación. SD, sin determinar.

Madrid PM <sub>10</sub>								
µg/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.		ng/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.
N	95				Cu	112	14	363
PM <sub>10</sub>	41,4	13	117		Zn	59	0,10	220
OM+EC	12,7	2,6	41,3		Ga	0,4	0,05	1,1
OC	SD	SD	SD		Ge	0,4	0,06	1,0
EC	SD	SD	SD		As	2,0	0,18	7
SiO <sub>2</sub>	4,0	0,3	20,6		Se	0,4	0,03	1,3
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3,1	0,2	10,1		Rb	1,5	0,17	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	0,11	6,9		Sr	8	0,75	161
Ca	2,1	0,15	6,8		Y	0,4	0,02	3
Fe	1,7	0,29	5,2		Zr	6	0,10	14
K	0,4	<0,1	4,1		Nb	0,4	<0,01	1,3
Na	0,4	<0,1	1,8		Mo	6	0,04	26
Mg	0,2	<0,1	0,9		Cd	0,2	<0,01	1,3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> marino	0,1	<0,1	0,4		Sn	15	2,61	45
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> no marino	3,1	1,0	8,0		Sb	17	2,79	163
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,4	0,7	10,1		Cs	0,1	0,02	0,4
Cl	0,8	0,3	2,8		Ba	38,2	0,02	197
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,5	0,2	4,7		La	0,37	0,05	1,8
					Ce	0,98	0,15	5
<b>Mineral</b>	<b>12,8</b>	<b>1,2</b>	<b>45,0</b>		Pr	0,08	<0,01	0,5
<b>CIS</b>	<b>7,0</b>	<b>2,3</b>	<b>20,8</b>		Nd	0,35	0,04	2
<b>OM+EC</b>	<b>12,7</b>	<b>2,6</b>	<b>41,3</b>		Sm	0,08	<0,01	0,4
<b>Marino</b>	<b>1,2</b>	<b>0,3</b>	<b>4,7</b>		Eu	0,02	<0,01	0,1
<b>Trazas</b>	<b>0,4</b>	<b>0,06</b>	<b>1,0</b>		Gd	0,09	0,02	0,4
<b>Indet.</b>	<b>7,2</b>	<b>0,1</b>	<b>18,9</b>		Tb	0,01	<0,01	0,1
<b>Total</b>	<b>12,8</b>	<b>1,2</b>	<b>45,0</b>		Dy	0,08	<0,01	0,3
<b>% det.</b>	<b>83</b>	<b>51</b>	<b>100</b>		Ho	0,01	<0,01	0,1
<b>OC/EC</b>	<b>SD</b>	<b>SD</b>	<b>SD</b>		Er	0,03	<0,01	0,1
					Tm	0,01	<0,01	<0,01
					Yb	0,03	<0,01	0,1
					Lu	<0,01	<0,01	<0,01
					Hf	0,3	0,03	0,7
					Ta	0,06	<0,01	0,2
					W	1,5	<0,01	23
					Tl	0,1	<0,01	0,4
					Pb	15	2	59
					Bi	0,7	0,17	3
					Th	0,2	0,03	0,7
					U	0,1	<0,01	0,4

ng/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.
Li	0,7	0,08	2,9
Be	0,05	<0,01	0,2
P	31	8	67
Sc	0,1	<0,01	0,7
Ti	42	4,41	204
V	2	0,36	7
Cr	7	1,43	18
Mn	20	2,95	60
Co	0,3	0,04	1,3
Ni	1,7	0,03	7

Tabla 3.4.1.b Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes analizados en PM<sub>2.5</sub>. N, n° de muestras, OM+EC, materia orgánica y carbono elemental, CIS, compuestos inorgánicos secundarios. Total, suma de compuestos analizados, % det, porcentaje de determinación. \* Determinado en 52 muestras.

Madrid PM <sub>2.5</sub>								
µg/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.		ng/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.
N	104				Cu	19	5,3	55
PM <sub>2.5</sub>	20,7	8	54		Zn	50	0,1	132
OM+EC	9,8	2,7	31,6		Ga	0,2	0,01	0,8
OC*	6,0	2,2	15,0		Ge	0,5	<0,01	1,7
EC*	3,5	1,07	7,0		As	1,7	0,07	7,1
SiO <sub>2</sub>	0,97	<0,01	5,0		Se	0,3	<0,01	1,2
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,39	0,05	1,3		Rb	0,4	0,04	1,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	<0,01	1,7		Sr	3	0,1	143
Ca	0,26	0,04	0,8		Y	0,3	0,01	0,9
Fe	0,20	0,01	0,7		Zr	5	0,1	10,1
K	0,20	0,02	4,1		Nb	0,1	<0,01	0,2
Na	0,16	<0,01	0,6		Mo	13	0,05	69
Mg	0,08	<0,01	0,6		Cd	0,2	0,01	1,8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> marino	0,04	<0,01	0,14		Sn	3	0,8	11
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> no marino	2,3	0,5	6,2		Sb	5	0,6	150
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,5	0,11	7,1		Cs	<0,01	<0,01	0,1
Cl	0,4	0,2	2,5		Ba	43,7	0,1	127
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,5	0,2	4,2		La	0,14	<0,01	0,5
					Ce	0,36	<0,01	1,4
<b>Mineral</b>	<b>2,5</b>	<b>0,4</b>	<b>9,5</b>		Pr	0,04	<0,01	0,1
<b>CIS</b>	<b>5,3</b>	<b>1,2</b>	<b>16,8</b>		Nd	0,13	<0,01	0,5
<b>OM+EC</b>	<b>9,8</b>	<b>2,7</b>	<b>31,6</b>		Sm	0,05	<0,01	0,1
<b>Marino</b>	<b>0,6</b>	<b>0,2</b>	<b>2,6</b>		Eu	0,01	<0,01	0,1
<b>Trazas</b>	<b>0,19</b>	<b>0,04</b>	<b>0,6</b>		Gd	0,06	<0,01	0,2
<b>Indet.</b>	<b>2,3</b>	<b>0,1</b>	<b>12</b>		Tb	0,02	<0,01	0,1
<b>Total</b>	<b>18,4</b>	<b>6,2</b>	<b>47</b>		Dy	0,07	<0,01	0,2
<b>% det.</b>	<b>89</b>	<b>53</b>	<b>100</b>		Ho	0,02	<0,01	0,1
<b>OC/EC</b>	<b>1,9</b>	<b>0,5</b>	<b>4,3</b>		Er	0,03	<0,01	0,1
					Tm	0,00	<0,01	0,1
					Yb	0,03	<0,01	0,1
					Lu	<0,01	<0,01	0,1
					Hf	0,2	0,01	0,5
					Ta	0,05	0,05	0,1
					W	1,1	<0,01	11,7
					Tl	0,1	<0,01	0,4
					Pb	10	0,9	39
					Bi	0,2	0,05	0,7
					Th	0,1	<0,01	0,2
					U	0,2	<0,01	0,4

ng/m <sup>3</sup>	Promedio	Min.	Max.
Li	0,2	0,03	0,6
Be	<0,01	<0,01	<0,01
P	11	2,5	29
Sc	0,0	<0,01	0,3
Ti	8	0,1	132
V	1	0,1	4
Cr	5	0,1	22
Mn	5	0,9	20
Co	0,1	0,02	0,6
Ni	3,9	0,1	8,7

Se ha llevado a cabo también el estudio del porcentaje de la masa indeterminada en Escuelas Aguirre, que representa el (11-17% en promedio anual), y su variabilidad con respecto a las concentraciones diarias de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> (Figura 3.4.3). 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. En el caso de Madrid no se detecta una dependencia con las concentraciones elevadas de PM, de tal modo que el % de indeterminación se mantiene constante dentro del rango aproximado de 10-30% con las concentraciones más elevadas de PM<sub>10</sub>. 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.

Por el contrario, en los rangos inferiores de concentración y especialmente en el caso de PM<sub>2.5</sub>, se observa que el % de indeterminación incrementa en valor absoluto de forma muy marcada, alcanzando valores de -30% y hasta 50%, aunque mayoritariamente de signo positivo para concentraciones de PM<sub>2.5</sub> < 20 µg/m<sup>3</sup>. Este resultado indica que se produce una infravaloración 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). Así, estos errores son mucho más frecuentes en Madrid en PM<sub>2.5</sub> que en PM<sub>10</sub>.

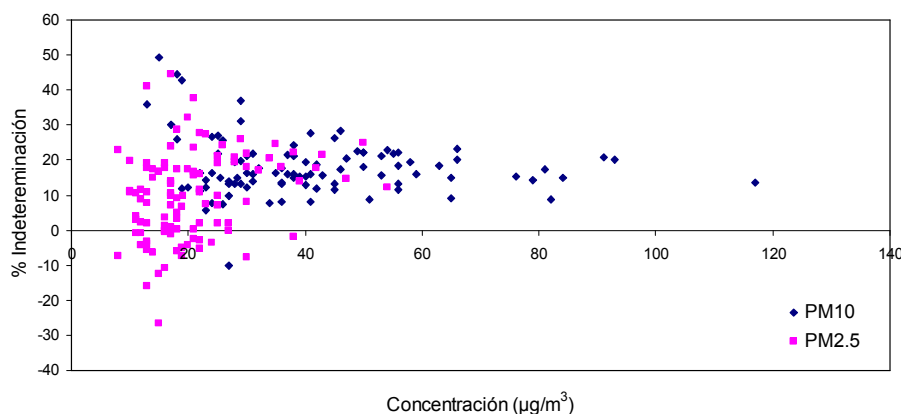


Figura 3.4.3. Relación entre la concentración media diaria de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Madrid y el % de masa indeterminada según los análisis químicos.

En la Tabla 3.4.3 se resume la composición química de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en diversas ciudades españolas en las que se ha aplicado la misma metodología de muestreo y análisis (Querol et al., 2003, 2004 y 2008). Al comparar la composición química del material particulado en Madrid con estas estaciones, se observan los siguientes rasgos característicos:

- Los niveles medios anuales de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> (41 y 21 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente) se encuentran dentro del rango de estaciones de fondo urbano, próximos a su límite superior, lo que representa un descenso con respecto al estudio realizado en los años 1999-2000. A pesar de ello, esta estación se considera como estación de tráfico.
- Sin embargo, los niveles de OC+EC en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> (10.4 y 9.5 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente), y de materia mineral en PM<sub>10</sub> (12.8 µg/m<sup>3</sup>), se encuentran en el rango de las estaciones de tráfico (9-11 µg/m<sup>3</sup> para OC+EC, 12-15 µg/m<sup>3</sup> para la materia mineral). Ello implica un elevado grado de influencia de las emisiones del tráfico vehicular en la estación de medida, o bien de trabajos de construcción y

demolición en el entorno de la estación. La materia mineral en PM<sub>2.5</sub>, por otra parte, se encuentra dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano, confirmando la afirmación anterior relativa a que la resuspensión de polvo de carretera generada por el tráfico de vehículos o por trabajos de construcción y demolición afecta esencialmente a las fracciones más gruesas del material particulado.

Tabla 3.4.2. Rangos medios de concentración habituales de elementos traza para estaciones de fondo urbano y fondo rural en España en PM<sub>10</sub>, 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).

ng/m <sup>3</sup>	Fondo rural		Fondo urbano		Acería	Acero inoxidable	Metal. (cobre)	Metal. (zinc)	Petroquímica		Industria cerámica		Fabricación ladrillo
	min	max	min	max	mean	mean	mean	mean	min	max	min	max	mean
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	<b>2.0</b>
Be	0.03	0.02	0.02	0.05	0.06	0.02	0.05	0.06	0.01	0.06	0.02	0.05	<b>0.07</b>
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	<b>83</b>	25	52	71	35	22	66	33	56	<b>99</b>
V	2	5	2	15	8	<b>25</b>	6	12	8	<b>21</b>	4	6	<b>138</b>
Cr	1	1	2	8	<b>25</b>	<b>35</b>	2	3	3	5	3	7	3
Mn	5	5	4	23	<b>87</b>	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	<b>0.8</b>	0.4	0.7	0.6
Ni	2	3	2	7	<b>33</b>	<b>24</b>	4	7	4	<b>9</b>	3	4	<b>24</b>
Cu	2	8	7	<b>88</b>	33	15	<b>67</b>	17	20	28	4	11	66
Zn	12	26	14	<b>140</b>	<b>420</b>	103	41	<b>492</b>	31	56	45	<b>194</b>	21
Ga	0.1	0.2	0.1	0.3	0.4	0.3	<b>0.4</b>	0.2	0.1	0.4	0.2	0.4	<b>1.2</b>
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	1.6	1.8	1.2	<b>4.9</b>	1.0	0.5	2.1	1.7	<b>5.2</b>	1.6
Se	0.3	0.5	0.3	1.3	<b>2.8</b>	0.7	1.3	0.6	0.5	0.7	1.0	<b>2.4</b>	<b>2.2</b>
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	<b>5.6</b>
Sr	1	5	3	<b>10</b>	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	<b>10</b>	2	5	2	2	2	7	10	<b>21</b>	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	<b>16</b>	<b>20</b>	4	2	2	8	2	5	4
Cd	0.2	0.2	0.1	0.7	<b>1.2</b>	0.3	0.6	<b>0.7</b>	0.1	0.3	0.6	<b>1.6</b>	0.3
Sn	1	1	1	6	<b>38</b>	2	2	2	1.7	2.3	1	1	NA
Sb	0.6	0.6	1	<b>11</b>	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	<b>0.23</b>	0.14	<b>0.31</b>	<b>0.47</b>
Ba	5	8	4	<b>65</b>	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	<b>0.9</b>	0.3	0.6	<b>1.2</b>
Ce	0.2	0.4	0.4	1.3	0.4	0.9	0.9	0.7	0.5	1.2	0.7	<b>1.9</b>	<b>2.0</b>
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	<b>2.7</b>	<b>2.2</b>
Pb	5	9	7	57	<b>103</b>	19	25	20	8	25	35	<b>106</b>	28
Bi	0.1	0.1	0.1	<b>1.0</b>	0.5	0.2	<b>1.0</b>	0.2	0.1	0.2	0.4	<b>1.4</b>	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	0.0	0.1	0.1

Tabla 3.4.3. Composición química promedio de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Madrid durante 2007-2008, y comparación con resultados de estaciones ubicadas en diferentes comunidades autónomas españolas (Querol et al., 2003, 2004 y 2008). N, nº de muestras, OC+EC, carbono orgánico y elemental, CIS, compuestos inorgánicos secundarios. Indet.: indeterminado. NmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: sulfato no marino.

	Fondo rural		Fondo suburbano		Fondo urbano								Urbano-industrial		Tráfico	
	Monagrega	Bemantes	Mallorca		Badajoz	Melilla	Tarragona	Huelva	Madrid (Alcobendas)	Llodio	Canarias	Sta. Ana	Madrid (Esc. Aguirre)	Puertollano	Barcelona (L'Hospitalet)	Barcelona
PM <sub>10</sub>	21	19	28		38	39	37	38	32	32	44	45	<b>41</b>	43	50	46
N	132	87	76		57	105	88	91	84	85	88	92	<b>95</b>	110	115	90
OC+EC	2.1	4.2	4.2		5.5	5.4	7.3	5.3	8.7	6.8	6.6	3.9	<b>10.4</b>	10.5	11.1	9.4
Mineral	5.2	2.5	7.9		10.6	11.5	9.2	11.8	8.6	7.3	11.6	16.7	<b>12.8</b>	13.2	12.9	15.2
Marino	0.7	2.6	3.0		1.7	4.7	2.3	2.8	1.2	2.3	11.5	2.3	<b>1.2</b>	1.1	2.3	2.4
Indet.	5.2	4.4	5.3		14.1	4.9	8.4	9.7	7.3	6.7	9.8	11.6	<b>7.2</b>	8.2	8.2	8.4
CIS	7.5	5.2	7.6		6.1	9.2	10.2	7.9	6.4	8.7	4.9	9.9	<b>7.0</b>	10.0	15.3	10.8
NmSO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	3.7	3.0	3.9		2.7	4.2	4.9	4.7	2.9	5.4	2.7	4.6	<b>3.1</b>	4.7	6.8	4.9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.5	0.9	2.2		2.1	3.2	3.9	1.8	2.0	1.5	1.6	3.6	<b>2.4</b>	2.9	5.8	3.9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.3	1.3	1.5		1.3	1.4	1.5	1.5	1.5	1.6	0.8	1.7	<b>1.5</b>	2.4	2.7	2.0
PM <sub>2.5</sub>	SD	14	20		19	19	29	19	25	24	18	22	<b>21</b>	29	35	28
N	SD	45	80		61	109	43	49	34	44	47	98	<b>104</b>	111	63	45
OC+EC	SD	3.8	4.1		5.3	5.0	6.5	5.0	9.3	6.9	6.6	3.3	<b>9.5</b>	8.3	11.2	10.2
Mineral	SD	1.5	2.9		3.2	3.0	1.9	2.7	2.7	2.3	3.0	3.1	<b>2.5</b>	2.9	4.2	4.2
Marino	SD	1.0	0.9		0.5	1.0	1.0	0.8	0.6	1.2	1.6	0.6	<b>0.6</b>	0.7	0.9	0.7
Indet.	SD	2.8	5.5		6.2	1.9	5.2	5.3	7.0	6.1	4.2	7.7	<b>2.3</b>	8.9	5.2	4.2
CIS	SD	4.4	6.6		3.8	5.8	7.2	5.5	5.3	7.4	3.0	7.0	<b>5.3</b>	8.2	13	8.3
NmSO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	SD	2.9	3.7		1.9	3.3	3.9	3.6	2.7	4.9	1.9	3.5	<b>2.3</b>	3.7	5.8	4.2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SD	0.4	1.0		0.8	1.0	1.9	0.5	1.3	0.8	0.4	1.7	<b>1.5</b>	2.5	4.0	2.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SD	1.2	1.9		1.1	1.4	1.4	1.4	1.4	1.7	0.7	1.9	<b>1.5</b>	2.0	3.2	2.0

- Los compuestos inorgánicos secundarios (CIS, suma de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), trazadores del transporte atmosférico a escala regional y de emisiones industriales, presentan niveles característicos del fondo urbano tanto en PM<sub>10</sub> como PM<sub>2.5</sub> (7.0 y 5.3 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente). Mientras que los niveles de sulfato (trazador de transporte a larga distancia y emisiones industriales, relativamente escasas en Madrid) pueden considerarse relativamente bajos en comparación con otras estaciones urbanas (3.1 frente a 2.7-5.4 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub>), los niveles de nitrato (trazador del tráfico) se encuentran próximos al límite superior de este rango (2.4 frente a 1.5-3.9 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub>). Una vez más, se confirma así la influencia de las emisiones del tráfico en esta estación y la escasa aportación de emisiones industriales que podrían tener una mayor influencia en otras áreas urbanas estudiadas. Cabe destacar que los niveles de nitrato son a pesar de ello relativamente bajos en comparación con las elevadas emisiones de NO<sub>2</sub> procedentes del tráfico en el entorno de la estación de medida. Ello puede deberse a los bajos niveles de NH<sub>3</sub>, cuyo origen es esencialmente agropecuario regional, en la atmósfera de Madrid, acompañado de bajos niveles de humedad que favorecen la presencia de HNO<sub>3</sub> (gas) y NH<sub>3</sub> (gas) frente a NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (partícula).
- Finalmente, el aerosol marino en Madrid contribuye con concentraciones muy reducidas a los niveles de PM<sub>10</sub> (1.2 µg/m<sup>3</sup>) y PM<sub>2.5</sub> (0.6 µg/m<sup>3</sup>). Se trata de concentraciones representativas de estaciones ubicadas en el interior de la Península Ibérica, como era previsible.

Al comparar los resultados obtenidos en 2007-2008 con los del periodo 1999-2000 (Querol et al., 2008), se observa que, efectivamente, en PM<sub>10</sub> se registra un descenso porcentual del 31% al 25% de la contribución de los aerosoles carbonosos (OC+EC) mientras que el resto de componentes presenta variaciones de 1-2% de la masa. Este resultado confirmaría que el descenso en los niveles medios anuales de PM<sub>10</sub> en esta estación es debido a la menor influencia del tráfico en la estación, con respecto a años anteriores. En la fracción PM<sub>2.5</sub> y en lo que respecta a los niveles medios de concentración de OC+EC, también se ha producido una reducción de los mismos de un 34% (descenso de 14.4 a 9.5 µg(OC+EC)/m<sup>3</sup> entre el periodo 1999-2000 y el 2007-2008). Esta reducción es prácticamente del mismo orden que la producida respecto de la concentración media de PM<sub>2.5</sub> que ha sido del 38% (descenso de 34 a 21 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup> entre el periodo 1999-2000 y el 2007-2008). Por ello puede atribuirse también esta reducción de los valores de concentración, a la menor influencia del tráfico sobre la estación de medida. Puesto que la fracción de masa no determinada ha sido más reducida en este último muestreo (3.1 µg/m<sup>3</sup> en el correspondiente al periodo 2007-2008 frente a 7 µg/m<sup>3</sup> en el del periodo 1999-2000) las contribuciones relativas a la masa total de OC+EC y de CIS se han incrementado en un 3% y en un 6%, respectivamente. Sin embargo los valores medios absolutos de OC+EC y de nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se han reducido en 4.9 µg(OC+EC)/m<sup>3</sup> y en 1.5 µg(nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)/m<sup>3</sup>, aunque los de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>+</sup> han sido prácticamente del mismo orden (entre 1.3 y 1.5 µg/m<sup>3</sup>). La contribución de materia mineral se ha reducido en más de un 50% al comparar los valores medios obtenidos en ambos periodos de medida (descenso de 5.6 a 2.5 µg/m<sup>3</sup> entre el periodo 1999-2000 y el 2007-2008).

En la Tabla 3.4.2 (extraída de Querol et al., 2007) se muestran también los rangos medios de concentración habituales de elementos traza para estaciones de fondo urbano y fondo rural en España en PM<sub>10</sub>, 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 Madrid (Tabla 3.4.1a) muestra que las concentraciones de elementos traza en Madrid se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano, y destacan únicamente los niveles de los principales trazadores del tráfico: Cu y Sb, junto con Sn y Mn (pastillas de freno). Los niveles de Sr y Rb (trazadores de la resuspensión de

polvo mineral) se encuentran próximos al límite superior de las estaciones de fondo urbano. Por otra parte, y tal como se ha descrito anteriormente, los niveles de As en Madrid (2 ng/m<sup>3</sup>) son relativamente elevados (probablemente debido al uso de carbón en calefacciones) a pesar de no sobrepasar el valor objetivo de 6 ng/m<sup>3</sup>.

### 3.4.2. Composición química durante episodios con altos niveles de PM

En la Figura 3.4.4 se resume la composición química de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> durante los días con niveles más elevados de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, representativos de los principales episodios de contaminación en Madrid. Para ello se ha calculado la composición química media durante los días en los que PM<sub>10</sub>>50 µg/m<sup>3</sup> y PM<sub>2.5</sub>>25 µg/m<sup>3</sup>, así como para los días en los que se detectó la influencia de aportes africanos (NAF).

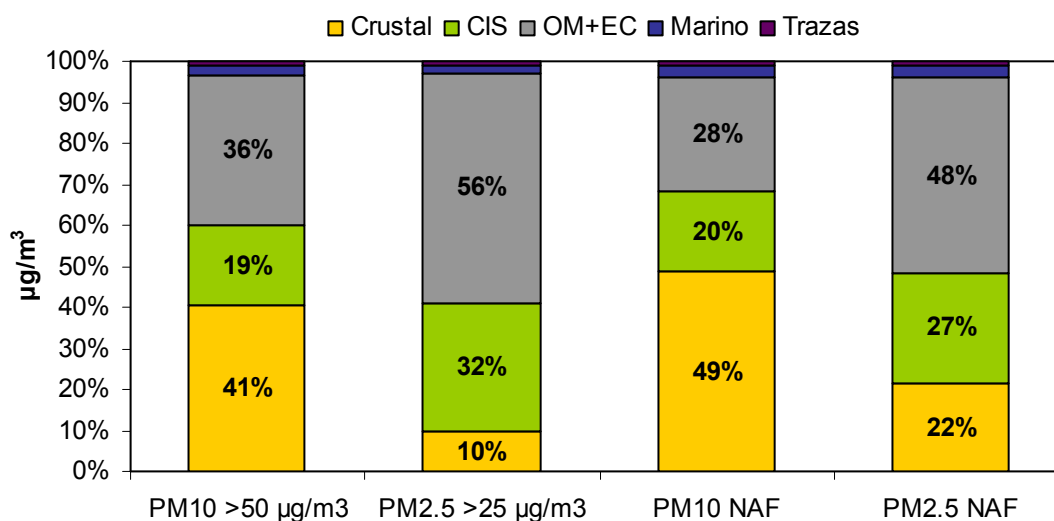


Figura 3.4.4. Composición media de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Madrid durante: días con superación del valor límite diario de PM<sub>10</sub> (50 µg/m<sup>3</sup>), días con superación del valor límite para 2015 de PM<sub>2.5</sub> (25 µg/m<sup>3</sup>), y días con aportes de material particulado africano (NAF).

En el caso de PM<sub>10</sub>, se contabilizaron 16 días (sobre 95 de muestreo) con aportes africanos (PM<sub>10</sub> NAF) y 24 con niveles PM<sub>10</sub>>50 µg/m<sup>3</sup>. De ellos, 7 días (sobre 95) son coincidentes con PM<sub>10</sub>>50 µg/m<sup>3</sup> y episodios africanos. Según los resultados obtenidos, la composición química de PM<sub>10</sub> durante los episodios con PM<sub>10</sub>>50 µg/m<sup>3</sup> y aquellos africanos es relativamente similar, con predominio claro de la materia mineral (41-49%) y los aerosoles carbonosos (OM+EC, 28-36%). Sin embargo, los días con PM<sub>10</sub>>50 µg/m<sup>3</sup> la contribución de OM+EC es superior (36%) a la de los días africanos (28%) dado que el origen principal de los episodios de contaminación no africanos es el tráfico rodado. Además, la materia mineral durante los días en los que PM<sub>10</sub>>50 µg/m<sup>3</sup> 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. Los compuestos inorgánicos secundarios y el aerosol marino no presentan variaciones significativas durante ambos tipos de episodio. Se concluye así que los días con mayores niveles de PM<sub>10</sub> 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). Los episodios de contaminación de origen local son más frecuentes (16 días con superación de 50 µg/m<sup>3</sup> sobre 95 de medida) y alcanzan niveles de PM<sub>10</sub> más elevados (70.3 µg/m<sup>3</sup> en promedio diario) que los episodios

africanos (7 días con superación de 50 µg/m<sup>3</sup> sobre 95 de medida, 64.5 µg/m<sup>3</sup> en promedio diario).

Respecto a la composición de la materia mineral durante los días con PM<sub>10</sub>>50 µg/m<sup>3</sup>, 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 aluminio con respecto al total de la materia mineral es superior (17%) que durante los días en los que la superación del umbral de 50 µg/m<sup>3</sup> es debida a causas locales, 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 (17% y 13%, respectivamente) es mayor que en los días africanos (14% y 9%, respectivamente), como consecuencia de los aportes de minerales del Ca presentes en los materiales de construcción y del Fe procedente del desgaste de los vehículos. Asimismo, los niveles de elementos traza de origen típicamente crustal y ligados a minerales de la arcilla como Ti, Sr o V presentan niveles entre 1.5 y 2 veces superiores en los días africanos que en aquellos no africanos, mientras que los trazadores del tráfico (Sb, Cd, Zn) son superiores durante los días no africanos.

La composición de PM<sub>2.5</sub> durante los principales episodios de contaminación (PM<sub>2.5</sub>>25 µg/m<sup>3</sup>) y durante los días con influencia de polvo africano presenta mayores diferencias que en el caso de PM<sub>10</sub>, aunque de nuevo destaca la influencia de las emisiones del tráfico local en los episodios de PM<sub>2.5</sub>>25 µg/m<sup>3</sup> frente al incremento de la materia mineral en los episodios africanos. En ambos casos predominan los componentes de granulometría fina y origen mayoritariamente antropogénico. Del total de 22 días con PM<sub>2.5</sub>>25 µg/m<sup>3</sup>, y 17 días con influencia africana sobre el total de 104 días de medida, únicamente 3 fueron coincidentes. Los aerosoles carbonosos son el principal componente de PM<sub>2.5</sub> durante estos episodios (48-56%), seguidos de los CIS (27-32%). La materia mineral, muy reducida en el promedio de los episodios con PM<sub>2.5</sub>>25 µg/m<sup>3</sup> (10%), es por el contrario elevada en los episodios africanos (22%), demostrando así que este tipo de episodio también ejerce una influencia marcada sobre los niveles de las fracciones finas (PM<sub>2.5</sub>). Al igual que en PM<sub>10</sub>, se concluye que el principal foco de contaminación durante los días con PM<sub>2.5</sub> más elevado es el tráfico, ya que estos días son más frecuentes y alcanzan niveles más elevados (35 µg/m<sup>3</sup> en promedio diario) que los episodios africanos (20 µg/m<sup>3</sup> en promedio diario).

A modo de conclusión, es posible afirmar que los episodios con niveles elevados de PM<sub>10</sub> (>50 µg/m<sup>3</sup>) se deben esencialmente a aportes relacionados con el tráfico, en forma de aerosoles carbonosos y materia mineral. En un número reducido de días (7 de 16 días sobre 95 de medida), el origen de estos episodios es externo y debido a aportes de materia mineral africana. Igualmente, durante los episodios con máximos niveles de PM<sub>2.5</sub> destaca la presencia de aerosoles carbonosos y aumenta la contribución de los compuestos secundarios CIS derivados del tráfico. La materia mineral africana, aunque su incidencia no es especialmente frecuente a lo largo del año, contribuye con un porcentaje significativo (22%) a los niveles de PM<sub>2.5</sub> durante los episodios africanos.

### 3.4.3. 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 Madrid. 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, 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, emisiones domésticas y residenciales, o 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 (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 et al., 2008). Al mismo tiempo, estudios recientes (Robinson, 2007; Volkamer et al., 2008) 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 del esperado. 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 orgánicas 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 Madrid se registró un promedio anual de OC (carbono de compuestos orgánicos) de 6.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en PM<sub>2.5</sub>, y de 3.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de EC (carbono del componente grafitico derivado de procesos de combustión incompleta), con un ratio OC/EC medio de 1.9. Al comparar estos datos con la literatura, se observa que tanto los niveles de OC y EC como el ratio OC/EC en Madrid se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de tráfico en Europa (Viana et al., 2006; Pey et al., 2009). De nuevo, este resultado complementa los obtenidos en cuanto a los promedios anuales de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> registrados en esta estación, y confirma su carácter de estación de tráfico.

La Figura 3.4.5 muestra la evolución temporal durante 2007 y hasta marzo de 2008 del ratio OC/EC. Según estos resultados, el ratio OC/EC es relativamente constante en torno a un valor de 1.5 a lo largo del periodo de estudio, con episodios puntuales en los que alcanza valores más elevados (3.0) y máximos de hasta 4.5. Únicamente durante un episodio en marzo de 2007 se registraron valores del ratio OC/EC marcadamente más reducidos (0.5). De este modo, cuando el ratio OC/EC se desvía superando 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. Se trataría así de aportes de aerosoles orgánicos transportados a escala regional o a larga distancia, con origen antropogénico (derivado de la oxidación de emisiones de precursores gaseosos antropogénicos) o natural (derivado de emisiones biogénicas), o bien a la acumulación de SOA (en su mayoría procedentes de la

transformación a partículas de precursores gaseosos del tráfico y emisiones domésticas y residenciales) durante episodios antropogénicos en los que no hay renovación de masa de aire, principalmente en situaciones de estancamiento invernal, como las de febrero y noviembre de 2007, o a una mayor aportación de SOA de origen natural en otras épocas menos frías del año, como primavera y principios de verano.

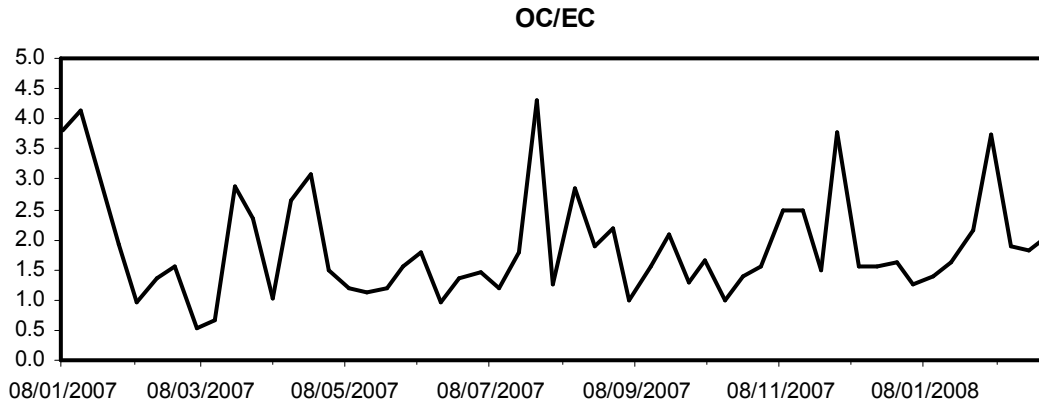


Figura 3.4.5. Evolución estacional del ratio OC/EC en Madrid durante 2007-2008.

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). 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 3.4.6, y se determina de forma gráfica la recta que representa el límite inferior en promedio del ratio OC/EC. En el caso de Madrid, esta recta presenta una pendiente de

1.06 que representa así el ratio OC/EC característico de las emisiones primarias ( $OC/EC_{prim}$ ) en esta zona de estudio. Este ratio es comparable con los obtenidos en 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). El valor obtenido se encuentra dentro del rango máximo y mínimo obtenido en estudios previos en Madrid (Plaza et al., 2006), en condiciones de verano (0.84) e invierno (1.02). No obstante estos estudios resaltan la importancia de los criterios de aplicación de este método, a la hora de tener en cuenta la influencia de las distintas situaciones atmosféricas en las estimaciones posibles de la concentraciones de fondo de OC, ya que un filtrado de estas situaciones permite obtener mejores coeficientes de correlación en la rectas de ajuste. Por otra parte, el análisis de las series de alta resolución temporal (1 h, Plaza et al., 2006) ha permitido observar en determinadas épocas del año un incremento de la fracción secundaria del aerosol orgánico asociada no sólo a las fuentes de combustión o tráfico vehicular, sino a la formación de partículas por procesos de oxidación fotoquímica a partir de precursores biogénicos emitidos por la vegetación en áreas mas o menos próximas, lo que podría ocurrir en este caso dada la proximidad del Parque del Retiro al punto de muestreo.

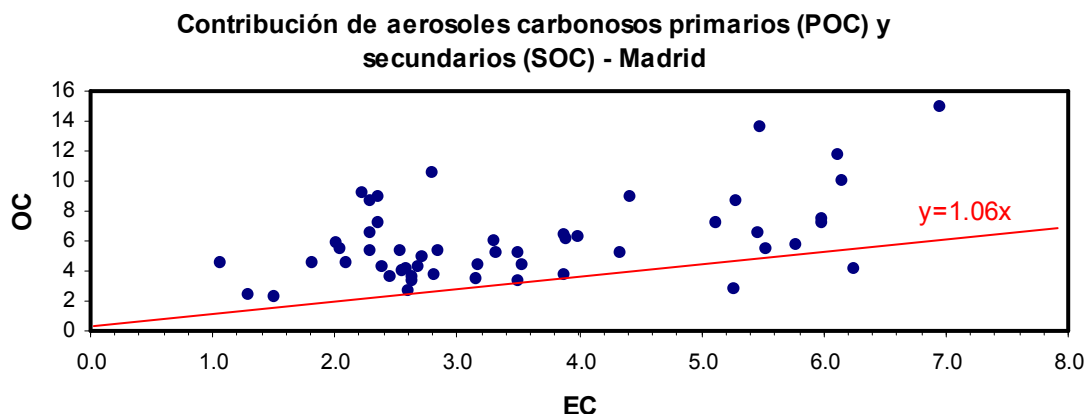


Figura 3.4.6. Correlación entre carbono orgánico (OC) y elemental (EC) en Madrid. La recta determina gráficamente el ratio  $OC/EC_{prim}$  característico de las emisiones primarias ( $OC/EC_{prim}$ ).

La determinación del ratio  $OC/EC_{prim}$  permite así cuantificar la contribución de los aerosoles carbonosos primarios y secundarios al aerosol orgánico total. Según estos resultados, los aerosoles orgánicos primarios en Madrid son predominantes con un 56% del carbono orgánico, frente al 44% de los aerosoles orgánicos secundarios. A pesar de ello, la contribución de los aerosoles secundarios es muy significativa, ya que se aproxima al 50% de la masa de OC, y constituye el 30% del carbono total (TC) y el 14% de la masa de  $PM_{2.5}$ . De este modo, queda patente la relevancia de la fracción orgánica secundaria (partículas orgánicas generadas en la atmósfera a partir de COVs) a la hora de diseñar planes de mejora de la calidad del aire efectivos para la ciudad de Madrid.

Su evolución estacional a lo largo del año (Figura 3.4.7) confirma el hecho de que los episodios en los que el ratio  $OC/EC$  se distanció del promedio anual no fueron debidos a incrementos en la contribución de fuentes primarias, sino de carbono de origen secundario (derivado en su mayoría de COVs del tráfico, por ejemplo, en los episodios de 01/02/2007 y 09/11/2007). Por el contrario, en el episodio de marzo en el que se registró un ratio  $OC/EC=0.5$  se aprecia claramente el incremento de la influencia de las emisiones primarias (POC).

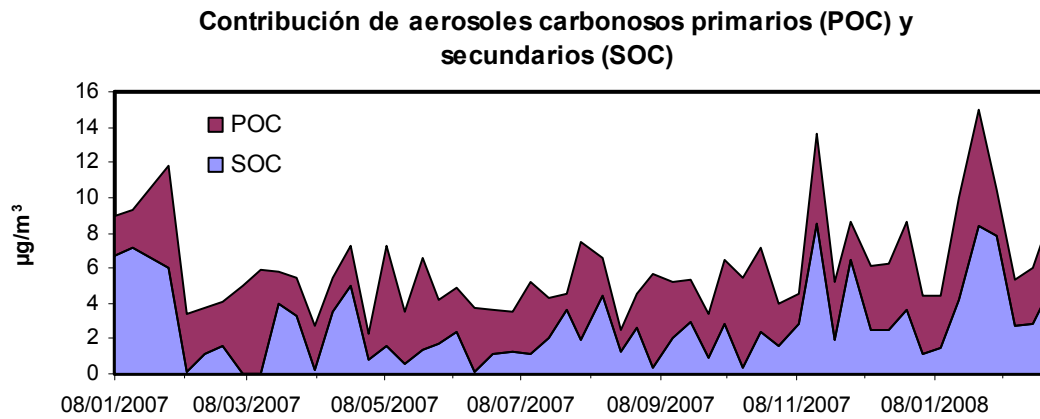


Figura 3.4.7. Contribución (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de los aerosoles carbonosos primarios (POC) y secundarios (SOC) a la masa total de carbono orgánico (OC).

### 3.4.4. Granulometría y balance iónico

La distribución granulométrica de los diferentes elementos y compuestos analizados se muestra en la Figura 3.4.8. A partir de estos resultados es posible distinguir tres categorías:

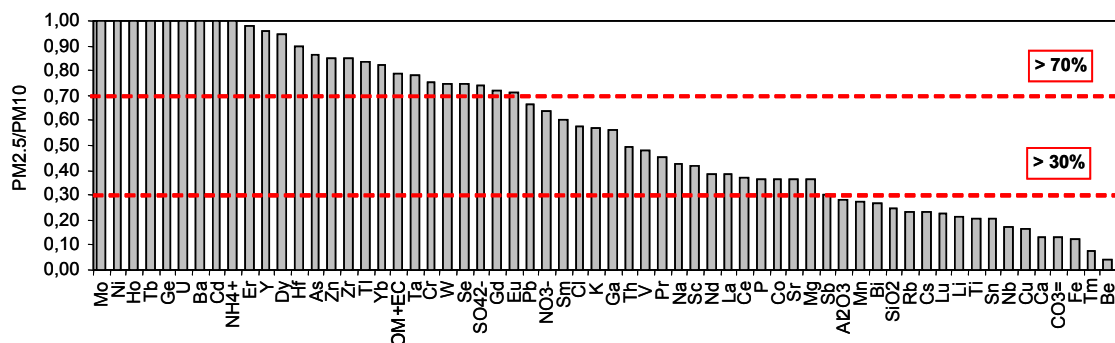


Figura 3.4.8. Relación de concentraciones en las fracciones PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> para cada uno de los elementos determinados simultáneamente en la estación de Escuelas Aguirre. OM+EC: materia orgánica + carbono elemental

- Componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina (>70% de su concentración en PM<sub>10</sub> presente en PM<sub>2.5</sub>): Mo, Ni, Ho, Tb, Ge, U, Ba, Cd, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Er, Y, Dy, Hf, As, Zn, Zr, Ti, Yb, OM+EC, Ta, Cr, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, W, Se, Gd y Eu. Esta primera categoría incluye tres de los componentes mayoritarios del material particulado (OM+EC, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) los cuales están relacionados con las emisiones antropogénicas y ligadas especialmente al tráfico vehicular, combustión en calefacciones y a los procesos de transporte a escala regional y a larga distancia.
- Componentes mayoritariamente presentes en la fracción gruesa (<30% de su concentración en PM<sub>10</sub> presente en PM<sub>2.5</sub>): Sb, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn, Bi, SiO<sub>2</sub>, Rb, Cs, Lu, Li, Ti, Sn, Nb, Cu, Ca, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Fe, Tm y Be. Esta categoría agrupa a la mayor parte de elementos crustales, procedentes de la abrasión del firme de rodadura, frenos y ruedas, así como de demolición y construcción y aportes de polvo mineral regional y africano.
- Componentes con distribución granulométrica intermedia: Pb, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Sm, Cl<sup>-</sup>, K, Ga, Th, V, Pr, Na, Sc, Nd, La, Ce, P, Co, Sr y Mg. En este grupo se incluyen algunos elementos metálicos, así como otro de los componentes mayoritarios

antropogénicos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y determinados componentes de origen marino (por ejemplo, Na, Mg y Cl<sup>-</sup>). La presencia de elementos típicamente marinos en las granulometrías intermedias (en lugar de en la granulometría gruesa) está asociado a la gran distancia de transporte desde la costa.

El contenido de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en PM<sub>2.5</sub> (100%, 74% y 64% respectivamente) es más elevado que en la de PM<sub>10-2.5</sub>, especialmente en el caso de los dos primeros componentes. El sulfato y el nitrato amónico son las formas más abundantes del sulfato y el nitrato en la fracción fina. En el caso del (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puede decirse que es el compuesto secundario inorgánico más abundante en la atmósfera y uno de los más estables. El NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> sin embargo es menos abundante, ya que el amonio tiende a neutralizar antes al sulfato, y a que una vez formado, se disocia rápidamente a temperaturas relativamente elevadas (> 20-25°C). Por eso el nitrato atmosférico tiende a asociarse también a cationes como Na<sup>+</sup> o Ca<sup>2+</sup>, de granulometría gruesa, por lo que puede encontrarse en forma de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> o formando compuestos como NaNO<sub>3</sub> o Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Es necesario comentar que en otras regiones de la provincia de Madrid (Alcobendas) o de Castilla y León (Burgos) se han obtenido en estudios previos contenidos muy similares de nitrato en PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub> (65% y 62%, respectivamente; Querol et al; 2008).

Con objeto de evaluar el grado de neutralización de sulfato y nitrato por amonio u otros cationes, la Figura 3.4.9 muestra el balance iónico (neq/m<sup>3</sup>) entre especies ácidas (sulfato + nitrato) y Cl<sup>-</sup>, y básicas (amonio, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>) en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Madrid.

Las figuras 3.4.9a y 3.4.9d muestran el balance iónico (en neq/m<sup>3</sup>) entre sulfato y nitrato con amonio en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, respectivamente. El grado de correlación es similar en ambos casos (R<sup>2</sup> en torno a 0,6). En el caso del PM<sub>2.5</sub> la ordenada en el origen es más pequeña, lo que indica que en esta fracción de tamaño una mayor cantidad de sulfato y nitrato están neutralizados en forma de nitrato y sulfato amónico. En la fracción gruesa la neutralización de sulfato y nitrato es debida a otros cationes además del amonio. Tal como se demuestra en las Figuras 3.4.9b y 3.4.9c, la correlación entre especies ácidas y básicas mejora de forma significativa al incluir Na<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> en el balance iónico y la ordenada en el origen se reduce significativamente. Esto supone que gran parte del sulfato y del nitrato en la fracción gruesa están neutralizados en forma de nitrato y sulfato amónico, pero también en forma de nitrato y sulfato sódico y cálcico.

Puesto que al incluir los cationes Na<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> en el análisis de correlación se observa que la pendiente de la recta desciende de la unidad (0.49), ello indica que la totalidad del sulfato y nitrato se encontraría neutralizada. La evolución estacional del defecto de amonio (Figura 3.4.9e) muestra que se registra un ligero máximo entre los meses de verano y otoño. Esto puede ser consecuencia de la conocida inestabilidad térmica de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> en verano (Seinfeld y Pandis, 1998), lo cual produce que las especies nitrogenadas particuladas no sean estables y estén en forma de NH<sub>3</sub> (gas) y HNO<sub>3</sub> (gas).

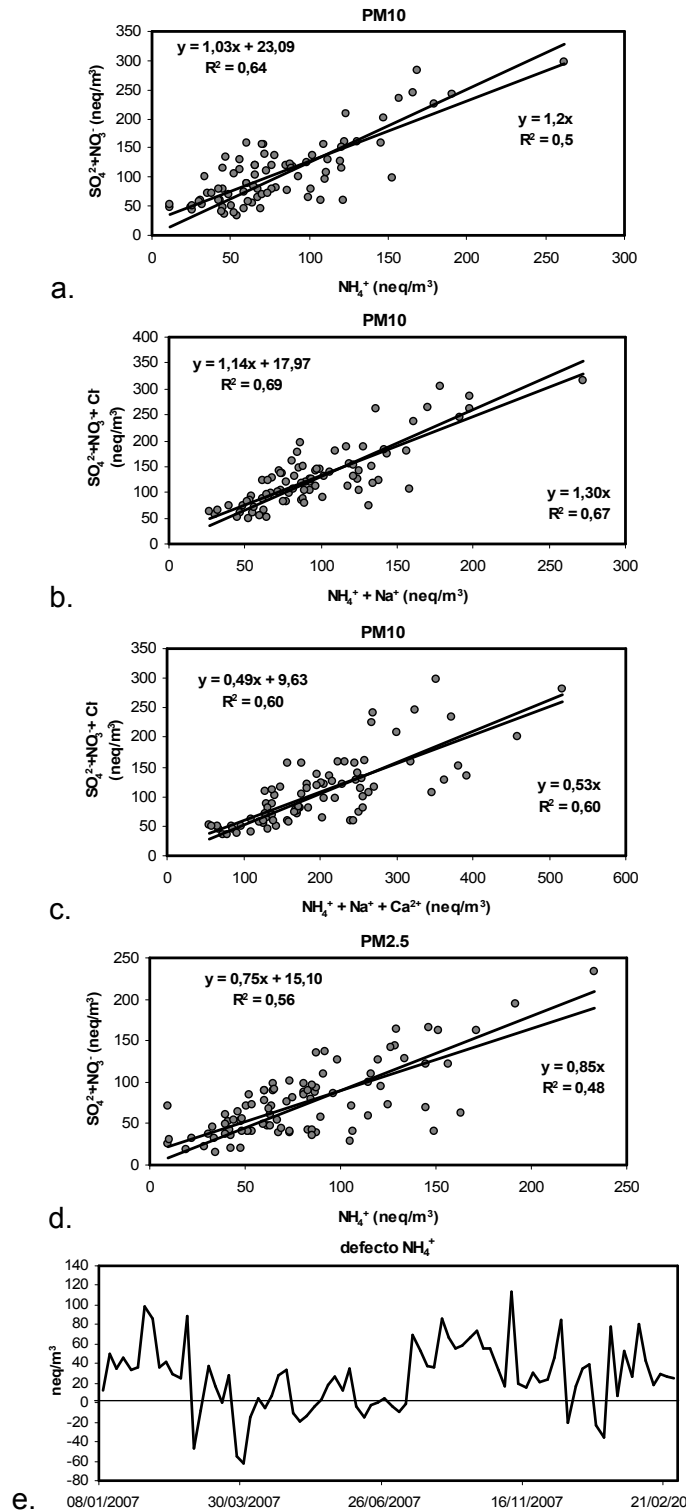


Figura 3.4.9. a) Balance iónico entre  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{PM}_{10}$ , b) balance iónico entre  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$  y  $\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+$  en  $\text{PM}_{10}$ , c) balance iónico entre  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$  y  $\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}$  en  $\text{PM}_{10}$ ; d) balance iónico entre  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{PM}_{2.5}$ ; e) tendencia estacional del defecto de  $\text{NH}_4^+$  con respecto a  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ .

Finalmente, se ha realizado también un balance iónico entre  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  (Figura 3.4.10). En la fracción  $\text{PM}_{10}$  la correlación existente es moderadamente alta ( $R^2=0.56$ ) mucho mejor que en  $\text{PM}_{2.5}$  ( $R^2=0.06$ ), lo que indica la existencia de partículas de  $\text{NaCl}$  de origen marino en el rango de tamaño comprendido entre 2.5 y 10  $\mu\text{m}$ . La Figura 3.4.10

muestra también la evolución estacional del defecto de Cl<sup>-</sup>, con un cierto máximo estival, debido posiblemente a su volatilización en la atmósfera en forma de HCl (a través de la reacción atmosférica  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{HCl}$ ). Las altas temperaturas estivales favorecen la volatilización de Cl<sup>-</sup> y la consecuente reducción de sus niveles en fase particulada.

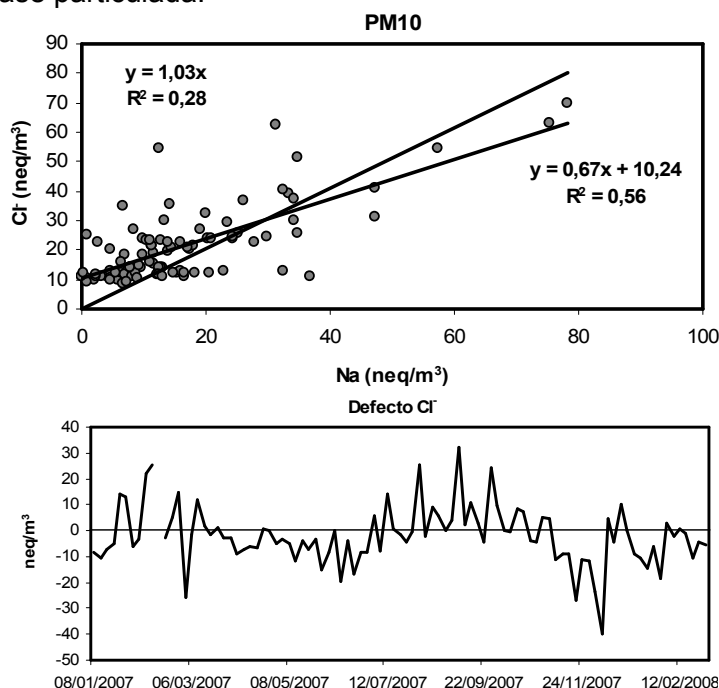


Figura 3.4.10. Balance iónico entre Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> en PM<sub>10</sub> en Madrid, y evolución estacional del defecto de Cl<sup>-</sup> con respecto a Na.

### 3.4.5. Variabilidad temporal de la composición química

La variabilidad de los principales componentes de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en distintas escalas temporales permite evaluar las posibles fuentes de los aerosoles, tal como muestran las Figuras 3.4.11 y 3.4.12. En la primera, se muestra la variación a escala semanal de los cuatro componentes principales de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, 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 componentes de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> con mayor variabilidad a escala semanal en Madrid son los aerosoles carbonosos (OM+EC) y la materia mineral, ambos bajo influencia de las emisiones antropogénicas concretamente del tráfico rodado. Tal como se esperaba, se detectan niveles mayores de OM+EC en PM<sub>10</sub> y en PM<sub>2.5</sub> durante los días laborables, y descensos durante el fin de semana. Este descenso se corresponde con el descenso del volumen del tráfico vehicular en la ciudad durante los fines de semana. Los niveles de materia mineral, dada su estrecha relación con el tráfico en este tipo de emplazamiento, muestran también niveles más elevados de lunes a viernes, aunque la variabilidad de sus concentraciones para cada día de la semana es mayor que en el caso de OM+EC. Es necesario destacar que

esta tendencia es más evidente en PM<sub>10</sub> que en PM<sub>2.5</sub>, dada la mayor influencia de los procesos de resuspensión por el tráfico en las fracciones gruesas.

Los niveles de compuestos inorgánicos secundarios (CIS) presentan una tendencia relativamente similar, con niveles máximos entre lunes y martes y un descenso progresivo aunque no especialmente marcado hacia el final de la semana. Esta tendencia se observa para ambas fracciones granulométricas, y podría estar relacionada con el tráfico a través de las emisiones de NO<sub>x</sub> y su transformación a nitrato. Dado que dicha oxidación requiere un cierto tiempo de residencia en la atmósfera, ello indicaría que la conversión de NO<sub>x</sub> a nitrato en Madrid se produce de forma especialmente rápida.

Finalmente, el aerosol marino muestra una variación aleatoria a lo largo del ciclo semanal, dado su origen a larga distancia.

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 3.4.12a muestra la evolución de los niveles medios diarios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> durante 2007 y 2008, así como los días en los que se registraron aportes de material particulado desde los desiertos africanos. Se observa un cierto incremento invernal en los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> que coincide con la mayor concentración de contaminantes en el menor espesor de la capa de mezcla. Asimismo, se registran máximos puntuales coincidentes con episodios africanos, ocurridos especialmente durante los meses de verano. Este tipo de episodio afecta especialmente a la fracción PM<sub>10</sub>, mientras que durante los episodios de invierno se registran incrementos en ambas fracciones granulométricas.

La evolución de los elementos crustales mayoritarios y traza (Figuras 3.4.12b y 3.4.12c) confirma el impacto del polvo mineral africano en los niveles de partículas atmosféricas en Madrid, coincidiendo con los episodios africanos. Sin embargo, los niveles de estos componentes son también muy elevados en ausencia de este tipo de aporte, lo cual indica que existen otras fuentes (principalmente, la resuspensión por el tráfico rodado y sus productos de abrasión, demolición y construcción, entre otros) con influencia en este tipo de material particulado.

El aerosol marino, por otra parte, presenta una evolución con máximos en los meses de febrero-marzo y también en otoño. Los aportes de aerosol se producen principalmente en situaciones de advección atlántica intensa al tratarse de un transporte a larga distancia, por lo que son más frecuentes en primavera y otoño debido a la mayor frecuencia de estos episodios advectivos. Es importante destacar que el Mg, trazador minoritario del aerosol marino en ubicaciones costeras, en Madrid no presenta correlación con los niveles de Na y Cl<sup>-</sup> y por tanto procede de un foco emisor diferente, probablemente la materia mineral.

Los aerosoles inorgánicos secundarios (sulfato, nitrato, amonio, Figura 3.4.12e) muestran un máximo invernal, debido casi exclusivamente a los mayores niveles de nitrato y amonio. Por el contrario, el sulfato presenta niveles relativamente más altos en verano, debido a la gran influencia de la temperatura sobre la velocidad de la reacción de oxidación de SO<sub>2</sub> a sulfato. Asimismo se observan incrementos de sulfato coincidiendo con episodios antropogénicos de estancamiento en los meses invernales. Los mínimos niveles de nitrato durante el periodo estival, responden a la tendencia habitual para este tipo de compuestos debidos a la inestabilidad térmica de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (Seinfeld y Pandis, 1998).



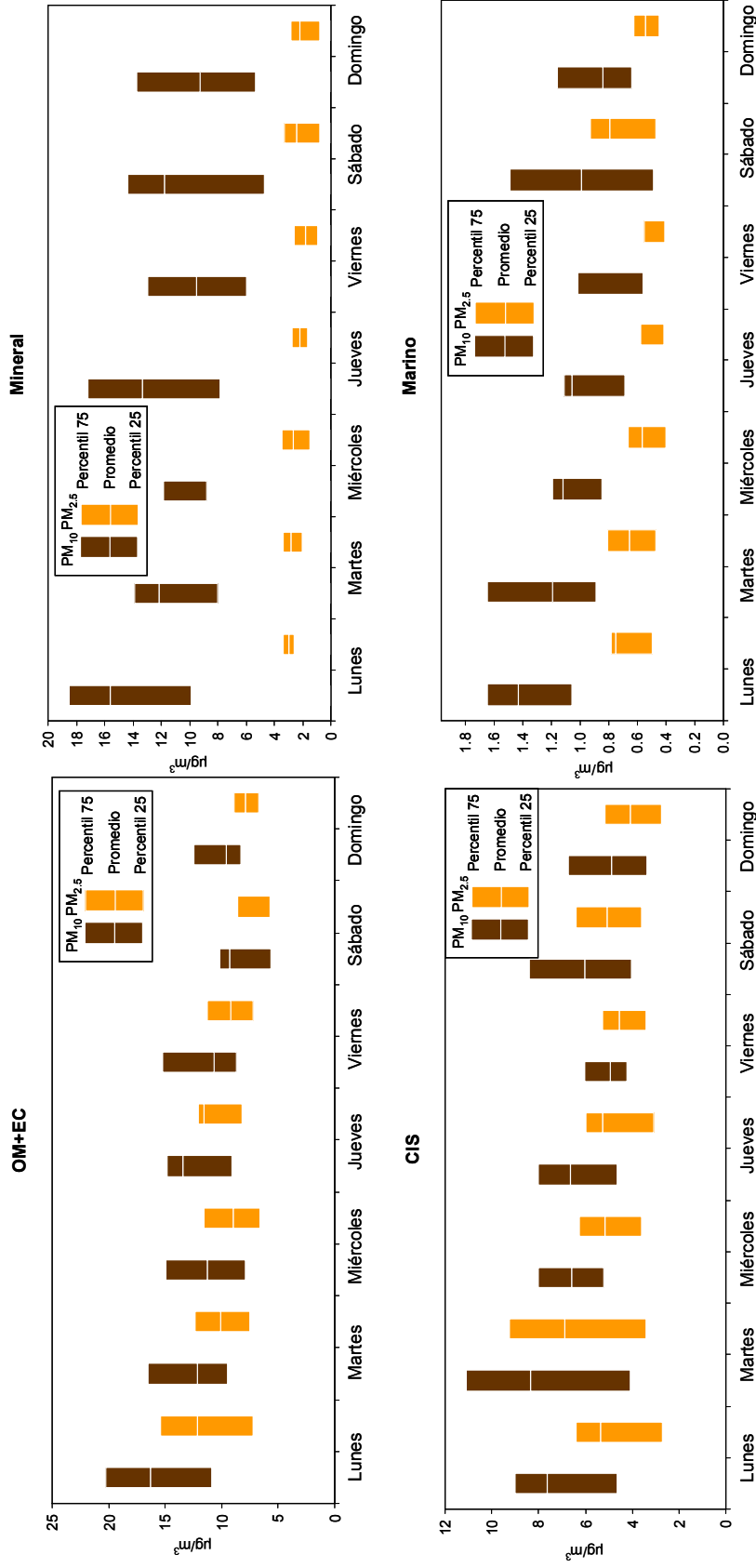
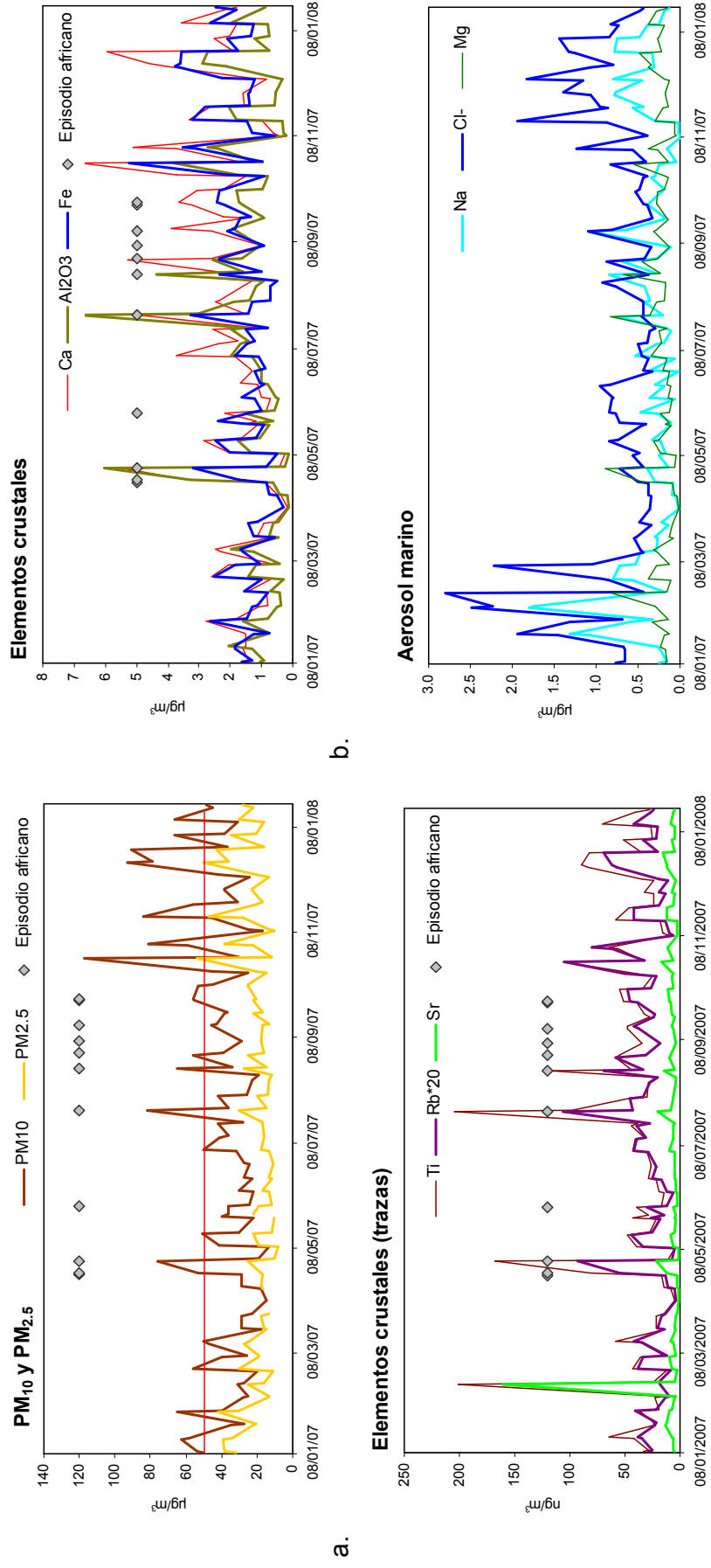
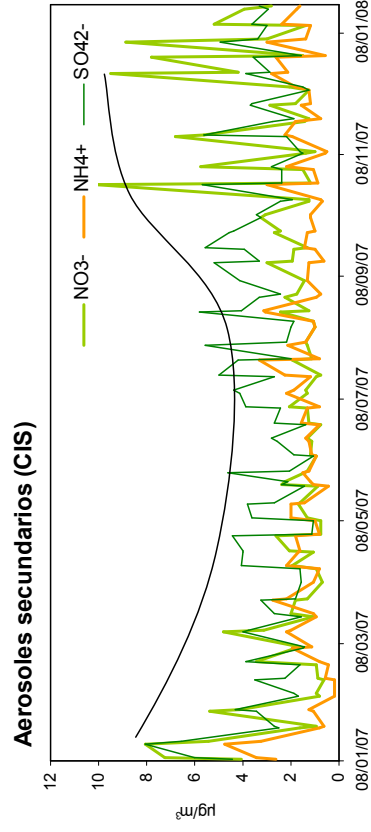


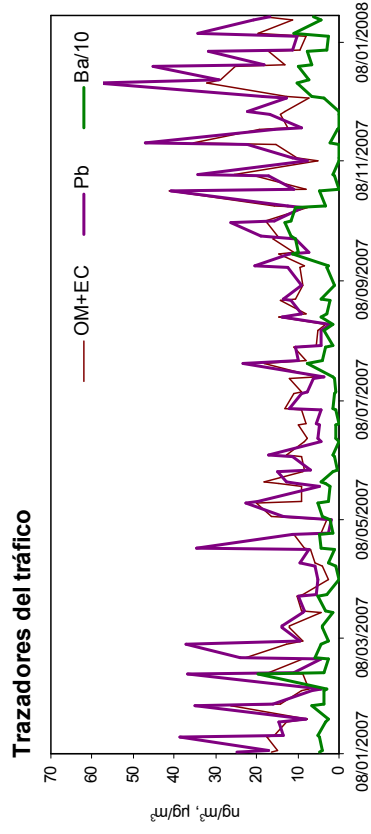
Figura 3.4.11. Variación semanal de los niveles de los componentes mayoritarios en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Madrid.



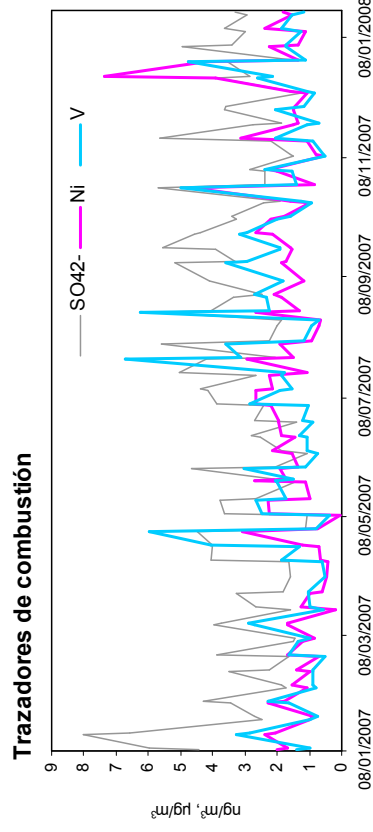
**c.** Evolución estacional de los niveles medios diarios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> durante 2007 y 2008 en Madrid, así como los días en los que se registraron aportes de material particulado africano (rombos grises). Se ha representado también la evolución estacional de los componentes mayoritarios y traza en la fracción PM<sub>10</sub>.



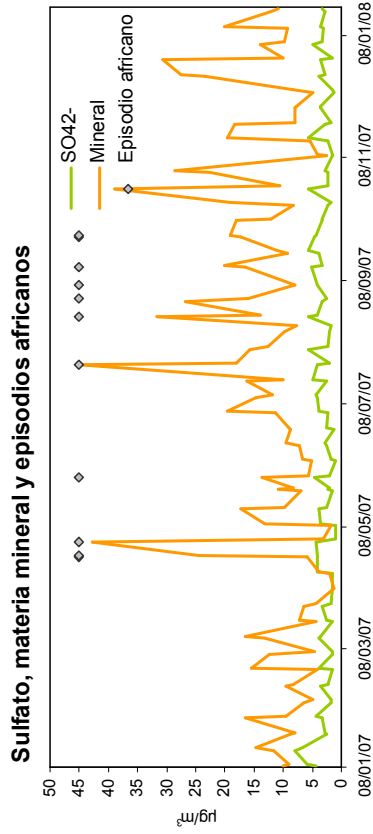
e.



f.



g.



h.

Figura 3.4.12. Continuación.

Los niveles de los trazadores de las emisiones del tráfico rodado (OM+EC, Pb, Ba, Figura 3.4.12f) presentan un incremento durante los meses de invierno, también habitual en estaciones urbanas (Querol et al., 2003). Este incremento responde a la mayor concentración de contaminantes emitidos por actividades antropogénicas (principalmente, el tráfico vehicular) en el menor espesor de la capa de mezcla. El elevado grado de correlación de los tres elementos y compuestos confirma su origen común (el tráfico vehicular).

El transporte de aerosoles a escala regional y a larga distancia se caracteriza con frecuencia por la presencia de sulfato y V (Viana et al., 2008), que en ocasiones pueden encontrarse asociados a Ni. La combinación V-Ni es un trazador clásico de las emisiones de procesos de combustión de fuel-oil (Pacyna, 1986). En la Figura 3.4.12g se ha representado la evolución estacional de estos trazadores. Al contrario de lo esperado, no se detecta una buena correlación entre sulfato y V, aunque sí entre V y Ni. Esta combinación de trazadores sugiere la influencia de emisiones de combustión de fuel-oil en la zona de estudio, que en el caso de Madrid podría estar relacionada con los sistemas de calefacción en el entorno residencial. De este modo, los niveles de V y Ni se encontrarían asociados dado que se trata de emisiones directas, pero estarían desacoplados (como se observa en la Figura 3.4.12g) de los niveles de sulfato, trazador de partículas secundarias. Así, es probable que en Madrid se registren dos fuentes de V: (a) partículas primarias de los sistemas de calefacción, asociadas a Ni, y (b) partículas secundarias procedentes del transporte a escala regional y a larga distancia, asociadas a sulfato.

Finalmente, en la Figura 3.4.12h se ha representado la variación estacional de los niveles de materia mineral y sulfato, con objeto de evaluar la posible sulfatación del material particulado durante los episodios de aporte de materia mineral desde los desiertos africanos, tal como se describe en Alastuey et al. (2005). Según estos autores, durante este tipo de episodios se favorece la formación de partículas de sulfato y nitrato cálcico a partir de la interacción de precursores gaseosos con la materia mineral, lo cual resulta en un incremento de la correlación entre sulfato y materia mineral. A pesar de que este proceso ha sido detectado en diversas ciudades españolas, en el caso de Madrid los resultados no parecen mostrar incrementos simultáneos de los niveles de sulfato y materia mineral coincidentes con episodios africanos. Ello podría ser debido a los bajos niveles de SO<sub>2</sub> en verano, cuando se producen con mayor frecuencia los episodios africanos.

#### **3.4.6. Relación entre niveles y componentes de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y la dirección del viento**

La correlación entre los aportes de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> 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.

Los sectores de viento predominantes en Madrid son los correspondientes a los sectores NE y SW ya que en condiciones normales, es decir en ausencia de flujos de viento intensos asociados frecuentemente al paso de sistemas frontales de origen Atlántico, en la cuenca aérea de Madrid se produce un ciclo diario de viento a escala regional. Este ciclo se activa 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. De esta manera se produce un giro gradual en sentido horario en la dirección del viento desde el sector NE - E dominante en las primeras horas del día, cambiando gradualmente a SE, S, SW hasta el sector W-NW a últimas horas de la

noche (Plaza et al., 1997) Por ello es difícil asignar un valor medio diario representativo a la dirección de viento para utilizar en este estudio, ya que salvo en ocasiones de fuerte advección que representen transportes a larga distancia, el valor diario de la dirección no representará este ciclo ni la dinámica atmosférica propia de la cuenca aérea en la que se encuentra la ciudad.

En la Figura 3.4.13 se representa la correlación (en diagrama polar) entre la dirección media diaria del viento, obtenida a partir de los datos de dirección y velocidad de viento registrados en la torre meteorológicas del CIEMAT y los datos de concentración de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Madrid, así como de diferentes componentes trazadores de los principales tipos de emisiones en la ciudad.

Tanto para los datos de concentración de PM<sub>10</sub> como para los de PM<sub>2.5</sub> los resultados muestran que las concentraciones se distribuyen de forma relativamente homogénea entre el primer y el tercer cuadrante, los cuales agrupan a las direcciones del viento predominantes, en el entorno de Madrid. Puesto que el emplazamiento de medida se encuentra en el interior de la ciudad rodeado de vías de tráfico, es difícil que pueda identificarse una dirección de viento dominante asociada a elevadas emisiones de componentes de origen antrópico. Sin embargo hay que destacar que al S de la estación se encuentra el parque del Retiro, por lo que flujos de viento procedentes de esta dirección pueden contribuir al transporte de materia mineral resuspendida que afecte a los niveles de concentración de partículas registrados en la estación.

Con respecto al resto de componentes trazadores, los principales resultados se muestran a continuación:

- OM+EC: grupo de componentes trazadores de las emisiones del tráfico vehicular y de procesos de combustión, que presenta una distribución bastante homogénea entre las direcciones del viento predominantes, con máximos puntuales en todos los sectores de origen.
- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: trazador de los aerosoles secundarios locales y/o regionales, presenta también una distribución bastante homogénea entre las direcciones del viento predominantes.
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ca: trazadores de materia mineral. Se aprecian valores más elevados concentrados en torno al sector S, por lo que probablemente se han producido aportes de polvo mineral resuspendido y transportado por el viento hasta la estación desde el Parque del Retiro.
- Na: trazador de aerosol marino ha presentado valores ligeramente más altos que la media asociados a vientos procedentes del sector W-NW. Esta suele ser la dirección del viento dominante a nivel superficial, en el caso del paso de frentes a escala sinóptica, es decir en condiciones de advección clara.
- As: trazadores de las emisiones generadas por procesos de combustión de carbón, se registran niveles ligeramente más elevados con vientos del NE, procedentes del núcleo urbano por lo que pueden tener su origen en calderas de carbón que aún estén en uso en esta parte de la ciudad, para la generación de calefacción y agua caliente residencial.

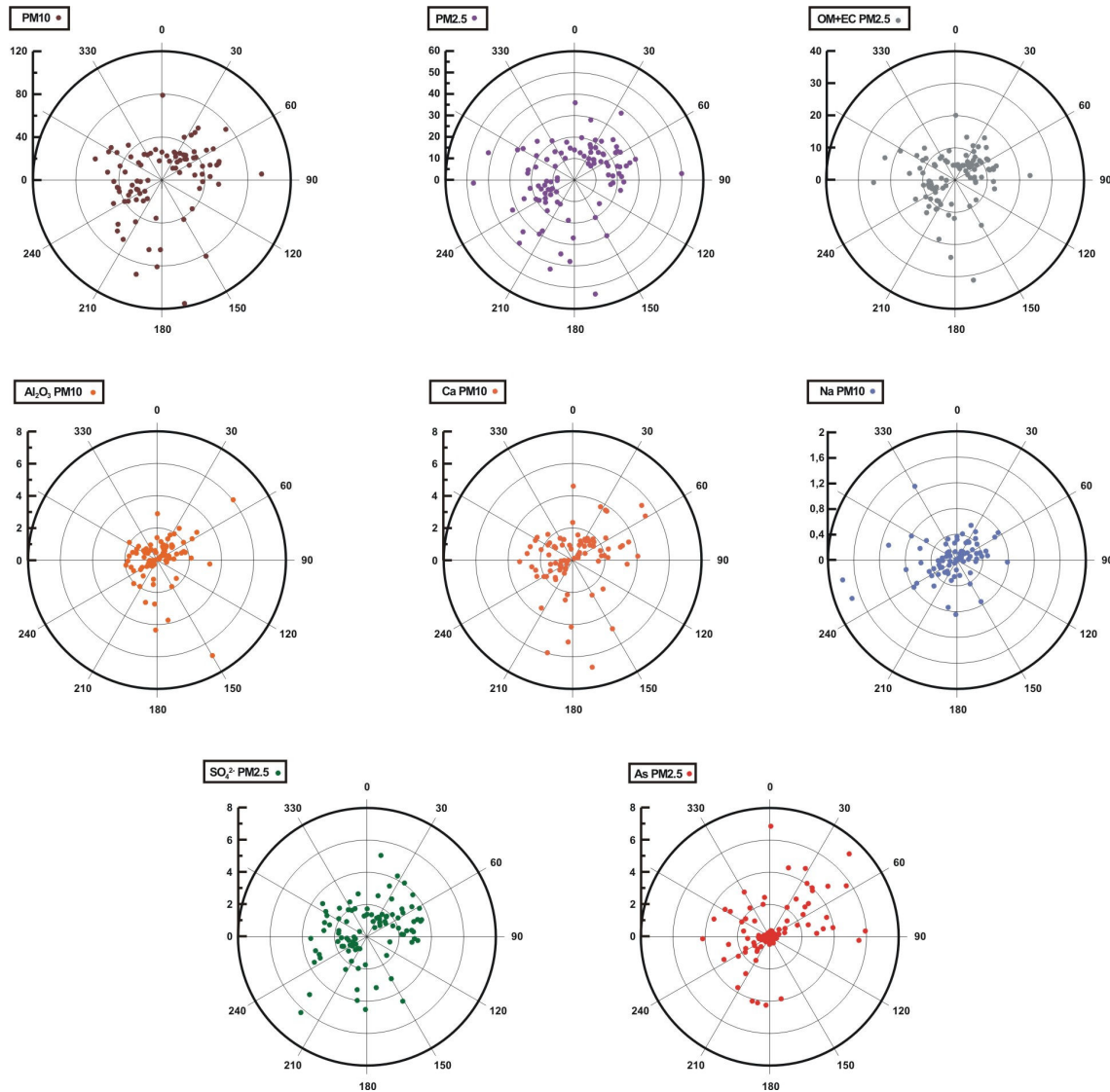


Figura 3.4.13. Distribución espacial en función de la dirección media diaria del viento de las concentraciones de diferentes elementos trazadores de emisiones específicas de PM. Unidades:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , excepto As ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ).

### 3.4.7. 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 PM<sub>10</sub> o PM<sub>2.5</sub>. En el caso de Madrid, este modelo se ha aplicado a una matriz compuesta por 94 muestras y 36 variables en PM<sub>10</sub>, y 102 muestras y 27 variables en PM<sub>2.5</sub>. 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  $\sigma_{ij}$  = incertidumbre y DL = límite de detección,  $x_{ij}$  = variable, y  $c$  = constante (0.1 si  $x_{ij} > 3 \cdot DL$ , 0.2 si  $x_{ij} < 3 \cdot DL$ ).

#### 3.4.7.1. Fuentes de PM<sub>10</sub>

Tras la aplicación del modelo a los datos de PM<sub>10</sub> se alcanzó la convergencia para 6 y 7 factores, seleccionándose la solución de 7 factores como óptima. Dichas fuentes se caracterizan por los siguientes trazadores:

- Combustión de carbón: As, Se, C<sub>total</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (9% de PM<sub>10</sub>, Figura 3.4.17)
- Tráfico vehicular 1: C<sub>total</sub>, Fe, Cr, Cu, Sb, Sn (17% de PM<sub>10</sub>)
- Tráfico vehicular 2: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y de forma secundaria Cd y Pb (18% de PM<sub>10</sub>)
- Materia mineral 1: Ca, Rb, Cs (19% de PM<sub>10</sub>)
- Materia mineral 2: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K, Ti, Mn, Sr (12% de PM<sub>10</sub>)
- Aerosoles secundarios regionales: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, V, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (18% de PM<sub>10</sub>)
- Aerosol marino: Na, Cl, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (7% de PM<sub>10</sub>)

Los perfiles químicos de los factores obtenidos se resumen en la Figura 3.4.14.

Las principales fuentes obtenidas (tráfico rodado, materia mineral, aerosoles secundarios, aerosol marino) se corresponden con una estación urbana como la de Escuelas Aguirre en Madrid. Sin embargo, en el presente análisis destacan los siguientes rasgos característicos:

- a) Identificación de la combustión del carbón como una fuente independiente: este resultado es relativamente inesperado en una ciudad como Madrid, en la que la combustión de carbón con fines residenciales (principalmente, calefacciones) se esperaba que fuera menor. No solamente es destacable la discriminación de esta fuente por parte del modelo, sino también su magnitud (3.9 µg/m<sup>3</sup>, 9% de PM<sub>10</sub>, Figura 3.4.17). La evolución estacional de esta fuente (Figura 3.4.20), con claros máximos invernales, confirma el origen residencial de este tipo de combustión.
- b) Distribución de las emisiones del tráfico en 2 fuentes (Tráfico 1 y Tráfico 2): la primera de estas fuentes se caracteriza por incluir los principales trazadores del desgaste de los frenos de los vehículos (Cu, Sb, Fe, Cr), lo cual indicaría que este factor representa la resuspensión del polvo de carretera. Sin embargo, el C<sub>total</sub> se incluye también en esta fuente, por lo que su origen podría interpretarse como las emisiones primarias y por abrasión mecánica de los vehículos. El factor Tráfico 2, por otra parte, incluye el nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) como trazador principal procedente de las emisiones de NO<sub>x</sub> de los motores de los vehículos, con Pb y Cd como trazadores adicionales minoritarios. Este perfil químico sugiere un origen también ligado a las emisiones de los vehículos, pero en este caso relacionado con las partículas secundarias y con un mayor tiempo de residencia en la atmósfera. Además del origen primario y secundario de las partículas emitidas por el tráfico, la separación de esta fuente en dos factores independientes está relacionada con las diferentes tendencias estacionales de sus principales trazadores en Madrid: mientras que el nitrato muestra una tendencia muy marcada con máximos invernales (Figura 3.4.12), los niveles de carbono (OM+EC) se mantienen relativamente constantes a lo largo del año. Estos diferentes comportamientos dificultan la agrupación de ambos trazadores en un mismo factor por parte del modelo, a pesar de su origen común desde el punto de vista de los focos de emisión.

- c) Discriminación de la contribución de aportes minerales africanos: según los resultados obtenidos, se identifica una fuente mineral (Mineral 1) con Ca, Rb y Cs como trazadores, y una segunda (Mineral 2) caracterizada por Al, Ti, K, Mn, Sr. La primera de ellas se corresponde con el polvo mineral característico de un entorno urbano, generado esencialmente por actividades de construcción y demolición y resuspendido parcialmente por el tráfico vehicular. 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 y actividades de acondicionamiento del interior de un edificio situado dentro del recinto de Escuelas Aguirre realizadas durante todo el periodo de medida. La contribución diaria de esta fuente permanece relativamente constante a lo largo del año (Figura 3.4.20). La segunda fuente mineral, caracterizada por trazadores de minerales de la arcilla (Al, Ti), es especialmente novedosa ya que se corresponde con aportes de materia mineral recibidos desde los desiertos africanos. Tal como muestra la Figura 3.4.15 (superior), las contribuciones diarias de esta fuente presentan un elevado grado de correlación con la carga neta de polvo africano calculada a partir de la metodología descrita por Escudero et al. (2007) y de referencia a nivel europeo para la cuantificación de este tipo de aporte. A escala diaria, estos resultados parecerían indicar que la carga neta de polvo africano calculada por medio de la metodología de Escudero et al. (2007) se encuentra sobreestimada con respecto a la calculada por el modelo receptor (con una pendiente de correlación de  $y=1.5x$ ,  $r^2=0.77$ ). Estas contribuciones más elevadas pueden deberse a la ubicación de las estaciones EMEP y de fondo rural de referencia, localizadas generalmente en altura y que por ello reciben en promedio mayores aportes africanos (ya que éstos se producen con frecuencia en altura y no siempre generan un impacto a nivel de superficie). La Figura 3.4.15 (inferior) muestra también la coincidencia entre los episodios africanos definidos por la carga neta de polvo africano y los máximos registrados por la fuente Mineral 2. Además, dicha coincidencia no se refiere únicamente a la ocurrencia de este tipo de episodio, sino también a su magnitud (Figura 3.4.15, inferior). A escala anual, la contribución de la fuente Mineral 2 ( $4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) equivale también a la carga neta media africana para el periodo 2007-2008 ( $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en PM<sub>10</sub>), según se expuso en apartados anteriores. La identificación de los aportes africanos como una fuente independiente constituye un resultado de especial interés, ya que ello no ha sido posible hasta el momento en ninguna de las estaciones de medida españolas en las que se ha aplicado la presente metodología (Querol et al., 2003 y 2006). El elevado grado de colinearidad entre los aportes minerales locales y africanos impide, generalmente, obtener una separación entre ambas fuentes. A pesar de ello, los resultados obtenidos en Madrid en 2007-2008 permiten realizar esta distinción.



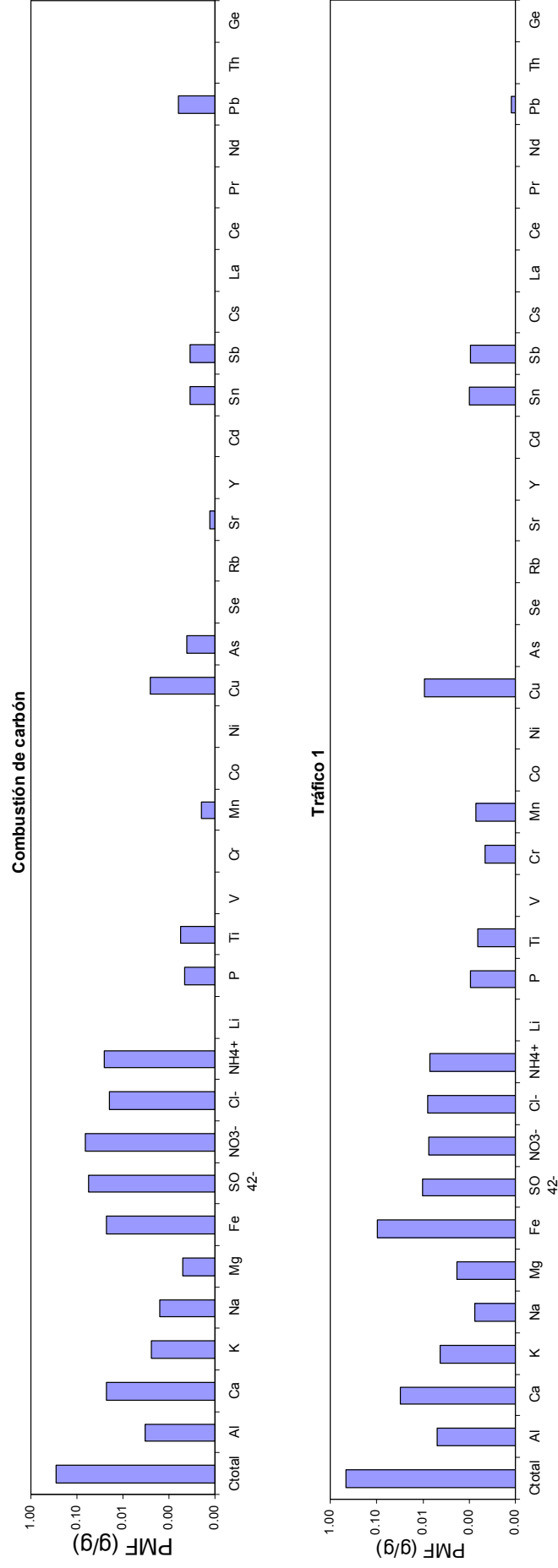


Figura 3.4.14. Perfil químico de los 7 factores identificados en PM<sub>10</sub> en Madrid, tras el análisis con PMF.

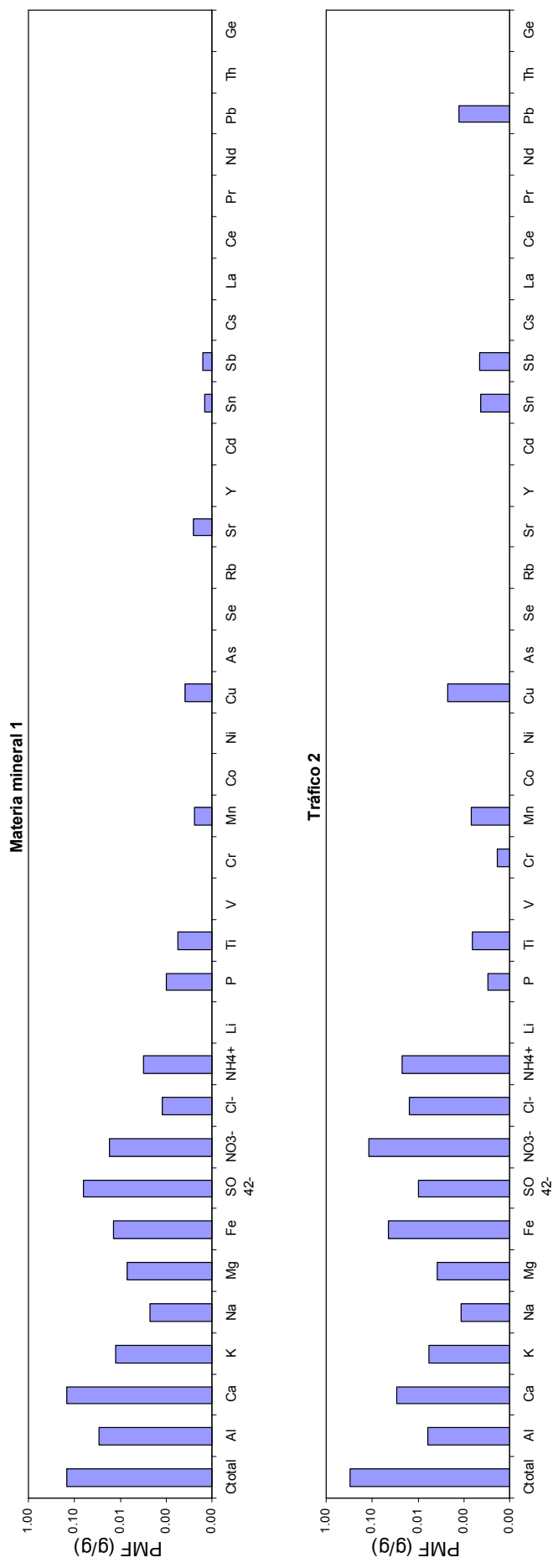


Figura 3.4.14. Continuación.

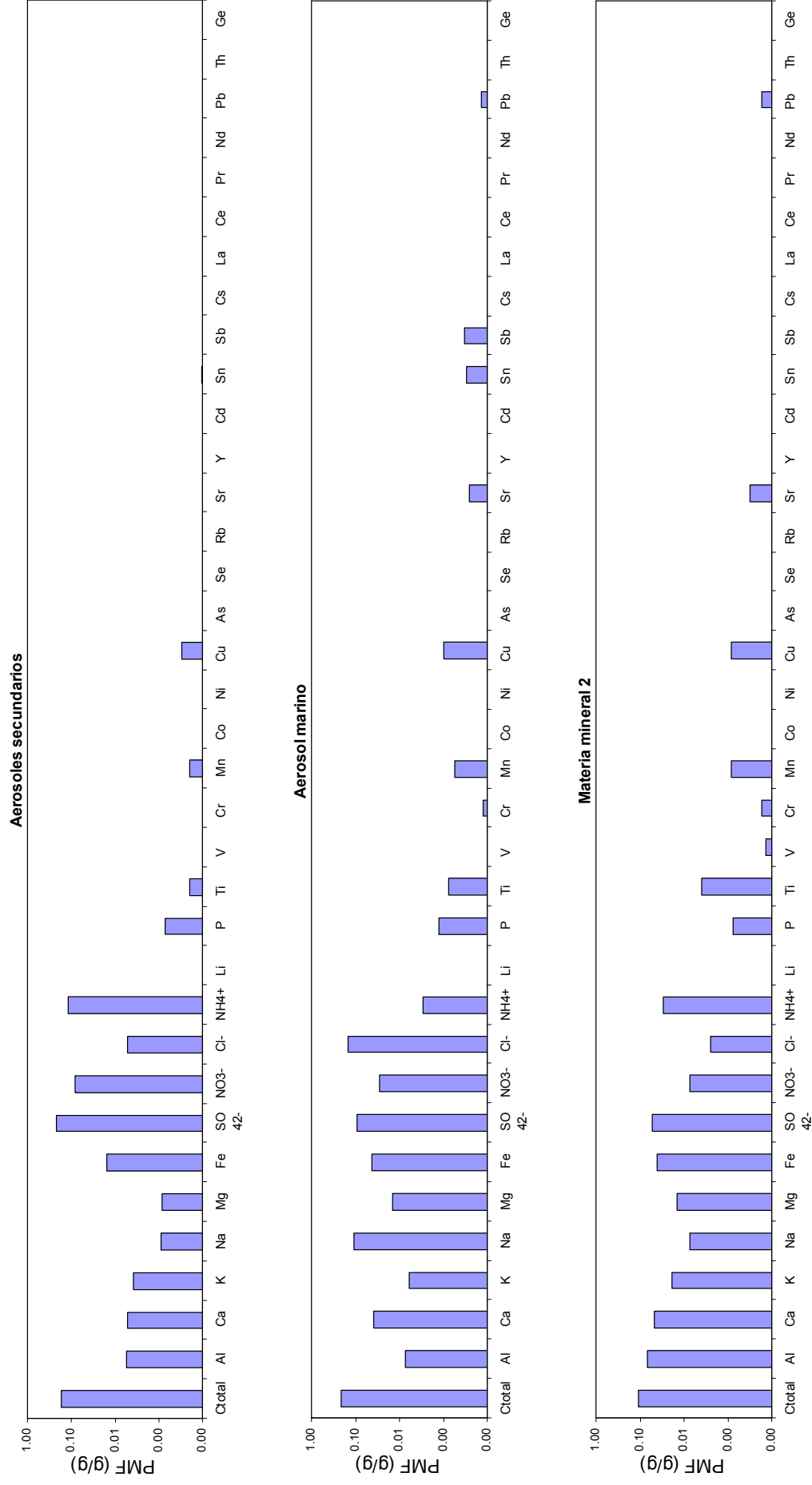


Figura 3.4.14. Continuación.

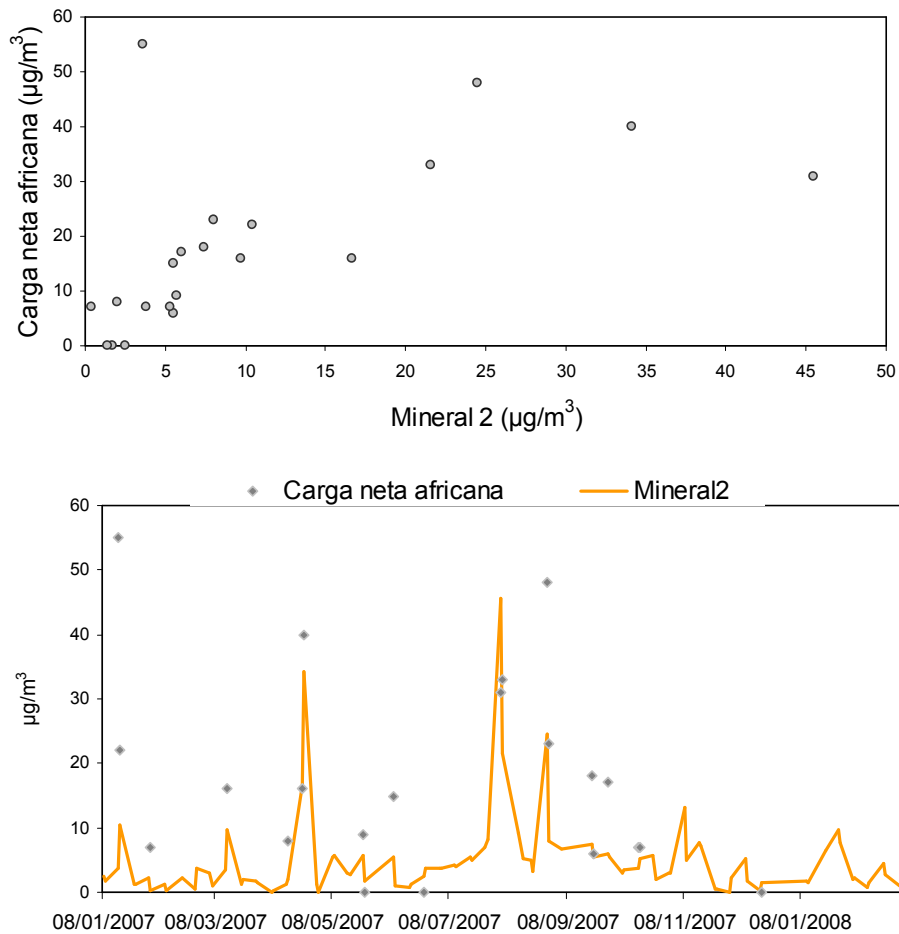


Figura 3.4.15. Superior: correlación entre la contribución diaria del factor Mineral 2 en PM<sub>10</sub> y la carga neta africana en Madrid calculada según la metodología descrita por Escudero et al. (2007; estación de fondo rural de referencia: El Atazar). Inferior: serie temporal de contribuciones diarias del factor Mineral 2 en PM<sub>10</sub> y carga neta africana para el mismo periodo (2007-marzo de 2008).

En cuanto a la validez de los resultados obtenidos por el modelo, la reconstrucción de la masa de PM<sub>10</sub> a partir de la suma de los factores identificados permite simular en promedio el 99% de la masa de partículas (Figura 3.4.16), con una muy buena correlación entre los valores diarios modelizados y los obtenidos por gravimetría. Se confirma de este modo la validez de esta solución.

En términos de masa, la Figura 3.4.17 muestra la contribución media de los 7 factores al promedio de PM<sub>10</sub> anual, así como durante los episodios con mayores (PM<sub>10</sub>>50 µg/m<sup>3</sup>) y menores (PM<sub>10</sub><percentil 25) niveles de partículas. En promedio anual, los resultados demuestran que el tráfico vehicular constituye la principal fuente de PM<sub>10</sub> en Madrid (35%, 17% tráfico 1, primario + 18% tráfico 2 secundario), seguido de la materia mineral local (19%, ligada al tráfico y también a actividades de construcción y demolición en la ciudad) y los aerosoles secundarios no ligados directamente al tráfico (18%). La materia mineral de origen africano contribuye con el 12% de la masa de PM<sub>10</sub>. Finalmente, fuentes con una contribución en promedio menor, aunque significativa, son la combustión de carbón (9%) y el aerosol marino (7%). Al comparar estos datos con la composición media obtenida a partir del análisis químico de las muestras (Tabla 3.4.1.a), se observa que existe una gran concordancia entre los componentes comunes: materia mineral 31% (análisis) y 31% (PMF), carga neta africana 10% (análisis) y 12% (PMF), aerosoles secundarios 17% (análisis) y 18%

(PMF), y aerosol marino 3% frente a 7%. La contribución del aerosol marino calculada por el modelo es así superior que la suma de Na y Cl<sup>-</sup> determinados químicamente, debido a que la fuente de aerosol marino modelizada incluye aportes de sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 9% de la varianza de la especie) como resultado del transporte a larga distancia del aerosol marino hacia el interior peninsular. De igual modo, es necesario destacar que la contribución de la materia carbonosa (C<sub>total</sub>), aunque es mayoritaria en las fuentes de tráfico, se incluye también parcialmente (9% de la varianza) en la fuente de combustión de carbón.

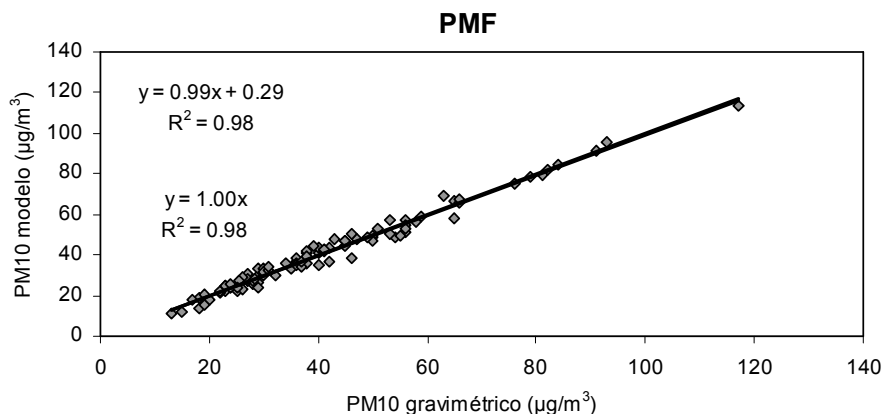


Figura 3.4.16. Correlación entre los valores diarios de PM<sub>10</sub> determinados por gravimetría y aquellos modelizados, en Madrid.

Durante los episodios con superación del valor límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> (7 de los 27 días coincidentes con aportes de polvo desde los desiertos africanos), se detectan diferencias aunque no especialmente significativas en cuanto a la contribución de las fuentes. Así, el tráfico vehicular sigue predominando como fuente principal de PM<sub>10</sub>, mientras que se detecta un ligero incremento de la contribución africana (del 2%) dada la influencia de este tipo de aporte durante los días con superación del umbral de 50 µg/m<sup>3</sup>.

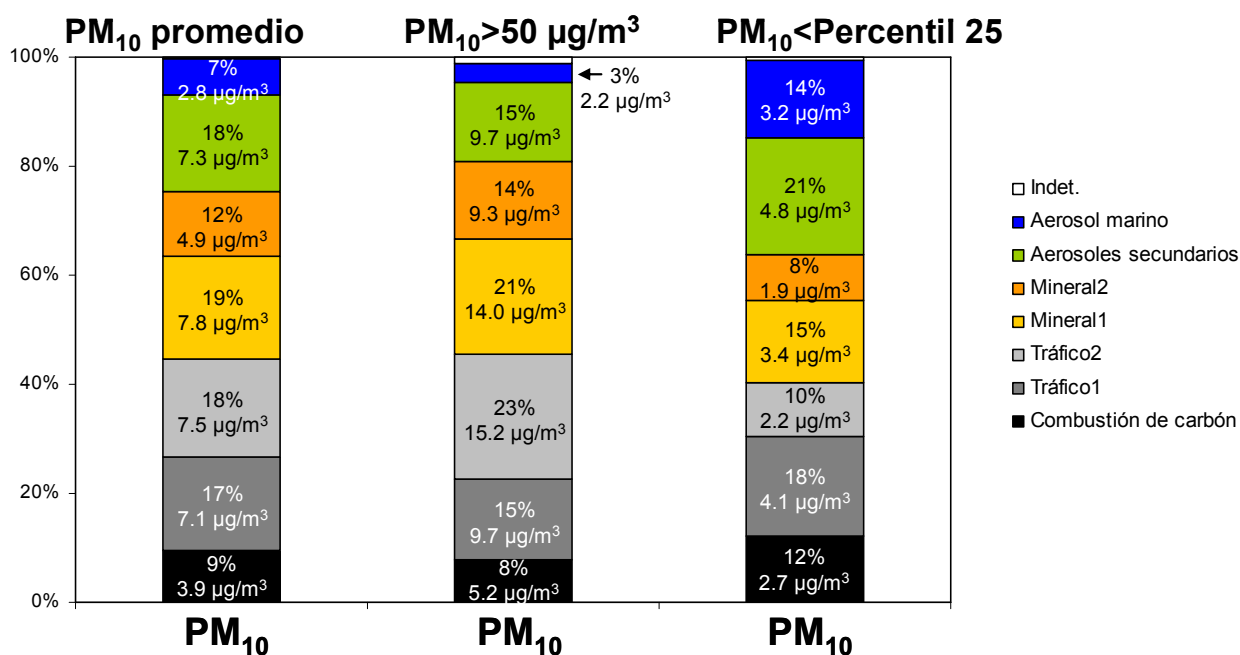


Figura 3.4.17. Contribución de fuentes para los niveles de PM<sub>10</sub> en la estación de Madrid durante el año 2007 y 2008: Contribución a la media anual, a los días con superación del valor límite diario de la directiva 2008/50/CE (50 µg/m<sup>3</sup>), y a los días con PM<sub>10</sub> < percentil 25.

Durante los días con menores niveles de partículas (concentración PM<sub>10</sub> < percentil 25), destaca por el contrario, el incremento porcentual de los aerosoles inorgánicos secundarios (21% de PM<sub>10</sub> frente al 18% en el promedio anual) y del aerosol marino (14% frente al 7% anual), en detrimento de las emisiones del tráfico (28% frente a 35% anual). Se concluye así que se trata de episodios de advección de masas de aire de origen atlántico que reducen relativamente las contribuciones locales e incrementan la contribución de los aerosoles transportados a largas distancias.

Para finalizar el análisis de contribución de fuentes, es posible alcanzar un mayor nivel de detalle al incluir tres consideraciones finales:

- Según los inventarios de emisiones, se estima que el 75% de los nitratos de origen secundario son producto de las emisiones del tráfico en entornos urbanos como el de Escuelas Aguirre en Madrid, y por lo tanto su contribución debe 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 Escuelas Aguirre, se observa que el 20% de la varianza del Ca en PM<sub>10</sub> se incluye en las fuentes de tráfico, y por ello se ha optado por añadir dicha proporción de la materia mineral (20%) a la contribución del tráfico vehicular.

Al aplicar estas consideraciones finales, se obtiene la contribución de fuentes en promedio anual para PM<sub>10</sub> que se muestra en la Figura 3.4.18. Se concluye de este modo que la contribución final del tráfico vehicular total (suma de Tráfico 1 y 2) alcanza el 44% de PM<sub>10</sub>, mientras que la materia mineral (principalmente actividades de construcción/demolición, aunque también aportes locales del Parque del Retiro) representa el 15% de la masa, y los aerosoles secundarios, el 13%. El polvo mineral africano contribuye con el 12% de la masa, seguido por la combustión de carbón (9%) y el aerosol marino (7%).

### Fuentes PM<sub>10</sub>

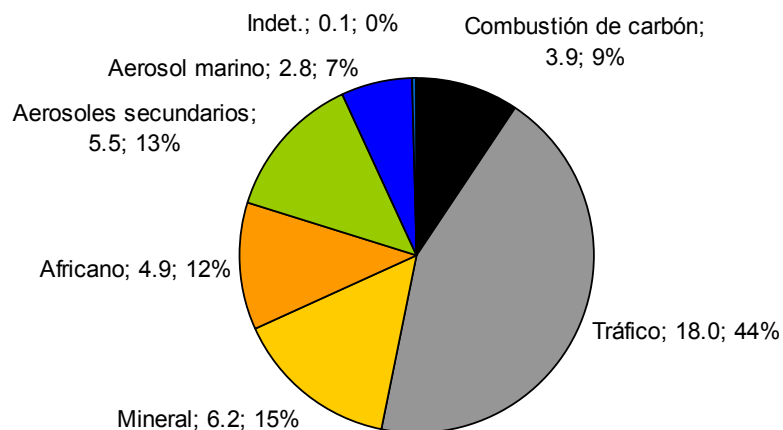


Figura 3.4.18. Contribución de fuentes definitiva al promedio anual de PM<sub>10</sub>, aplicando consideraciones específicas. Resultados expresados en µg/m<sup>3</sup> y en % de la masa de partículas.

Finalmente, la distribución geográfica de las fuentes de PM<sub>10</sub> se confirma a través de diagramas polares (Figura 3.4.19). Dado su origen en el transporte a larga distancia, los aerosoles secundarios y el aerosol marino presentan una distribución relativamente

homogénea en todos los sectores de viento. La combustión de carbón muestra niveles más elevados en las direcciones  $30-60^\circ$  y  $150-210^\circ$ , indicando la ubicación de posibles focos de este tipo de combustión. Esta misma distribución se observó también para los niveles de arsénico (As, Figura 3.4.13), principal trazador de este tipo de combustión. Finalmente, el tráfico vehicular total registra contribuciones máximas desde el Sur de la estación ( $150-210^\circ$ ), coincidiendo con una de las principales vías del tráfico del entorno. La coincidencia de los máximos niveles en el sector Sur con la fuente Mineral 1 confirma el hecho de que esta fuente se encuentra parcialmente ligada al tráfico por medio de la resuspensión del material depositado sobre las vías y a que el Parque del Retiro se encuentra situado al Sur de la estación de medida.

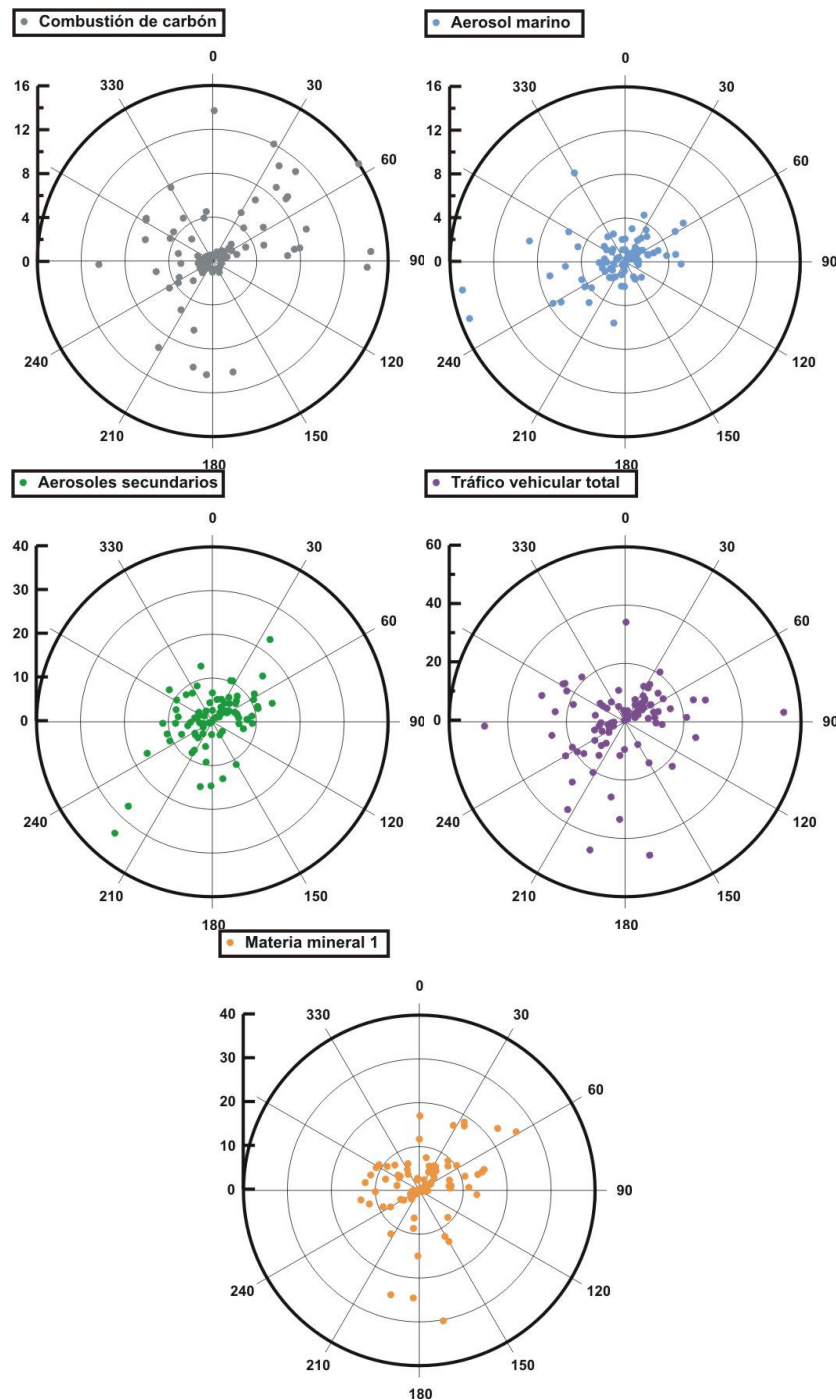
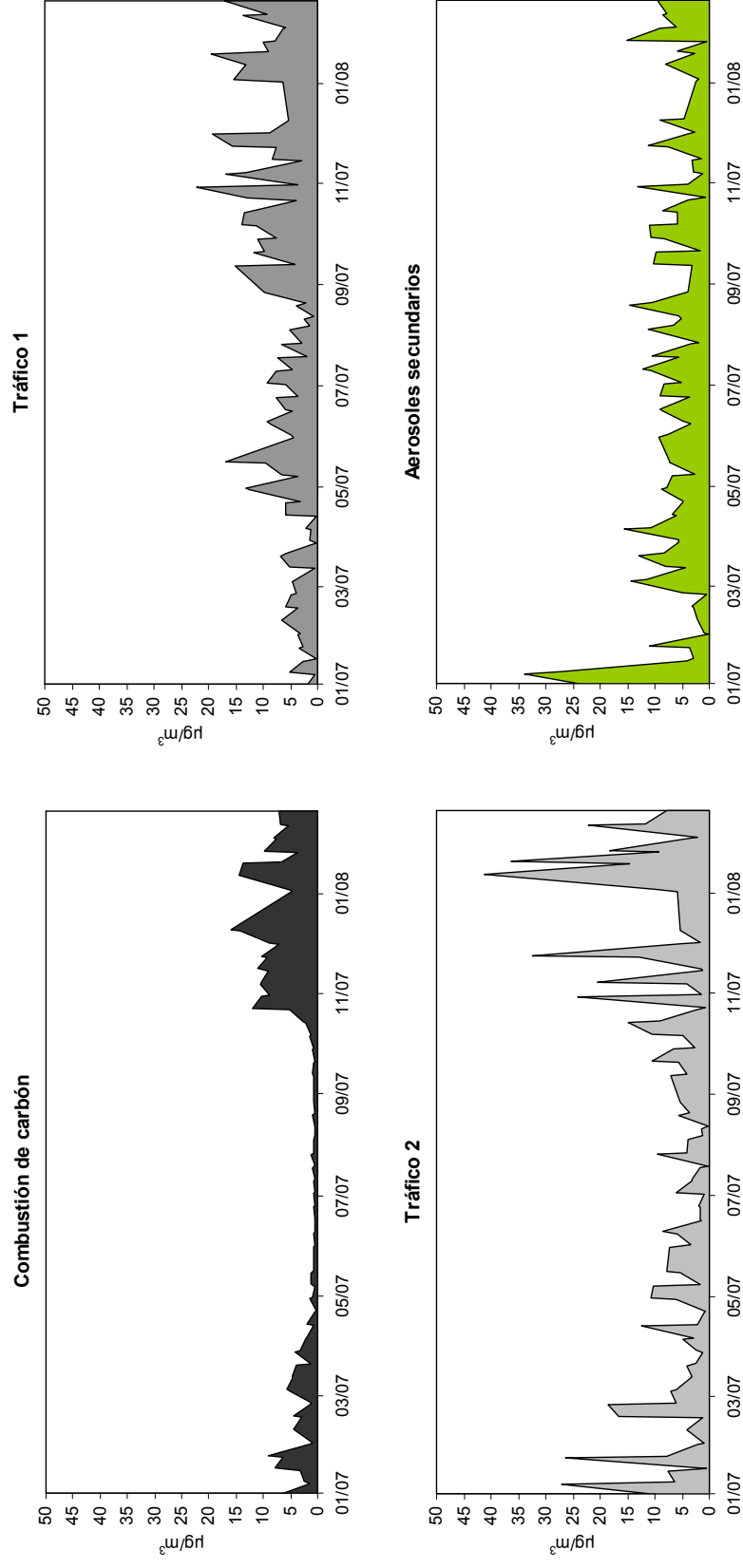


Figura 3.4.19. Distribución espacial en función de la dirección del viento medio diario de las contribuciones de los factores de  $PM_{10}$  identificados.

### Análisis estacional de la contribución de los factores de PM<sub>10</sub>

El análisis de contribución de fuentes con PMF permite también observar la evolución estacional de las contribuciones de las diferentes fuentes (Figura 3.4.20). De este modo, se observa que los aerosoles secundarios maximizan ligeramente en verano, tal como es característico en las fuentes caracterizadas por los aportes de sulfato. La combustión de carbón, por el contrario, presenta claros máximos invernales como corresponde a su origen residencial (calefacciones). Las emisiones secundarias del tráfico (Tráfico 2) maximizan también en invierno, cuando las condiciones atmosféricas son menos favorables para la dispersión de los contaminantes emitidos por esta fuente, y dado que su principal trazador (nitrato) es térmicamente inestable en verano. Por lo demás, las fuentes Tráfico 1, Mineral 1, aerosol marino y Mineral 2 no presentan tendencias estacionales definidas sino que muestran tendencias más bien episódicas.



Figura 3.4.20. Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de  $PM_{10}$  identificadas en Madrid.

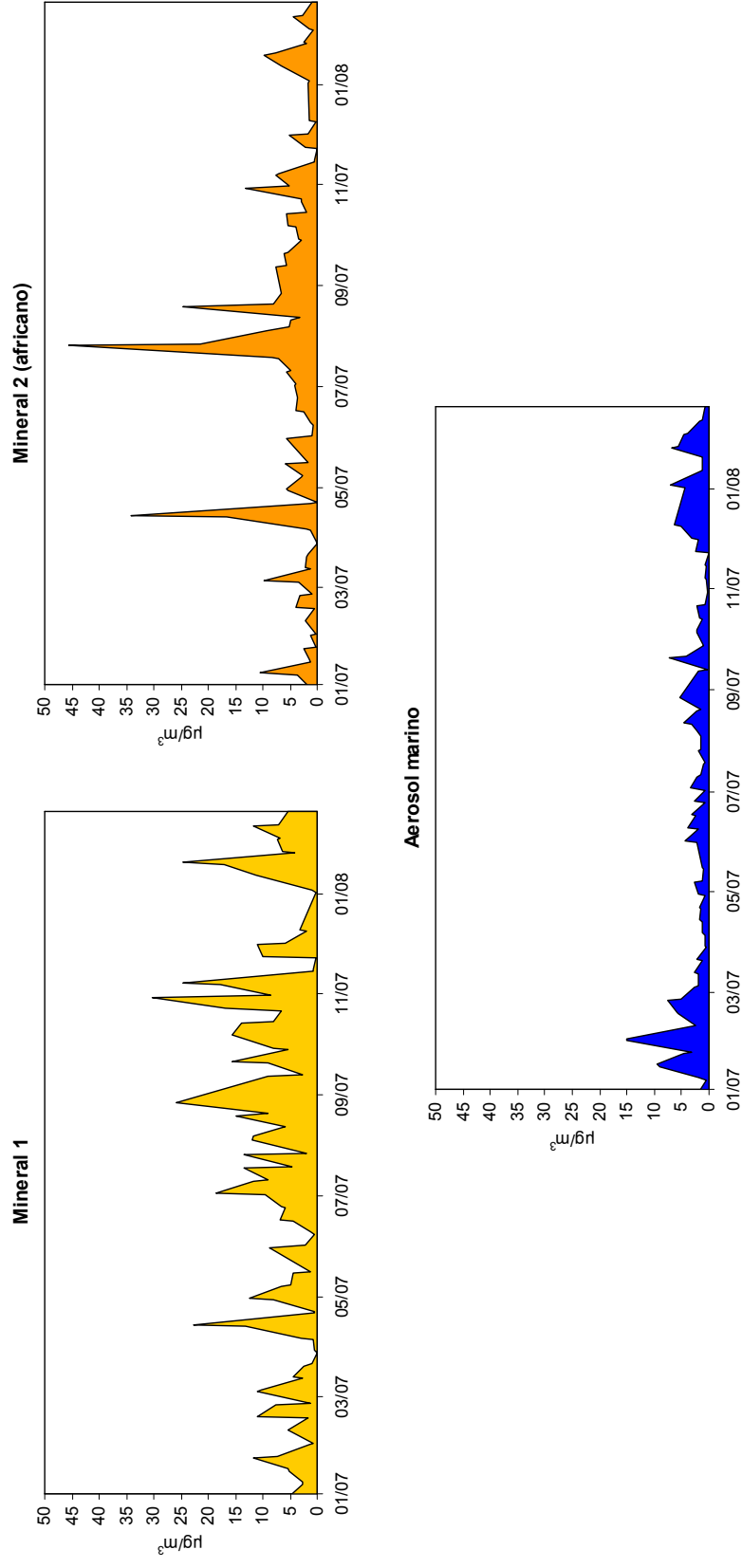


Figura 3.4.20. Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de PM<sub>10</sub> identificadas en Madrid (continuación).

### 3.4.7.2. Fuentes de PM<sub>2.5</sub>

La aplicación del modelo a los datos de PM<sub>2.5</sub> produjo resultados muy similares a los obtenidos para PM<sub>10</sub> (Figuras 3.4.21 a 3.4.27):

- Tráfico vehicular 1: Ctotal, Cu, Sb, Sn, Pb (17% de PM<sub>2.5</sub>, Figura 3.4.24)
- Tráfico vehicular 2: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y de forma secundaria Pb (21% de PM<sub>2.5</sub>)
- Aerosoles secundarios: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, V (24% de PM<sub>2.5</sub>)
- Combustión de carbón: As, Se, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ctotal (19% de PM<sub>2.5</sub>)
- Materia mineral 1: Ca, Rb, Na, Cl<sup>-</sup>, Mg (7% de PM<sub>2.5</sub>)
- Materia mineral 2: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K, Ti, Mn, Sr (10% de PM<sub>2.5</sub>)

Los perfiles químicos de los factores obtenidos se resumen en la Figura 3.4.21. Se trata así del mismo conjunto de fuentes identificado en PM<sub>10</sub> (a excepción del aerosol marino, incluido en la fuente Mineral 1), aunque con diferentes contribuciones porcentuales a la masa de PM<sub>2.5</sub>. La contribución del aerosol marino a la fracción PM<sub>2.5</sub> es reducida (3% de la masa) debido a su granulometría característica gruesa. Destaca el hecho de que incluso en PM<sub>2.5</sub> se identifica la fuente de aportes africanos, dado que su contribución a las fracciones finas es generalmente de menor magnitud. Sin embargo, dados los diferentes trazadores con respecto a la fuente mineral local (Mineral 1) el modelo es capaz de llevar a cabo la discriminación entre ambas fuentes incluso en PM<sub>2.5</sub>. Sin embargo, y tal como muestra la Figura 3.4.22, la correlación con la carga neta africana calculada para PM<sub>2.5</sub> (Escudero et al., 2007) no es tan elevada como en el caso de PM<sub>10</sub>, evidenciando las mayores limitaciones del modelo en esta fracción granulométrica. Además, el cálculo de la carga neta africana en PM<sub>2.5</sub> se ha realizado tomando la estación EMEP de Peñausende (Zamora) como estación de referencia, la cual se encuentra ubicada a una distancia de Madrid (aproximadamente 280 km) mayor que en el caso de El Atazar (utilizada para PM<sub>10</sub>, aproximadamente 90 km). Es por ello que la comparación no es óptima en PM<sub>2.5</sub>. Sin embargo, la Figura 3.4.22 (inferior) demuestra que la fuente Mineral 2 es capaz de modelizar los principales episodios africanos ocurridos en 2007-2008, si bien registra mayores errores al modelizar su magnitud. Por otra parte, es también destacable en el análisis de PM<sub>2.5</sub> la identificación de la combustión de carbón en PM<sub>2.5</sub>, y su elevada contribución a la masa (19% de PM<sub>2.5</sub>).

La reconstrucción de la masa de PM<sub>2.5</sub> a partir de la suma de los factores identificados permite simular en promedio el 98% de la masa de partículas (Figura 3.4.23), con una buena correlación entre los valores diarios modelizados y los obtenidos por gravimetría. Al igual que en PM<sub>10</sub>, se confirma la validez de la solución.

En términos de masa, la Figura 3.4.24 muestra la contribución media de los 5 factores al promedio de PM<sub>2.5</sub> anual, así como durante los episodios con mayores (PM<sub>2.5</sub> > 25 µg/m<sup>3</sup>) y menores (PM<sub>2.5</sub> < percentil 25) niveles de partículas. En promedio anual, los resultados demuestran que una vez más es el tráfico vehicular la principal fuente de PM<sub>2.5</sub> en Madrid (38%, suma de Tráfico 1, 17% y Tráfico 2, 21%), seguido de los aerosoles secundarios (24%) y la combustión de carbón (19%). La materia mineral, dada su granulometría esencialmente gruesa, presenta una contribución menor (17%), de la cual el 7% corresponde al tráfico rodado y el 10% a aportes de polvo africano. Al comparar estos datos con la composición química (Tabla 3.4.1.b), se observa al igual que en PM<sub>10</sub> una buena concordancia entre los componentes comunes: materia mineral 12% (análisis químicos) frente a 17% (PMF), y aerosoles secundarios 25% frente a 24%. La contribución del tráfico según el modelo PMF (38%) es inferior a los aerosoles carbonosos (OM+EC, 47%) obtenidos del análisis químico, de nuevo debido al reparto de la varianza del carbono total (Ctotal) entre las fuentes de tráfico y la combustión de carbón.

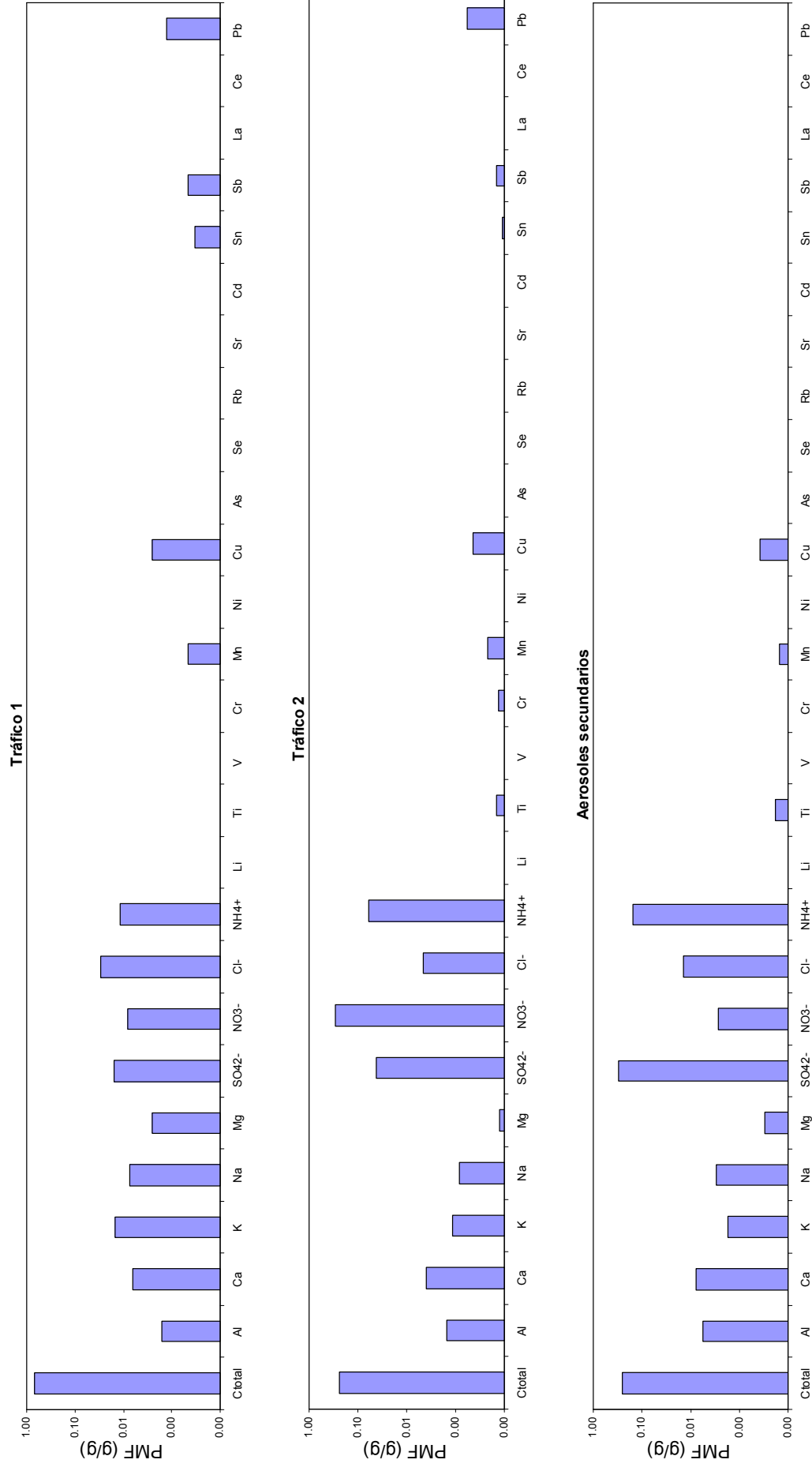


Figura 3.4.21. Perfil químico de los 6 factores identificados en PM<sub>2.5</sub> en Madrid, tras el análisis con PMF.

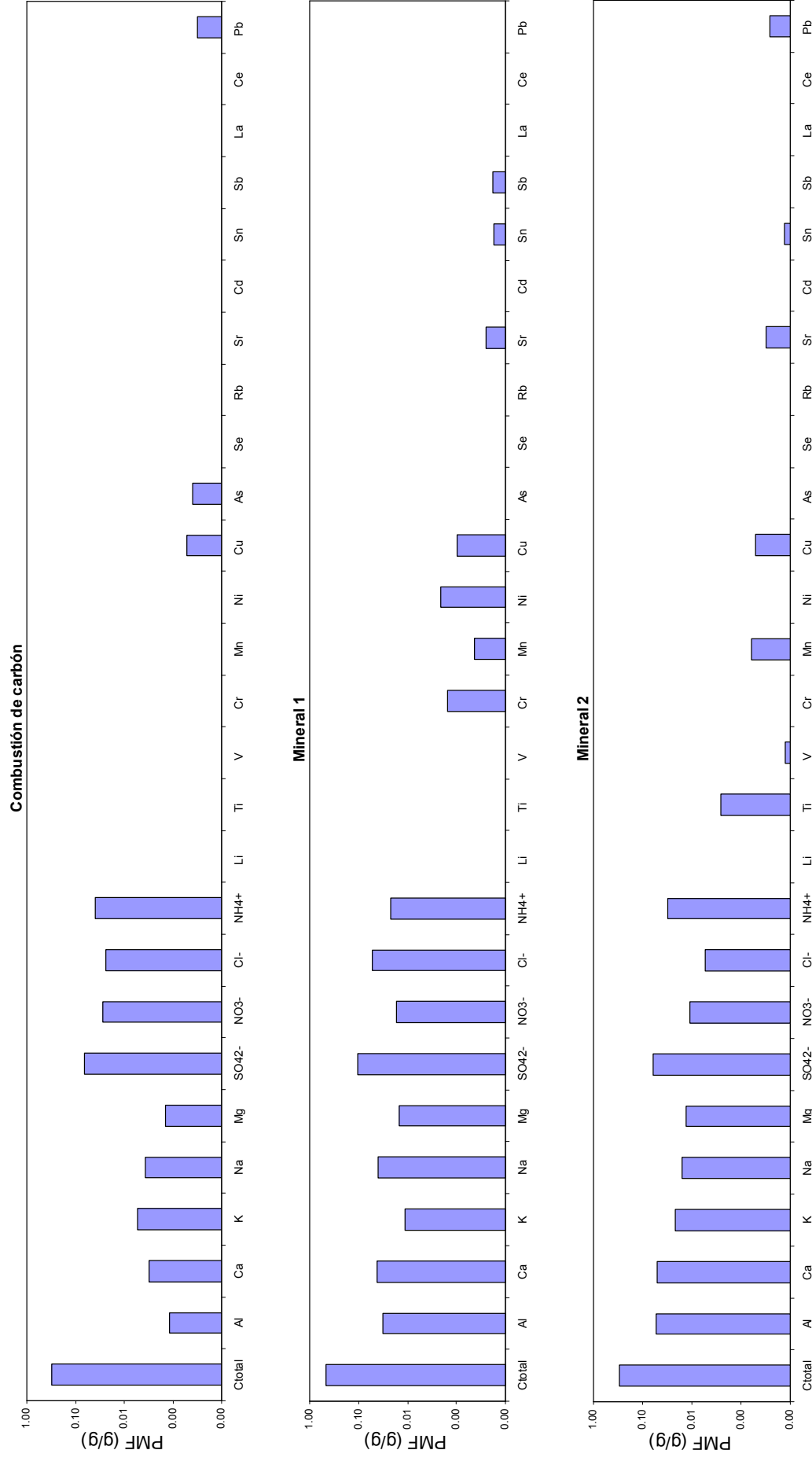


Figura 3.4.21. Continuación.

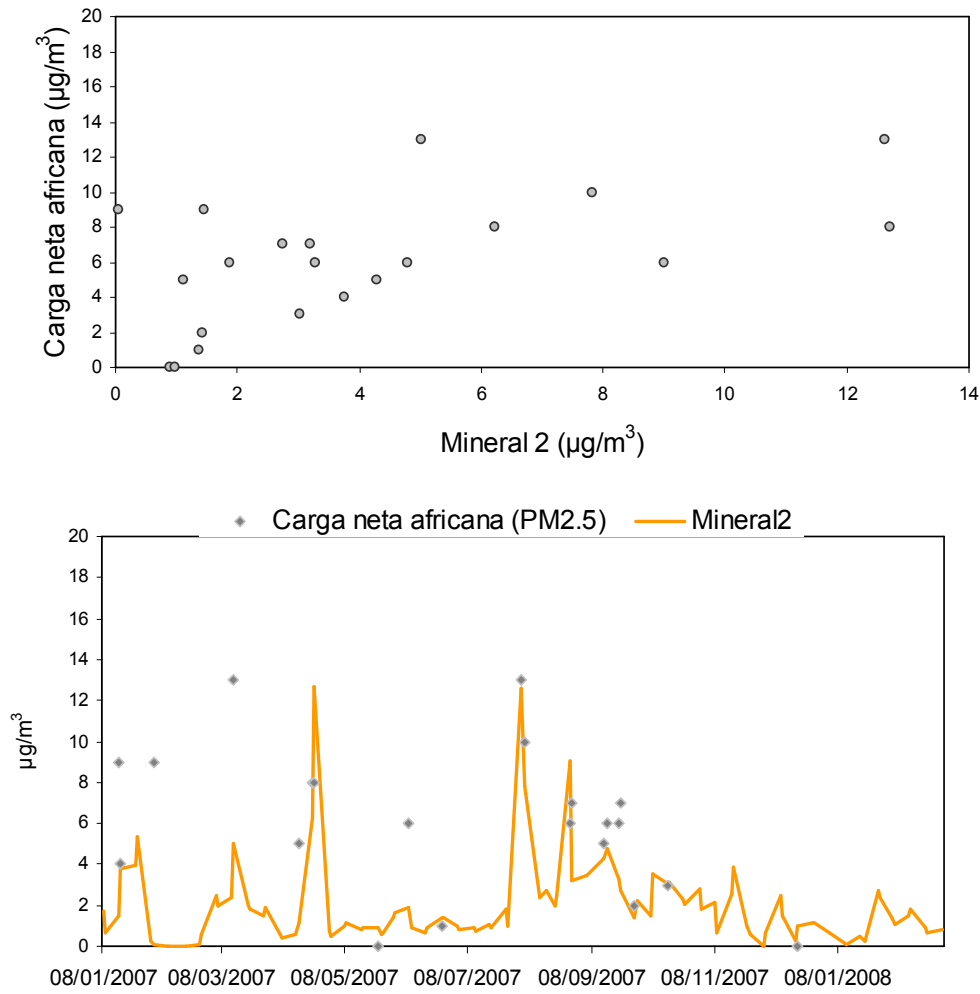


Figura 3.4.22. Superior: correlación entre la contribución diaria del factor Mineral2 en PM<sub>2.5</sub> y la carga neta africana en Madrid calculada según la metodología descrita por Escudero et al. (2007; estación EMEP de referencia: Peñausende). Inferior: serie temporal de contribuciones diarias del factor Mineral 2 en PM<sub>10</sub> y carga neta africana para el mismo periodo (2007-marzo de 2008)

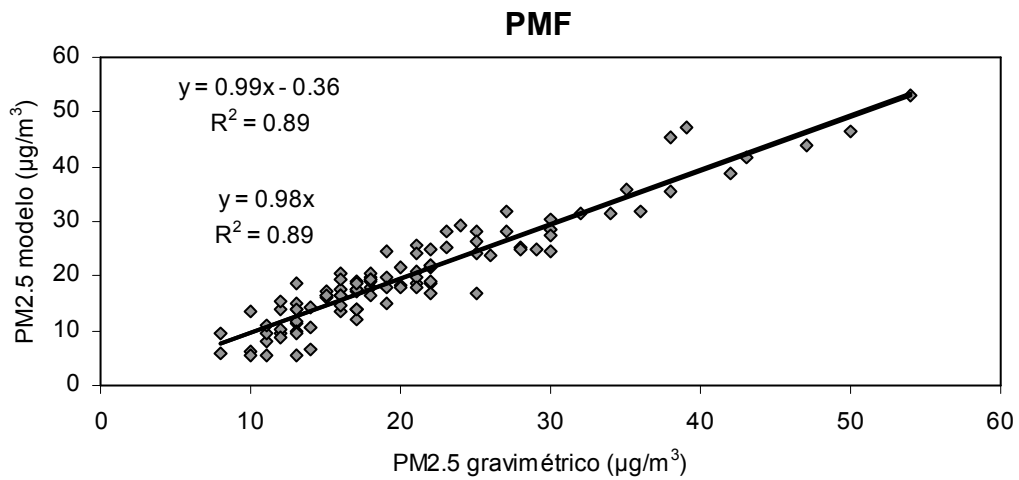


Figura 3.4.23. Correlación entre los valores diarios de PM<sub>2.5</sub> determinados por gravimetría y aquellos modelizados, en Madrid.

Durante los episodios con altos y bajos niveles de PM<sub>2.5</sub> (Figura 3.4.24) se aprecian mayores variaciones en la contribución de fuentes que en el caso de PM<sub>10</sub>, a pesar de que el tráfico vehicular sigue constituyendo la principal fuente de partículas. Los episodios con niveles elevados de PM<sub>2.5</sub> se caracterizan por presentar contribuciones máximas del tráfico (51% de la masa), mientras que la proporción de partículas ligadas a la combustión de carbón permanece constante (18%) y los aerosoles secundarios disminuyen (16%). Por el contrario, los episodios con menores niveles de partículas presentan máximos aportes de aerosoles secundarios (29%) en detrimento de los aportes del tráfico local (24%). Los aportes africanos contribuyen con el 8% de la masa de PM<sub>2.5</sub> tanto durante los episodios con altos como bajos niveles de PM<sub>2.5</sub>.

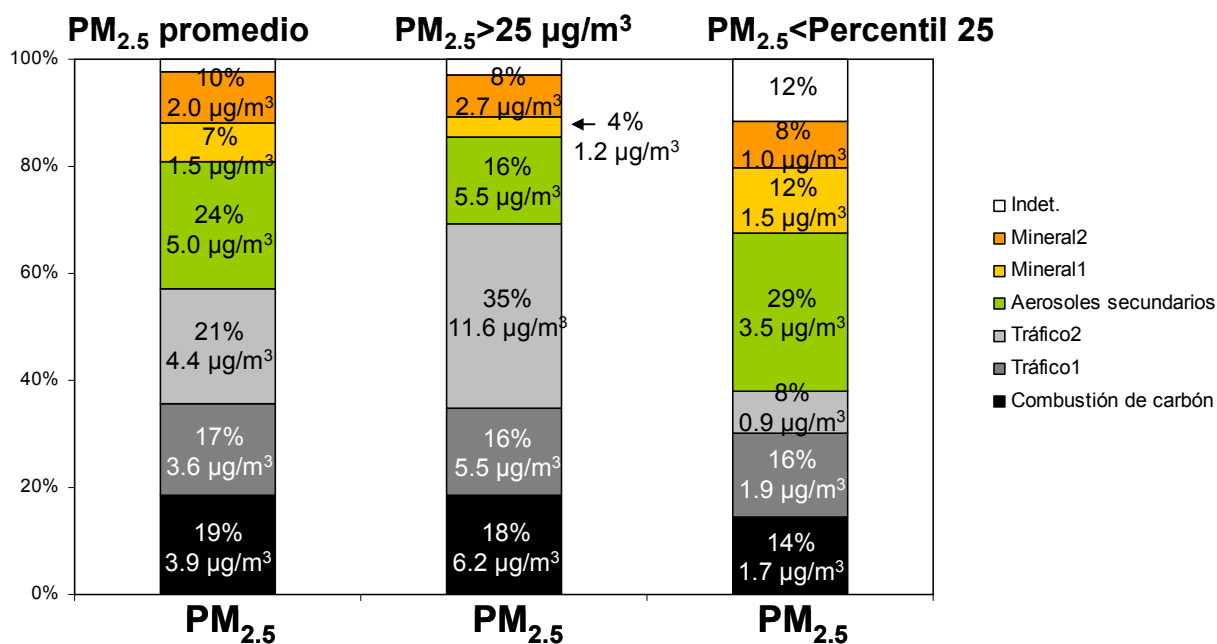


Figura 3.4.24. Contribución de fuentes para los niveles de PM<sub>2.5</sub> en la estación de Madrid durante el año 2007 y 2008: Contribución a la media anual, a los días con PM<sub>2.5</sub> > 25 µg/m<sup>3</sup>, y a los días con PM<sub>2.5</sub> < percentil 25.

Al aplicar las mismas consideraciones finales especificadas para PM<sub>10</sub>, se obtiene el resultado descrito en la Figura 3.4.25: la contribución final del tráfico vehicular a los niveles de PM<sub>2.5</sub> asciende al 47% de la masa, un porcentaje muy superior al del resto de las fuentes y que evidencia que el tráfico de vehículos es la principal fuente de partículas finas en Madrid. La combustión de carbón y los aerosoles secundarios presentan contribuciones de magnitud similar ambos (19 y 18%, respectivamente) aunque mucho menor que la anterior, mientras que la materia mineral de origen local (4%) y africano (10%) representan porcentajes de contribución a la masa de PM<sub>2.5</sub> menos significativos. Aún así hay que resaltar que hay más materia mineral asociada a aportes africanos (Mineral 2) que a aportes locales (Mineral 1), tanto en promedio como en los episodios con mayores niveles de concentración de PM<sub>2.5</sub>. Una vez más, es necesario destacar la elevada contribución de la combustión de carbón a los niveles de PM<sub>2.5</sub>, un resultado inesperado del estudio.

### Fuentes PM<sub>2.5</sub>

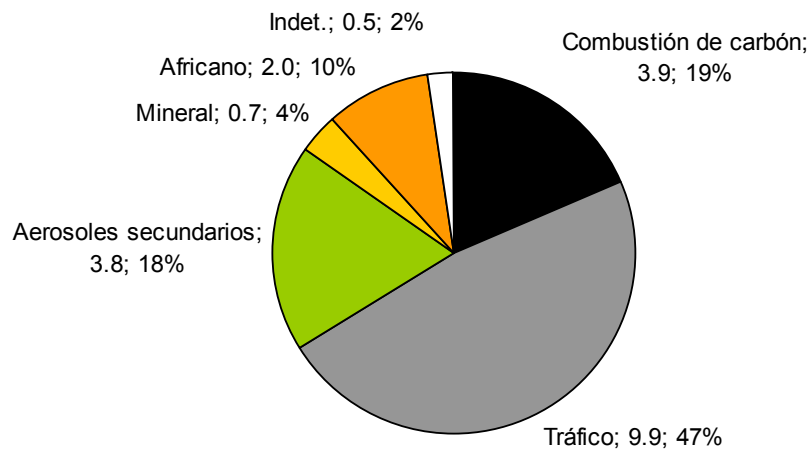


Figura 3.4.25. Contribución de fuentes definitiva al promedio anual de PM<sub>2.5</sub>, aplicando consideraciones específicas. Resultados expresados en µg/m<sup>3</sup> y en % de la masa de partículas.

Finalmente, la distribución geográfica de las fuentes de PM<sub>2.5</sub> (Figura 3.4.26) es similar a la obtenida para PM<sub>10</sub>:

- Máximos del tráfico en el sector Sur, coincidiendo con la zona de mayor tráfico
- Máximos de la combustión de carbón en el sector 30-60°, que en el caso de PM<sub>2.5</sub> se extiende ligeramente hacia el Sur cubriendo el sector 30-90°. De nuevo, esta distribución espacial coincide con la del arsénico (Figura 3.4.13).
- Distribución homogénea de los aerosoles secundarios en todas las direcciones del viento
- Distribución homogénea de la materia mineral local, a diferencia de lo obtenido en PM<sub>10</sub>. Es probable que, dada su granulometría fina, la materia mineral local en PM<sub>2.5</sub> sea transportada a lo largo de mayores distancias que en el caso de PM<sub>10</sub>, incluso dentro de la escala urbana. De este modo su origen no se encontraría tan ligado a ciertas direcciones del viento preferenciales como en PM<sub>10</sub>, sino que se distribuiría de forma más homogénea entre los distintos sectores de viento.



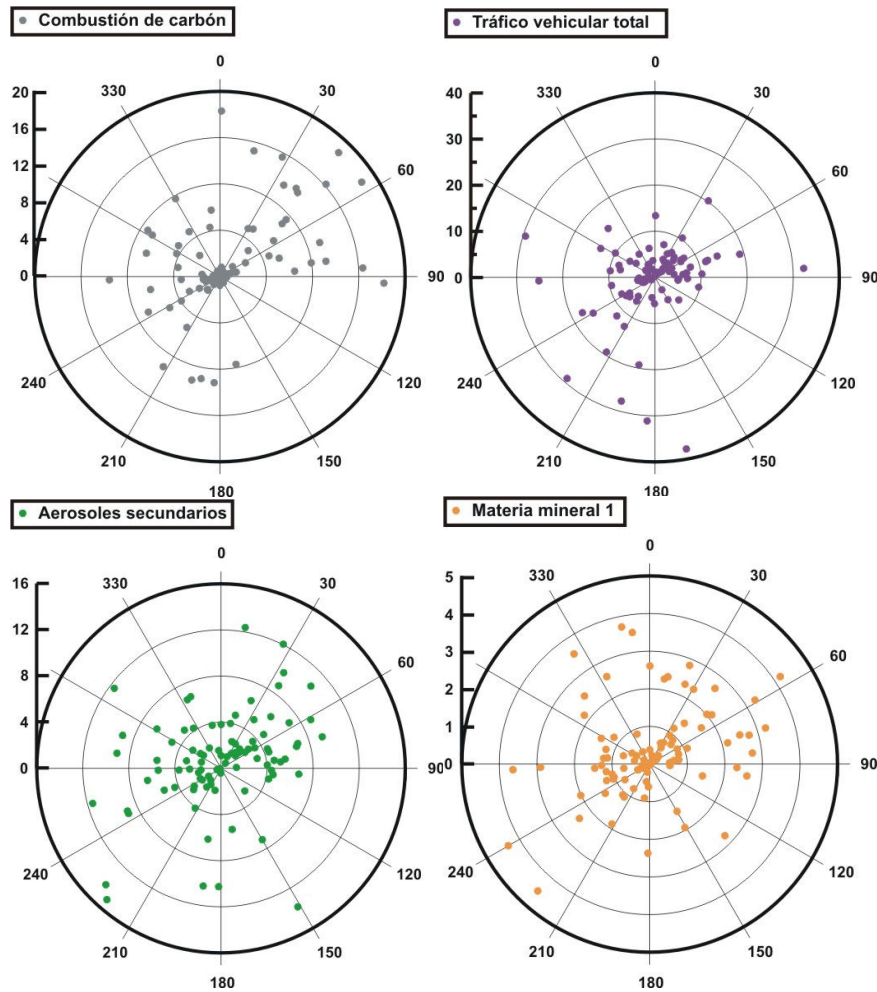


Figura 3.4.26. Distribución espacial en función de la dirección del viento de las contribuciones de los factores de  $PM_{2.5}$  identificados.

#### Análisis estacional de la contribución de los factores de $PM_{2.5}$

La evolución estacional de las contribuciones de las diferentes fuentes al  $PM_{2.5}$  se muestra en la (Figura 3.4.27). De un modo paralelo a lo observado en  $PM_{10}$ , la fuente de aerosoles secundarios maximiza en verano, mientras que la combustión de carbón y el Tráfico 2 (partículas secundarias) lo hacen en invierno. Las fuentes Tráfico 1 y Mineral 1 y 2 mantienen su carácter episódico.

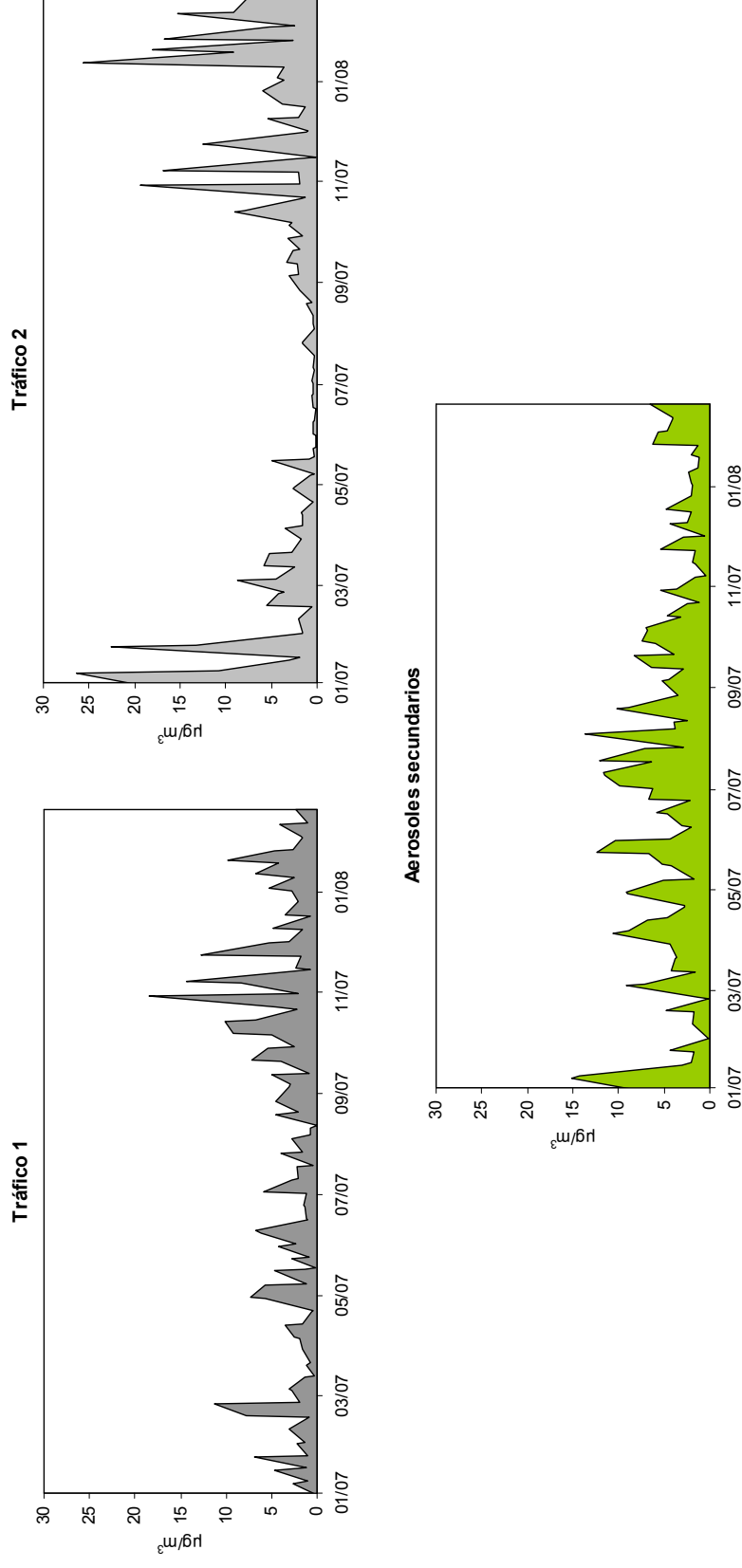


Figura 3.4.27. Evolución estacional de las contribuciones de las fuentes de PM<sub>2.5</sub> identificadas en Madrid.

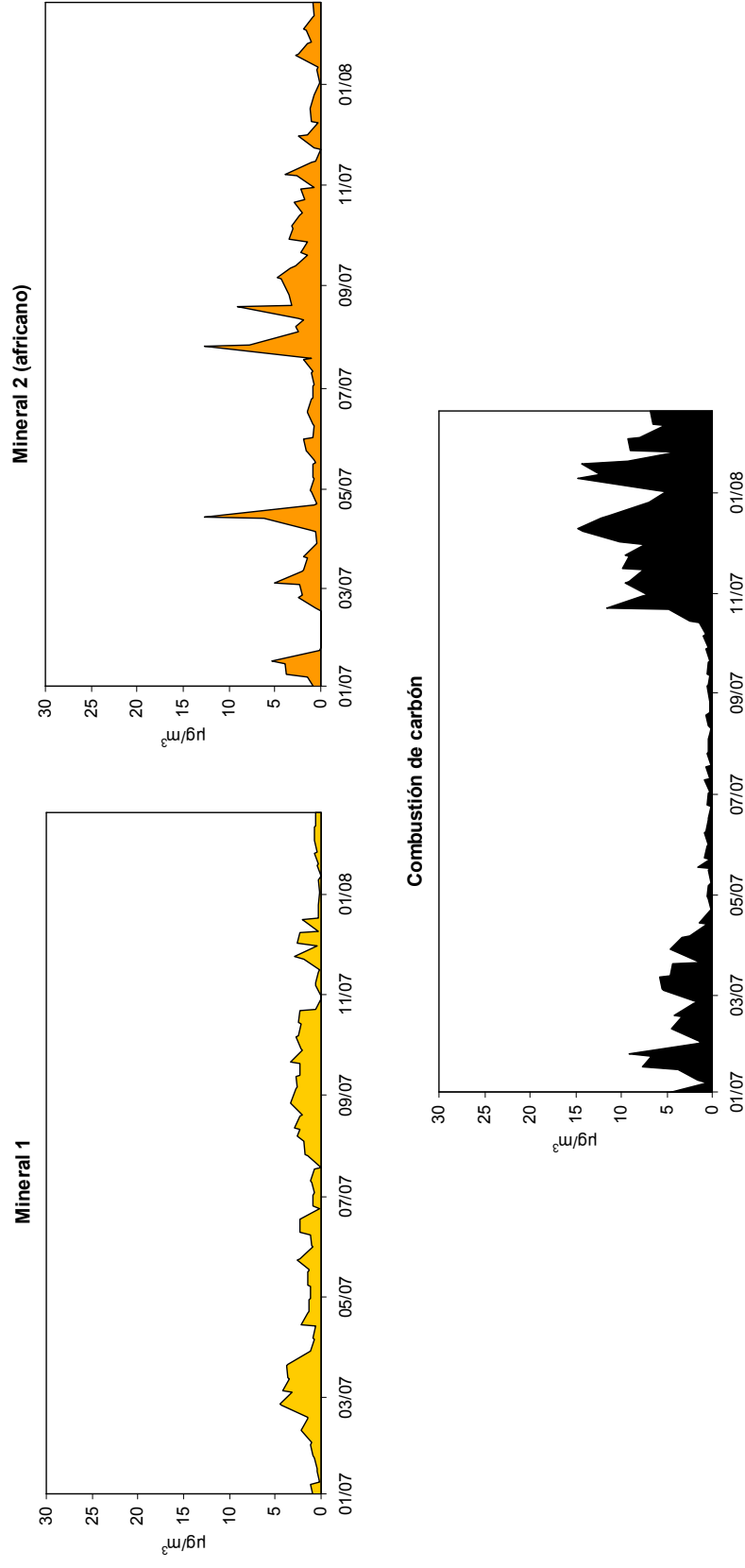


Figura 3.4.27. Continuación

### 3.4.8. Conclusiones

Como resultado del presente estudio se obtuvieron niveles medios de 41  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 21  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ . Teniendo en cuenta los rangos de variación de concentración de partículas en distintos entornos y regiones de España presentados en Querol et al. (2008) estos niveles medios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> se encontrarían así en el límite superior de las estaciones de fondo urbano, aunque esta estación se clasifica como de tráfico. Llama así la atención el descenso de los niveles medios anuales registrado en esta estación, ya que durante el periodo 1999-2000 se obtuvieron promedios de 48  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 34  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  (Querol et al., 2008). Esta reducción se ha podido deber a la disminución de los flujos de tráfico en las calles que rodean a la estación de medida, a la reducción de los sistemas de calefacción domésticos que utilizan calderas comunitarias de carbón en Madrid, a variables meteorológicas y a que durante el periodo 1999-2000 no se realizaron muestreos durante fines de semana, hecho que podría haber incrementado artificialmente los niveles en el primer periodo de estudio.

Los resultados demuestran que en Escuelas Aguirre los componentes mayoritarios de PM<sub>10</sub> son los aerosoles carbonosos y la materia mineral (31% de PM<sub>10</sub>, respectivamente). Dentro de la fracción mineral, como media anual una contribución de 4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (31% de la fracción mineral y 10% de PM<sub>10</sub>) corresponde a aportes recibidos desde el continente africano. El resto procede de la resuspensión, principalmente por el tráfico, de la materia mineral depositada sobre las vías urbanas y emitida por actividades de construcción y demolición, del desgaste del firme de rodadura y de aportes a escala regional. Los compuestos inorgánicos secundarios presentan también valores medios elevados (17%), mientras que el aerosol marino constituye el 3%. Se concluye así que el tráfico vehicular constituye la principal fuente de PM<sub>10</sub> en la estación de Escuelas Aguirre, dado que la materia carbonosa es su principal trazador y la materia mineral se ve también afectada por el tráfico por medio de la resuspensión del polvo de carretera. Por otra parte, en la fracción PM<sub>2.5</sub> los componentes más abundantes son los aerosoles carbonosos (47%) y los inorgánicos secundarios (25%), seguidos por la materia mineral (12%) y el aerosol marino (3%).

Respecto a los elementos traza, destaca el promedio anual de As (2  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) que, a pesar de ser inferior al valor objetivo según la directiva 2004/107/CE (6  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), es elevado en comparación con otras estaciones urbanas. De hecho, este promedio anual es similar al registrado en estaciones bajo influencia industrial. Las concentraciones de As en la atmósfera en áreas no industrializadas se asocian habitualmente a emisiones derivadas de la combustión de carbón, las cuales en el material particulado en Madrid se producen a escala residencial, en los sistemas de calefacción. Además del As, se ha podido constatar que los niveles de V, al contrario de lo esperado, no presentan una buena correlación con los niveles de sulfato, aunque sí con los de Ni. Esta combinación de trazadores sugiere la influencia de emisiones de combustión de fuel-oil en la zona de estudio, que en el caso de Madrid podría estar relacionada también con los sistemas de calefacción en el entorno residencial. De este modo, los niveles de V y Ni se encontrarían asociados dado que se trata de emisiones directas, pero estarían desacoplados de los niveles de sulfato, trazador de emisión de contaminantes gaseosos gaseosos precursores de partículas secundarias. Así, es probable que en Madrid se detecte la influencia de dos fuentes de V: (a) PM primario de los sistemas de calefacción, asociado a Ni, y (b) PM procedente del transporte a larga distancia, asociado a sulfato.

Al comparar la composición química del material particulado en Madrid con otras ciudades españolas en las que se ha aplicado la misma metodología se observan cuatro rasgos característicos:

- (1) Un descenso en los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> con respecto a años anteriores, que contrasta con la clasificación anterior de la estación de Escuelas Aguirre como estación de tráfico.
- (2) Los niveles de aerosoles carbonosos en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> y de materia mineral en PM<sub>10</sub> se encuentran en el rango de las estaciones de tráfico. Ello implica un elevado grado de influencia de las emisiones del tráfico vehicular en la estación de medida. La materia mineral en PM<sub>2.5</sub>, por otra parte, se encuentra dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano.
- (3) Los compuestos inorgánicos secundarios presentan niveles característicos del fondo urbano tanto en PM<sub>10</sub> como PM<sub>2.5</sub>. Los niveles de sulfato (trazador de transporte a larga distancia y emisiones industriales, relativamente escasas en Madrid) pueden considerarse relativamente bajos en comparación con otras estaciones urbanas. Los niveles de nitrato (trazador del tráfico) se encuentran próximos al límite superior de este rango. Ello podría deberse a los bajos niveles de NH<sub>3</sub> en la atmósfera de Madrid, pues por el volumen de tráfico y los niveles medios de NO<sub>x</sub> registrados en el emplazamiento de medida, los niveles de nitrato deberían ser más elevados. Una vez más, se confirma la influencia de las emisiones del tráfico en esta estación.
- (4) Al comparar los resultados obtenidos en 2007-2008 con los del periodo 1999-2000 (Querol et al., 2008), se observa que, efectivamente, en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> se registra un descenso en valores absolutos de la contribución de los aerosoles carbonosos (OC+EC), mientras que el resto de componentes presenta variaciones mínimas. Este resultado confirmaría que el descenso en los niveles medios anuales de PM<sub>10</sub> en esta estación es debido a la menor influencia del tráfico en la estación, con respecto a años anteriores.

Durante los episodios con niveles especialmente elevados de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> (>50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, y >25 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>), el origen del material particulado se encuentra ligado a aportes relacionados con el tráfico, en forma de aerosoles carbonosos y materia mineral. En un número reducido de días (7 de 16 días, sobre los 95 días de muestreo), el origen de estos episodios es externo y debido a aportes de materia mineral africana.

El estudio en detalle de la materia carbonosa en la fracción fina permite identificar el tráfico de vehículos como fuente principal de aerosoles carbonosos en Madrid. Dicho estudio es esencial para la implantación de planes y programas para la reducción de los niveles de contaminación a los que está expuesta la población, dado que estudios recientes 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. El estudio 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 Madrid, al discriminar entre los aerosoles carbonosos primarios y secundarios se observa que los aerosoles orgánicos primarios son predominantes con un 56% del carbono orgánico, frente al 44% de los aerosoles orgánicos secundarios. A pesar de ello, la contribución de los aerosoles secundarios es muy significativa, ya que se aproxima al 50% de la masa de OC, y constituye el 30% del carbono total (TC) y el 14% de la masa de PM<sub>2.5</sub>. 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 la ciudad de Madrid.

Finalmente, la aplicación de un modelo receptor (PMF) a los datos de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> permitió identificar 7 fuentes principales de PM<sub>10</sub> y 6 de PM<sub>2.5</sub> en Madrid:

- Combustión de carbón: As, Se, Ctotal, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)

- Tráfico vehicular 1: partículas primarias, trazadas por Ctotal, Fe, Cr, Cu, Sb, Sn (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)
- Tráfico vehicular 2: partículas secundarias, trazadas por NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y de forma secundaria Cd y Pb (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)
- Materia mineral 1: de origen urbano, con Ca, Rb, Cs como trazadores (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)
- Materia mineral 2: de origen africano, con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K, Ti, Mn, Sr como trazadores (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)
- Aerosoles secundarios: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, V, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)
- Aerosol marino: Na, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (PM<sub>10</sub>)

En este análisis es necesario destacar:

- a) Identificación de la combustión del carbón como una fuente independiente: este resultado es relativamente inesperado en una ciudad como Madrid, en la que la combustión de carbón con fines residenciales (principalmente, calefacciones) se esperaba que fuera menor. No solamente es destacable la discriminación de esta fuente por parte del modelo, sino también su magnitud (9% de PM<sub>10</sub> y 19% de PM<sub>2.5</sub>).
- b) Distribución de las emisiones del tráfico en 2 fuentes: el modelo permite realizar la distinción entre partículas primarias (emisiones derivadas de la combustión y del polvo de carretera) y secundarias (principalmente nitratos derivados de la transformación en la atmósfera de los NO<sub>x</sub> emitidos por los vehículos).
- c) Discriminación de la contribución de aportes minerales africanos: se identifica una fuente mineral que se corresponde con aportes de materia mineral recibidos desde los desiertos africanos. La interpretación de la naturaleza de esta fuente se confirma al comparar sus niveles diarios y anuales, así como su carácter episódico, con la carga neta de polvo africano calculada por medio de la metodología de referencia europea para este tipo de aporte (Escudero et al., 2007). Esta fuente permite no sólo modelizar la ocurrencia de este tipo de episodio, sino también su magnitud. La identificación de los aportes africanos como una fuente independiente constituye un resultado de especial interés, ya que ello no ha sido posible hasta el momento en ninguna de las estaciones de medida españolas en las que se ha aplicado la presente metodología (Querol et al., 2003 y 2006). Esta fuente se identifica tanto en PM<sub>10</sub> como en PM<sub>2.5</sub>, aunque con mayor precisión en la fracción gruesa.

En términos de masa, en PM<sub>10</sub> la contribución del tráfico vehicular total alcanza el 44% de la masa, mientras que la materia mineral representa el 15% y los aerosoles secundarios, el 13%. El polvo mineral africano contribuye con el 12% de la masa de PM<sub>10</sub>, seguido por la combustión de carbón (9%) y el aerosol marino (7%). En PM<sub>2.5</sub>, la contribución del tráfico vehicular asciende al 47% de la masa, un porcentaje muy superior al del resto de las fuentes y que evidencia que el tráfico de vehículos es la principal fuente de partículas finas y gruesas en Madrid. Se trata también de la principal fuente de contaminación durante los episodios con niveles elevados de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. La combustión de carbón y los aerosoles secundarios presentan contribuciones de magnitud similar (19 y 18% de PM<sub>2.5</sub>, respectivamente), mientras que la materia mineral de origen local (4%) y africano (10%) representan porcentajes menos significativos de la masa de PM<sub>2.5</sub>. Una vez más, es necesario destacar la elevada contribución de la combustión de carbón a los niveles de PM<sub>2.5</sub>, un resultado inesperado del estudio.



## 4. SÍNTESIS DE RESULTADOS

### 4.1. 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 PM<sub>10</sub> 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/m<sup>3</sup> y 300 µgPST/m<sup>3</sup>, anual y diario respectivamente vigentes en 2001, a 40 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> (anual) y 50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> (diario, percentil 90.4) en vigor en 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 puesto 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<sub>2.5</sub> y efectos adversos sobre la salud ha promovido el que la Comisión Europea considere la adopción de nuevos valores límite de concentración basados en medidas de PM<sub>2.5</sub> (Directiva 2008/50/CE). Se ha propuesto un valor objetivo anual de 25 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>, el cual se convertirá en valor límite en 2015, que no debe ser superado en ningún emplazamiento de medida de la UE, incluyendo “hotspots” a partir del 1 de Julio de 2010. Además se contempla una reducción a la exposición (en porcentajes variables dependiendo de los niveles registrados) de niveles medios de PM<sub>2.5</sub> 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/>), entre los años 2001 y 2006 el número de estaciones en España situadas en hotspots constituye el 70% de las estaciones totales, mientras que en el resto de los estados miembros el número de este tipo de estaciones constituye en promedio el 45%. En algunos países este dato puede ser incluso inferior al 20%. Obviamente, los niveles medios anuales de PM<sub>10</sub> y el número de superaciones del valor límite diario registrado en las estaciones de medida de España, situadas en su mayor parte en emplazamientos hotspots urbanos e industriales, serán más elevados que en aquellos países que tengan un porcentaje más alto de estaciones de medida situadas en emplazamientos de fondo rural y urbano. El hecho de que España tenga un porcentaje mayor 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 otro lado, hay que señalar el hecho de que en comparación con el valor límite de concentración de PM<sub>2.5</sub> considerado en los EEUU (20 µg/m<sup>3</sup>), 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 1999-2007 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 el CSIC y la D.G. Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industria, 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 2007. 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 2007 fueron: Madrid-Escuelas Aguirre (tráfico), Melilla (fondo urbano), Ponferrada (sub-urbana industrial), Santander (fondo urbano) y Torrelavega (fondo urbano-industrial).

## 4.2. Resultados: Niveles, composición y fuentes de PM en 2007

### 4.2.1. Melilla

Los niveles y variación diaria y estacional del material particulado atmosférico fueron objeto de estudio en la Ciudad Autónoma de Melilla durante 2007. Para ello, se ubicó una estación de medida en la Plaza de España, 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 Melilla fueron de 39-42 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, 19 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup> y 12 µgPM<sub>1</sub>/m<sup>3</sup>, y se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano en España. Sin embargo es necesario destacar que, con respecto a la población de la ciudad, estos niveles pueden considerarse elevados. La causa principal es la influencia significativa de material particulado de origen mineral en la ciudad. Su procedencia tiene su origen por una parte en las intrusiones de masas de aire desde los desiertos africanos y por otra en la resuspensión de partículas depositadas sobre las calles y vías de tráfico procedentes de actividades antropogénicas (tráfico, construcción/demolición, actividades portuarias, extracción de áridos) y naturales (polvo africano, resuspensión a escala regional). Consecuentemente, el origen de la contaminación por materia mineral en Melilla, presenta una componente antropogénica y otra natural.

Con respecto a los valores límite establecidos por la directiva 1999/30/CE, se observa que en Melilla los promedios anuales registrados se encuentran muy próximos al valor

límite anual ( $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , frente a  $38 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  en este estudio). La contribución neta de material particulado africano a la media anual fue de 5, 3 y  $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en las fracciones PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>, respectivamente, lo cual es similar (para PM<sub>10</sub>) a las contribuciones obtenidas en Andalucía y Canarias ( $5-7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Asimismo, frente al máximo de 35 superaciones anuales del valor límite diario ( $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) permitidas, en Melilla en 2007 se registraron 79 superaciones totales y 59 de ellas coincidieron con aportes africanos, por lo que el cómputo final sería de 20 superaciones anuales.

Estacionalmente, los resultados muestran una evolución de los niveles de partículas marcada por tres máximos de PM<sub>10</sub>, dos de ellos puntuales en los meses de enero y abril, y un tercero más prolongado en los meses de verano. A pesar de su diferente comportamiento, el origen de estos incrementos mensuales de partículas se encuentra relacionado en gran medida con los aportes de partículas de los desiertos africanos. Sin embargo, al margen de estos episodios los niveles de partículas en Melilla se rigen también por procesos de origen antropogénico y meteorológico. A escala diaria, los niveles de partículas en Melilla se caracterizan por presentar un máximo matinal en las tres fracciones (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>1</sub>) entre las 7:00 y las 11:00h, coincidente con el periodo de máximo tráfico matutino. Asimismo, se registra un nuevo incremento a partir de las 19:00-20:00h, relacionado con las emisiones del tráfico en el casco urbano pero también con la concentración de los contaminantes en el menor espesor de la capa de mezcla.

Desde el punto de vista de la dinámica atmosférica, en Melilla destaca la alternancia entre procesos advectivos de levante y poniente, que constituye un factor determinante para la calidad del aire en la ciudad ya que no sólo determina los niveles de partículas registrados sino también sus fuentes. Así, mientras que las circulaciones de levante favorecen el transporte de partículas desde las zonas portuarias (de Melilla y Marruecos) hacia la ciudad, las circulaciones de poniente lo hacen desde las áreas en las que predominan las actividades de extracción de áridos, entre otras. Los periodos de transición entre ambos tipos de circulación, por otra parte, se caracterizan por presentar niveles elevados de partículas resultantes de emisiones locales como el tráfico rodado, la construcción/demolición, la generación eléctrica y las emisiones residenciales y domésticas, entre otras.

En cuanto a su composición química, los principales componentes de PM<sub>10</sub> son la materia mineral (29% de la masa, 16% de origen antropogénico y 13% recibida desde los desiertos africanos) y los compuestos inorgánicos secundarios (CIS; 24%), mientras que la fracción fina (PM<sub>2.5</sub>) está esencialmente compuesta por materia carbonosa (OM+EC, 37%) seguida por los aerosoles secundarios (31%). El aerosol marino, presente en ambas fracciones, representa un mayor porcentaje de la masa en PM<sub>10</sub> (12%) que en PM<sub>2.5</sub> (5%) debido a su granulometría gruesa. Esta composición de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>2.5-10</sub> puede considerarse representativa de una estación de fondo urbano en un entorno costero en España (Querol et al., 2004b).

Los días con mayores niveles de PM<sub>10</sub> ( $>50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se caracterizan por un porcentaje elevado de materia mineral (31%), cuyo origen es natural (desértico,  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en la media anual) pero también antropogénico (resuspensión de polvo de carretera, actividades de construcción y demolición, extracción de mineral). Por el contrario, durante los episodios con mayores niveles de PM<sub>2.5</sub> el principal componente del material particulado es la materia carbonosa (38%), derivado de las emisiones locales y principalmente del tráfico de vehículos. Los aerosoles secundarios inorgánicos representan durante estos días el 29% de la masa de PM<sub>2.5</sub>, mientras que la materia mineral se limita a un 12%.

El estudio en detalle de la materia carbonosa en la fracción fina permite identificar el tráfico de vehículos como fuente principal de aerosoles carbonosos en Melilla. Dicho estudio es esencial para la implantación de planes y programas para la reducción de los niveles de contaminación, ya que permite determinar qué fracción es predominante (aerosoles orgánicos primarios o secundarios) y por tanto qué tipo de medidas es necesario aplicar para reducir la contaminación. En Melilla los aerosoles orgánicos secundarios son predominantes con un 59% del carbono orgánico, frente al 41% de los aerosoles orgánicos primarios.

Respecto a los elementos traza, en Melilla destacan especialmente los niveles de V y Ni, como consecuencia de las emisiones del tráfico marítimo.

Finalmente, la aplicación de un modelo receptor (PMF) a los datos de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> permitió identificar 5 fuentes principales de PM<sub>10</sub> y 4 de PM<sub>2.5</sub> en Melilla:

- Materia mineral (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)
- Tráfico vehicular (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)
- Aerosoles secundarios inorgánicos (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)
- Combustión de fuel (emisiones de los barcos) (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)
- Aerosol marino (PM<sub>10</sub>)

En términos de masa, el tráfico vehicular constituye la principal fuente de PM<sub>10</sub> (36%), seguido de los aerosoles secundarios inorgánicos (17%) y la materia mineral (20%, de la cual el 7% es de origen antropogénico y el 13% restante, de origen natural desértico). El aerosol marino y las emisiones de los barcos contribuyen con niveles similares (15 y 12%, respectivamente), aunque se sospecha que la contribución de los barcos puede estar ligeramente sobreestimada. En PM<sub>2.5</sub>, una vez más es el tráfico vehicular la principal fuente de PM<sub>2.5</sub> (42%), seguido de los aerosoles secundarios (24%). La materia mineral presenta una contribución menor (18%, compuesta por 16% de materia natural de origen desértico y 2% de materia mineral antropogénica), y las emisiones de los barcos contribuyen con niveles similares (14%). Las emisiones de los barcos tanto en PM<sub>10</sub> como en PM<sub>2.5</sub> se refieren no solamente al tráfico de embarcaciones en el puerto de Melilla (1500-2000 barcos/año), sino también a través del Estrecho de Gibraltar (>82000 barcos/año).

#### 4.2.2. Santander y Torrelavega

El valor medio anual de 33µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> (35µg/m<sup>3</sup>, valores gravimétricos) en la estación de fondo urbano de Santander para el año 2007, la sitúa en el rango característico de estaciones de fondo urbano en España. En el caso de PM<sub>2.5</sub> el valor medio fue de 19µg/m<sup>3</sup>, ligeramente inferior al registrado en otras ciudades españolas. Los niveles medios anuales de contaminantes gaseosos fueron de 4µgSO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, 20µgNO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> y 7µgNO/m<sup>3</sup>. En lo referente a material particulado la estación de Santander-Tetuán no excedió el valor límite anual de 40µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> establecido por la directiva 2008/50/CE, aunque sí se superó el valor límite diario de 50µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> en un total de 55 ocasiones (31 si se excluyen aquellas registradas simultáneamente con episodios de aporte de PM desde el continente africano). Los niveles de PM<sub>10</sub> fueron homogéneos a lo largo del año, aunque comparativamente más bajos en los meses estivales. La variación a escala diaria de los contaminantes atmosféricos muestra niveles máximos por la mañana, coincidiendo con la hora punta del tráfico, en la mayoría de los meses con la excepción de Enero cuando el máximo se registró al mediodía, y Mayo y Diciembre cuando ocurrió al final de la jornada laboral. Los valores de NO y NO<sub>2</sub> 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), mientras que el resto de meses se observó además un segundo

máximo, de 18-21:00h (en el caso del NO<sub>2</sub>, este segundo máximo ocurrió todos los meses). Los valores de SO<sub>2</sub> mostraron un valor máximo en las horas del mediodía (12-13:00h en Diciembre-Febrero, 10:00h el resto del año). En algunos meses (Noviembre a Enero) se puede observar también un segundo máximo a las 20:00h. La relación entre los niveles de contaminantes particulados y gaseosos en la estación de muestreo con la dirección del viento indica que los niveles más elevados de todos los contaminantes se registraron siempre con vientos del SW, dirección que coincide con la ubicación del centro urbano, así como la zona portuaria y la Bahía de Santander en general.

En la estación urbana con influencia industrial, de Torrelavega el valor medio anual de PM<sub>10</sub> para el año 2007 fue de 32 µg/m<sup>3</sup> (36 µg/m<sup>3</sup>, valores gravimétricos). Los niveles medios anuales de contaminantes gaseosos fueron de 6 µgSO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, 25 µgNO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, 10 µgNO/m<sup>3</sup> y 3.9 µgSH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. La estación de Torrelavega-Zapatón no excedió por tanto el valor límite anual establecido por la directiva 2008/50/CE, pero sí superó el valor límite diario en un total de 44 ocasiones (25 si se excluyen aquellas registradas simultáneamente con episodios de aporte de PM desde el continente africano). A escala diaria los contaminantes atmosféricos mostraron dos máximos todos los meses, ambos coincidiendo con horas punta de tráfico, siendo el máximo al final del día siempre de mayor intensidad que el de la mañana. También se observó en algunos meses un máximo al mediodía sugiriendo en este caso que éste no está relacionado con la actividad del tráfico. A escala anual los niveles de PM<sub>10</sub> fueron constantes, siendo algo inferiores en los meses de Febrero y Marzo. Los niveles de NO fueron superiores a los de NO<sub>2</sub> en la franja horaria de 07-09:00h en invierno (Noviembre-Febrero), incremento que refleja la mayor influencia de las emisiones recientes industriales y del tráfico. Los valores medios horarios de SO<sub>2</sub> mostraron o bien máximos puntuales a lo largo del día (Enero, Febrero), o un máximo que perduró varias horas alrededor del mediodía (Abril, Mayo, Noviembre). La relación entre los niveles de contaminantes atmosféricos y la dirección del viento muestra que los niveles más elevados de PM<sub>10</sub> se registraron con vientos del NE y en menor proporción NW, direcciones que coinciden con las ubicaciones de las industrias más importantes de la zona. Los vientos del oeste son los que muestran niveles más elevados de NO, NO<sub>2</sub> y CO, aunque en general presentan una variabilidad que indica para estos contaminantes gaseosos la presencia de niveles de fondo bastante homogéneos, que se mantienen en general sea cual sea la dirección predominante del viento en la zona. Las fuentes de contaminación atmosférica en Torrelavega son por tanto diversas, y si bien el tráfico es la mayor fuente de contaminantes en el centro de la ciudad, la influencia de las emisiones industriales (y de los sistemas de calefacción en invierno) es visible en los niveles y comportamiento diario de contaminantes particulados y gaseosos, especialmente bajo determinadas direcciones de viento (NW-NE).

La frecuencia anual de los diferentes escenarios de transporte definidos para la zona de Cantabria indica el predominio en transporte desde los diversos sectores del océano Atlántico (Norte, Noroeste, Oeste y Sudoeste), registrando el 54% de los días. El 46% restante de los días se divide entre los patrones de transporte europeo (23%), africano (17%), regional (4%) y mediterráneo (2%). Las concentraciones máximas de PM<sub>10</sub> se registraron bajo escenarios africanos y de tipo regional, alcanzando medias de 46-44 µg/m<sup>3</sup> en Santander y 43-41 µg/m<sup>3</sup> en Torrelavega respectivamente, mientras que las concentraciones mínimas se produjeron bajo escenarios de transporte de masas del Atlántico, especialmente en el caso de ANW (20µg/m<sup>3</sup> para Santander y Torrelavega). Finalmente las masas de aire provenientes de Europa o la zona mediterránea mostraron niveles medios de PM<sub>10</sub> intermedios, entre 30 y 34 µg/m<sup>3</sup> en Santander y Torrelavega respectivamente.

La caracterización química durante el periodo Enero 2007 - Abril 2008 del PM<sub>10</sub> (113 filtros) y PM<sub>2.5</sub> (104) en Santander muestra que los componentes mayoritarios de la fracción gruesa son la suma de materia orgánica y carbono elemental (5.9 µg/m<sup>3</sup>), el sulfato (4.2 µg/m<sup>3</sup>), y los nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>=3.7 µg/m<sup>3</sup>). Los elementos traza más abundantes son Mn, Zn, Cu, Pb, Ba, P y Ti, encontrándose éstos en un rango entre 12-166 ng/m<sup>3</sup>. Si bien ninguno de los elementos sometidos a una legislación específica sobrepasa los niveles límite anuales establecidos para el 2010 por las directivas comunitarias, el Mn (166 ng/m<sup>3</sup> concentración media anual) sí supera los valores sugeridos por la Organización Mundial de la Salud (150 ng/m<sup>3</sup>) con valores excesivamente elevados y potencialmente dañinos para la población. En la fracción PM<sub>2.5</sub> la composición está dominada también por la materia orgánica y el carbono elemental (5.3 µg/m<sup>3</sup>), sulfato (3.3 µg/m<sup>3</sup>) y en menor proporción nitrato (2.0 µg/m<sup>3</sup>) y amonio (1.7 µg/m<sup>3</sup>). Los elementos traza más abundantes son Zn, Mn, Cu, Ba, Pb y P, en un rango entre 6 y 77 ng/m<sup>3</sup>. En el caso de Torrelavega los componentes mayoritarios de PM<sub>10</sub> (114 filtros) son al igual que en Santander la materia orgánica y el carbono elemental (8.4 µg/m<sup>3</sup>), el sulfato (4.2 µg/m<sup>3</sup>), y los nitratos (3.5 µg/m<sup>3</sup>). Los elementos traza más abundantes son el Zn, Cu, Mn, Ba, P y Pb (16-148 ng/m<sup>3</sup>). En comparación con los valores obtenidos en otras zonas de España sobresalen en ambas estaciones cántabras las concentraciones de Mn y Zn.

Las proporciones relativas medias de los diferentes componentes distinguidos para los días en que se rebasó el valor límite diario de 50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, establecido por la directiva comunitaria indican en comparación con el resto de días analizados, niveles claramente superiores de componentes inorgánicos secundarios. La llegada de masas de aire de origen africano a esta zona se registró en un total de 16 días en el año 2007, en los que la carga de material crustal fue solo ligeramente más elevada que en la media anual, poniendo de manifiesto la baja influencia que estos episodios tuvieron en la composición del PM en Cantabria durante ese año de muestreo.

La materia carbonosa analizada en la fracción fina de Santander permite identificar el tráfico de vehículos como fuente de aerosoles carbonosos en esta ciudad, estando compuesta principalmente por OC (1.2-7.8 µg/m<sup>3</sup>) y EC (0.3-2.1 µg/m<sup>3</sup>), y observándose un predominio ligero pero constante de aerosoles carbonosos secundarios (SOC) sobre los primarios (POC), con un factor promedio de 2. Los rangos fueron en general muy variables, con valores de POC entre 0.5-2.9 µg/m<sup>3</sup> (que representa una media del 40% de las concentraciones de OC) y 0.5-6.8 µg/m<sup>3</sup> de SOC (60% en valor medio de las concentraciones de OC).

La variación a escala semanal o estacional de los componentes químicos no muestra tendencias claras, aunque los niveles más elevados de PM se produjeron puntualmente en invierno. Los elementos típicamente crustales muestran una correlación parcial con la presencia de intrusiones africanas, indicando la influencia de la resuspensión de PM local y de los aportes de fuentes primarias de elementos crustales. Los CIS muestran niveles mínimos de amonio y nitrato en primavera y verano, mientras que el sulfato presenta concentraciones elevadas puntuales durante todo el año. La fracción de PM<sub>2.5</sub> en Santander presenta niveles puntualmente elevados especialmente en nitratos, mientras que los sulfatos y el amonio se mantuvieron elevados toda la primavera. El hecho de que en la distribución del sulfato no se observe un máximo en verano, indica que los niveles máximos puntuales están fuertemente ligados a emisiones antropogénicas a escala regional (relacionados con fenómenos de fumigación en superficie de masas de aire muy contaminadas acumuladas bajo niveles de inversiones térmicas), ya que se registraron simultáneamente en Santander y Torrelavega. El aerosol marino presenta en Santander niveles ligeramente inferiores en verano cuando la concentración de Na<sup>+</sup> es superior a la de Cl<sup>-</sup>, debido a que en verano el ácido nítrico reacciona con el NaCl para

generar nitrato sódico (sólido) y ácido clorhídrico (gas), con la consecuente pérdida de Cl<sup>-</sup> particulado. En Torrelavega sin embargo no se observó ninguna tendencia estacional. En cuanto a los niveles de metales traza, presentan episodios con niveles elevados de varios metales indicando más un escenario atmosférico determinado que facilite su concentración, que un evento específico relacionado claramente con una determinada fuente de polución. Sí se identifican máximos aislados de algunos de los metales que muestran una fuente emisora diferente especialmente en el caso del Mn en Santander, el Zn en Torrelavega y el As en ambas estaciones.

En Santander los niveles más elevados de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, V, Mn, Ni y Sb en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> y del EC en PM<sub>2.5</sub> se han analizado con vientos de dirección SW y NE, que coinciden con las de la brisa marina/terrestre y que en esta localidad son las predominantes. Esta situación influye en la mezcla de contaminantes locales, ya sean bien provenientes del puerto (V, Ni), del tráfico (Sb) o de las industrias localizadas en el SW de la bahía (por ejemplo Mn). En el caso de Torrelavega los niveles de PM<sub>10</sub> en general y de compuestos secundarios y algunos metales (V, Ni) son más altos con vientos del NW y N-NE (10-30° que coincide con la brisa marina/terrestre en la Bahía de Santander y con la ubicación de una de las mayores industrias en el área).

Mediante el tratamiento de estos datos con el modelo PMF se han identificado y cuantificado las siguientes fuentes: i) nitrato secundario relacionado con masas de aire envejecidas provenientes de áreas industriales/urbanas más o menos cercanas, ii) sulfato regional (únicamente en Santander) resultado de la oxidación fotoquímica de óxidos de azufre transportados a media/larga distancia, iii) aerosol marino, con valores medios muy superiores a los obtenidos en otras estaciones costeras a nivel peninsular, iv) crustal, con elementos naturales tanto del entorno local como de posibles aportes típicamente africanos, y que incluye también elementos como Sb (trazador de los frenos de automóviles, indicio de la importancia de la resuspensión del polvo rodado de carretera), v) tráfico, con trazadores de emisiones del desgaste de frenos, ruedas, tubo de escape, etc., y vi) industrial, definido por elementos muy específicos en el caso de Santander y por una mezcla de fuentes (actividades industriales, combustión de fueloil y resuspensión de material crustal) en Torrelavega. En esta ciudad se ha identificado además un factor secundario inorgánico (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), que representa aportes regionales y una parte de las emisiones urbanas e industriales próximas a la estación de muestreo.

De acuerdo a las contribuciones de cada uno de estos factores a los niveles de PM<sub>10</sub> en ambas estaciones, los niveles de PM<sub>10</sub> fueron más elevados cuando se incrementaron también los del factor nitrato secundario (que incluye emisiones de actividades de tráfico, industrial y agropecuario) y en menor medida sulfato regional (de origen industrial). Así mismo la contribución de la fuente de nitrato secundario es la más determinante a la hora de que los niveles de PM<sub>2.5</sub> en Santander excedan el valor límite anual de PM<sub>2.5</sub> de 25 µg/m<sup>3</sup> establecido por la Unión Europea (Directiva 2008/50/CE), favorecido por condiciones anticiclónicas y altas humedades relativas del aire.

#### 4.2.3. Ponferrada

Con el propósito de evaluar los niveles de concentración y composición química del material particulado atmosférico (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>), así como de algunos contaminantes gaseosos (SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y CO) en la ciudad de Ponferrada, se llevó a cabo un estudio que comenzó en enero de 2007 y se prolongó hasta febrero de 2008. Este estudio se llevó a cabo en una estación de la red de medida de la Junta de Castilla y León, denominada Ponferrada-2, que representa el fondo urbano de la ciudad y por

tanto los niveles de material particulado y otros contaminantes atmosféricos a los que se encuentra expuesta la población de forma habitual.

Los niveles medios de concentración de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> registrados en Ponferrada-2 durante el periodo de estudio fueron 24 y 15 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente. Los contaminantes gaseosos han presentado valores relativamente bajos: 7 µgSO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, 0.4 mgCO/m<sup>3</sup>, 6 µgNO/m<sup>3</sup>, 18 µgNO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> y 43 µgO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>. Estos niveles medios se encuentran dentro del rango de variación de estaciones de fondo regional en España. El valor medio a lo largo del año de la relación PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>, ha sido del 56% lo que indica un elevado contenido medio de partículas gruesas, en la atmósfera de Ponferrada. Durante el presente estudio se superó en 11 ocasiones el valor límite diario (VLD) de 50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> establecido por la Directiva 2008/50/CE. En términos de cumplimiento de la Directiva Europea de Calidad del Aire, Ponferrada-2 cumplió los requerimientos referentes a valores límite de concentración de partículas (valor límite anual de 40 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y un máximo de 35 superaciones al año del VLD).

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. Los mayores niveles de concentración se registraron en invierno, coincidiendo con situaciones de alta estabilidad atmosférica, en los que se detectó un aumento importante en todos los contaminantes estudiados, y que claramente se relacionaron con emisiones antrópicas. Por el contrario, los menores niveles de los distintos contaminantes se obtuvieron durante situaciones de intensa advección desde el Atlántico. Con respecto a los episodios de intrusión de masas de aire de origen africano, se ha detectado un incremento en las concentraciones de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, que se ha estimado en unos 2 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>. Descontando el aporte diario de polvo africano estimado al valor de PM<sub>10</sub> determinado experimentalmente, se ha constatado que de las 11 superaciones del VLD de PM<sub>10</sub>, 5 son atribuibles exclusivamente a dichos aportes de polvo africano. En consecuencia una vez eliminados tales aportes naturales se obtendría en Ponferrada-2 un valor medio anual de PM<sub>10</sub> de 22 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, y un total de 6 superaciones del valor límite diario de concentración de PM<sub>10</sub>.

Con respecto a la composición química del material particulado cabe destacar la fuerte presencia de aerosoles carbonosos, que son de granulometría esencialmente fina (el 80% en PM<sub>10</sub> están en la fracción PM<sub>2.5</sub>), y que presentan niveles típicos de un entorno urbano. Otro componente importante del material particulado de Ponferrada es la materia mineral (de granulometría gruesa), cuyos niveles son próximos a los de un ambiente urbano. En ambos casos las concentraciones de aerosoles carbonosos y materia mineral no se deben en su mayoría al tráfico rodado, tal y como ocurre en la mayoría de las zonas urbanas españolas, sino que obedecen a fuentes antrópicas específicas de la zona (combustión de carbón, quema de biomasa y fuentes industriales diversas). Otros componentes del material particulado atmosférico como el aerosol marino o los compuestos inorgánicos secundarios presentan niveles habituales de zonas de fondo regional (en el segundo caso), y de zonas continentales (el caso del aerosol marino).

La caracterización química de diferentes elementos traza pone de manifiesto la influencia clara de fuentes antrópicas sobre los niveles y composición química de los aerosoles en Ponferrada. Elementos típicamente trazadores de actividades metalúrgicas (Cu o Zn) y de la combustión de carbón (As, Se, Mo, Pb), registran niveles típicos de entornos urbanos o urbanos con cierta influencia industrial.

El estudio de la variabilidad semanal y anual de los diferentes componentes químicos del PM muestra que las variaciones semanales son escasas, por lo que la influencia de emisiones urbanas desde el tráfico rodado es baja (en caso contrario sería

esperable un claro descenso de ciertos componentes durante los fines de semana). Únicamente los niveles de materia mineral parecen reducirse durante los fines de semana, lo cual se atribuye a la reducción de emisiones de tipo industrial, que son las que podrían contribuir de forma más importante a las concentraciones de este componente.

Con respecto a la variabilidad anual de los componentes, destacar que la materia mineral está afectada tanto por eventos de intrusión africana como por fuentes locales, sin una clara tendencia estacional; el aerosol marino registra mayores niveles en invierno como consecuencia de la mayor frecuencia e intensidad de advecciones de masas de aire desde el Atlántico; los compuestos carbonosos maximizan sus concentraciones en invierno, lo cual se atribuye a las mayores emisiones domésticas y a la menor capacidad dispersiva de la atmósfera durante escenarios de estancamiento anticiclónico; el sulfato no presenta una estacionalidad clara, registrando frecuentes picos de concentración que alcanzan niveles de entre 6-10 µg/m<sup>3</sup>; y el nitrato claramente incrementa en invierno dado que el nitrato amónico es más estable en forma de partícula en esta época.

El análisis de contribución de fuentes realizado ha permitido distinguir 7 fuentes que contribuyen de forma mayoritaria a los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Ponferrada. Las fuentes son las siguientes: Industrial 1 (*Ca, Fe, Mn y Cu*); Mineral -resuspensión + aportes africanos- (*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K, Li, Ti, V, Rb, Sr, La y Ce*); Combustión de carbón-emisiones domésticas- (*As, Pb y Sb*); Quema de biomasa (*compuestos carbonosos y K*); Sulfatos secundarios con influencia de la central térmica (*SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>*); Aerosol marino (*Na, Cl y Mg*); y Nitratos secundarios influenciados por el tráfico (*NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>*). La cuantificación de las contribuciones de las fuentes revela que los procesos de combustión son especialmente importantes en la zona de estudio, tanto los derivados de emisiones domésticas y residenciales, que se relacionan con la combustión de carbón, como aquellos derivados de la quema de biomasa, que se registran en la zona de estudio de forma habitual. En total, de forma directa, las dos fuentes contribuyen en 7 µg/m<sup>3</sup> tanto a PM<sub>10</sub> como a PM<sub>2.5</sub>, lo que supone un 30 y un 44%, respectivamente. Además hay que tener en cuenta que las fuentes sulfato secundario y nitrato secundario están influenciadas por las emisiones de estas dos fuentes de combustión, y por tanto la contribución real de las mismas es incluso superior. Por otra parte hay que destacar que se han diferenciado dos fuentes de aerosoles de naturaleza mineral, una de las cuales se asocia a la mezcla entre el aporte africano (estimado en 1.4 y 1.0 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, respectivamente) y la contribución de los procesos de resuspensión de origen local y/o regional (3.7 y 0.9 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, respectivamente); y la otra se relaciona con procesos industriales, si bien no se ha aclarado su origen (3.0 y 0.6 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, respectivamente).

Alguna de las fuentes identificadas presenta una clara estacionalidad, como es el caso de la combustión de carbón, que registra niveles muy elevados en invierno y casi despreciables en verano, lo cual corrobora la correcta atribución de esta fuente a emisiones domésticas y no a las derivadas de la central térmica, que supondrían una contribución uniforme a lo largo del año. Tal y como se ha comentado para los componentes mayoritarios, aerosol marino y nitrato presentan clara contribución en invierno. La quema de biomasa parece ser más relevante hacia el otoño e invierno. Los aportes minerales tanto de origen industrial como de origen natural y/o de resuspensión no exhiben tendencias estacionales definidas.

La única superación del valor límite de PM<sub>10</sub> de 50 µg/m<sup>3</sup> registrada en Ponferrada durante los días en los que se efectuaron muestreos con los equipos manuales, se debió a causas antrópicas, y registró importantes concentraciones de aerosoles secundarios, principalmente asociados a la fuente de nitratos, y de aerosoles



carbonosos relacionados tanto con procesos de combustión de carbón como de quemados de biomasa. Las fuentes industriales también contribuyeron de forma notoria a los niveles en este episodio.

#### 4.2.4. Madrid

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 la ciudad de Madrid durante el año 2007. Para ello se han recogido y estudiado los datos tanto de concentración de partículas como de distintas especies contaminantes gaseosas, en la estación de Escuelas Aguirre, de la red de medida del Ayuntamiento de Madrid.

Los niveles medios de concentración de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> registrados en Escuelas Aguirre durante 2007, han sido de 42 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y de 20 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>. Las especies contaminantes gaseosas han presentado valores reducidos de SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>, 13 µgSO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> y 29 µgO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, y relativamente elevados de CO y NO<sub>x</sub>, 0,5 mgCO/m<sup>3</sup>, 57 µgNO/m<sup>3</sup> y 68 µgNO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Estos niveles medios de material particulado se encuentran en el extremo superior del rango de variación de estaciones de fondo urbano en España (Querol et al., 2004b). A lo largo de 2007 el valor límite diario (VLD) de 50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, se ha superado en este emplazamiento durante 101 días. En consecuencia al considerar los valores límite de concentración de partículas establecidos por la directiva 2008/50/CE (valor límite anual de 40 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y un máximo de 35 superaciones al año del VLD de 50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>) se incumplirían tanto el requerimiento correspondiente al valor límite anual, como el relativo al número máximo de superaciones del VLD.

En lo que respecta a los episodios de intrusión de polvo africano, se ha calculado un aporte neto de polvo de origen desértico a la media anual de PM<sub>10</sub> de 4 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y un total de 31 superaciones del VLD de 50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, atribuibles a dicho aportes de polvo africano. En consecuencia una vez eliminados tales aportes naturales se obtendría en Escuelas Aguirre un valor medio anual de PM<sub>10</sub> de 38 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, y un total de 70 superaciones del VLD de concentración de PM<sub>10</sub>.

La evolución a lo largo de los meses de los niveles medios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, ha presentado sus máximos valores en los meses de invierno, durante episodios antropogénicos en condiciones de alta estabilidad atmosférica. En estos periodos los niveles horarios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, han mostrado una evolución similar a la de los de NO<sub>x</sub> y CO, por lo que su origen se asocia a las emisiones locales. La evolución media diaria se ha caracterizado por presentar dos máximos relativos de concentración durante las horas de mayor flujo de tráfico (entre las 07:00 y las 10:00 h de la mañana y las 19:00 y 22:00 h de la tarde, hora UTC).

En el caso del PM<sub>10</sub>, se ha podido apreciar que en los meses de verano se han alcanzado también valores relativamente elevados, no así en el caso de la fracción fina puesto que entre los meses de Mayo y Agosto es cuando se han registrado los menores valores de concentración de PM<sub>2.5</sub>. Esto ha sido debido a mayores aportes de partículas de granulometría gruesa, de origen terrestre, resuspendidas por efecto del viento y por procesos de naturaleza convectiva durante episodios de recirculación regional de masas de aire, o bien transportadas desde regiones desérticas en el caso de las intrusiones de polvo africano.

En cuanto a su composición química, los componentes mayoritarios de PM<sub>10</sub> han sido los aerosoles carbonosos y la materia mineral (31% de PM<sub>10</sub>, respectivamente). Dentro de la fracción mineral, se ha estimado una contribución de 4 µg/m<sup>3</sup> (31% de la fracción

mineral y 10% de PM<sub>10</sub>) a la media anual, correspondiente a aportes recibidos desde el continente africano. El resto ha procedido de la resuspensión, principalmente por el tráfico, de la materia mineral depositada sobre las vías urbanas y emitida por actividades de construcción y demolición, del desgaste del firme de rodadura y de aportes a escala regional. Los compuestos inorgánicos secundarios han presentado también valores medios elevados (17%), mientras que el aerosol marino ha constituido el 3%. Se concluye así que el tráfico vehicular ha resultado ser la principal fuente de PM<sub>10</sub> en la estación de Escuelas Aguirre. Por otra parte, en la fracción PM<sub>2.5</sub> los componentes más abundantes han sido los aerosoles carbonosos (47%) y los inorgánicos secundarios (25%), seguidos por la materia mineral (12%) y el aerosol marino (3%).

Durante los episodios con niveles especialmente elevados de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> (>50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, y >25 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>), el origen del material particulado se encuentra ligado a aportes relacionados con el tráfico, en forma de aerosoles carbonosos y materia mineral. En un número reducido de días (7 de 16 días, sobre los 95 días de muestreo), el origen de estos episodios es externo y debido a aportes de materia mineral africana.

Respecto a los elementos traza, destaca el promedio anual de As (2 ng/m<sup>3</sup>) que, a pesar de ser inferior al valor objetivo según la directiva 2004/107/CE, es elevado en comparación con otras estaciones urbanas. Estas concentraciones se asocian en Madrid a emisiones derivadas de la combustión de carbón, a escala residencial en los sistemas de calefacción. Además del As, destaca también el V, que en el caso de Madrid podría estar relacionado también con los sistemas de calefacción en el entorno residencial.

El estudio en detalle de la materia carbonosa en la fracción fina permite identificar el tráfico de vehículos como fuente principal de aerosoles carbonosos en Madrid. Dicho estudio es esencial para la implantación de planes y programas para la reducción de los niveles de contaminación, ya que permite determinar la fracción dominante (aerosoles carbonosos primarios o secundarios) y las medidas a aplicar para reducir la contaminación. En Madrid se observa que los aerosoles orgánicos primarios son predominantes con un 56% del carbono orgánico primario, frente al 44% de los aerosoles orgánicos secundarios.

Finalmente, la aplicación de un modelo receptor (PMF) a los datos de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> permitió identificar 7 fuentes principales de PM<sub>10</sub> y 6 de PM<sub>2.5</sub> en Madrid:

- Combustión de carbón (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)
- Tráfico vehicular 1 y 2: partículas primarias y secundarias (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)
- Materia mineral 1 y 2: de origen urbano y africano (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)
- Aerosoles secundarios: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, V, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)
- Aerosol marino: Na, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (PM<sub>10</sub>)

En este análisis es necesario destacar:

- a) Identificación de la combustión del carbón como una fuente independiente: destaca la discriminación de esta fuente, y su magnitud (9% de PM<sub>10</sub> y 19% de PM<sub>2.5</sub>).
- b) Distribución de las emisiones del tráfico en 2 fuentes: el modelo permite realizar la distinción entre partículas primarias y secundarias.
- c) Discriminación de la contribución de aportes minerales africanos: constituye un resultado de especial interés, ya que ello no ha sido posible hasta el momento en otras estaciones españolas.

En PM<sub>10</sub> la contribución del tráfico vehicular total alcanza el 44% de la masa, mientras que la materia mineral representa el 15% y los aerosoles secundarios, el 13%. El polvo mineral africano contribuye con el 12% de la masa de PM<sub>10</sub>, seguido por la combustión

de carbón (9%) y el aerosol marino (7%). En PM<sub>2.5</sub>, la contribución del tráfico vehicular asciende al 47% de la masa, la combustión de carbón y los aerosoles secundarios presentan contribuciones de magnitud similar (19 y 18% de PM<sub>2.5</sub>, respectivamente), mientras que la materia mineral de origen local (4%) y africano (10%) representan porcentajes menos significativos de la masa de PM<sub>2.5</sub>. Una vez más, es necesario destacar la elevada contribución de la combustión de carbón a los niveles de PM<sub>2.5</sub>.

#### 4.2.5. Comparación de las áreas de estudio con otras zonas de España

Con objeto de evaluar los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> registrados en las 5 zonas de estudio en 2007, se llevó a cabo la comparación con los rangos de variación de PM<sub>10</sub> característicos de diferentes tipos de estaciones en España obtenidos a partir de medidas en estaciones EMEP españolas y estaciones urbanas e industriales. La comparación se muestra en la Figura 4.1. Según estos resultados, los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> registrados en Madrid, Melilla, Santander y Torrelavega se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano (industrial en Torrelavega), si bien en el caso de Madrid los niveles registrados se encuentran en el extremo superior del rango de PM<sub>10</sub>. Tal como cabía esperar, se observa una gradación de los niveles de PM<sub>10</sub> desde la estación de Madrid (42 µg/m<sup>3</sup>) a las de Melilla (39 µg/m<sup>3</sup>) y Santander (35 µg/m<sup>3</sup>). Por otra parte, destacan los niveles relativamente bajos de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> registrados en Ponferrada, inferiores al rango característico de estaciones españolas con influencia industrial. Se trata ésta de una estación sub-urbana de fondo con influencia de emisiones procedentes de fuentes antropogénicas y de la combustión doméstica del carbón.

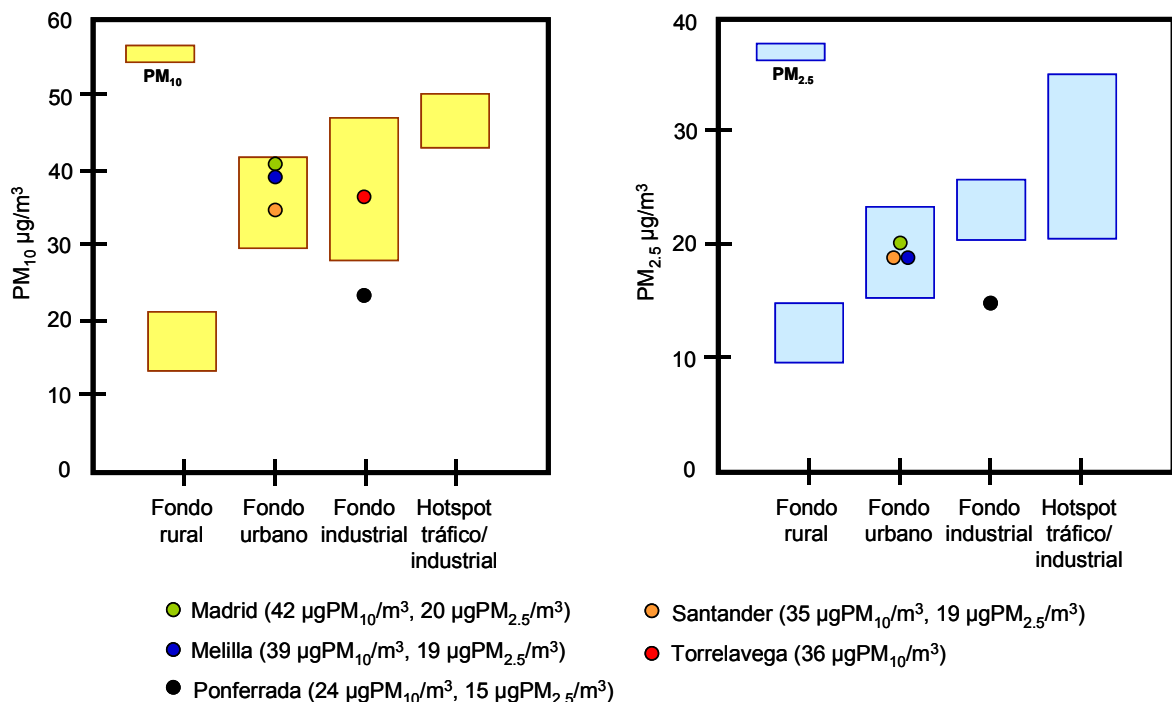


Figura 4.1. Rangos habituales de PM<sub>10</sub> (izquierda) y PM<sub>2.5</sub> (derecha) en estaciones urbanas, industriales y hotspots españolas (periodo 2001-2004), y niveles medios anuales registrados en las 5 estaciones de estudio en 2007.

La Figura 4.2 muestra la variación estacional de los niveles de PM<sub>10</sub> en las 5 estaciones de estudio en 2007, 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 y en zonas geográficamente tan diversas como Melilla y Santander, con máximos relativos en los meses de marzo-abril y durante el verano (julio-septiembre). El origen de estos incrementos está relacionado en gran medida con los aportes de partículas de los desiertos africanos, aunque también con procesos de naturaleza convectiva durante episodios de recirculación regional de masas de aire. Asimismo, se observan máximos valores en los meses de invierno, especialmente en enero y noviembre-diciembre, durante episodios antropogénicos en condiciones de alta estabilidad atmosférica (ligados especialmente a las emisiones del tráfico y de las instalaciones de calefacción en zonas residenciales) y episodios de contaminación de origen europeo. En el caso de Ponferrada, destaca la escasa variabilidad de los niveles medios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> a lo largo de 2007, con rangos de variación inferiores a 10 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> entre los distintos meses.

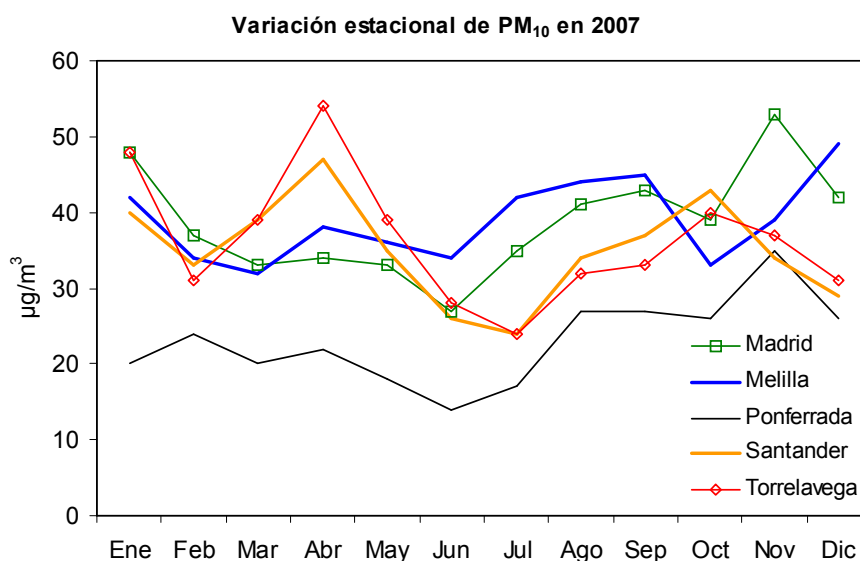


Figura 4.2. Variación estacional de los niveles de PM<sub>10</sub> en las 5 estaciones de estudio en 2007. Valores medios mensuales de PM<sub>10</sub> registrados con equipos gravimétricos de referencia.

Finalmente, se ha estimado también el número de superaciones del valor límite diario de 50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> 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 las directivas 1999/30/CE y 2008/50/CE. Los resultados se presentan en la Tabla 4.1, y muestran que el número de superaciones africanas en un año es altamente variable en función de la región geográfica, variando entre 5 y 59 en el caso de las zonas de estudio de 2007. En términos relativos, el porcentaje de superaciones africanas incrementa de Norte (43-45%) a Sur (75% en Melilla). Asimismo, la contribución de polvo africano al promedio anual de PM<sub>10</sub> presenta una clara tendencia con valores superiores (tanto en valor absoluto como en términos relativos) en el Sur (5 µg/m<sup>3</sup>, 13% de PM<sub>10</sub> en Melilla) con respecto al Norte (1 µg/m<sup>3</sup>, 3% de PM<sub>10</sub> en Santander y Torrelavega). Como muestra la Figura 4.3 la contribución anual media de polvo africano calculada con los datos de las 5 estaciones estudiadas, coincide perfectamente con los cálculos realizados por el Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino en base al tratamiento estadístico de las series temporales de estaciones EMEP y otras de fondo regional, con la metodología propuesta por Escudero et al. (2007).

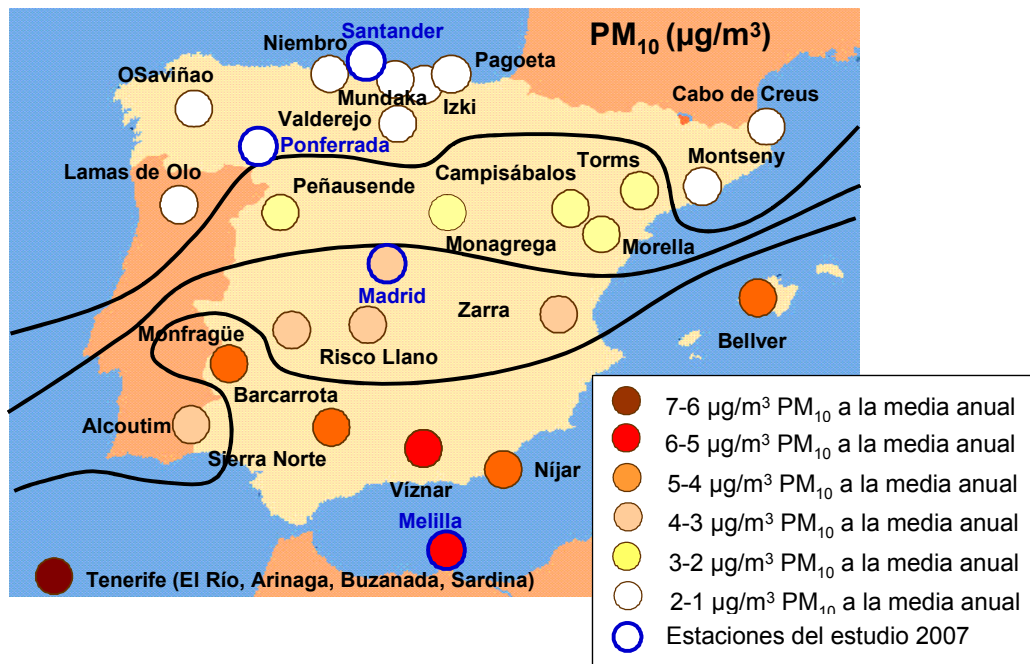


Figura 4.3. Contribución de polvo africano al promedio anual de PM<sub>10</sub>.

Tabla 4.1. Superaciones totales en 2007 del valor límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> establecido por la directiva 1999/30/CE para las 5 estaciones de estudio, y superaciones debidas a episodios africanos (total y % del total). Contribución africana al promedio anual de PM<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup> totales y % de la masa de PM).

	Superaciones totales	Superaciones africanas	Contr. africana PM <sub>10</sub>
Madrid	101	31 (31%)	4 (11%)
Melilla	79	59 (75%)	5 (13%)
Ponferrada	11	5 (45%)	2 (8%)
Santander	55	24 (44%)	1 (3%)
Torrelavega	44	19 (43%)	1 (3%)

Con respecto a la composición química de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en los 5 emplazamientos de estudio, en las Figuras 4.4 y 4.5 se muestra la comparación entre los niveles medios anuales de elementos y componentes mayoritarios y traza, y los rangos habituales registrados en estaciones rurales, urbanas e industriales en España. Los resultados muestran que, con respecto a los componentes mayoritarios de PM (Figura 4.4), los resultados obtenidos en las 5 estaciones de medida durante 2007 se encuentran, en su mayoría dentro de los rangos habituales para estaciones de fondo urbano (Melilla, Santander, Torrelavega y Ponferrada) y tráfico (Madrid). Las mayores diferencias entre las estaciones en PM<sub>10</sub> se refieren a los niveles de materia mineral y OM+EC, especialmente elevados en Madrid y Melilla. Mientras que en Madrid ello es debido a la mayor contribución del tráfico vehicular, en Melilla destaca la materia mineral debido a las emisiones derivadas de las actividades de construcción y demolición (muy frecuentes en la ciudad), los procesos de extracción de mineral en su entorno directo, y los aportes de polvo africano. Por otra parte, los niveles medios de sulfato y amonio en PM<sub>10</sub> 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 nitrato, que puede ser debida a los niveles especialmente bajos de este compuesto registrados en Ponferrada, característicos de los niveles del fondo sub-urbano e incluso rural. En PM<sub>2.5</sub>, se observan las mismas diferencias entre las 5 estaciones con respecto a OM+EC,

destacando la estación de Madrid al tratarse de una estación de tráfico. Por lo demás, los niveles de los diferentes compuestos se encuentran dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano. Finalmente, tal como se esperaba, los niveles de aerosol marino en PM<sub>10</sub> son máximos en Melilla y Santander (estaciones costeras), mientras que en PM<sub>2.5</sub> 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 4.5 muestra la comparación entre las 5 estaciones de estudio en 2007 y los rangos registrados en estaciones de fondo urbano españolas, en cuanto a los niveles de elementos traza. Los niveles registrados en 2007 escapan de los rangos habituales en los casos de:

- Mn: Santander, como consecuencia de las emisiones generadas por una industria local. El Mn es un elemento regulado por la OMS por sus propiedades oxidativas, con valor límite de 150 ng/m<sup>3</sup> (frente a 166 ng/m<sup>3</sup> registrados en Santander). Esta influencia se aprecia también en la localidad próxima de Torrelavega.
- Cu y Sb: 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.
- Mo: Melilla y Ponferrada. Se desconoce el posible origen de este elemento en estas ciudades. En estudios anteriores (Viana et al., 2006) asocian este elemento a emisiones generadas por procesos industriales.
- Sn: Madrid, también como consecuencia de la mayor influencia del tráfico vehicular.
- As: Madrid y Ponferrada, relacionado con la combustión de carbón a escala residencial en los sistemas de calefacción.

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.

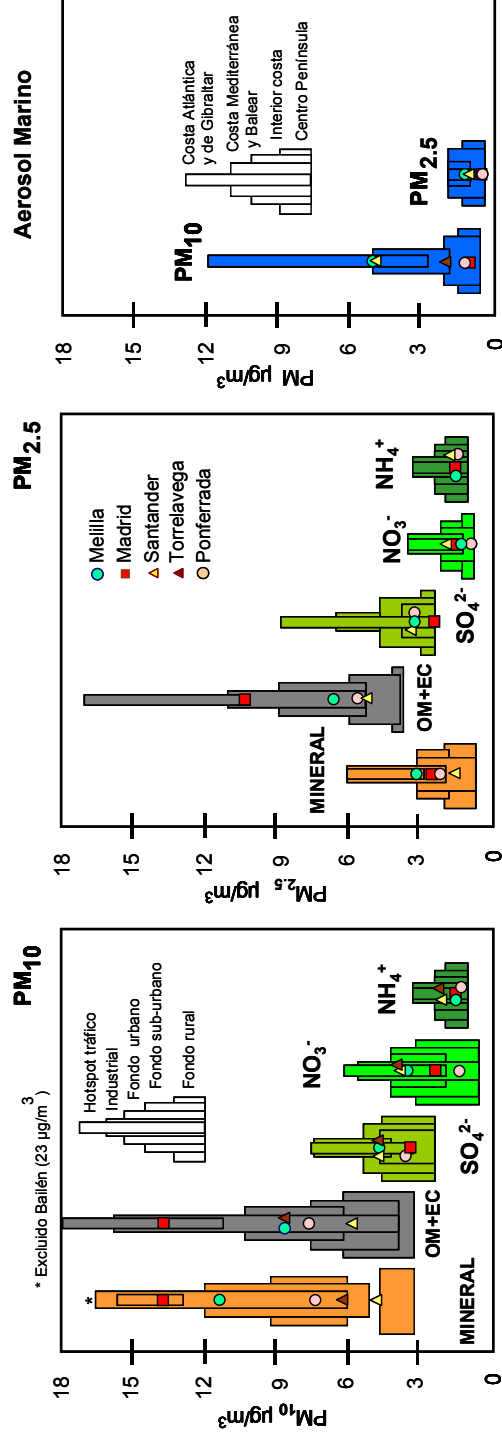


Figura 4.4. Rango de niveles de los principales componentes de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en estaciones urbanas en España, y comparación con los valores medios anuales obtenidos para los 5 emplazamientos de estudio.

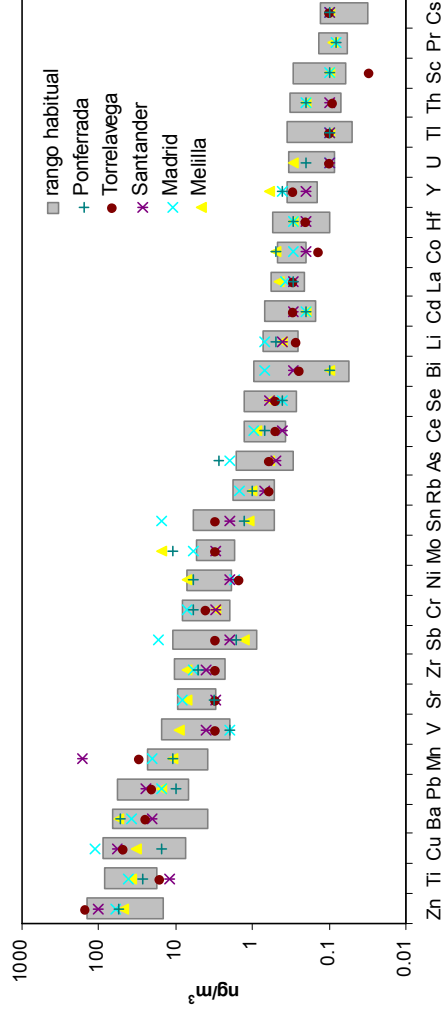


Figura 4.5. Rango de niveles de elementos traza en PM<sub>10</sub> en estaciones urbanas de España (en sombreado gris), y comparación con los valores medios anuales obtenidos para los 5 emplazamientos de estudio.

### 4.3. Resultados: niveles, composición y fuentes de PM en 1999-2007

#### 4.3.1. Metodología

A lo largo del periodo 1999-2007 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 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 38 emplazamientos de medida. Dichos emplazamientos se distribuyeron del siguiente modo (Figura 4.6 y Tabla 4.2):

1. Tres estaciones de tráfico: Barcelona-Sagrera, L'Hospitalet y Madrid-E. Aguirre (un estudio realizado en 1999-2000 y otro en 2007)
2. Veintidos 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 y Bailén.
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.



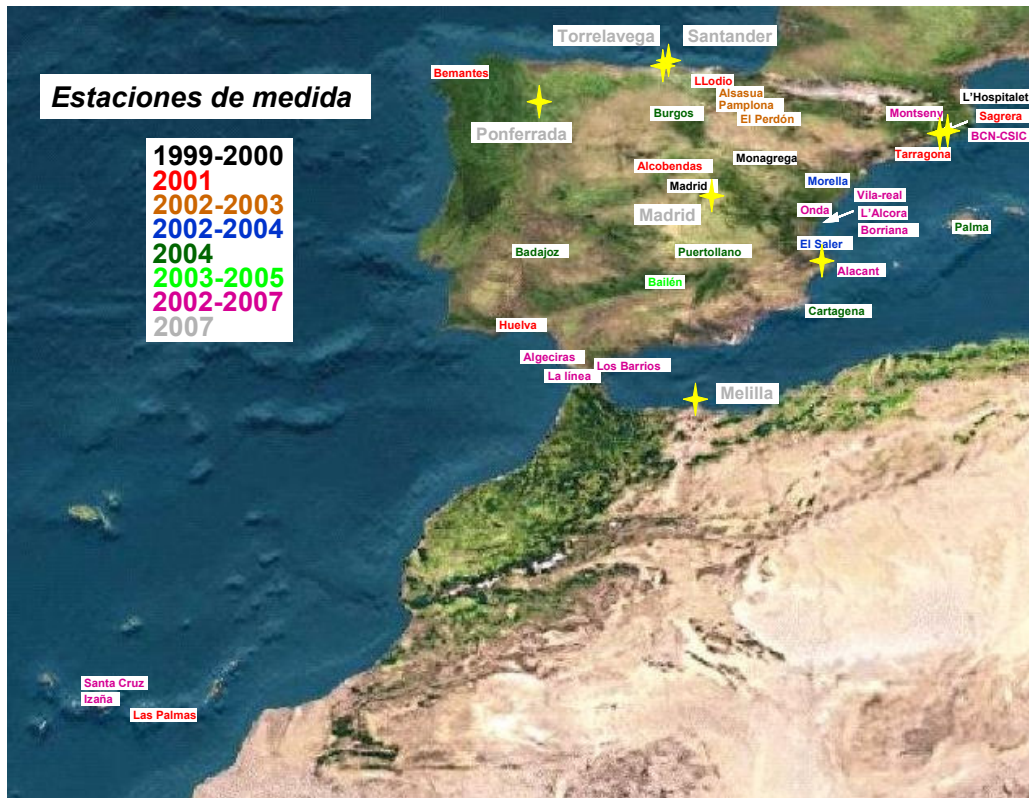


Figura 4.6. Ubicación de las estaciones de medida seleccionadas en España y de las que se presentan resultados en este trabajo. Las estrellas amarillas indican las que fueron estudiadas en el año 2007.

Los datos de material particulado fueron obtenidos por el método gravimétrico usando captadores de alto volumen para PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> (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. Con posterioridad al muestreo, los filtros de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> fueron analizados químicamente para la determinación del contenido de los principales compuestos y elementos mayoritarios y trazas. En total se han obtenido 57 determinaciones por muestra (los detalles específicos de los procedimientos analíticos se pueden consultar en Querol et al., 2004a). En este trabajo se decidió agrupar los componentes químicos de la siguiente manera: a) componentes crustales o minerales (suma de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ti y P); b) componente marino (suma de Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> y sulfato marino); c) OM+EC o materia orgánica y carbono elemental (valor obtenido aplicando un factor de 1.4 a la concentración de carbono orgánico); y d) especies o compuestos inorgánicos secundarios (CIS, como la suma de las concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> no marino, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Tabla 4.2. Ubicación y características de las 38 estaciones de medida seleccionadas para este estudio.

Localización	Provincia	Longitud	Latitud	Altitud (m.s.l.m.)	Tipo de estación	Periodo de muestreo
Alacant	Alicante	0° 38' 17" W	38° 26' 11" N	312	Suburbana-Industrial	2006-2007
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
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'Alcoba	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
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
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°28'4" 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

La base de datos obtenida fue posteriormente tratada aplicando métodos estadísticos, conocidos como modelos receptores, para la identificación y cuantificación de los principales focos de contaminación. Los modelos receptores se basan en la evaluación de datos de inmisión registrados en emplazamientos de medida o receptores. Una de las ventajas de la aplicación de estas técnicas es que la mayoría de ellas no precisan de información previa acerca de las fuentes de emisión existentes (Henry et al., 1984). Los modelos utilizados fueron Principal Component Analysis - Multi-linear Regression Analysis (PCA-MLRA, Thurston y Spengler, 1985) y Positive Matrix Factorization (PMF, Paatero & Tapper, 1994). El primero de ellos (PCA-MLRA) consiste en un análisis factorial con rotación *varimax* (procedimiento estadístico que permite maximizar la ortogonalidad de los factores), para identificar las principales fuentes u orígenes de partículas que afectan a la composición del material particulado en cada emplazamiento de medida, seguido de un análisis de regresión multilínea para cuantificar las contribuciones de dichas fuentes. El segundo modelo (PMF) se basa en el mismo principio matemático, pero incluye restricciones a las soluciones del sistema como la no-negatividad, que excluye cualquier posible solución con contribuciones negativas (que por tanto carecería de sentido físico).

Durante el proceso de identificación de las fuentes con ambos modelos se obtienen distintos grupos (o factores) de especies químicas, a partir del grado de correlación existente entre las mismas. Por medio de la interpretación de las asociaciones entre

trazadores en cada uno de los factores es posible identificar las fuentes de las partículas en las distintas agrupaciones. En este proceso los componentes químicos de origen conocido se utilizan como trazadores de las fuentes. Una vez determinado el número óptimo de factores, e interpretada su naturaleza, los modelos permiten obtener una cuantificación de sus contribuciones a la media de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> a escala diaria y anual.

Por último, también se ha estudiado la influencia que los distintos patrones de transporte atmosférico han tenido sobre los niveles de concentración de partículas registrados. Para ello se han calculado retrotrayectorias 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>).

### 4.3.2. Interpretación meteorológica

Como se ha citado en el punto anterior, a lo largo del periodo 1999-2007 se seleccionaron un total de 38 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, 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 citados emplazamientos 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 4.7 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 4.8). Destacan en general los años 2005 y 2007, en los que se identificaron el menor y el mayor número de episodios africanos, respectivamente.

Como muestran la Figura 4.7 y la Tabla 4.3, 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).

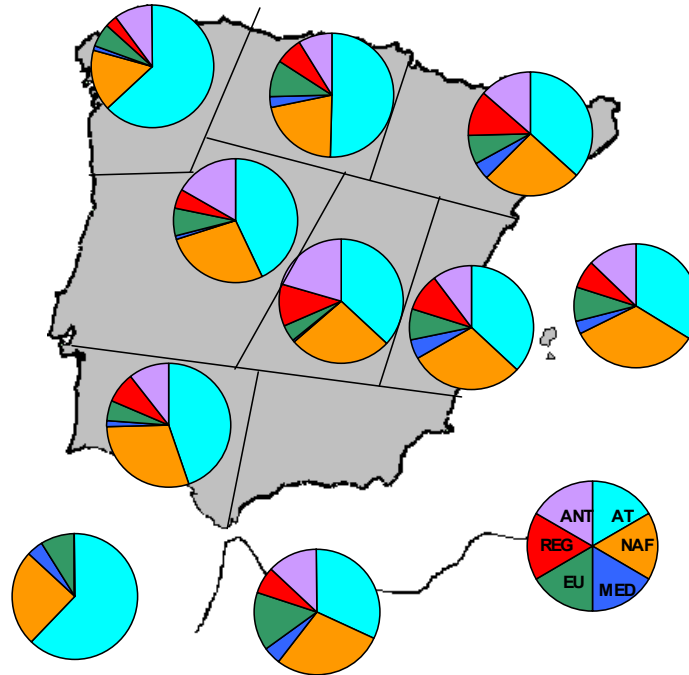


Figura 4.7. Porcentaje (en base anual) del origen de masas de aire transportadas hacia cada zona específica (zonas distinguidas para el estudio de la influencia de las masas de aire de origen africano) durante el año 2007. Los vientos dominantes proceden del Atlántico Oeste (AT), pero también se incluyen 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 4.3. 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, 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). Hay que resaltar que el año 2007 fue un año atípico en lo que respecta a la meteorología dada la frecuencia inusualmente elevada de episodios africanos en todas las zonas de España (Figura 4.7), en detrimento de la advección atlántica, que fue sensiblemente inferior en todas las 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 (ver 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%).

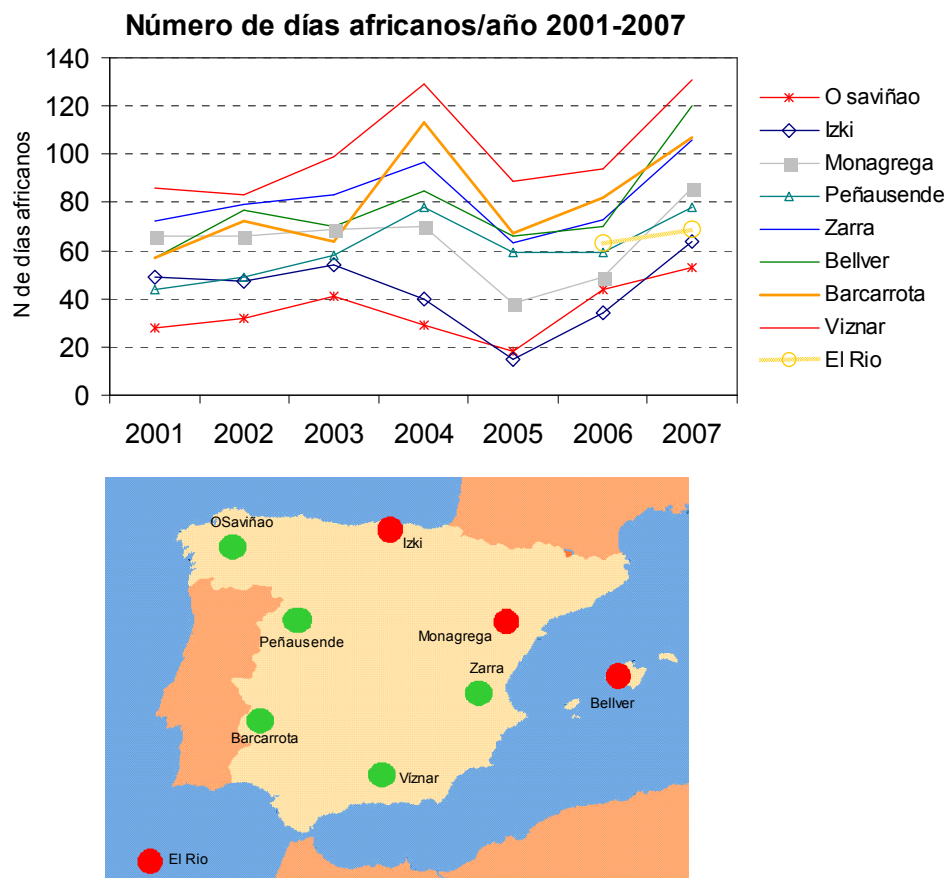


Figura 4.8. Días anuales con episodios africanos registrados en estaciones de fondo regional de España durante el periodo 2001-2007. En la parte inferior se localizan geográficamente las estaciones seleccionadas (en color verde las estaciones EMEP, en rojo otro tipo de estaciones de fondo).

### 4.3.3. Niveles de PM

En base a los resultados obtenidos durante 1999-2007 se han determinado los rangos de variación de niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> característicos de diferentes tipos de estaciones en España (Tablas 4.4 y 4.5 y Figuras 4.9 y 4.10). Así, dependiendo de las características del emplazamiento de medida, las concentraciones medias anuales de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) durante el periodo 1999-2007 fueron incrementando desde los siguientes rangos: 13-21 y 8-12 (estaciones EMEP, Tabla 4.4), 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 4.9). No se incluyen los niveles de PM<sub>1</sub> 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 actividad antropogénica afecta en gran medida a los niveles de contaminación atmosférica en las escalas temporales horaria y diaria. Este hecho está perfectamente ilustrado al comparar la media anual obtenida a partir del muestreo de 2 de los 5 días laborables ( $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y la obtenida a partir de los valores de todos los días del año, incluyendo fines de semana ( $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en el emplazamiento de medida de Barcelona-CSIC.

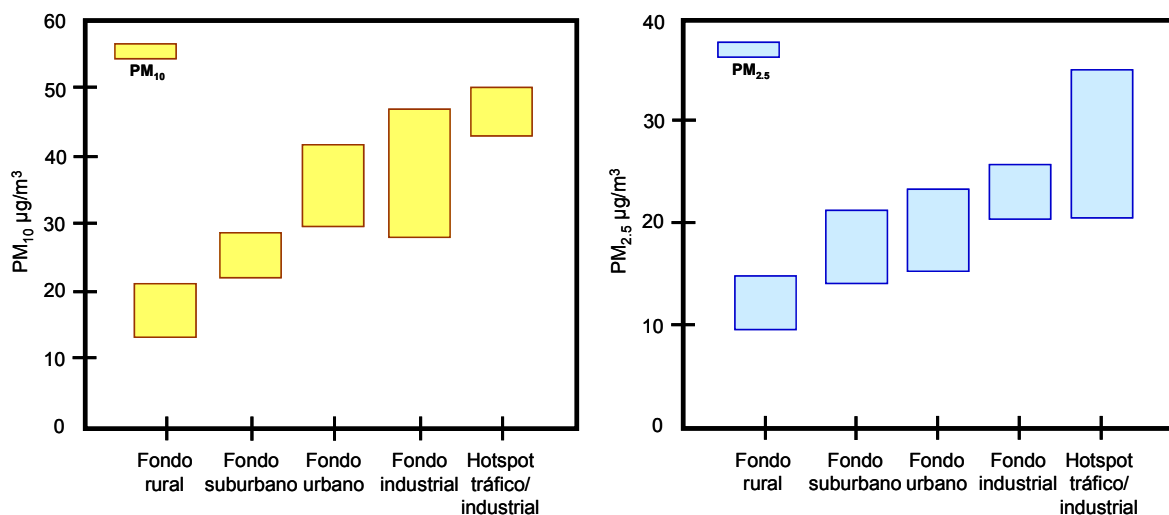


Figura 4.9. Rangos habituales de PM<sub>10</sub> (izquierda) y PM<sub>2.5</sub> (derecha) en estaciones de fondo rural, fondo suburbano, fondo urbano, y hotspots industriales y de tráfico en España (periodo 1999-2007).

Los niveles de PM<sub>2.5</sub> en un determinado emplazamiento constituyen generalmente entre el 40 y el 80% del PM<sub>10</sub>. La relación PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> (Figura 4.11) 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 4.11) es probablemente el resultado de un mayor aporte de materia mineral en la fracción PM<sub>10</sub>, como resultado de la mayor aridez del terreno, un clima más seco y la proximidad a las regiones desérticas de África.

Tabla 4.4. Niveles medios anuales de PST, PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en las estaciones EMEP durante el periodo 1996-2007. N: número de superaciones del valor límite diario de 50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y de los valores diarios arbitrarios de 70 µgPST/m<sup>3</sup> y 35 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>.

Estación		1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	Media	
	µg/m <sup>3</sup>	TSP													N >70µgTSP/m <sup>3</sup>
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 <sub>10</sub> /TSP	PM <sub>10</sub>													N >50µgPM <sub>10</sub> /m <sup>3</sup>
Viznar (Granada)	0.6	15*	17*	20*	23*	24*	24	21	21	24	22	20	21	21	12-28/año
Niembro (Asturias)	0.7				21*	20*	20	19	20	16	17	18	20	19	1-10/año
Campisábalos (Guadal.)	0.7			11*	9*	13*	14	11	12	13	12	12	12	12	0-10/año
Cabo de Creus (Girona)	0.5				21*	19*	20	19	25	21	21	19	19	21	0-15/año
Barcarrota (Badajoz)	0.7				18*	18*	19	16	17	19	19	16	18	18	0-10/año
Zarra (Valencia)	0.7				19*	14*	16	15	16	17	15	14	14	16	1-7/año
Peñausende (Zamora)	0.7					12*	15	12	13	13	13	11	11	13	1-6/año
Els Toros (Lleida)	0.7						19	15	20	22	17	17	17	18	1-16/año
Riscollano (Toledo)	0.6	10**	12**	14**	12**	12**	15	12	14	16	15	13		13	2-11/año
O Saviñao (Lugo)	0.7						16	14	15	14	14	13	12	14	1-5/año
	Ratio PM <sub>2.5</sub> /10	PM <sub>2.5</sub>													N >35µgPM <sub>2.5</sub> /m <sup>3</sup>
Viznar (Granada)	0.5						12	10	9	11	11	10	11	11	0-3/año
Niembro (Asturias)	0.5						11	10	11	10	9	9	12	10	1-4/año
Campisábalos (Guadal.)	0.7						9	7	7	8	8	8		8	0/año
Cabo de Creus (Girona)	0.6						12	13	17	13	12	10	10	12	2-15/año
Barcarrota (Badajoz)	0.6						11	12	8	11	10	9	8	10	0-7/año
Zarra (Valencia)	0.5						9	8	8	8	8	8	9	8	0/año
Peñausende (Zamora)	0.6						10	8	8	8	8	7	6	8	1-3/año
Els Toros (Lleida)	0.6						12	10	13	13	10	10	12	11	1-8/año
Riscollano (Toledo)	0.6						9	7	7	8	8	9		8	0-2/año
O Saviñao (Lugo)	0.7						12	9	9	9	10	9	8	9	1-2/año

\* Extrapolación de niveles de PM<sub>10</sub> con el ratio PM<sub>10</sub>/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 4.12, que muestra la ocurrencia de manera regular de un máximo de PM<sub>10</sub> en verano en los últimos 12.5 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 PM<sub>10</sub> (>50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>) 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 4.5. Rangos típicos de niveles medios anuales de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> (µg/m<sup>3</sup>) en España (1999-2007).

PM <sub>10</sub>	
Estaciones EMEP	13-21
Fondo rural	14-21
Fondo suburbano	23-29
Fondo urbano	28-42*
Fondo urbano- industrial	28-47
Hotspots: Tráfico/industrial	37-48
PM <sub>2.5</sub>	
Estaciones EMEP	8-12
Fondo rural	12-17
Fondo suburbano	16-22
Fondo urbano	18-28
Fondo urbano- industrial	15-28
Hotspots: Tráfico/industrial	21-34

\* Se ha excluido las Palmas de Gran Canaria (44 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>) debido al gran aporte de materia mineral, producido por las frecuentes intrusiones de polvo africano, así como de aerosol marino (12 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>).

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 PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. 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 PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, y la demostración de causa en lo referente a las superaciones del valor límite diario de PM<sub>10</sub>*, 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 4.7). La aplicación de esta metodología a los niveles medios diarios de concentración de PM permitió obtener los resultados que se presentan en la Figura 4.13, en la que se muestra la contribución neta africana al promedio anual de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> 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 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub> en Canarias y un mínimo de 1-2 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub> en el Norte peninsular. En el caso de PM<sub>2.5</sub>, las contribuciones africanas son inferiores y oscilan entre 0.7 y 2 µg/m<sup>3</sup> entre el Norte y el Sur, respectivamente. En cuanto a la estacionalidad de dichos aportes africanos, la Figura 4.12 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 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> 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 las directivas 1999/30/CE y 2008/50/CE. Los resultados se presentan en la Figura 4.13, 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.



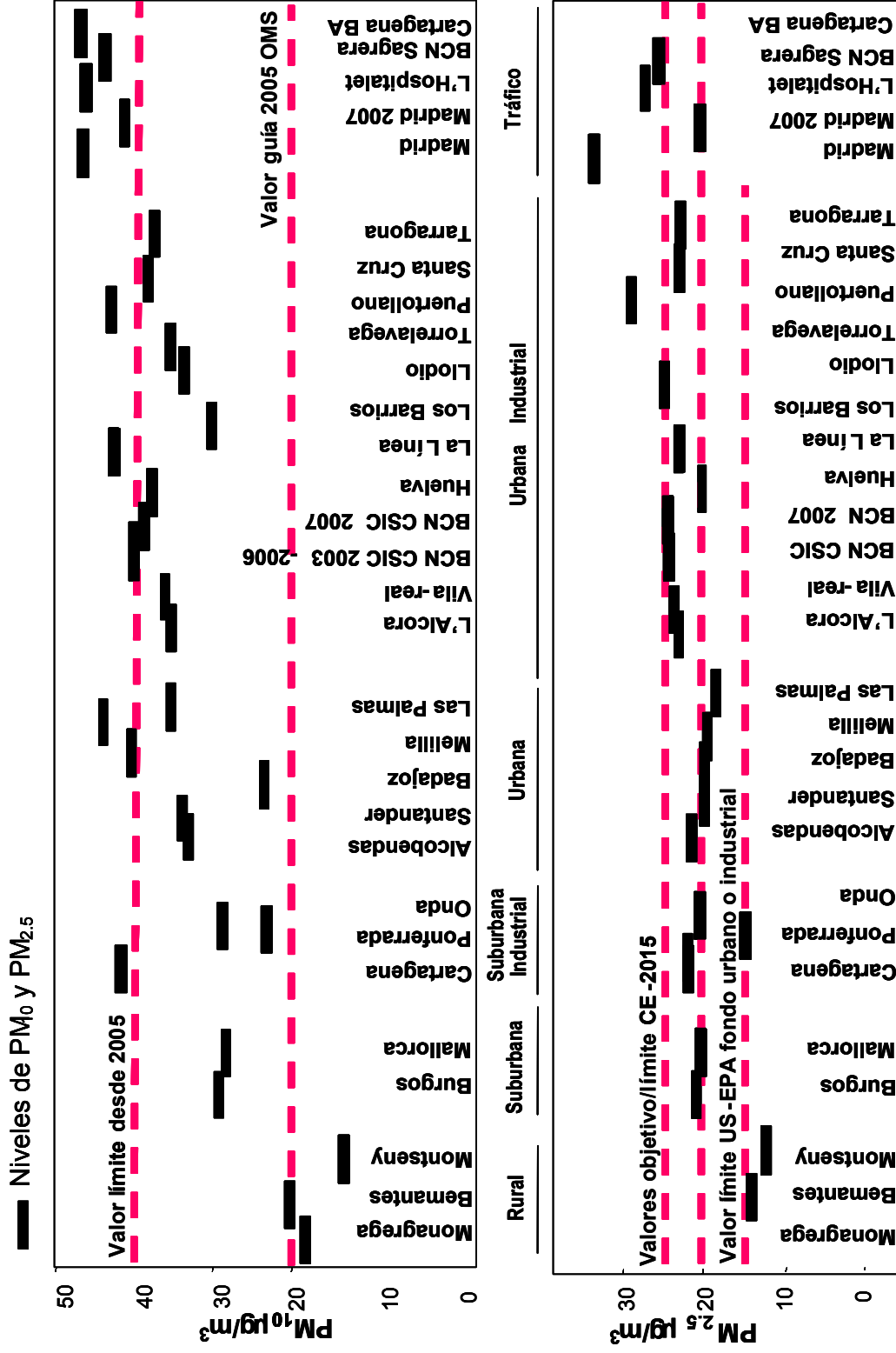


Figura 4. 10. Concentraciones promedio de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> (1999-2007) en las estaciones de medida indicando su ubicación rural-regional, sub-urbana, urbana, industrial o tráfico. La estación de Cartagena BA se incluye como estación de tráfico dada su elevada influencia junto con su carácter industrial..

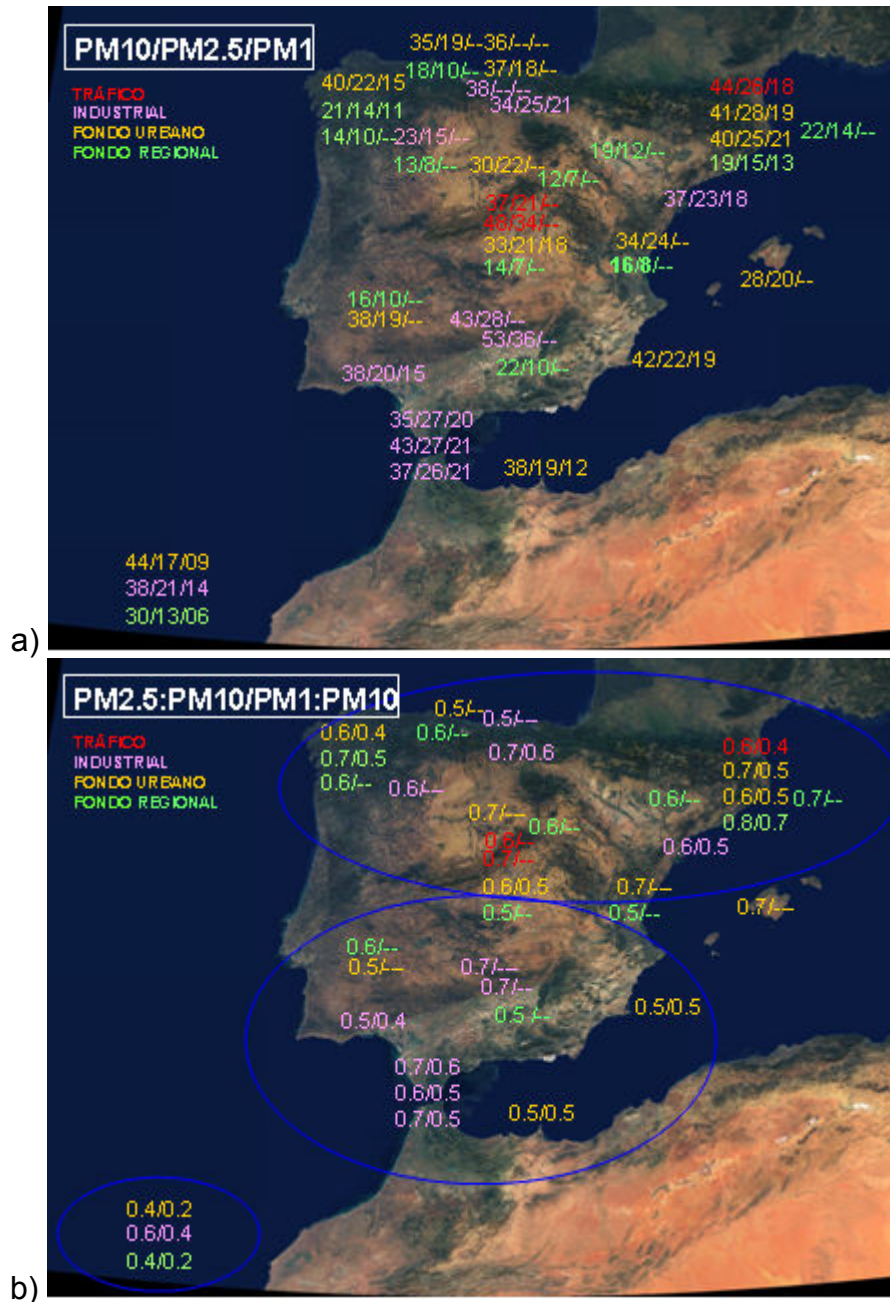


Figura 4.11. Concentraciones promedio de a) PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> (– índice no disponible) en todas las estaciones indicando el tipo de estación (fondo rural, fondo urbano, hotspots de tráfico e industriales), y b) relaciones PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> y PM<sub>1</sub>/PM<sub>10</sub>. Los datos de fondo rural incluyen las estaciones EMEP en España.

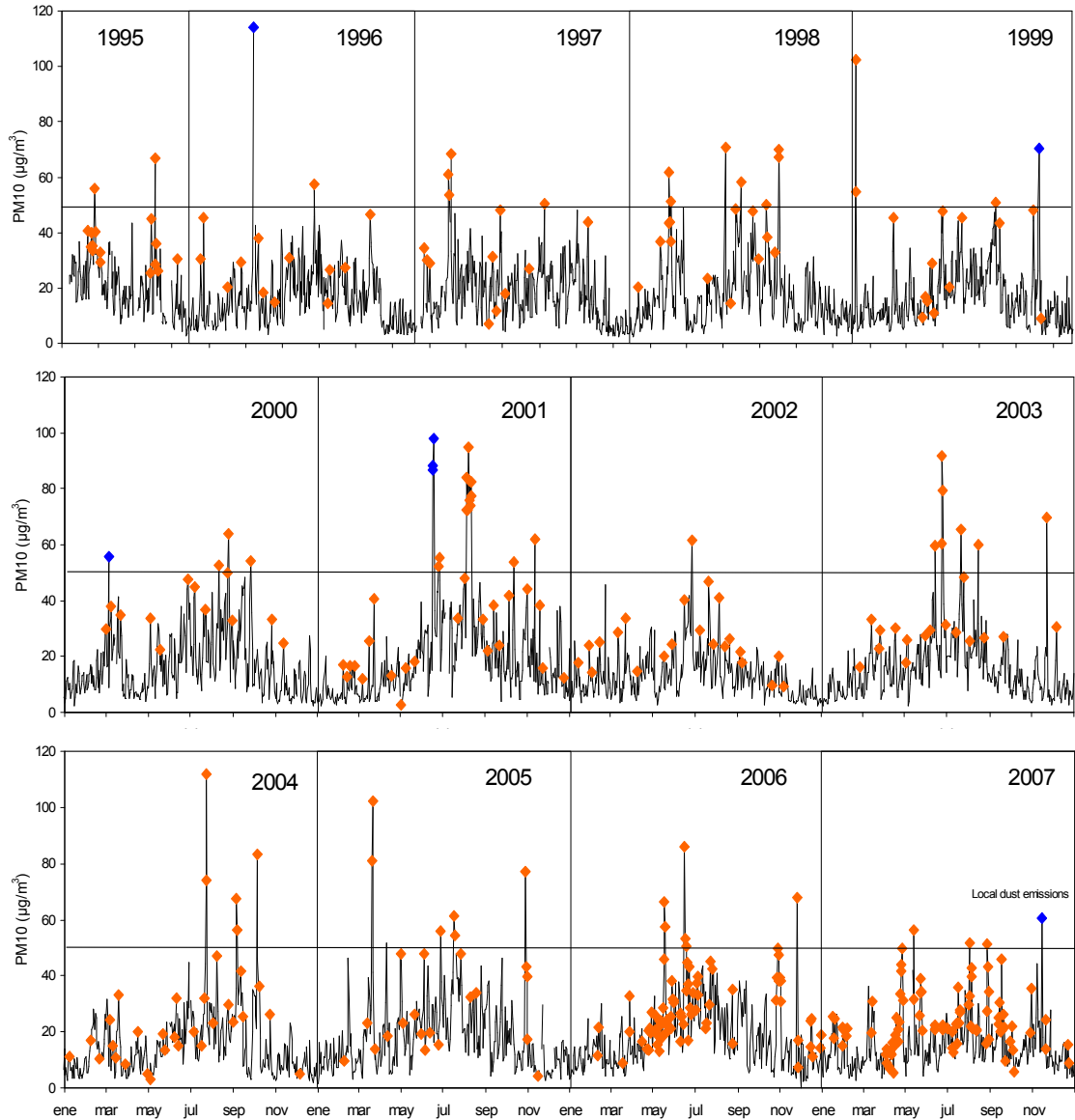


Figura 4.12. Niveles diarios de PM<sub>10</sub> registrados desde 1995 a 2007 en la estación de fondo regional de Monagrega y su relación con la ocurrencia de intrusiones de polvo africano (rombos anaranjados), más frecuentes durante el verano y en algunos años los meses de febrero-marzo. La línea horizontal marca el valor límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>. De las 70 superaciones registradas durante estos años, 60 fueron producidas por intrusiones de polvo africano. Los rombos azules marcan episodios de resuspensión local.

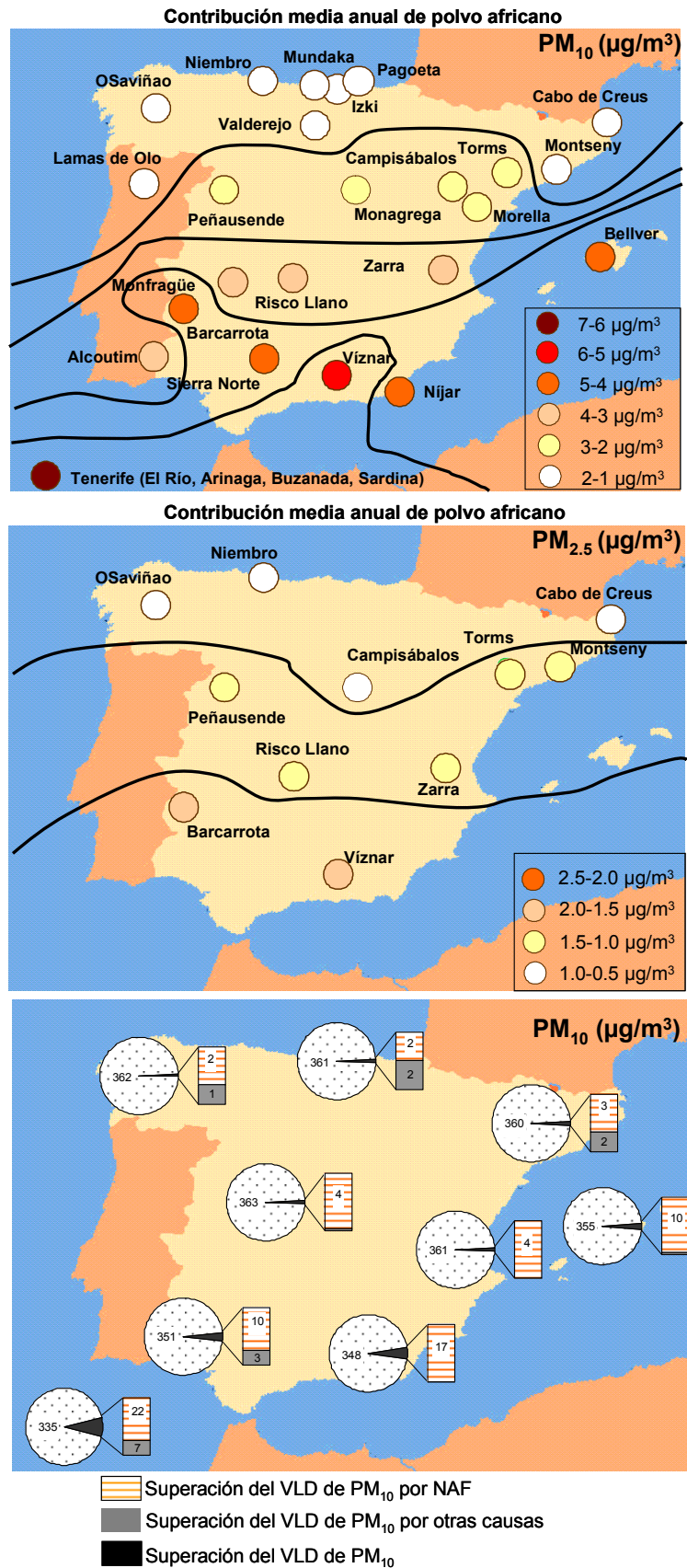


Figura 4.13. Superior y media: Contribución de polvo africano al promedio anual de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. Inferior: Número medio de superaciones anuales del valor límite diario de PM<sub>10</sub> registrado en estaciones de fondo regional de España, distinguiendo entre las de origen africano de las de otras causas.

#### 4.3.4. Composición de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en zonas urbanas

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:

- 1) 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).
- 2) Las altas emisiones de PM de procesos de demolición y construcción.
- 3) La resuspensión de suelos artificiales (parques, parkings,...) en zonas semi-áridas.
- 4) 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 PM<sub>10</sub>. No obstante, en zonas urbanas estos episodios tienen una menor influencia en los niveles medios anuales de PM<sub>10</sub>, 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.

El registro de valores medios anuales de PM<sub>10</sub> en estaciones urbanas de España (Figura 4.14) muestra que son las estaciones urbanas de tráfico las que registran con mayor frecuencia superaciones de los valores límite. Por tanto es ya destacable la gran influencia de las emisiones del tráfico rodado sobre los niveles de PM en aire ambiente urbano.

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 4.15 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.

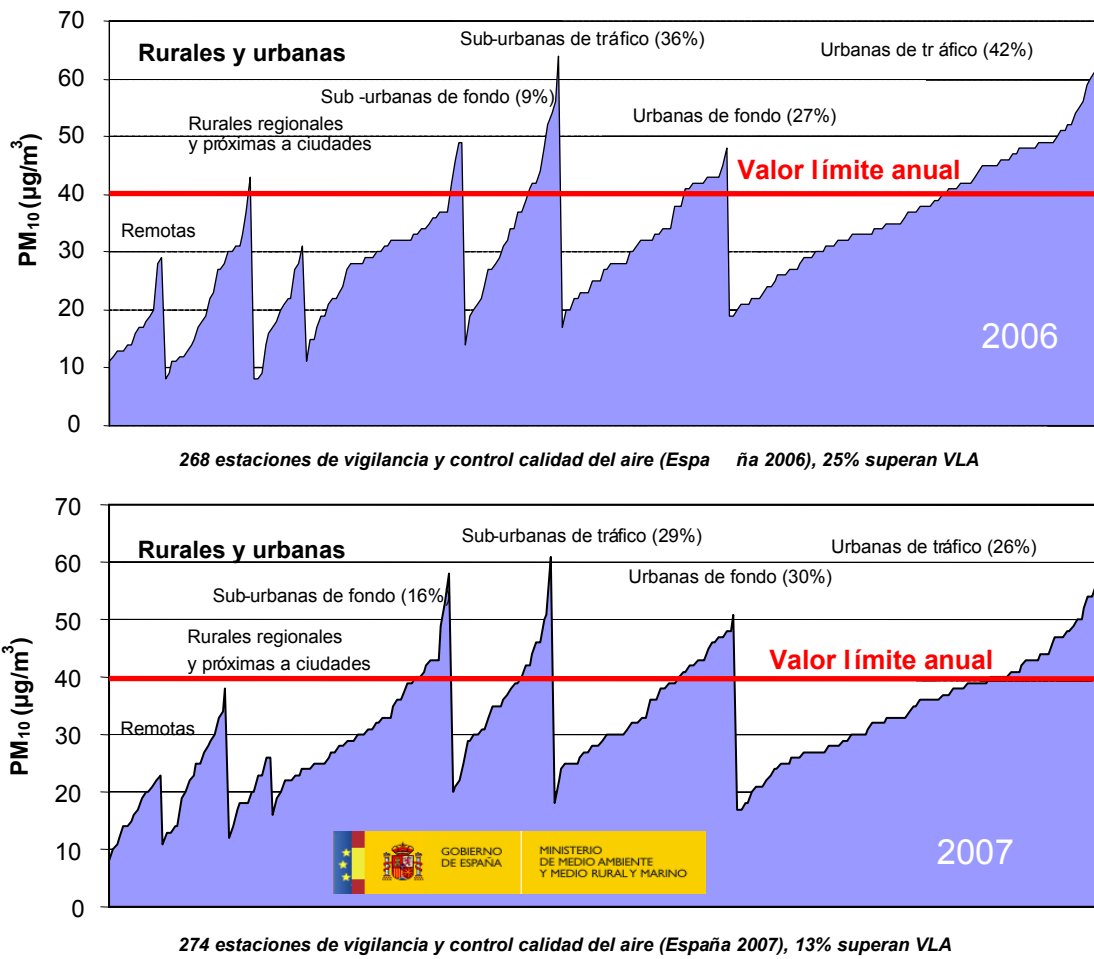


Figura 4.14. Estaciones de control y vigilancia de calidad del aire en España (2006 y 2007). Niveles medios anuales de PM<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>) para estaciones rurales y urbanas. Fuente: Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino.

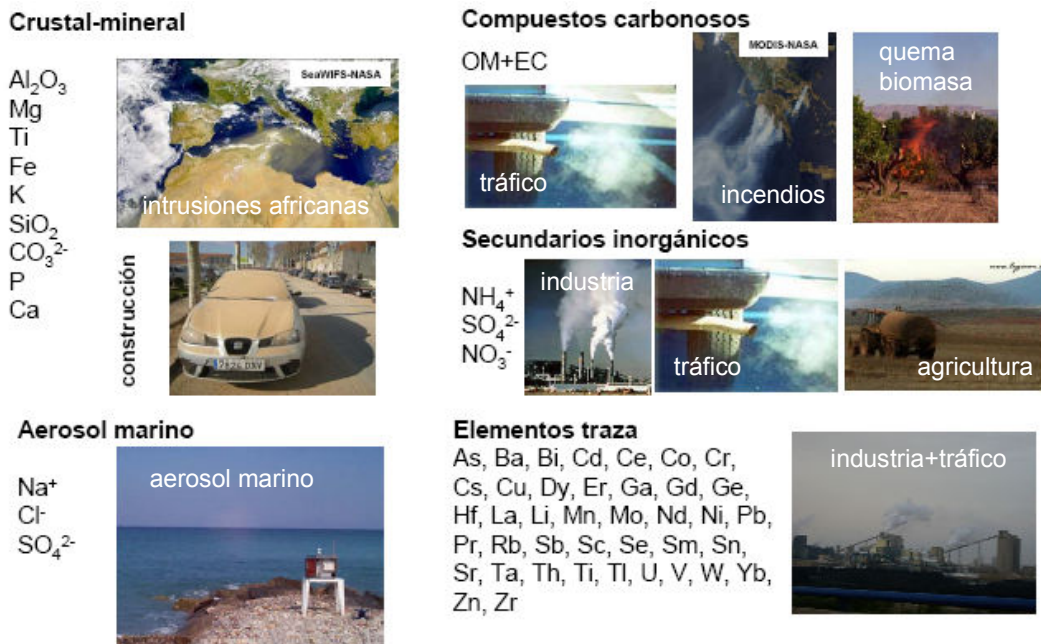


Figura 4.15. Componentes principales de PM y su composición. Fuente: IDAEA, CSIC.

Uno de los componentes mayoritarios del PM son las **partículas carbonosas**. Bajo este término genérico se engloba una gran variedad de compuestos cuyo único nexo en común es estar formados principalmente por carbono (C). Dentro de este grupo se incluye el **carbono orgánico (OC)** que es el 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, etc). 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. 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/m<sup>3</sup> (áreas rurales) hasta 4-11 µg/m<sup>3</sup> para la mayoría de los emplazamientos urbanos y suburbanos, a excepción de los *hotspots* de tráfico intenso en ciudades (hasta 15 µg/m<sup>3</sup> 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/m<sup>3</sup>. Los niveles más altos están asociados con una fuerte influencia del tráfico (Madrid y Barcelona: Figura 4.16).

**El ratio OC/EC** constituye una herramienta útil para la interpretación del origen de los aerosoles carbonosos. La suma de **OM+EC** es frecuentemente utilizada como trazador de las emisiones del tráfico vehicular 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, 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 **SOC** (*Secondary Organic Carbon*). Estos se diferencian así del **carbono orgánico primario**, o **POC** (*Primary Organic Carbon*). 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 et al., 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.

La Figura 4.17 muestra que el ratio OC/TC en PM<sub>2.5</sub> 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 SOC y se diluye el contenido en EC, y por tanto el ratio OC/TC incrementa.

La Tabla 4.5 muestra los ratios POC/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).

Los resultados parecen indicar que cuando nos acercamos a las fuentes vehiculares el ratio POC/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 POC/EC máximos, al menos para zonas de tráfico. Según Mohr et al. (2009) el POC debe multiplicarse por un factor de 1.2 para convertirlo en POA (masa de aerosoles orgánicos primarios) y el SOC por 1.9 para convertirlo en SOA (masa de aerosoles orgánicos secundarios). Los resultados de composición de la materia orgánica de PM respecto a su origen secundario y primario se muestran en la Tabla 4.6.

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/m<sup>3</sup> sobre 11-13 µg/m<sup>3</sup> de la materia carbonosa en PM<sub>10</sub> 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.

Además del tráfico rodado como principal fuente de OM+EC (tanto primario como secundario en el caso de OM), 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.

Tabla 4.6. Ratios carbono orgánico primario/carbono elemental (POC/EC) y % de aerosoles orgánicos primarios (POA) y secundarios (SOA) sobre la materia orgánica total (OM)

	POC/EC	%OM	
		POA	SOA
Madrid	1.1	46	54
Barcelona	1.2	58	42
Melilla	1.4	32	68
Santander	1.4	31	69
Ponferrada	3.3	34	66
Montserrat	5.6	40	60

La **materia mineral o cristal** en PM<sub>10</sub> aumenta su concentración desde <6 µg/m<sup>3</sup> en estaciones de fondo rural, a 6-8 µg/m<sup>3</sup> en emplazamientos suburbanos, y hasta >8 µg/m<sup>3</sup> en prácticamente el resto de estaciones (Figura 4.16). 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 9-16 y 18  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de media anual. Los valores más altos (12-15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 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<sub>2.5</sub> es también elevada cerca de las ubicaciones de tráfico intenso y en emplazamientos industriales específicos (3-6  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ ), aunque las concentraciones son siempre mucho más bajas que en PM<sub>10</sub> (12-15  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ). Sin embargo, a pesar de esta disminución relativa es importante destacar las todavía altas concentraciones absolutas de partículas crustales en la fracción fina (PM<sub>2.5</sub> 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 3-6 y 2-3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente (Figura 4.17), 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.

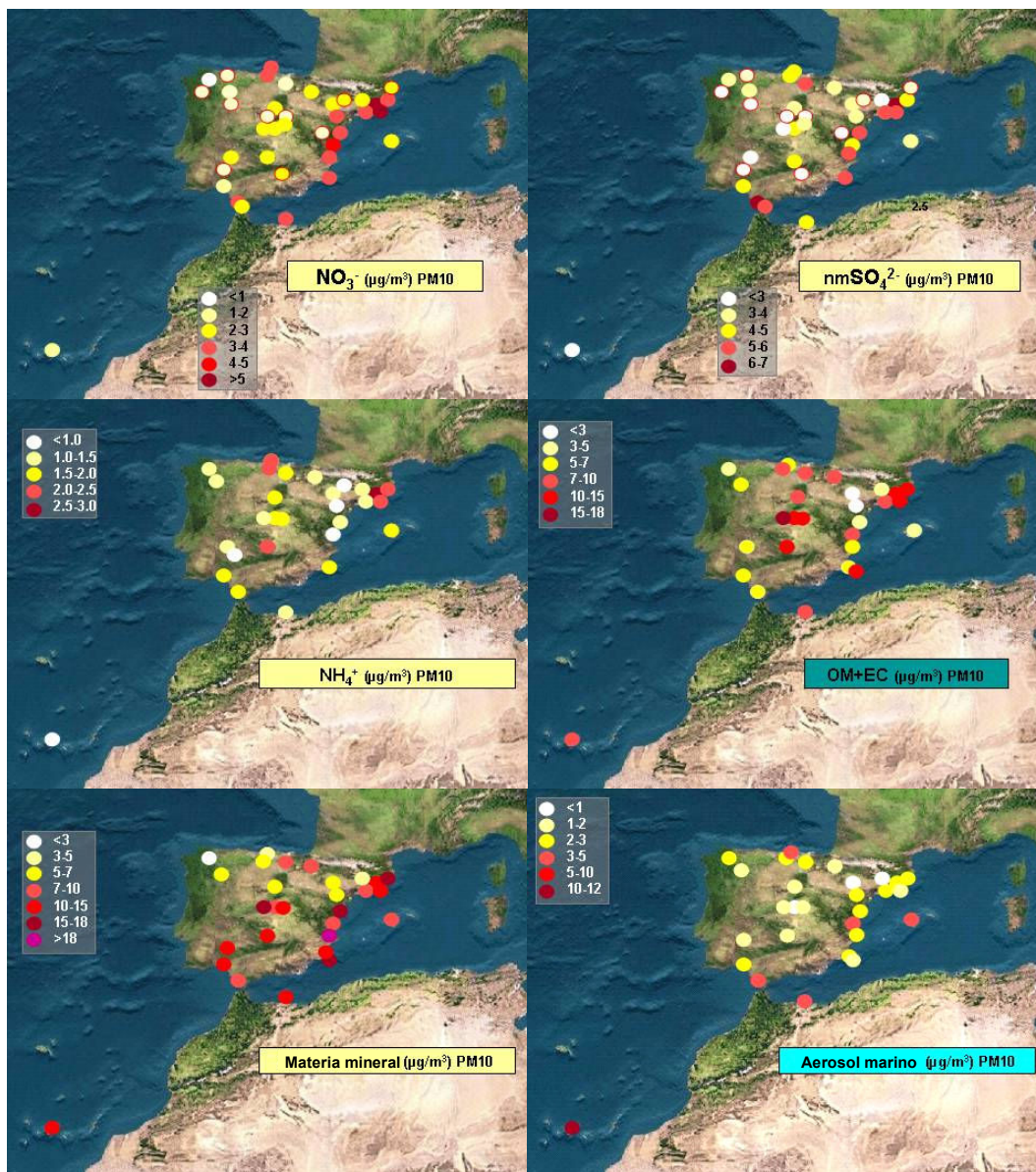


Figura 4.16. Distribución espacial de los niveles de nitrato, sulfato, amonio, compuestos carbonosos (OM+EC), materia mineral y aerosol marino ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en la fracción PM<sub>10</sub>.



Figura 4.17. 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<sub>2.5</sub>.

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 muestreo, aunque pueden superar el valor de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en varias estaciones industriales y de tráfico (Figura 4.16). Una vez más, la fracción fina es inferior a la gruesa (generalmente 65-85%).

Los niveles de **sulfato** no marino en PM<sub>10</sub> (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 ( $4-7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), y la fracción PM<sub>2.5</sub> es siempre menor que la gruesa (70%). Las mayores concentraciones se miden en las áreas caracterizadas por mayores emisiones de SO<sub>2</sub>, 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 4.16).

La mayor parte del sulfato es de granulometría fina debido a la preponderancia del sulfato amónico (Figura 4.17)

El **nitrate** atmosférico resulta de la oxidación de los NO<sub>x</sub>. Este proceso genera HNO<sub>3</sub>, cuya deposición atmosférica es muy rápida. En el caso de que los niveles de amoníaco sean elevados, el HNO<sub>3</sub> forma NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (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 CaCO<sub>3</sub>, del aerosol marino y polvo mineral, respectivamente, y generar nitrate sódico o nitrate cálcico, junto a ácido clorhídrico. Estos nitratos son de granulometría mucho mayor y son la causa de que la disminución de nitrate de PM<sub>10</sub> a PM<sub>2.5</sub> sea notable (Figuras 4.16 y 4.17).

Debido a que aproximadamente el 80 % de las emisiones de NO<sub>x</sub> se deben al tráfico rodado, podemos considerar éste como la principal fuente de nitratos. Los niveles de nitrate 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 4.16 y 4.17). 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 nitrate muy diferentes (2 y 4 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub> respectivamente). Así mismo, Madrid con una flota de vehículos muy superior al resto de las ciudades españolas presenta niveles de nitrate próximos a 2.5 µg/m<sup>3</sup>, 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/m<sup>3</sup>.

Una posible explicación para este gradiente espacial se apoya en los mayores niveles de **amonio** (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) característicos de la costa mediterránea y en especial del NE peninsular, consecuencia de las emisiones agrícolas y ganaderas (Figura 4.18). De este modo, los máximos niveles de nitrate (4-6 µg/m<sup>3</sup>) 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 nitrate entre 2-3 µg/m<sup>3</sup>, y los niveles mínimos se registran en la estación rural del Norte de la península (Bemantes, 1 µg/m<sup>3</sup>). Otra posible causa es la elevada humedad en zonas costeras, que puede favorecer la oxidación de NO<sub>x</sub> a HNO<sub>3</sub> y la consiguiente formación de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

Los niveles de amonio en las fracciones fina y gruesa son <2 µg/m<sup>3</sup> en todas las estaciones analizadas excepto aquellas de Barcelona, Santander y Torrelavega y Puertollano (Figura 4.16). En todos los casos se debe a los altos contenidos de nitrate 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<sub>x</sub> del tráfico rodado) se emite en un escenario regional con elevadas emisiones agropecuarias de amoníaco (Cataluña, Murcia, Cantabria, ..... ) se forma nitrate amónico con el consiguiente incremento marcado de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>; teniendo además el nitrate amónico un tiempo de residencia en la atmósfera de varios días o incluso una semana.

Estas consideraciones son muy relevantes a la hora de elaborar planes y programas para la mejora de la calidad del aire. Mientras las concentraciones de amoníaco, con origen mayoritario en las emisiones agropecuarias, sean elevadas, la reducción de los niveles de PM secundario inorgánico será difícilmente alcanzables.

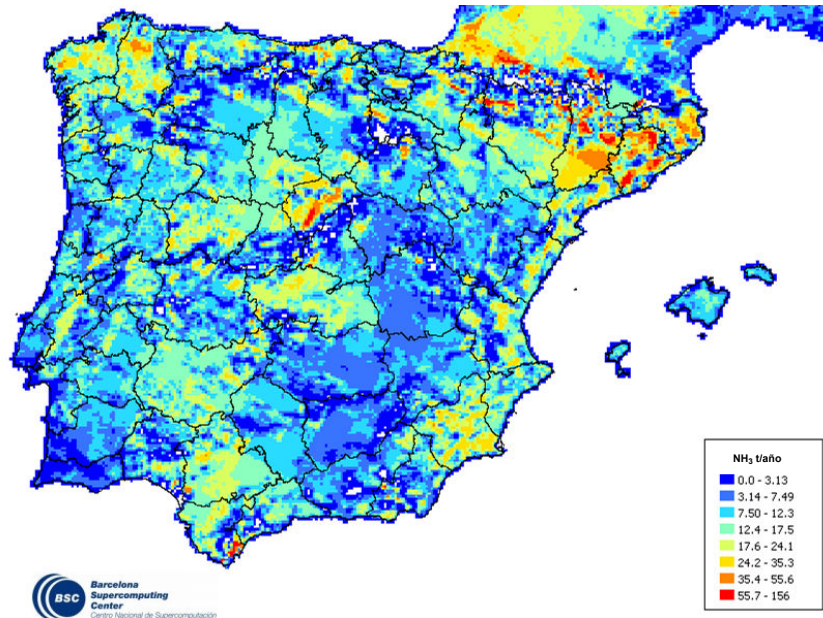


Figura 4.18. Emisión atmosférica anual de amoníaco en España 2004. Cortesía del Barcelona Super Computing Centre, Dr Oriol Jorba.

En el caso del **aerosol marino**, se observa la misma preferencia por la fracción gruesa (Figuras 4.16 y 4.17). Tal como era de esperar, los niveles de aerosol marino son especialmente reducidos en el interior peninsular (alrededor de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y se duplican en entornos costeros, llegando a alcanzar  $11.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en la estación de Las Palmas de Gran Canaria (Figura 4.16). La contribución del aerosol marino en PM<sub>10</sub> 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. 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<sub>2.5</sub> son inferiores y siempre menores de  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Figura 4.17).

A modo de resumen, en la Figura 4.19 y las Tablas 4.7a, 4.7b y 4.8 se muestran los rangos de variación de los principales componentes de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en estaciones españolas en función del tipo de estación: fondo rural, fondo urbano, y *hotspots* de tráfico o industriales.

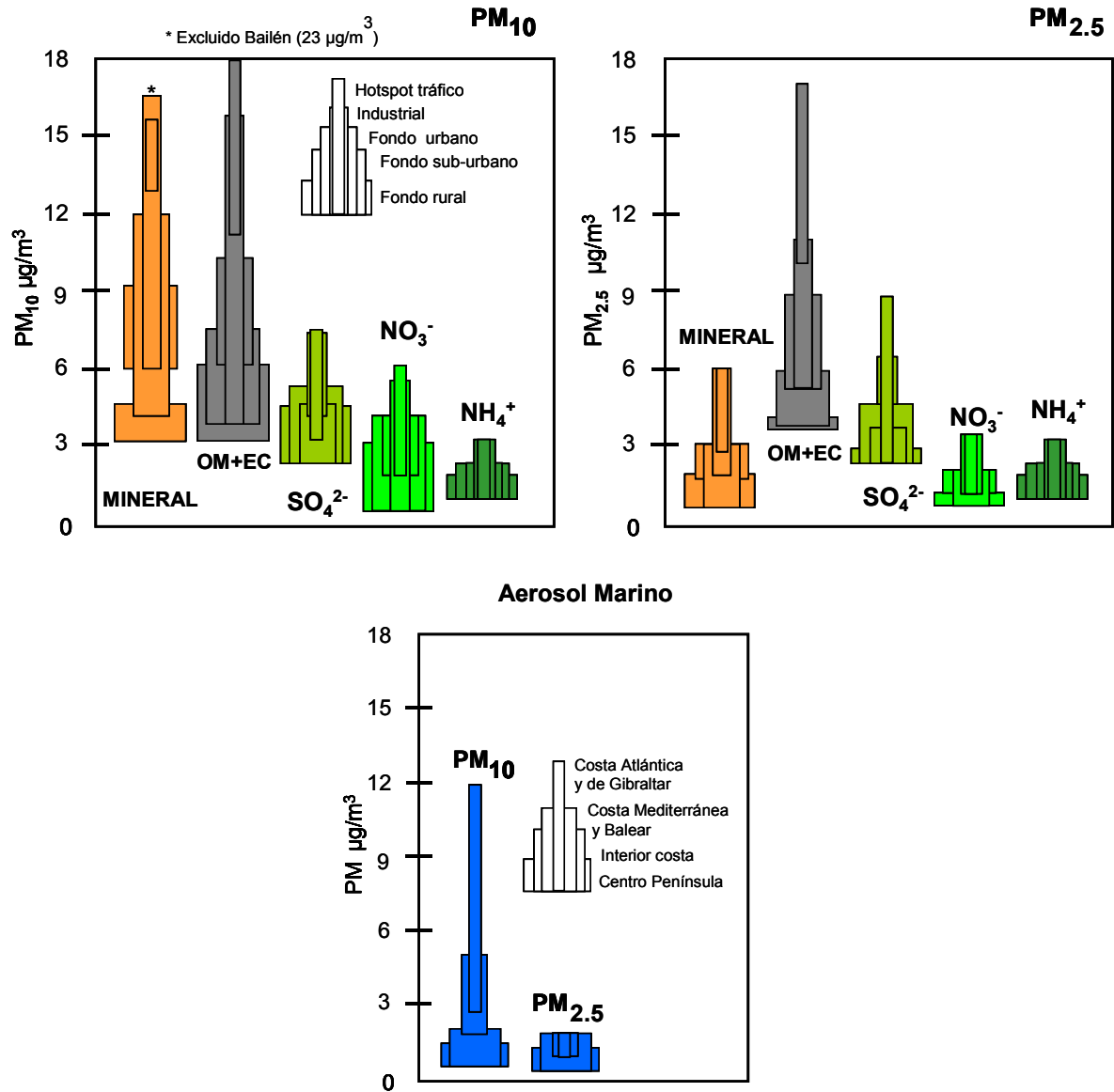


Figura 4.19. Rango habitual de niveles de los principales componentes (materia mineral, materia orgánica + carbono elemental, aerosol marino, sulfato, nitrato y amonio) de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en estaciones de fondo rural, fondo urbano, y *hotspots* de tráfico e industriales en España.

Tabla 4.7a. Composición de PM<sub>10</sub> en diferentes ubicaciones de España. N: número de muestras; OM+EC, materia orgánica + carbono elemental; CIS: compuestos inorgánicos secundarios; nmSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 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, Hueiva; 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 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	ALC	BA	MEL	SANT	LPM	
µg/m <sup>3</sup>	Fondo rural															
PM <sub>10</sub>	21	19	19	24	ND	29	28	45*	23	28	32	32	39	35	44	
N	132	87	157	10	77	98	86	92	100	270	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	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	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	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	6.4	5.7	9	10	4.9	
nmSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	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	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	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	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	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	
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	
%	Fondo sub-urbano															
OM+EC	13	29	20	12	ND	27	18	10	31	14	33	21	22	17	18	
Mineral	25	13	25	19	ND	21	28	37#	30	34	27	28	28	13	26	
Marino	3	14	3	7	ND	4	11	5	4	3	4	5	13	14	26	
CIS	36	27	32	28	ND	22	27	22	25	22	20	18	23	29	11	
nmSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	18	16	15	14	ND	10	14	10	14	15	9	8	11	12	6	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12	5	11	13	ND	7	8	8	6	4	6	7	8	11	4	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6	7	6	2	ND	6	5	4	5	3	5	3	4	6	2	
indet.	23	17	21	8	ND	27	16	25	9	28	17	28	13	24	18	

Tabla 4.7a (continuación).

	L'AL	TOR	BCN- CSIC	HUE	ALG	LBAR	LIN	VLR	LLO	PUE	BAIL	CAR- BA	T	Hotspots de tráfico			
														M-99	M-07	L'H	BCN- SAG
$\mu\text{g}/\text{m}^3$																	
PM <sub>10</sub>	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 <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	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 <sub>3</sub> <sup>-</sup>	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 <sub>4</sub> <sup>+</sup>	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 <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12	12	12	13	13	19	15	13	17	11	11	11	13	9	7	14	11
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4	10	11	5	9	8	9	5	5	7	5	6	11	4	6	12	8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	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 4.7b (continuación).

	L'AL	TORR	BCN- CSIC	HUE	ALG	LBAR	LIN	VLR	LLO	PUE	STC	BAIL	CAR- BA	T	M-99			BCN- SAG	
															M-07	L'H	Hotspots de tráfico		
* µg/m <sup>3</sup>																			
PM <sub>2.5</sub>	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 <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	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 <sub>3</sub> <sup>-</sup>	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 <sub>4</sub> <sup>+</sup>	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 <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ND	ND	14	19	16	ND	20	ND	20	13	16	17	ND	18	11	11	17	15	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ND	ND	10	3	5	ND	4	ND	3	7	3	5	ND	9	4	7	11	8	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	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	

Tabla 4.8. Rangos típicos de valores medios anuales (en µg/m<sup>3</sup>) de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> y sus diferentes componentes, en España.

µg/m <sup>3</sup>	REG		SUB		URB		URB-IND		TRAF	
	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min
PM <sub>10</sub>	21	16	29	23	44	32	62	28	50	41
OM+EC	6	3	8	4	10	6	15	4	18	11
Mineral	5	3	9	6	12	4	16	6	15	13
Marino	3	1	3	1	12	1	5	1	2	1
CIS	8	5	10	6	10	5	12	6	15	7
nmSO <sub>42-</sub>	4	3	5	3	4	2	7	4	7	3
NO <sub>3-</sub>	3	1	4	1	4	2	5	1	6	2
NH <sub>4+</sub>	1	1	2	1	2	1	2	1	3	1
Indet	5	3	11	2	9	5	14	6	7	6
PM <sub>2.5</sub>	14	12	22	16	25	18	33	19	35	21
OM+EC	4	4	6	4	9	5	11	5	17	10
Mineral	2	1	3	2	3	1	6	2	6	3
Marino	1.0	0.2	0.9	0.6	1.6	0.5	1.4	0.5	0.9	0.5
CIS	5	4	7	5	7	3	9	5	13	5
nmSO <sub>42-</sub>	3	3	4	2	3	2	6	4	6	2
NO <sub>3-</sub>	1.2	0.4	1.7	0.9	2.0	0.4	3.0	0.5	4.0	1.3
NH <sub>4+</sub>	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	4	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.

Por último, en lo referente a **elementos traza**, la Tabla 4.9 y la Figura 4.20 muestran los rangos de concentración de los elementos traza determinados en estaciones españolas (Querol et al., 2008, y resultados del presente estudio). 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 ng/m<sup>3</sup>, y únicamente Zr, Mo, Ni, V, Ti, Ba, Cu, Pb, Zn (en orden creciente) superan el valor de 1 ng/m<sup>3</sup>. Los niveles de los elementos traza aumentan según lo hace 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 también al 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.
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. Destaca especialmente el caso de Santander con respecto al Mn (elemento regulado por la OMS por sus

- propiedades oxidativas), donde se registra un promedio anual de 166 ng/m<sup>3</sup> que contrasta con el valor límite de 150 ng/m<sup>3</sup> establecido por la OMS. Estas elevadas concentraciones son debidas a la influencia de un foco industrial cercano.
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 una 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. Merece 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/m<sup>3</sup> establecido para Pb en 2005 por las directivas 1999/30/CE y 2008/50/CE y el Real Decreto 1073/2002, no se supera en ninguna de las estaciones de muestreo. Las concentraciones de Pb en entornos urbanos son generalmente inferiores a 30 ng/m<sup>3</sup>. En cuanto a As, Cd y Ni, los valores objetivos establecidos por la directiva 2004/107/CE y el Real Decreto 812/2007 (6 ngAs/m<sup>3</sup>, 5 ngCd/m<sup>3</sup> y 20 ngNi/m<sup>3</sup>) 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, aunque sin superarlo desde 2005. Los niveles de Mn registrados en Santander durante 2007 han de ser calificados como de muy elevados, ya que superan la media anual de 150 ng/m<sup>3</sup>, recomendados por las guías de calidad del aire de la OMS. Además de estas observaciones, otros estudios realizados por nuestro grupo de trabajo 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, las zonas de calidad del aire españolas se encuentren en dificultades frente al cumplimiento de requisitos establecidos por directivas europeas y normativa nacional de calidad del aire referentes a niveles de elementos traza en aire ambiente.

Tabla 4.9. Rangos de concentración anual de elementos traza (ng/m<sup>3</sup>) en PM<sub>10</sub> 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/m<sup>3</sup>, valor recomendado OMS 150 ng/m<sup>3</sup>).

ng/m <sup>3</sup>	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	<b>2.0</b>
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	<b>0.07</b>
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	<b>83</b>	25	52	71	35	22	66	33	56	<b>99</b>
V	2	5	2	12	8	<b>25</b>	6	12	8	<b>21</b>	4	6	<b>138</b>
Cr	1	1	2	8	<b>25</b>	<b>35</b>	2	3	3	5	3	7	3
Mn	5	5	4	29#	<b>87</b>	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	<b>0.8</b>	0.4	0.7	0.6
Ni	2	3	2	7	<b>33</b>	<b>24</b>	4	7	4	<b>9</b>	3	4	<b>24</b>
Cu	2	8	7	<b>112</b>	33	15	<b>67</b>	17	20	28	4	11	<b>66</b>
Zn	12	26	14	<b>97</b>	<b>420</b>	103	41	<b>492</b>	31	56	45	<b>194</b>	21
Ga	0.1	0.2	0.1	0.3	0.4	0.3	<b>0.4</b>	0.2	0.1	0.4	0.2	0.4	<b>1.2</b>
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	<b>2.8*</b>	1.8	1.2	<b>4.9</b>	1.0	0.5	2.1	1.7	<b>5.2</b>	1.6
Se	0.3	0.5	0.3	1.3	<b>2.8</b>	0.7	1.3	0.6	0.5	0.7	1.0	<b>2.4</b>	<b>2.2</b>
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	<b>5.6</b>
Sr	1	5	3	<b>10</b>	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	<b>10</b>	2	5	2	2	2	7	10	<b>21</b>	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	<b>16</b>	<b>20</b>	4	2	2	8	2	5	4
Cd	0.2	0.2	0.1	0.7	<b>1.2</b>	0.3	0.6	<b>0.7</b>	0.1	0.3	0.6	<b>1.6</b>	0.3
Sn	1	1	1	6	<b>38</b>	2	2	2	1.7	2.3	1	1	NA
Sb	0.6	0.6	1	<b>17</b>	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	<b>0.23</b>	0.14	<b>0.31</b>	<b>0.47</b>
Ba	5	8	4	<b>35</b>	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	<b>0.9</b>	0.3	0.6	<b>1.2</b>
Ce	0.2	0.4	0.4	1.3	0.4	0.9	0.9	0.7	0.5	1.2	0.7	<b>1.9</b>	<b>2.0</b>
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	<b>2.7</b>	<b>2.2</b>
Pb	5	9	7	25	<b>103</b>	19	25	20	8	25	35	<b>106</b>	28
Bi	0.1	0.1	0.1	<b>1.0</b>	0.5	0.2	<b>1.0</b>	0.2	0.1	0.2	0.4	<b>1.4</b>	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

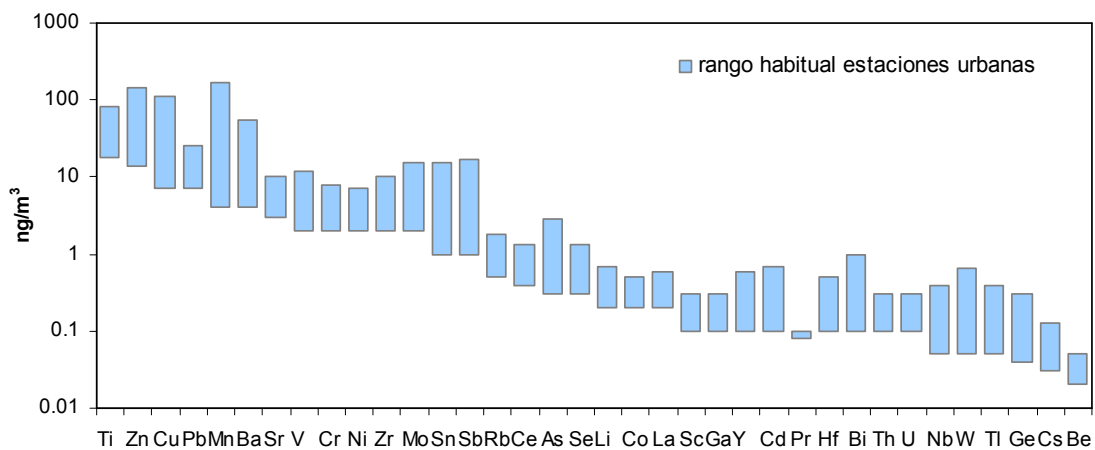


Figura 4.20. Rango habitual de niveles de elementos traza en PM<sub>10</sub> en estaciones urbanas de España.

#### 4.3.5. 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 del presente estudio, para las estaciones de medida analizadas anteriormente al año 2007 se aplicó el modelo Principal Component Analysis (PCA-MLRA, Thurston & Spengler, 1985), y para las estaciones de estudio en 2007 se aplicó Positive Matrix Factorization (PMF, Paatero & Tapper, 1994).

Las Figuras 4.21 y 4.22 muestran los resultados obtenidos tras la aplicación de ambos modelos receptores a las bases de datos de especiación química de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> (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 10% y el 46% de PM<sub>10</sub> y 6% y 48% de PM<sub>2.5</sub>, 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 o Melilla (36-43% de PM<sub>10</sub>), 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 4.21 y 4.22 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 PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> se ha detectado en todas las zonas de estudio. En promedio las estaciones urbanas presentan un 14-16% de PM<sub>10</sub>, excepto Barcelona que puede llegar hasta un 20%. En las zonas costeras, insulares y de fondo regional esta contribución suele ser menor. En PM<sub>2.5</sub>, la contribución es inferior y está en la mayoría de los casos entre el 5 y el 10%.

**Industrial:** la fuente industrial agrupa desde industrias específicas (acerías, cobre, etc.) hasta las emisiones de los buques, dependiendo de la zona de estudio. Su contribución es máxima en Puertollano, Bemantes y la zona cerámica, Huelva y Monagrega, donde se alcanzan valores desde el 37 al 27% de PM<sub>10</sub>, y algo inferiores en PM<sub>2.5</sub>. 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 ataque como procedentes del tráfico marítimo (como Gibraltar), la contribución de éstas a los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> 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 (SO<sub>2</sub>, principalmente de la industria y de los buques, y NH<sub>3</sub>, procedente en su gran mayoría de las emisiones agropecuarias). Consecuentemente, su contribución a los niveles de PM<sub>10</sub> no presenta variaciones especialmente significativas entre las distintas estaciones de medida, y oscila en 17-23% 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<sub>2.5</sub>, la contribución del sulfato secundario oscila en 27-38% 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 (NO<sub>2</sub>, principalmente del tráfico vehicular y de la industria, y NH<sub>3</sub>, 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 PM<sub>10</sub> presenta variaciones entre las distintas estaciones de medida, con contribuciones máximas en la costa mediterránea (10-16% de PM<sub>10</sub>). En PM<sub>2.5</sub>, la fuente de nitrato regional se identifica en un número limitado de zonas de estudio (5 estaciones de medida), con contribuciones variables en 5-18% de la masa. Una excepción la constituye Burgos, pero ésta es debida a que en PM<sub>10</sub> se agrupa el nitrato en la fuente de sulfato regional, mientras que en PM<sub>2.5</sub>, 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 PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> 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 de 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 3-16% para PM<sub>10</sub> y 2-10% para PM<sub>2.5</sub>.

**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 PM<sub>10</sub> en Puertollano, hasta el 9 y el 13% de Madrid y Ponferrada. En PM<sub>2.5</sub> su contribución se duplica, 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 PM<sub>10</sub> en las Palmas y el 20% en Santander. La zona insular mediterránea puede registrar contribuciones de aerosol marino de 16% de PM<sub>10</sub> (Bellver en Palma), mientras que la costa mediterránea peninsular y africana alcanza valores en el rango de 5 a 15% de PM<sub>10</sub>, 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<sub>2.5</sub>, casi todas las zonas de estudio presentan contribuciones de aerosol marino inferiores a 3%, excepto Santander, la zona de Gibraltar y las Palmas, donde se registran contribuciones del 8 al 13%.

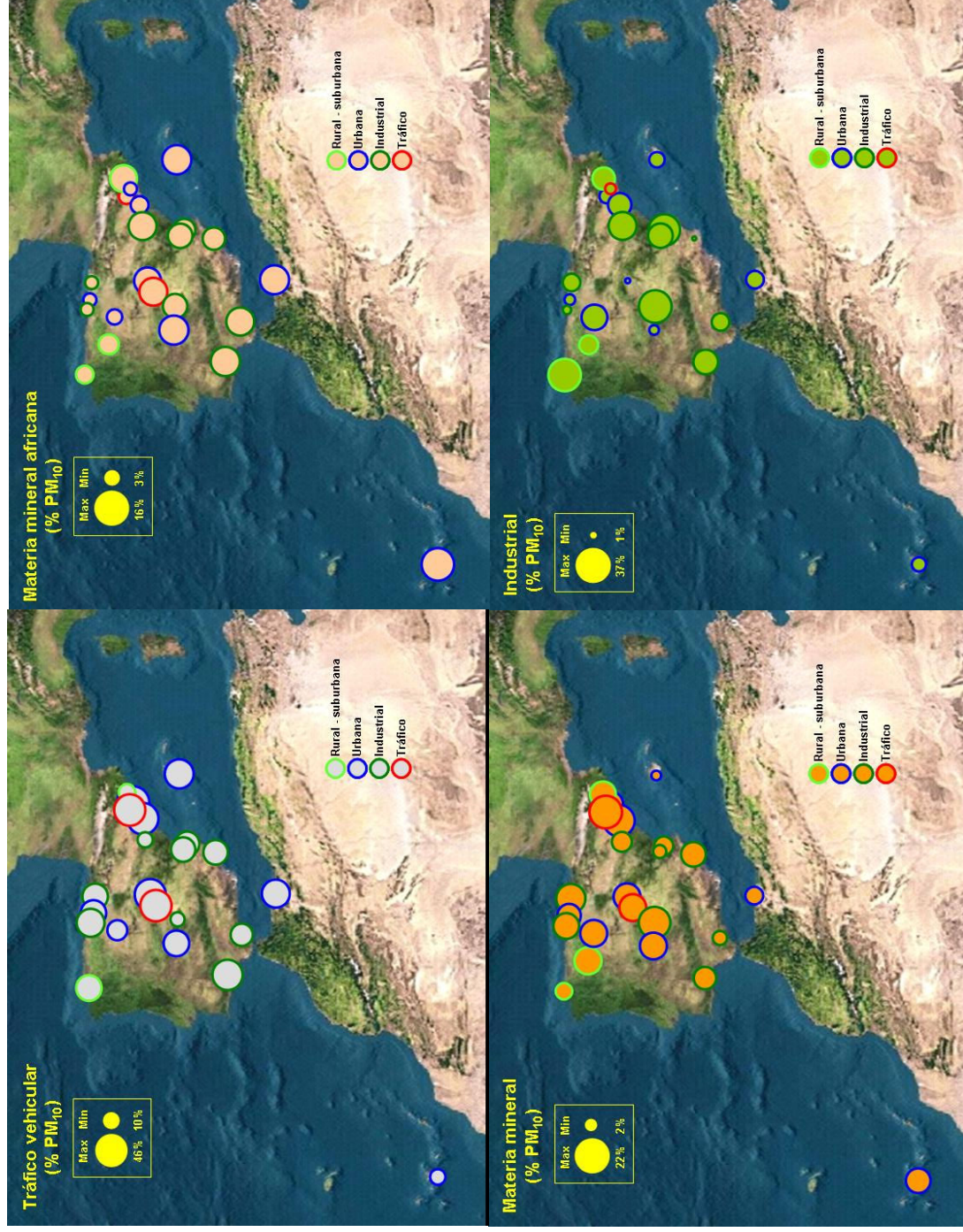


Figura 4.21. Contribución de las principales fuentes a los niveles de  $PM_{10}$ .



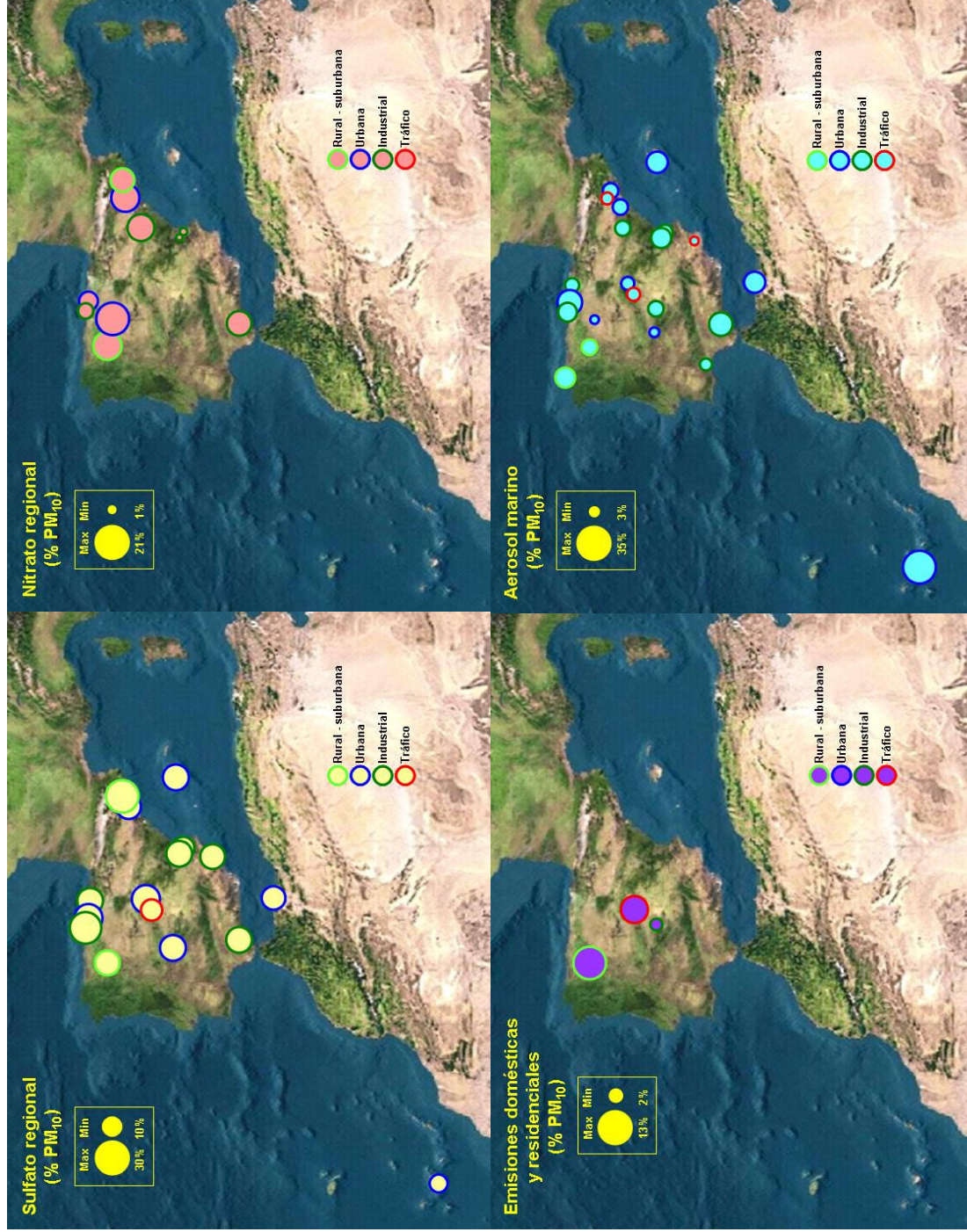


Figura 4.21. Continuación.

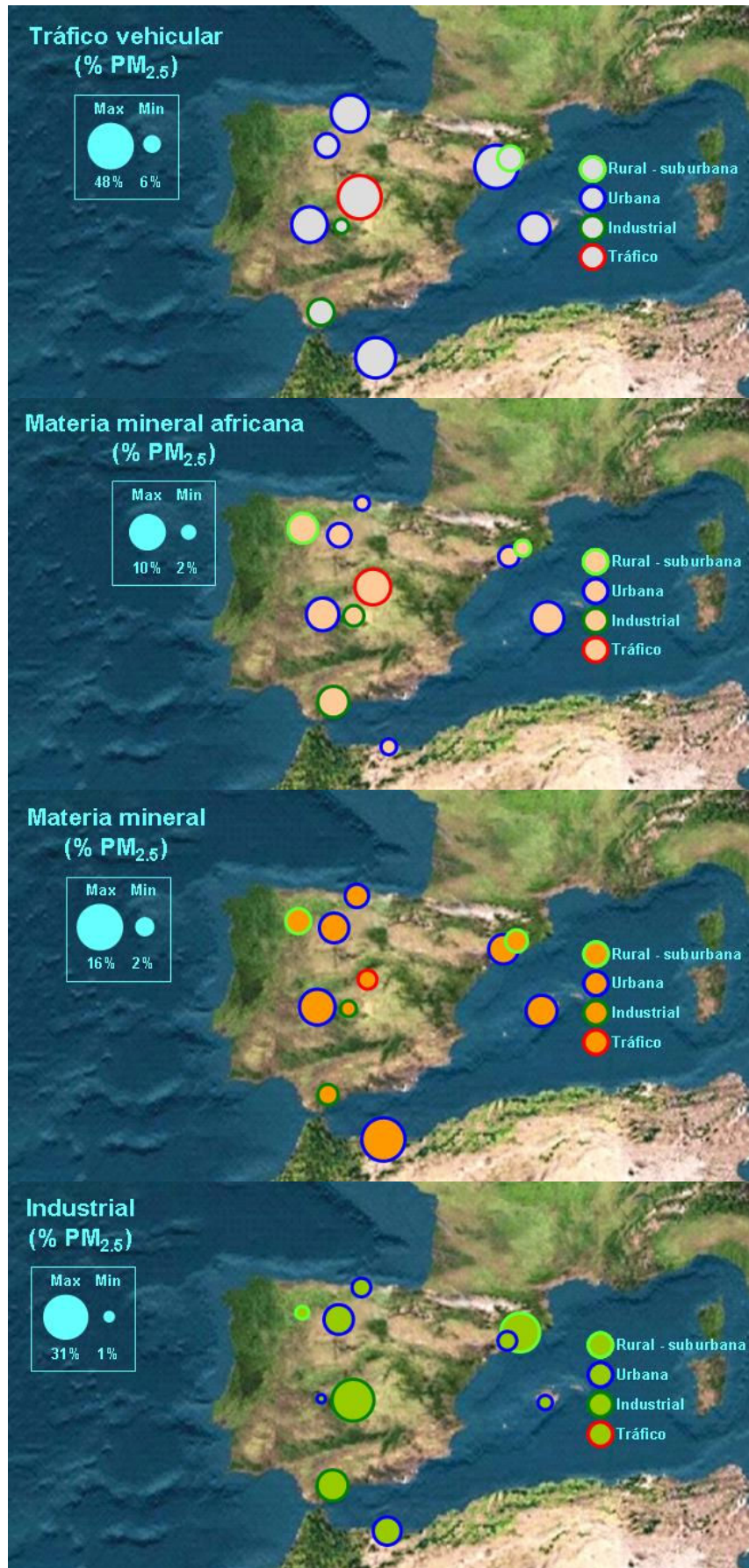


Figura 4.22. Contribución de las principales fuentes a los niveles de  $PM_{2.5}$ .

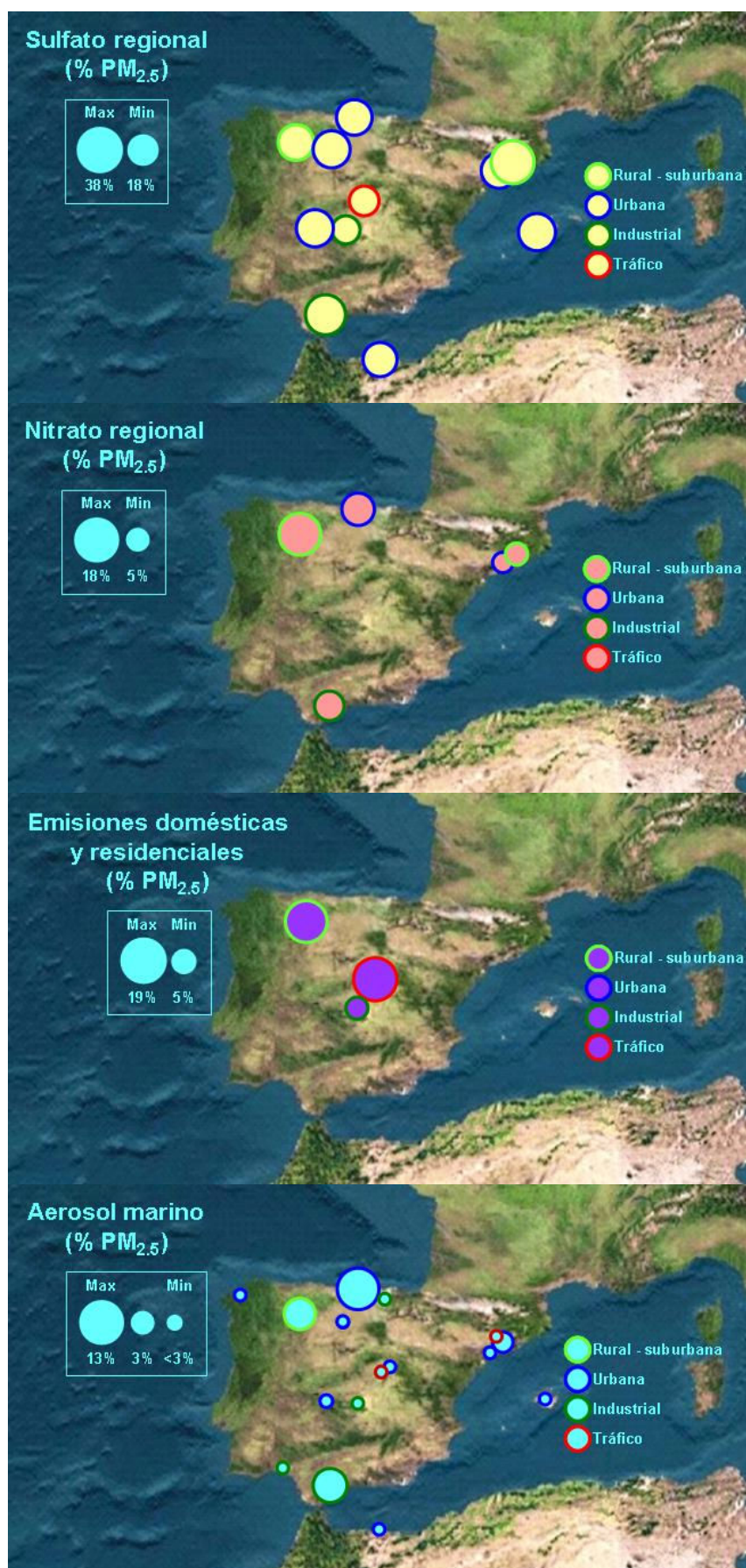


Figura 4.22. Continuación

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1. Niveles de PM y NO<sub>2</sub>

El estudio llevado a cabo en un elevado número de emplazamientos de medida de material particulado (PM) en España durante 1999-2007, ha permitido determinar las importantes variaciones que se producen en los niveles medios de concentración de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> y en su composición química, entre sus distintas regiones geográficas y entornos ambientales (urbanos, suburbanos, de tráfico, industriales, rurales). En diferentes entornos industriales y de tráfico considerados “hotspots”, los niveles medios de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> registrados superan con frecuencia los valores límite, objetivo y de obligación establecidos por la normativa ambiental (Directiva 2008/50/CE). La variabilidad existente entre los distintos emplazamientos de medida en lo que se refiere a niveles de concentración de PM y a la superación de los valores límite está relacionada con la existencia de distintos patrones, tanto de emisión de fuentes antropogénicas y naturales de partículas, como patrones climáticos y de reactividad/estabilidad de algunas especies presentes en la composición del PM.

Los datos utilizados en este estudio fueron obtenidos por medio del método gravimétrico, usando captadores de alto volumen para PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> (en la mayoría de los emplazamientos utilizando equipos de referencia en la UE) y filtros de micro-fibra de cuarzo. Los filtros de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> fueron analizados químicamente para la determinación del contenido de los principales compuestos y elementos mayoritarios y trazas. En esta sección se presentan únicamente resultados de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, dado que se cuenta con datos de PM<sub>1</sub> en solamente una estación de medida (Barcelona-CSIC).

Así, dependiendo de las características del emplazamiento de medida, las concentraciones de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> (en µg/m<sup>3</sup>) durante el periodo 1999-2007 fueron incrementando desde los siguientes rangos: 13-21 y 8-12 en estaciones EMEP, 14-21 y 12-17 en estaciones rurales, 28-42 y 18-28 en estaciones urbanas, 28-47 y 15-28 en fondo urbano-industrial, hasta alcanzar 37-48 y 21-34 en estaciones de tráfico intenso o “hotspots” de tráfico (Figura 5.1).

La actividad antropogénica es la causa principal que influye sobre los niveles de contaminación atmosférica en las escalas temporales horaria y diaria. Sin embargo se ha encontrado también una clara relación entre las intrusiones de polvo desértico africano y el número de superaciones del valor límite diario de PM<sub>10</sub>. La contribución de estos procesos de transporte de partículas a larga distancia a los niveles medios anuales de PM ha sido especialmente relevante en las regiones del Sur y Centro de la Península, Melilla y en los archipiélagos Canario y Balear. También se ha cuantificado la contribución anual media de los episodios africanos a los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. Existe del mismo modo una gran variación, desde el norte de la Península, con contribuciones anuales 1-2 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y <1 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>, a Canarias, Melilla, Baleares y el sur de la Península con 4-6 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup> y 1-2 µgPM<sub>2.5</sub>/m<sup>3</sup>.

Los factores con mayor influencia en la variabilidad temporal de los niveles de concentración de PM incluyen los episodios de contaminación antropogénica registrados a escala local (principalmente emisiones del tráfico, con algunas excepciones industriales, demolición-construcción, emisiones domésticas y residenciales), seguidos de los episodios de contaminación de origen natural y antropogénica producidos a escala regional, y de los episodios africanos. Es necesario resaltar también que los mayores índices de radiación solar incidente registrados en los meses de verano favorecen la formación de partículas secundarias, así como la

resuspensión de polvo mineral por procesos convectivos en entornos semiáridos de la Península.

En el caso del  $\text{NO}_2$ , se superan los valores límite diarios de la Directiva 2008/50/CE en una proporción similar a los de PM. Pero en este caso la gran mayoría de dichas superaciones es debida de forma casi exclusiva al tráfico rodado. Así alrededor del 60% de las estaciones de tráfico de España incumple el futuro valor límite anual de  $\text{NO}_2$ , establecido en  $40 \mu\text{gNO}_2/\text{m}^3$ , mientras que solamente el 10% de las estaciones urbanas-industriales incumple dicho valor. Por tanto las medidas a tomar para reducir los niveles de  $\text{NO}_2$  en aire ambiente han de focalizarse fundamentalmente en el tráfico rodado.

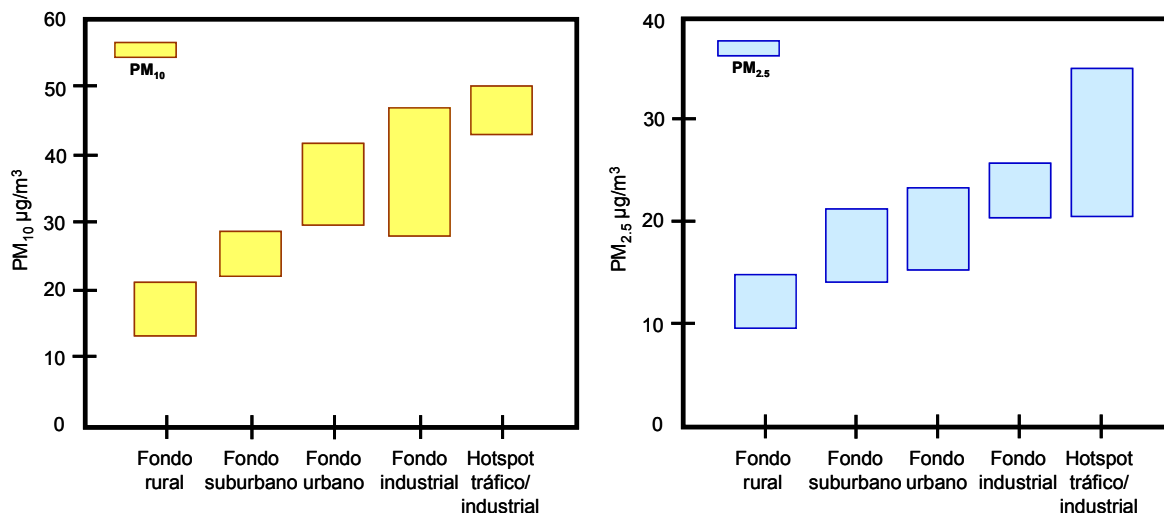


Figura 5.1. Rangos habituales de  $\text{PM}_{10}$  (izquierda) y  $\text{PM}_{2.5}$  (derecha) en estaciones urbanas, industriales y *hotspots* españolas (periodo 1999-2007).

## 5.2. Composición de PM en aire ambiente

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 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 quemado). En España, la concentración de OC+EC para las fracciones gruesa y fina, aumenta desde los niveles mínimos en estaciones de fondo de  $2\text{-}4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (áreas rurales) hasta  $4\text{-}11 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para la mayoría de los emplazamientos urbanos y suburbanos, a excepción de los *hotspots* de tráfico intenso en ciudades (hasta  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en Madrid) y algunos *hotspots* industriales, en los que los niveles superan normalmente los  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

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  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  sobre 11-13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de la materia carbonosa en  $\text{PM}_{10}$  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 crustal** en  $\text{PM}_{10}$  aumenta su concentración desde  $<6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en estaciones de fondo rural, a 6-8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en emplazamientos suburbanos y hasta  $>8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en prácticamente el resto de estaciones. 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  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de media anual, los valores más altos (12-15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 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  $\text{PM}_{2.5}$  es también elevada cerca de las ubicaciones de tráfico intenso y en emplazamientos industriales específicos (3-6  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ ), aunque las concentraciones son siempre mucho más reducidas que en  $\text{PM}_{10}$  (12-15  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ). Sin embargo, a pesar de esta disminución relativa es importante destacar las altas concentraciones absolutas de partículas crustales en la fracción fina ( $\text{PM}_{2.5}$  y por tanto con mayor capacidad para ser inhaladas) obtenidas 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  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente. Además del tráfico rodado, es necesario destacar como fuente importante de materia mineral 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 inferior a 8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en la mayoría de las estaciones de medida estudiadas, aunque superan 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en determinadas zonas industriales y de tráfico. Una vez más, esto representa que la fracción fina es aproximadamente entre el 65 y el 85% de la gruesa.

Los niveles de **sulfato** no marino en  $\text{PM}_{10}$  (mayoritariamente  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) son inferiores en estaciones rurales, suburbanas y de fondo urbano ( $<4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) que en estaciones de tráfico e industriales (4-7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), y la fracción  $\text{PM}_{2.5}$  es siempre menor que la gruesa (70%). Las mayores concentraciones se miden en las áreas caracterizadas por mayores emisiones de  $\text{SO}_2$ , 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  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}$ . 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  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en  $\text{PM}_{10}$  respectivamente). Asimismo, grandes ciudades como Madrid, con una flota de vehículos muy superior al resto de ciudades españolas, presentan niveles de nitrato próximos a 2.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , muy inferiores a los de ciudades

costeras (sobre todo mediterráneas), en la mayoría de las cuales son superiores a  $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Una posible explicación para este gradiente espacial se apoya en los mayores niveles de **amonio** ( $\text{NH}_4^+$ ) característicos de la costa mediterránea y en especial del NE peninsular, consecuencia de las emisiones agrícolas y ganaderas de **amoníaco** ( $\text{NH}_3$ ). De este modo, los máximos niveles de nitrato ( $4\text{-}6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 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  $2\text{-}3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 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  $\text{NO}_x$  a ácido nítrico y la consiguiente formación de nitrato amónico.

Los niveles de amonio en las fracciones fina y gruesa son inferiores a  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  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.

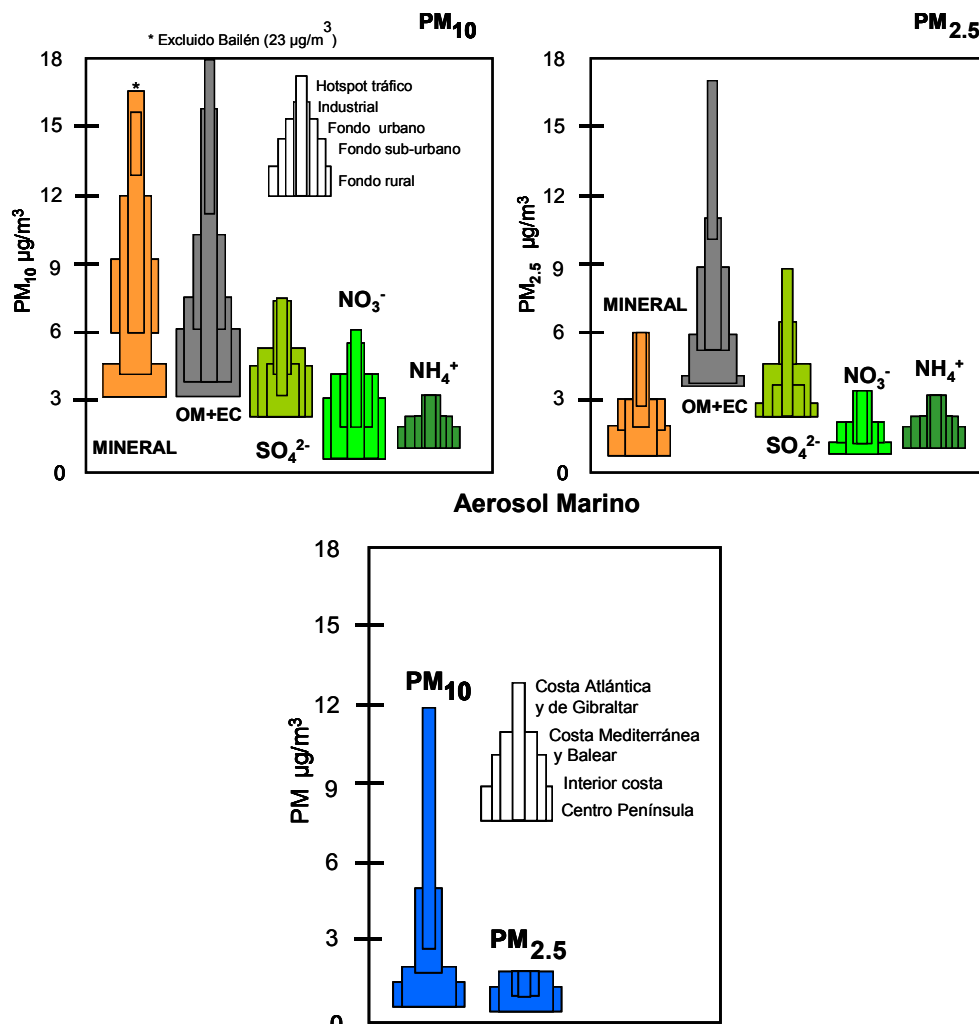


Figura 5.2. Rango de niveles de los principales componentes de  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$  en estaciones urbanas, suburbanas, industriales y rurales en España.

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 al  $\text{PM}_{10}$  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  $\text{PM}_{2.5}$  son inferiores y siempre  $< 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

A modo de resumen, en la Figura 5.2 se muestran los rangos de variación de los principales componentes de  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$  en estaciones españolas en función del tipo de estación: fondo rural, fondo suburbano, 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  $0.1\text{-}10 \text{ ng}/\text{m}^3$ , 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 antrópico, 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 también al tráfico rodado. Así, los dos primeros se deben sin duda a las emisiones de la abrasión de los frenos, y los dos siguientes 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.
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. Destaca especialmente el caso de Santander con respecto al Mn (elemento regulado por la OMS por sus propiedades oxidativas), donde se registra un promedio anual de  $166 \text{ ng}/\text{m}^3$  que contrasta con el valor límite de  $150 \text{ ng}/\text{m}^3$  establecido por la OMS. Estas elevadas concentraciones son debidas a la influencia de un foco industrial cercano.
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 una 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. Merece 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.

### 5.3 Contribución de fuentes

La aplicación de modelos receptores a las bases de datos de especiación química de  $PM_{10}$  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 10% y el 46% de  $PM_{10}$ , y 6% y 48% de  $PM_{2.5}$ , desde las estaciones de fondo regional a las orientadas al tráfico rodado. 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. Esta fuente es la principal causante de las superaciones de los valores límite de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ , suponiendo más del 45% de la masa de PM en dichas superaciones.

**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), a la resuspensión de zonas semi-áridas, no pavimentadas y parques, entre otros. La contribución de la materia mineral a los niveles de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  se ha detectado en todas las zonas de estudio. En promedio, destacan las estaciones urbanas con un 15 al 20% de  $PM_{10}$ . 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%. Esta fuente es en muchos casos otra de las causantes de las superaciones. Es de destacar que en España debería mejorarse mucho las prácticas ambientales en demolición y construcción, tanto en obras de pequeña como de gran envergadura. Un ejemplo de impacto extremo de esta fuente son las obras del AVE a su paso por el Prat de Llobregat, donde causaron niveles de  $PM_{10}$  dos veces superiores al valor límite anual en 2007.

**Industrial:** la fuente industrial agrupa desde industrias específicas (metalurgia, cerámicas, generación eléctrica, petroquímicas, etc.) hasta las emisiones de los buques, dependiendo de la zona de estudio. Su contribución es máxima en determinados *hotspots* industriales (Puertollano, Bemantes, la zona cerámica del Este, Huelva y Monagrega), donde se alcanzan valores desde 37 a 27% de  $PM_{10}$ , y algo inferiores en  $PM_{2.5}$ . La comparación de la contribución entre zonas 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  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  se estima entre el 3 y el 5%.

**Sulfato regional:** la fuente de sulfato secundario se asocia al transporte en la 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 ( $SO_2$ , principalmente de la industria y de los buques, y  $NH_3$ , procedente en su gran mayoría de las emisiones agropecuarias). Consecuentemente, su contribución a los niveles de  $PM_{10}$  no presenta variaciones especialmente significativas entre las distintas estaciones de medida, y oscila en 17-23% en la mayoría de las zonas de estudio. En  $PM_{2.5}$ , la contribución del sulfato secundario oscila en 27-38% de la masa de partículas.

**Nitrato regional:** la fuente de nitrato regional secundario se asocia a la formación de nitrato amónico a partir de precursores gaseosos ( $NO_2$ , principalmente del tráfico vehicular y de la industria, y  $NH_3$ , 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  $PM_{10}$  (descontando el atribuido al tráfico) presenta variaciones entre las distintas estaciones de medida, con contribuciones máximas en la costa mediterránea (10-16% de  $PM_{10}$ ). En  $PM_{2.5}$ , la fuente de nitrato regional se identifica en un número limitado de zonas de estudio (5 estaciones de medida), con contribuciones variables en 5-18% de la masa.

**Domésticas y residenciales:** generalmente la contribución de estas fuentes a los niveles de PM en aire ambiente es muy baja, o está mezclada con las contribuciones de sulfato y nitrato regionales, o las del tráfico. Solamente se ha detectado esta contribución de forma aislada en un escaso número de emplazamientos (3 estaciones) donde aún se utiliza carbón con fines domésticos y residenciales. Dicha contribución puede llegar a suponer desde el 2% al 13% de  $PM_{10}$  mientras que en  $PM_{2.5}$  su contribución se duplica, desde el 5 hasta el 19%.

**Materia mineral africana:** la contribución de la materia mineral africana a los niveles de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  presenta 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 3-16% de  $PM_{10}$  y 2-10% de  $PM_{2.5}$ .

**Aerosol marino:** el aerosol marino alcanza contribuciones máximas en zonas costeras e insulares atlánticas, llegando al 35% del  $PM_{10}$  en las Palmas y 20% en Santander. La zona insular mediterránea puede registrar contribuciones de aerosol marino de 16% de  $PM_{10}$  (Bellver en Palma), mientras que la costa mediterránea peninsular y africana alcanza valores en el rango de 5 a 15% de  $PM_{10}$ , con valores superiores próximos al estrecho de Gibraltar. En el centro de la Península estas contribuciones están generalmente por debajo de 5%. En lo referente a  $PM_{2.5}$ , casi todas las zonas de estudio presentan contribuciones de aerosol marino inferiores al 3%, excepto Santander, la zona de Gibraltar y las Palmas donde se registran contribuciones del 8 al 13%.

Así pues, si excluimos las zonas industriales, donde emisiones canalizadas o fugitivas bien conocidas pueden causar el problema de superación de los valores límite de PM, en la mayoría de las estaciones urbanas son el tráfico rodado y la demolición y construcción los causantes de las superaciones.

#### 5.4. 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 NO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, principalmente en estaciones de tráfico, y por causas de demolición-construcción, además de en 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 PM<sub>10</sub>, fijados ya desde 2005. En el caso de NO<sub>2</sub>, 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 **NO<sub>2</sub>**, 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 ha causado que el problema del NO<sub>2</sub> primario (emitido por el motor, y no producido a partir de la conversión de NO a NO<sub>2</sub>) 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 de 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 **PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> son generalmente de entre el 35 y el 50 %**. En el caso de PM<sub>1</sub> 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. Ello indica que son el tráfico, la construcción-demolición y la industria las fuentes objeto de planes para mejorar la calidad del aire; sobre todo el tráfico y las demás fuentes del centro urbano.

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 estar 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 NO<sub>2</sub> 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 NO<sub>2</sub>.

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) Considerar 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 la 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 las 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<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, 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 se verá afectado por ningún plan de reducción. Además, disminuir SO<sub>2</sub>, sin disminuir NH<sub>3</sub>, 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. En cualquier caso estos planes deben ser coherentes con la Directiva de Techos Nacionales de Emisión.

11. Es necesario hacer hincapié en las concentraciones de **amoníaco**, sobre todo de origen **agropecuario**. Sin la reducción de dichas emisiones, la disminución de los niveles de PM secundario inorgánico será difícilmente alcanzable.

12. La **demolición y construcción** es una de las principales fuentes urbanas de **PM<sub>10</sub>**, y en parte de **NO<sub>2</sub>**. 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 favorables a resuspensión, lavar vías de acceso, regar).

13. Las **obras** emiten contaminantes atmosféricos, no solo por las emisiones fugitivas de polvo mineral o por las emisiones de los motores de vehículos, maquinaria y generadores asociados, sino que en el caso de las grandes obras públicas, llevan asociado el acceso y salida continua de **vehículos pesados** de transporte de materia primas y residuos. Por lo tanto, es necesaria 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 CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y PM**. Así, algunas medidas encaminadas a reducir emisiones de CO<sub>2</sub>, provocan un incremento de la flota diesel, o en la quema de biocombustible doméstico (especialmente madera) lo cual repercute negativamente sobre PM y NO<sub>x</sub>. En otros casos, la aplicación de filtros CRT a autobuses urbanos puede incrementar las emisiones de NO<sub>2</sub>, o bien el uso de combustibles alternativos para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> o de PM, pueden conllevar incrementos de NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> ó CH<sub>4</sub>.

16. Finalmente en el área de **emisiones domésticas** es importante potenciar el uso de **calderas de condensación** frente a calderas atmosféricas por su menor emisión de NO<sub>x</sub>.

## 6. AGRADECIMIENTOS

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

### 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.

### Melilla

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Oficina Técnica de Control de la Contaminación Ambiental de la Consejería de Medio Ambiente de la Ciudad Autónoma de Melilla (Alejandro Román y Manuel García) y al consejero de Medio Ambiente Ramón Gavilán, por la realización de las tareas de muestreo y su colaboración a lo largo del presente estudio. También desean agradecer a Alejandro Suárez de la Autoridad Portuaria de Melilla su colaboración y el suministro de datos del Puerto de Melilla.

### Ponferrada

A la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Castilla y León y al Ayuntamiento de Ponferrada, por la valiosa ayuda prestada para la realización de los muestreos de partículas en Ponferrada y por facilitar el acceso a los datos de las especies contaminantes registradas en la Red de Calidad del Aire de Castilla y León.

### Santander y Torrelavega

Los autores agradecen a la directora M<sup>a</sup> Luisa Pérez García y al personal del Departamento de Calidad del Aire del Centro de Investigación del Medio Ambiente (CIMA) de la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria (Javier Lavín Teja y José Ramón Lomba Gutiérrez) su colaboración en este estudio y la calidad de los datos presentados.

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 Andalucía, Cataluña, Euskadi, Extremadura, Valencia por la financiación de estudios cuyos resultados se incluyen en la síntesis de los resultados del presente informe.



## 7. BIBLIOGRAFÍA

- Abbey D.E., Burchette R.J., Knutsen S.F., McDonnell W.F., Lebowitz M. and Enright P.L. (1999) Long-term particulate and other air pollutants and lung function in nonsmokers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 158, 289-298.
- Alastuey A., Querol X., Rodriguez S., Plana F., Lopez-Soler A., Ruiz C. and 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. and Putaud J.P. (2005) Characterisation of TSP and PM<sub>2.5</sub> at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). *Atmospheric Environment* 39.
- Alastuey A., Sánchez-de-la-Campa A., Querol X., Rosa J.d.I., Plana F., Mantilla E., Viana M., Ruiz C.R. and Santos S.G.d. (2006) Identification and chemical characterisation of industrial PM sources in SW Spain. *Journal of the Air and Waste Management Association* 56, 993-1006.
- Alonso S., Cuevas E., Querol X., Viana M. and Guerra J.C. (2007) Impact of the Saharan dust outbreaks on the ambient levels of total suspended particles (TSP) in the Marine Boundary Layer (MBL) of the Subtropical Eastern North Atlantic Ocean. *Atmospheric Environment* 40, 9468-9480.
- Amato F., Pandolfi M., Escrig A., Querol X., Alastuey A., Pey J., Perez N., Hopke PK. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmospheric Environment*, en prensa.
- Andersson C., Bergstrom R. and Johansson C. (2009) Population exposure and mortality due to regional background PM in Europe – Long-term simulations of source region and shipping contributions. *Atmospheric Environment* 43, 3614–3620.
- 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.
- Arreche JL., Sanz MP. Y Ortiz FJ. (2004). Caracterización de la brisa Cantábrica. En: *El Clima entre el Mar y la Montaña*. García Codrón et al. (eds). Asociación Española de Climatología y Universidad de Cantabria, Serie A, nº4, Santander, 2004. 195-204.
- Artiñano B., Salvador P., Alonso D.G., Querol X., Alastuey A. (2003) Anthropogenic and natural influence on the PM<sub>10</sub> and PM<sub>25</sub> aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environmental Pollution* 125, 453-465.
- Baldasano J.M., Valera E., Jiménez P., 2003. "Air quality data from large cities", *Science of the Total Environment*, 307, 141-165.
- Bree van L. & Cassee F.R. (2000) Toxicity of ambient air PM<sub>10</sub>. Report No. 650010015, National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, The Netherlands, p. 13.
- 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, pp. 54 pp. JRC - European Commission.
- Capel Molina J.J. (1981) *Los Climas de España*.
- Chan Y.C., Simpson R.W., Mctainsh G.H., Volwes P.D. Cohen D.D. & Bailey G.M. (1999). Source apportionment on PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in aerosols on Brisbane (Australia) by receptor modelling. *Atmospheric Environment*, 33, 3251-3268.



- de Gouw J., Jiménez J.L. (2009) Organic Aerosols in the Earth's Atmosphere. Environmental Science and Technology, in press, Apr. 2009.
- 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 C.A., Xu X., Spengler J.D., Ware J.H., Fay M., Ferris B.G. and Speizer F.E. (1993) An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. New England Journal of Medicine 329, 753-1759.
- Draxler R. y Rolph G. (2003). HYSPLIT model access via NOAA ARL READY Website. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>)
- Echalar F., Gaudichet A., Cachier H. & Artaxo P. (1995). Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning: characteristic trace elements and fluxes. Geophysical Research Letters, 22, 3034–3042.
- 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.
- Fernández García F. y Rasilla D. (1993). El viento en la cornisa Cantábrica. Avance de un estudio sobre los temporales del Sur. Revista Cuadernos de Sección, Historia-Geografía 20, 271-295.
- Gangoiti G., Millán M.M., Salvador R. and 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., Reija A. (1994) Tiempo y Clima en España. Meteorología de las autonomías. Ed. Dossat 2000. 410 pp., I.S.B.N.: 84-237-0806-3.
- 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. and 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. and Derwent D. (2008) New Directions: Why are PM10 concentrations in Europe not falling? Atmospheric Environment(42), 603-606.
- Harrison R.M. and Yin J. (2008) Sources and processes affecting carbonaceous aerosol in central England. Atmospheric Environment 42, 1413-1423.
- Henry R., Charles W.L., Hopke P.K. and Williamson H.J. (1984) Review of receptor model fundamentals. Atmospheric Environment 18, 1507-1515.
- Hidy G.M. (1994) Atmospheric sulphur and nitrogen oxides. Academic Press Limited.
- Hoek G., Brunekreef B., Goldbohm S., Fischer P. and Brandt P.A.v.d. (2002) Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study. The Lancet 360, 1203–1209.
- Kallos G., Cortón V. y Lagouvardos K. (1997). Proceedings of the symposium on regional weather prediction on parallel computer environments. University of Athens, 109-122.

- Kim E. and Hopke P.K. (2008) Source characterization of ambient fine particles at multiple sites in the Seattle area. *Atmospheric Environment* 42, 6047–6056.
- Millán M.M., Salvador R., Mantilla E. and Artíñano 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. and Kallos G. (1997) Photo-oxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: results from European research projects. *Journal of Geophysical Research* 102, 8811-8823.
- MMA. (2005) Campaña de medida de la calidad del aire en Melilla (ed. Ministerio de Medio Ambiente), pp. 78. Ministerio de Medio Ambiente.
- 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 (17), 6502-6507.
- Nickovic S., Papadopoulos A., Kakaliagou O., y Kallos, G. (2001). Model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere. *Journal of Geophysical research* 106, 18113-18129.
- Observatorio de la Sostenibilidad en España. (2007) Informe “Calidad del aire en las ciudades: Clave de sostenibilidad urbana”.
- Paatero P. and 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, C., S. Nickovic, G. Pejanovic, J.M. Baldasano and E. Özsoy (2006) Interactive dust-radiation modeling: a step to improve weather forecasts . *Journal of Geophysical Research*, 111, D16206, doi:10.1029/2005JD006717.
- 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*(in press).
- Pey J., Pérez N., Castillo S., Viana M., Moreno T., Pandolfi M., López-Sebastián J.M., Alastuey A. & Querol X. (in press 2009). Geochemistry of regional background aerosols in the Western Mediterranean. *Atmospheric Research*.
- Pio C.A. y Lopes D.A. (1998) Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere. *Journal of Geophysical Research* (103), 25263-25272. Pakkanen, 1996.
- Plaza J., Pujadas M., Artíñano B. (1997) Formation and transport of the Madrid ozone plume. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47, 744-766.
- Plaza J., Gómez-Moreno F.J., Núñez L., Pujadas M., Artíñano B. (2006) Estimation of secondary organic aerosol formation from semi-continuous OC-EC measurements in a Madrid suburban area. *Atmospheric Environment* 40, 1134-1147.
- Polissar A.V., Hopke P.K. and Paatero P. (1998) Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources. *Journal of Geophysical Research*(103), 19045-19057.
- Pope C.A.r., Burnett R.T., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Ito K. and Thurston G.D. (2002) Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA* 287(9), 1132-1141.

- Putaud J.P., Baltensperger U., Brüggemann E., Facchini M., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H.C., Harrison R.M., Jones A., Laj P., Maenhaut W., Mihalopoulos N., Müller K., Palmgren F., Querol X., Rodriguez S., Spindler G., Brink H., Tunved P., Dingenen R., Wehner B., Weingartner E., Wiedensohler A., Wåhlin P. and Raes F. (2004) A European aerosol phenomenology II: physical and chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2579-2595.
- Querol X., Alastuey A., Puigercus J.A., Mantilla E., Miró J.V., López-Soler A., Plana F. and Artíñano B. (1998) Seasonal Evolution of Suspended Particles Around a Large Coal-Fired Power Station: Particle Levels and Sources. *Atmospheric Environment* 32, 1963-1978.
- 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. and Puig O. (2001) PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> source apportionment in the Barcelona Metropolitan Area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment* 35, 6407-6419.
- Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artíñano B., Salvador P., García dos Santos S., Patier R.F., de la Rosa J., de la Campa A.S., Menendez M. and Gil J.I. (2003) PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> 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., Artíñano B., Salvador P., Mantilla E., Santos S.G.D., Patier R.F., Rosa J.D.L., Campa A.S.D.L. and 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., Ruiz C.R., Artíñano B., Hansson H.C., Harrison R.M., Buringh E., Brink H.M.t., Lutz M., Bruckmann P., Straehl P. and Schneider J. (2004b) Speciation and origin of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in selected European cities. *Atmospheric Environment* 38, 6547-6555.
- Querol X., Viana M., Alastuey A., Amato F., Moreno T., Castillo S., Pey J., Rosa J.d.I., Campa A.S.d.I., Artíñano 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. and 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., Artíñano B., Salvador P., Sánchez M., García 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. and Cuevas E. (2008) Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>) across Spain 1999-2005. *Atmospheric Environment* 42, 3964-3979.
- Ramos J.L., Alastuey A., Querol X., Pey J., Viana M., Castillo S., Rosa J.d.I., González-Castanedo Y., Campa A.M.S.d.I., Fernández R. and Mantilla E. (2008, en prensa) Diagnóstico de la Calidad Ambiental del Campo de Gibraltar. Volumen I: Análisis de contaminantes en Aire en el Campo de Gibraltar. Material particulado atmosférico. Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía y CSIC.
- Rasilla D., García Codron JC. Y Hernández A. (2004). Las mareas atmosféricas en la costa norte de la Península Ibérica. En: *El Clima entre el Mar y la Montaña*. García Codrón et al. (eds). Asociación Española de Climatología y Universidad de Cantabria, Serie A, nº4, Santander, 2004. 135-144.
- Robinson A.L., Donahue N.M., Shrivastava M.K., Weitkamp E.A., Sage A.M., Grieshop A.P., Lane T.E., Pierce J.R. and Pandis S.N. (2007) Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging. *Science*(315), 1259.

- Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Kallos G. and Kakaliagou O. (2001) Saharan dust contributions to PM<sub>10</sub> and TSP levels in Southern and E. Spain. *Atmospheric Environment* 35, 2433-2447.
- Rodríguez S., Querol X., Alastuey A. and Mantilla E. (2002) Origin of high summer PM<sub>10</sub> and TSP concentrations at rural sites in Eastern Spain. *Atmospheric Environment* 36, 3101-3112.
- Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Viana M.M. and Alarcón M. (2004) Comparative PM<sub>10</sub>-PM<sub>2.5</sub> source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. *The Science of the Total Environment* 328, 95-113.
- Rúa A., Hernández E., de las Parras J., Martín I., Gimeno L. (1998). Sources of SO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>x</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the air of four Spanish remote stations. *Journal of the Air and Waste Management Association* 48, 838-845.
- Salma I., Chi X. and Maenhaut W. (2004) Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary. *Atmospheric Environment* 38, 27-36.
- Salvador P., (2004). Caracterización de la contaminación atmosférica producida por partículas en suspensión en Madrid. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. ISBN: 84-669-2560-0.
- 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.
- Sánchez de la Campa A. (2004) Geoquímica del material particulado atmosférico de Huelva, Suroeste de España. Tesis Doctoral, Universidad de Huelva.
- 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.
- Thurston G.D. and Spengler J.D. (1985) A quantitative assessment of source contribution to inhalable particulate matter pollution in Metropolitan Boston. *Atmospheric Environment* 19, 9-25.
- Viana M., Querol X., Alastuey A., Cuevas E. and 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., Chi X., Maenhaut W., Querol X., Alastuey A., Mikuška P. and Vecera Z. (2006) Organic and elemental carbon concentrations during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain. *Atmospheric Environment* 40, 2180-2193.
- Viana M., Maenhaut W., Brink H.M.t., Chi X., Weijers E., Querol X., Alastuey A., Mikuška P. and Vecera Z. (2007) Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities. *Atmospheric Environment* 41, 5972-5983.
- 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.

- Volkamer R., Martini F.S., Salcedo D., Molina L.T., Jimenez J.L. and Molina M.J. (2007) 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.
- 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.