



Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua

**ENCARGO AL CSIC PARA LA DETECCIÓN DE EPISODIOS NATURALES DE APORTES TRANSFRONTERIZOS DE PARTÍCULAS Y OTRAS FUENTES DE CONTAMINACIÓN DE MATERIAL PARTICULADO, Y DE FORMACIÓN DE OZONO TROPOSFÉRICO (Expediente 17CAES010)**

**INFORME A2-3A BAILEN**

**Noviembre 2020**

**Actuación A2**

**Estudios de contribución de fuentes en PM10 y PM2.5, y obtención de nuevas series de niveles de concentración de componentes traza (As, Cd y Ni, entre otros) en el material particulado atmosférico (PM10 y/o PM2.5)**

**INFORME –BAILEN**

## **AUTORES**

### **COORDINACIÓN**

Xavier QUEROL, Andrés ALASTUEY

### **INTERPRETACIÓN Y REDACCIÓN**

Andrés ALASTUEY, Xavier QUEROL, Noemí PÉREZ, Marco PANDOLFI  
*Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC)*  
*C/Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona*

Jesús de la ROSA, Ana SANCHEZ DE LA CAMPA  
*Unidad Asociada CSIC-UHU "Contaminación Atmosférica"*  
*Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO), Universidad de Huelva.*

## INDICE

1. OBJETO DEL INFORME	1
2. ANTECEDENTES PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
3. LOCALIZACION GEOGRÁFICA Y ESTACIÓN DE MEDIDA	10
4. ANALISIS DE SERIES DE CONCENTRACION DE CONTAMINANTES	11
4.1. Metodología	
4.2. Análisis de series de datos disponibles en el área de estudio 2014-2019	
5. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE PM <sub>10</sub>	20
5.1. Metodología	
5.1.1. Muestreo	
5.1.2. Análisis químico: Inorgánicos	
5.1.3. Análisis químico: Orgánicos	
5.2. Composición de PM <sub>10</sub> : compuestos inorgánicos y traza	
5.2.1. Valores medios de concentración	
5.2.2. Evolución temporal y correlación entre componentes	
5.3. Composición de PM <sub>10</sub> : compuestos orgánicos	
6. CONTRIBUCION DE FUENTES A PM <sub>10</sub>	36
6.1. Metodología	
6.2. Contribución de fuentes en el período febrero – agosto 2017	
6.3. Contribución de fuentes en el período completo febrero – agosto 2017 + septiembre 2018 – octubre 2019	
7. CONCLUSIONES	48
8. REFERENCIAS	51

## 1. OBJETO DEL INFORME

Este informe forma parte del **tercer informe** de la Actuación 2 "Estudios de contribución de fuentes en PM10 y PM2.5, y obtención de nuevas series de niveles de concentración de componentes traza (As, Cd y Ni, entre otros) en el material particulado atmosférico (PM10 y/o PM2.5)" DEL ENCARGO DEL MITECO AL CSIC PARA LA DETECCIÓN DE EPISODIOS NATURALES DE APORTES TRANSFRONTERIZOS DE PARTÍCULAS Y OTRAS FUENTES DE CONTAMINACIÓN DE MATERIAL PARTICULADO, Y DE FORMACIÓN DE OZONO TROPOSFÉRICO (17CAES010).

El objeto del citado Encargo es la realización de estudios e informes sobre calidad del aire en temas relacionados con la contaminación atmosférica por material particulado y por ozono troposférico de acuerdo con el Pliego de Prescripciones Técnicas firmado en abril de 2018.

Durante los últimos años se han producido nuevas superaciones de los valores límites legales de partículas que exigen el estudio de contribución de fuentes de contaminación. Estos estudios son esenciales para que la comunidad autónoma y el ayuntamiento correspondiente puedan adoptar medidas eficaces para la reducción de las emisiones en los focos emisores.

En colaboración con las CCAA, el MITERD y el CSIC han seleccionado diferentes zonas para realizar este tipo de estudios debido a posibles incumplimientos de los valores límite y objetivo de material particulado atmosférico. Las zonas seleccionadas han sido: Bailén, Sagunto, Escuelas Aguirre-Madrid y Gijón.

En 2019-2020 se ha realizado el muestreo de **PM<sub>10</sub> en Gijón**. En el **INFORME A2 3B** se presentan los resultados obtenidos referente a la composición química de PM10 de Gijón. En 2021 se presentarán los resultados de la contribución de fuentes.

En 2019 – 2020 se llevó a cabo el muestreo de **PM<sub>10</sub> en la estación urbana de tráfico Escuelas Aguirre, en Madrid**, donde existen problemas de incumplimiento de los valores límite de NO<sub>2</sub> y se superan los valores guía de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> de la OMS (WHO 2006). En el **INFORME A2 3C** se presentan los resultados obtenidos referente a la composición química de PM<sub>10</sub> y los resultados preliminares de la contribución de fuentes.

En 2019 se realizó el muestreo de **PM<sub>10</sub> en Sagunto** (Valencia). En el **INFORME A2 3D** se presentan los resultados obtenidos referente a la composición química de PM<sub>10</sub> de Sagunto. En 2021 se presentarán los resultados de la contribución de fuentes.

En el presente informe se muestran los resultados obtenido en **Bailén** (Andalucía), una de las zonas que forma parte del procedimiento de infracción abierto por la Comisión Europea al Reino de España, por superación de los valores límite de Partículas PM<sub>10</sub>. Los trabajos de muestreo y caracterización química se iniciaron en Bailén en 2018. En diciembre de 2018 ya se entregó un primer informe con los resultados de la caracterización química de los filtros recogidos en septiembre. EN 2019 se entregó un informe con la caracterización química de todos los filtros de PM<sub>10</sub> previstos para el estudio, que corresponden al periodo anual septiembre 2018 a octubre 2019. El presente informe (**INFORME A2 3BA**) se ha actualizado con el estudio de contribución de fuentes.

En esta zona se ha registrado en los últimos años una tendencia claramente decreciente de las concentraciones de PM<sub>10</sub>, según describen Sánchez de la Campa y de la Rosa (2014), con un gran

efecto de la crisis económica que causó un marcado descenso de la actividad de la industria cerámica, y consecuentemente una disminución de sus emisiones y de su impacto en los niveles de PM<sub>10</sub>. No obstante, se identifica un incremento de los niveles de concentración en aire ambiente de trazadores de combustión de biomasa que reflejan el auge del uso de este biocombustible en los procesos de combustión de la zona (doméstica, institucional e industrial), con un potencial efecto negativo en la calidad del aire.

Por estas razones la Dirección General de Calidad, Evaluación Ambiental y Medio Natural (DGCEAMN) convino modificar, el 9 de enero de 2017, la Encomienda de Gestión (expediente nº: 13CAES006) que el MAPAMA, a través de la DGCEAMN, encargó al CSIC en 2013 para la realización de un nuevo estudio de contribución de fuentes a PM<sub>10</sub> en la zona de Bailén, ya que los realizados por Sánchez de la Campa et al., (2010) y Sánchez de la Campa y de la Rosa (2014) evaluaron datos hasta 2012. Dada la complejidad en distinguir contribuciones de fuentes de focos de combustión, en este estudio se planteó además, y como novedad respecto a estudios anteriores de la zona, la combinación de trazadores inorgánicos con los orgánicos (como levoglucosano e hidrocarburos aromáticos policíclicos) para una mejor identificación y cuantificación de las contribuciones de fuentes. Estos trabajos sobre contribución de fuentes en PM<sub>10</sub> en Bailén se llevaron a cabo en el periodo febrero 2017 a agosto de 2017. El periodo de ejecución está condicionado por el periodo de vigencia de la anterior Encomienda de Gestión, y no cubrían los periodos estacionales más problemáticos para la calidad del aire.

Por este motivo, el MITECO y la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio de la Junta de Andalucía consideran necesario prorrogar el estudio de contribución de fuentes a PM<sub>10</sub> en Bailén, durante un año en el marco del Encargo vigente del MITECO al CSIC.

El presente informe forma parte del TERCER informe anual de la Actuación 2.

Al igual que en el primer y segundo informe anual, el presente informe toma como base el informe producido en el anterior Acuerdo de Encomienda de Gestión (AEG, 13CAES006), donde se presentaron los resultados obtenidos en la estación de fondo urbano con influencia industrial de Bailén en el periodo febrero a agosto de 2017, complementados con la caracterización química, de los filtros muestreados en la misma estación en el periodo 2015-2016, parcialmente analizados previamente por la Universidad de Huelva.

En el segundo informe parcial se añadieron los resultados obtenidos en Bailén en el marco del vigente encargo. Se presentó una reinterpretación de las series temporales de contaminantes obtenidas en la estación de control de calidad del aire de Bailén en el periodo 2014 a septiembre de 2019. Se añadieron los nuevos datos de composición química de PM<sub>10</sub> en Bailén en el periodo noviembre de 2018 a septiembre de 2019.

En este tercer informe se presentan los estudios de contribución de fuentes para todo el periodo.

## 2. ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Uno de los parámetros de mayor interés y preocupación en calidad del aire es el  $PM_{10}$ . Este parámetro se define legalmente como la masa de partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de  $10\ \mu m$  con una eficiencia de corte del 50%. Para el mismo se ha establecido un valor límite diario de  $50\ \mu g/m^3$ , el cual no debe de superarse más de 35 días al año, y un valor límite anual de  $40\ \mu g/m^3$ . En aquellos emplazamientos de medida de calidad del aire, en los que no se haya podido obtener una serie anual de datos de concentración media diaria de  $PM_{10}$ , superior al 85% se utiliza como indicador del valor límite diario el Percentil 90.4 de la serie anual de datos. Si el valor de este Percentil es superior a  $50\ \mu g/m^3$ , entonces se considera que durante ese año en concreto, se ha superado el valor límite diario de concentración de  $PM_{10}$  para la protección de la salud humana.

Actualmente existe también un valor límite anual de  $PM_{2.5}$  (definido legalmente como la masa de partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de  $2.5\ \mu m$  con una eficiencia de corte del 50%) de  $25\ \mu g/m^3$ .

Estos valores límite están fijados por el Real Decreto 102/2011 de 28 de enero el cual transpone a la legislación española la Directiva 2008/50/CE (EU 2008) del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.

Otro de los contaminantes de mayor interés en la actualidad desde el punto de vista de la calidad del aire y por sus efectos nocivos en la salud es el Benzo(a)pireno (B(a)P). El (B(a)P) es un hidrocarburo aromático policíclico (HAP), emitido principalmente por la combustión de material orgánico, como la quema de biomasa, y en los gases de escape del coche, sobre todo de los vehículos diesel. Estos compuestos aromáticos son bio-acumulativos y tienen efectos cancerígenos demostrados. El B(a)P suele utilizarse como indicador de la exposición a los HAPs dañinos.

Debido a los efectos en la salud de este compuesto, el mismo Real Decreto 102/2011 de 28 de enero relativo a la mejora de la calidad del aire que también transpone al ordenamiento jurídico español la Directiva 2004/107/CE (EU 2004), de 15 de diciembre, establece un valor objetivo de concentración de B(a)P en  $PM_{10}$  de  $1\ ng/m^3$  como media anual.

Las emisiones de B(a)P en la UE aumentaron en 11% entre 2002 y 2011, sin que se aprecie una disminución clara desde 2011 hasta 2016 (EEA, 2018). En Europa, la contaminación por B(a)P es un problema creciente, especialmente en las zonas donde se está potenciando el uso de carbón y la quema de biomasa. Así, se observa que las emisiones de B(a)P relacionadas con las calefacciones domésticas han incrementado a partir de 2008 (EEA, 2018).

La exposición de la población europea a concentraciones de B(a)P por encima del valor objetivo es significativa y generalizada, sobre todo en Europa Central y Oriental, sin que se observen cambios apreciables a partir de 2008. En el período 2008 a 2016, entre el 17% y el 24% de la población urbana de la UE estuvo expuesta a concentraciones de B(a)P superiores al valor objetivo ( $1\ ng/m^3$ ), observándose una clara tendencia de incremento en la exposición a B(a)P. En este periodo, 81-91% de la población urbana de la UE estuvo expuesta a concentraciones de B(a)P superiores al nivel de referencia establecido en  $0.12\ ng/m^3$  por la Organización Mundial de la Salud (OMS; WHO, 2006), mucho más bajos que el valor objetivo de la CE ( $1\ ng/m^3$ )

Tal y como se refleja en los informes mensuales y anuales de Calidad del Aire de Andalucía y teniendo en cuenta los trabajos realizados en la zona mencionados anteriormente (Sánchez de la Campa et al., 2010, Sánchez de la Campa y de la Rosa, 2014), en la zona industrial de Bailén se aprecia un incremento del impacto de fuentes de combustión en los niveles de contaminantes atmosféricos.

La ciudad de Bailén (17000 habitantes) se ubica en el Sur de la Península Ibérica, en la cuenca del Guadalquivir (Figura 1) constituida por sedimentos neógenos a cuaternarios y con un clima mediterráneo, con inviernos húmedos y veranos secos. La precipitación estacional media oscila entre 500 y 700 mm y los vientos dominantes son SW y NE.

La cuenca de Bailén desemboca en la del Guadalquivir (WSW-ENE) i se encuentra encajonada entre dos sierras montañosas SW-NE (Figura 1), que canalizan el viento en esta dirección, pero que en invierno favorecen el estancamiento de la cuenca y el confinamiento de la contaminación en situaciones anticiclónicas con marcadas inversiones térmicas.

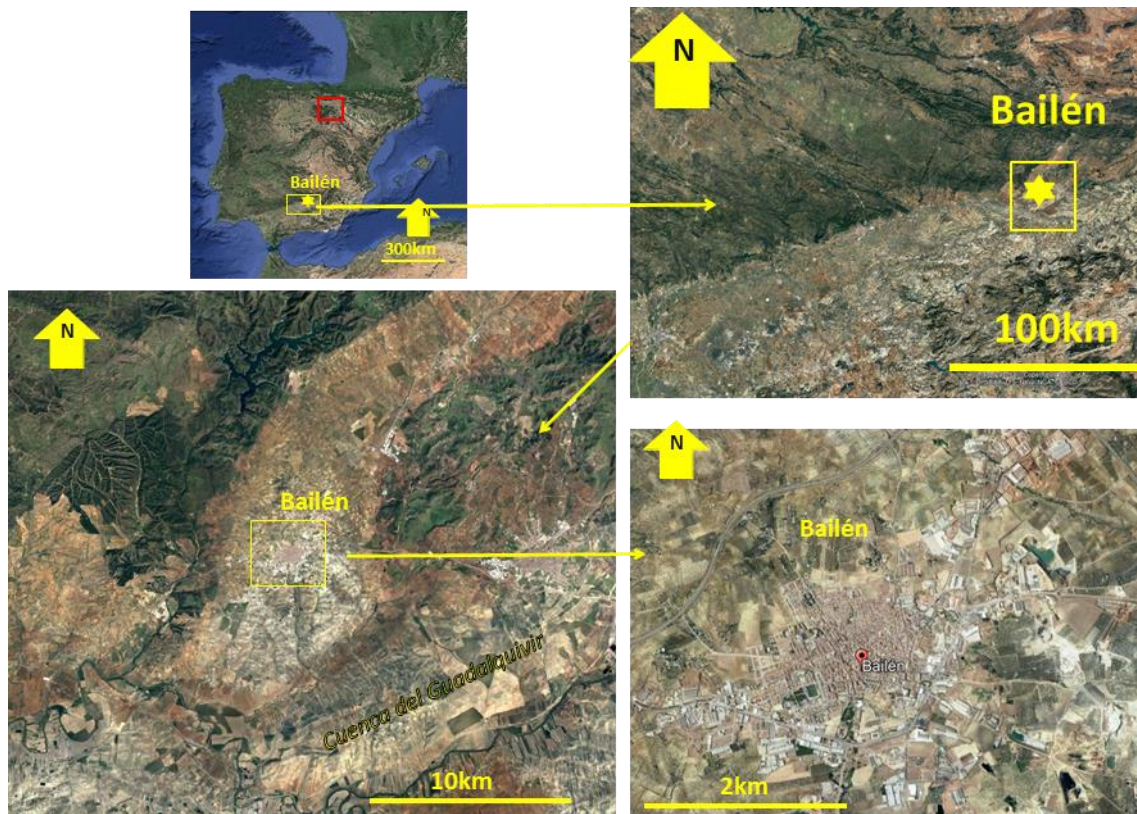


Figura 1. Localización de Bailén y su cuenca SW-NE rodeada por alineaciones montañosas en sus dos márgenes W y E.

Tradicionalmente, las principales actividades económicas son la olivicultura, la industria del aceite de oliva y las cerámicas (ladrillos y cerámica). Varias autopistas convergen en Bailén, lo que otorga a la ciudad una ventaja estratégica especial al transportar productos cerámicos a otras regiones del país.

Según Sánchez de la Campa et al. (2010), desde 1950, Bailén contiene una de las mayores concentraciones de cerámica industrial y artesanal de España, llegando hasta 144 empresas en

el año 2007 y siendo uno de los principales centros de producción de cerámica estructural en España (Galán et al., 2002). En Bailén, los ladrillos se fabrican principalmente en pequeños hornos de ladrillo (hornos Hoffmann), donde generalmente se utiliza coque de petróleo (generalmente con alto contenido en azufre, 7%, y por tanto potencial emisor de SO<sub>2</sub>, además de V y Ni, 1500 y 300 mg/kg) como combustible principal mezclado con otros combustibles de menor poder calorífico (biocombustibles, por ejemplo, cáscara de oliva y madera) (Sánchez de la Campa et al., 2010 y Sánchez de la Campa y de la Rosa, 2014). Algunas industrias utilizan hornos de túnel (15%, Galán et al., 2002).

Las materias primas de productos cerámicos se mezclan en diferentes proporciones dependiendo del producto a obtener. Estas fábricas utilizan tres tipos de arcillas margosas (Mioceno), que afloran en varias canteras cerca del núcleo urbano. También se puede utilizar arcilla roja triásica (Galán et al., 2002). Las arcillas margosas son clasificadas en la zona por criterios del color (blanco, negro, amarillo y rojo), que se relacionan con la composición mineralógica y química de la roca. Desde el punto de vista granulométrico, la mayoría de las muestras son barro con proporciones variables de arcilla y arena. Los minerales esenciales son minerales de la arcilla (illita, clorita, montmorillonita), cuarzo, feldespatos, calcita y dolomita. Los minerales accesorios (<4% de abundancia) son caolinita (otro mineral de la arcilla), talco, yeso, anhidrita, pirita y hematites (Sánchez de la Campa, et al., 2010).

La arcilla margosa negra se caracteriza por un contenido de pirita y yeso de hasta 2 % en casa caso, y por tanto su cocción puede dar lugar a emisiones de SO<sub>2</sub>. Contienen sobre 11-14% de clorita y hasta 20% de feldespatos. La arcilla margosa blanca se caracteriza por una alta concentración de CaO (15,5%) y las arcillas rojas triásicas por altos contenidos en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (16,2%) y K<sub>2</sub>O (4,41%) (Sánchez de la Campa, et al., 2010). Las arcillas negras (2% de composición modal) contienen también pirita y por tanto son potencialmente emisoras de SO<sub>2</sub>.

Según Sánchez de la Campa et al. (2010), las concentraciones más altas de elementos traza se observan en arcillas rojas, que se enriquecen en todos los elementos analizados, excepto Cu y Sr, 2-3 veces más que la arcilla blanca. Las arcillas marrones negras y amarillas tienen una composición química similar, excepto para las Tierras Raras (REE), que revela más enriquecimiento en arcilla negra que en arcilla amarilla. En comparación con las arcillas blancas, las arcillas negras y amarillas se enriquecen ligeramente con Li, Be, Rb, Y, Zr, Nb, Cs, REE, W, Th y U.

Se pueden considerar dos tipos principales de fábricas de cerámica en Bailén (Galán et al., 2002):

- Producción industrial de ladrillos (36%), y
- Fábricas artesanales (64%)

La primera de ellas produce varios tipos de cerámica estructural (ladrillos) en hornos Hoffmann y utiliza mezcla de coque de petróleo (sólidos carbonosos derivados del petróleo) y cáscaras de oliva (residuos sólidos de la industria del aceite de oliva). Las fábricas artesanales utilizan una manera tradicional árabe de producción artesanal de piezas pequeñas de cerámica y se utiliza madera de pino como fuente principal de combustión en el horno (con alto potencial de emisión de PM y BaP, según los resultados del proyecto AIRUSE-LIFE+ (2015). Sin embargo, pueden emplearse otros combustibles (por ejemplo, neumáticos, plásticos, entre otros) con alto potencial contaminante. La combustión del coque se considera una de las principales fuentes de



SO<sub>2</sub>, V, Ni, y partículas atmosféricas secundarias en Bailén, según Sánchez de la Campa et al., (2010) y Sánchez de la Campa y de la Rosa (2014).

Según estos últimos autores los datos oficiales de calidad del aire de España (MAPAMA, 2015, 2016 y 2017) , los niveles medios anuales de Ni en 2013 fueron superiores a los valores objetivo de la legislación ambiental (20 ng/m<sup>3</sup>, 2004/107/CE), y en 2015 se superó el valor límite diario de PM<sub>10</sub> (se superó en más de 35 días/año, la concentración de 50 µg/m<sup>3</sup>, 2008/50/CE), con toda probabilidad debido a las emisiones de los hornos Hoffmann en fábricas de ladrillos. Se identificaron dos grupos geoquímicos principales de elementos y componentes en PM<sub>10</sub>:

- De origen crustal (principalmente derivados del transporte y manipulación de materiales arcillosos, Al, Ca, K, Fe, Na, Mg, P, Li, Sc, Cr, Co, As, Rb, Sr, Zr, La, Ce , Th y U), y
- De emisiones canalizadas procedente de combustión de coque y la volatilización de elementos de la cocción de la arcilla (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, V, Ni, Cu, Zn y Pb).

El PM<sub>10</sub> en Bailén está enriquecido en Al, Fe, Ti, V, Mn, Ni, Cu, Rb y Sr (Figura 2, de la Rosa et al., 2010), que se consideran trazadores de las emisiones cerámicas de esta región. Las concentraciones de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> aumentan marcadamente en febrero-marzo según Sánchez de la Campa et al., (2010), probablemente debido a condiciones de estancamiento atmosférico e incremento de emisiones domésticas y residenciales de calefacciones.

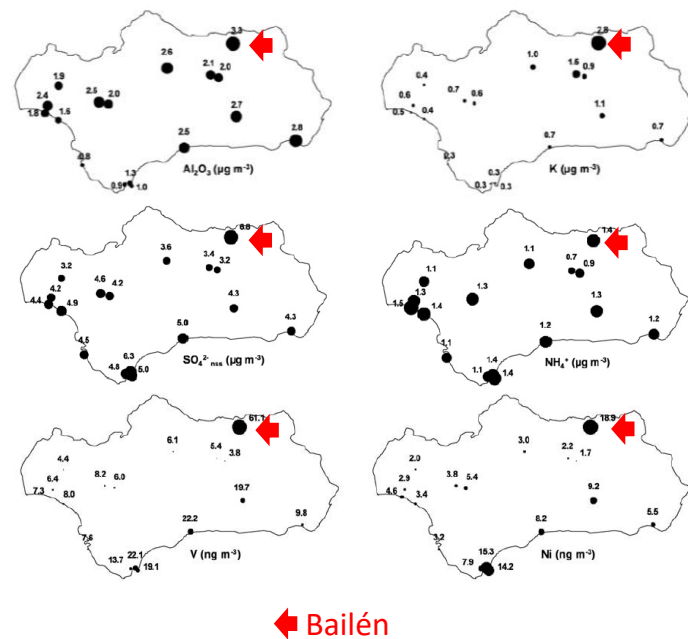


Figura 2. Mapas de concentración de metales sulfato y amonio en PM<sub>10</sub>, mostrando altos niveles relativos en Bailén para elementos seleccionados (de la Rosa et al., 2010).

En los últimos años las concentraciones de PM<sub>10</sub> han seguido una tendencia claramente decreciente según describen Sánchez de la Campa y de la Rosa (2014), con un gran efecto de la crisis económica que causó un marcado descenso de la demanda de materiales de construcción, y por tanto de ladrillos. Consecuentemente se redujeron marcadamente los niveles de V, Cd, Rb, La, Cr, Ni, As, Pb y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (Figura 3). Por el contrario, los niveles de Cu, K, OC y EC incrementan en el mismo periodo, probablemente debido al auge del uso de la biomasa en procesos de

combustión de la zona (doméstica, institucional e industrial). La composición química de los troncos de olivo sugiere que la combustión de madera con alta concentración de Cu puede implicar un aumento de la concentración de Cu en las partículas atmosféricas en comparación con otras fuentes como el tráfico.

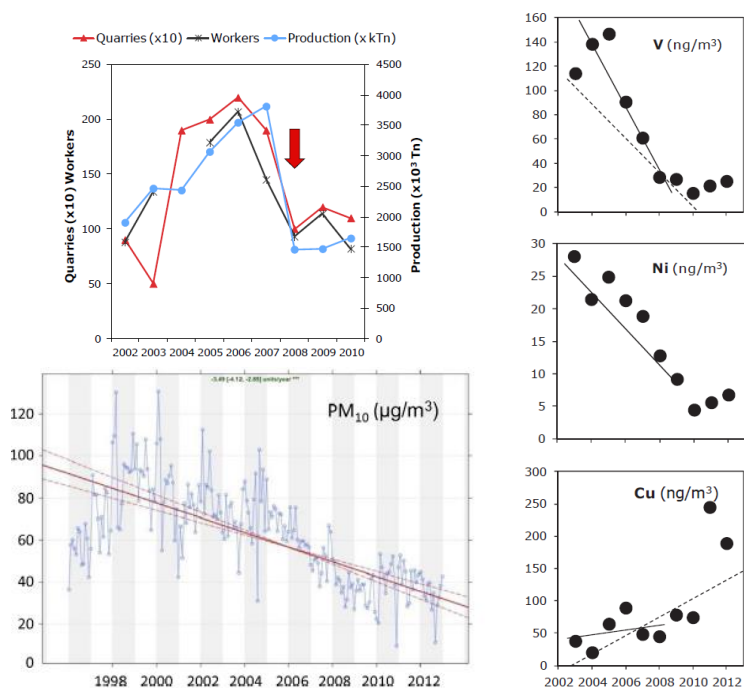


Figura 3. Tendencias temporales de número de canteras y trabajadores, así como de niveles de  $PM_{10}$ , V, Ni y Cu en Bailén (Sánchez de la Campa y de la Rosa, 2014).

En el estudio realizado en el marco de la Encomienda del MAPAMA al CSIC de 2013, se confirmó un descenso de la concentración de este contaminante en la zona de estudio.

En 2017 el componente mayoritario en  $PM_{10}$  es la materia mineral (42% de  $PM_{10}$ ) seguido de la materia orgánica (22%). La comparación con los estudios anteriores (Sánchez de la Campa et al., 2010) demuestran un claro descenso de los componentes mayoritarios de  $PM_{10}$ , siendo más obvia en el caso de la materia mineral y para el  $SO_4^{2-}$  y el EC. Este descenso está relacionada con el impacto de la crisis económica en la actividad industrial de la zona.

La concentración promedio de BaP determinada en febrero – agosto de 2017 fue de  $0.1 \text{ ng/m}^3$ , muy inferior al valor límite anual de  $1 \text{ ng/m}^3$  establecido por la Directiva 2004/107/CE, aunque no se puede descartar un incremento de estos valores en invierno. .

El análisis de contribución de fuentes permitió identificar 7 fuentes principales de contaminación por partículas en suspensión: emisiones del tráfico (13%); fuentes de materia mineral 1 (27% del  $PM_{10}$ ) materia mineral 2 (26% del  $PM_{10}$ ); combustión de biomasa (9%); compuestos secundarios inorgánicos (14%); una fuente Industrial (hornos cerámicos; 4%); aerosol marino envejecido (7%).

Durante el desarrollo del Encargo del MITECO al CSIC se ha extendido el estudio de contribución de fuentes durante un año con objeto de obtener una serie de datos representativa que comprenda el periodo invernal y permita cuantificar la variabilidad de la contribución de fuentes a  $PM_{10}$  en la zona.

### 3. LOCALIZACION Y ESTACION DE MEDIDA

En Bailén se encuentra ubicada una estación fija automática "Bailen" de la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio de la Junta de Andalucía (coordenadas, 38.09, -3.78, 340 msnm, Figura 4). En esta estación, clasificada como urbana de fondo con influencia industrial, se miden los valores horarios de concentración de SO<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, y PM<sub>10</sub> utilizando analizadores automáticos. Los niveles de concentración de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> se determinan en base al método gravimétrico, realizando una medida diaria cada 2 días. Los niveles de metales (As, Cd, Ni y Pb se determinan en los filtros de PM<sub>10</sub>). En esta estación también se registran en continuo los valores de diversos parámetros meteorológicos, como son la dirección y velocidad del viento, temperatura, humedad relativa y la precipitación.

Con objeto de incrementar el muestreo de filtros para poder llevar a cabo los estudios de contribución de fuentes, la Consejería de Medio Ambiente instaló, en el techo de la cabina, un captador de alto volumen secuencial MCV (MCV CAV-A/MSb) que permite programar el muestreo automático de hasta 15 filtros (Figura 5).



Figura 4. Localización del núcleo urbano de Bailén, de la estación de medida indicando la situación de la estación de medida seleccionada para el estudio y la ubicación de los dos polígonos industriales. Fuente Google Earth.



*Figura 5: Captador de alto volumen secuencial MCV CAV-A/MSb instalado en el techo de la cabina por la Consejería de Medio Ambiente para realizar el muestreo para llevar a cabo los estudios de contribución de fuentes.*

## **4. ANALISIS DE SERIES DE CONCENTRACION DE CONTAMINANTES DISPONIBLES EN 2014-2019**

En este apartado se presentan los resultados relativos a la Tarea A2.3 “Recopilación e interpretación de series temporales de medidas de los niveles de contaminantes gaseosos y PMx” del AEG anterior (13CAES006) donde se presentaban los datos de concentración de contaminantes para el periodo 2014-2017. El presente informe incluye el estudio de las series temporales registradas entre 2014 y 2019.

### **4.1. Metodología**

El estudio de series temporales se basa en los contaminantes registrados de manera automática en la estación de Bailén. Como se ha comentado, en esta estación se registran los valores horarios de concentración de NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, y O<sub>3</sub> utilizando analizadores automáticos. En esta estación también se registran en continuo los valores de varios parámetros meteorológicos, como son la dirección y velocidad del viento, temperatura, humedad relativa y la precipitación.

Los niveles de concentración de PM<sub>10</sub> se determinaron utilizando un analizador 5030 SHARP (Thermo Scientific™) que se basa en la aplicación combinada de la nefelometría (medida de la dispersión de la luz de las partículas) y de la atenuación beta. Las medidas de PM<sub>10</sub> presentadas en este informe han sido corregidas respecto a las determinaciones gravimétricas de referencia. No obstante los factores de corrección anuales determinados por la Universidad de Huelva en el periodo 2003-2014 son próximos a 1 (valor medio de 0,96) con un coeficiente de dispersión de R<sup>2</sup>=0.86. Para el año 2017 el factor de corrección es de 0.80. En 2018 se ha determinado un factor de corrección de 1, mientras que para el primer semestre de 2019 el factor estimado es 1.05. Estos factores de corrección han sido determinados por la Junta de Andalucía.

Los datos de concentración obtenidos se han tratado con métodos estadísticos como el software “openair” versión 1.8-2 (Carslaw and Ropkins, 2012; Carslaw, 2015).

### **4.2. Análisis de series de datos disponibles en el área de estudio 2014-2019**

A continuación, se presenta una descripción de las series de valores medios diarios de contaminantes gaseosos (SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y PM<sub>10</sub>) registrados en la estación de Bailén en el periodo enero 2014- a octubre 2019. La cobertura de datos fue muy elevada, superior al 95% para datos diarios de todos los contaminantes excepto para PM<sub>10</sub> (90%).

Los niveles medios anuales y mensuales obtenidos durante el periodo 2014 – 2018 (años completos, pero sin disponibilidad de datos PM<sub>10</sub> en 11/2017-03/2018) se muestran en la Tabla 1. En esta tabla también se presenta el valor promedio mensual de superaciones del valor límite diario (VLD) de PM<sub>10</sub> (50 µg/m<sup>3</sup>) para todo el periodo distinguiendo aquellas superaciones atribuibles a causas antrópicas o al aporte de episodios de polvo sahariano. El valor promedio para el periodo 2014-2018 de PM<sub>10</sub>, aplicando los factores de corrección a los promedios diarios,

es de  $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sin corregir). El valor medio anual varió entre  $29 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en 2018 y  $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en 2015, siendo inferior al valor límite anual (VLA) de  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , establecido por la Directiva 2008/50/CE y el Real Decreto 102/2011. Estas Directivas establecen un valor límite diario (VLD) de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , que no puede excederse más de 35 días por año. Este valor equivale a que el percentil 90.4 de los valores diarios de concentración de  $\text{PM}_{10}$  no de exceder este valor de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . En la estación de medida de Bailén se han obtenido un promedio anual de 51 superaciones/año del VLD (a partir de datos medios diarios corregidos), excediendo todos los años el límite de 35 días con superaciones/año (43 en 2014 a 73 en 2015), excepto en 2018 (24 excedencias; aunque sin datos en 01-03/2018).

Se ha realizado la sustracción de los niveles atribuibles a fuentes naturales (principalmente aportes de polvo mineral procedente de Norte de África) siguiendo el «Procedimiento para la identificación de episodios naturales de  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$ , y la demostración de causa en lo referente a las superaciones del valor límite diario de  $\text{PM}_{10}$ », elaborado por el Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino en colaboración con las comunidades autónomas” (metodología descrita en el anexo XIV del Real Decreto 102/2011.” De esta forma se han diferenciado las superaciones atribuibles a causas antrópicas y aquellas debidas a aportes naturales. Una vez descontadas las superaciones naturales el número total medio de superaciones es de 28 superaciones por año (inferior al valor límite anual de 35 superaciones anuales), variando desde 8 superaciones en 2018 a 46 en 2015, único año en que se incumple el valor límite anual.

El marcado descenso de los niveles de  $\text{PM}_{10}$  registrado en 2018 se atribuye a factores meteorológicos, sobre todo al incremento de la precipitación. En 2019, aunque solo se disponen de datos hasta octubre, se observa un incremento en los niveles de  $\text{PM}_{10}$  con una media en enero a octubre de  $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y un número de 34 superaciones del VLD hasta el momento (sin descontar los eventos naturales).

Tal como se observa en la Tabla 1 y en la Figura 6, el número de superaciones del VLD se concentra en verano y en otoño invierno. Atendiendo a sus causas, las superaciones atribuibles al impacto de aportes saharianos se concentran principalmente en verano y las debidas a causas antropogénicas en otoño-invierno. Esta distribución estacional puede variar anualmente tal como se observa en la Figura 6. Así, en 2016 las superaciones debidas a causas antrópicas se concentran en otoño.

La media de  $\text{NO}_2$  es relativamente baja ( $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , en el período 2014-2018, respecto al valor límite anual de la directiva y el RD de calidad del aire de  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Los niveles de  $\text{SO}_2$  son también relativamente bajos ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en 2014-2018) aunque pueden alcanzar valores diarios de concentración de más de  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en periodos del año. Los niveles de  $\text{O}_3$  no son muy elevados, con un valor promedio para todo el periodo  $56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Tabla 1. Concentraciones medias anuales (arriba) y mensuales, en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  y  $\text{PM}_{10}$  obtenidas en la estación de Bailén en el periodo 2014-2018. Se indica el número promedio mensual (por año) de superaciones del valor límite diario ( $n > \text{VLD}$ ) de  $\text{PM}_{10}$  ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), tanto totales ( $\text{PM}_{10} > 50$ ) como atribuibles a causas antrópicas ( $\text{PM}_{10} > 50$  Antrop.) y a episodios de transporte de polvo del norte de África ( $\text{PM}_{10} > 50$  NAF). Los valores de  $\text{PM}_{10}$  diarios han sido corregidos por un factor de 0.96 para 2014-2016, de 0.8 para 2017 y 1 para 2018.

Año	$\text{NO}_2$	$\text{NO}$	$\text{NO}_x$	$\text{O}_3$	$\text{SO}_2$	$\text{PM}_{10}$	$\text{PM}_{10} > 50$	$\text{PM}_{10} > 50$ Antrop	$\text{PM}_{10} > 50$ NAF
2014	18	8	32	58	5	32	43	22	21
2015	22	9	36	57	5	37	73	46	27
2016	19	6	29	57	5	35	63	33	30
2017	20	9	35	56	5	36	51	33	359
2018	16	7	28	54	6	29	24	8	304

Mes	$\text{NO}_2$	$\text{NO}$	$\text{NO}_x$	$\text{O}_3$	$\text{SO}_2$	$\text{PM}_{10}$	$\text{PM}_{10} > 50$	$\text{PM}_{10} > 50$ Antrop	$\text{PM}_{10} > 50$ NAF
Enero	26	17	53	32	4	37	5	5	1
Febrero	20	7	33	46	4	26	2	1	1
Marzo	19	6	29	57	4	30	3	2	0
Abril	15	3	21	67	5	23	2	0	2
Mayo	14	3	19	73	6	23	1	0	0
Junio	12	2	16	79	6	27	2	0	2
Julio	12	2	17	82	4	30	4	1	3
Agosto	14	3	20	73	6	35	9	2	6
Septiembre	17	5	26	63	7	35	4	2	2
Octubre	25	8	38	44	8	38	9	6	3
Noviembre	25	12	45	33	5	30	3	2	1
Diciembre	28	22	63	26	3	43	7	6	1
<b>2014-2018</b>	<b>19</b>	<b>8</b>	<b>32</b>	<b>56</b>	<b>5</b>	<b>32</b>	<b>51</b>	<b>28</b>	<b>22</b>

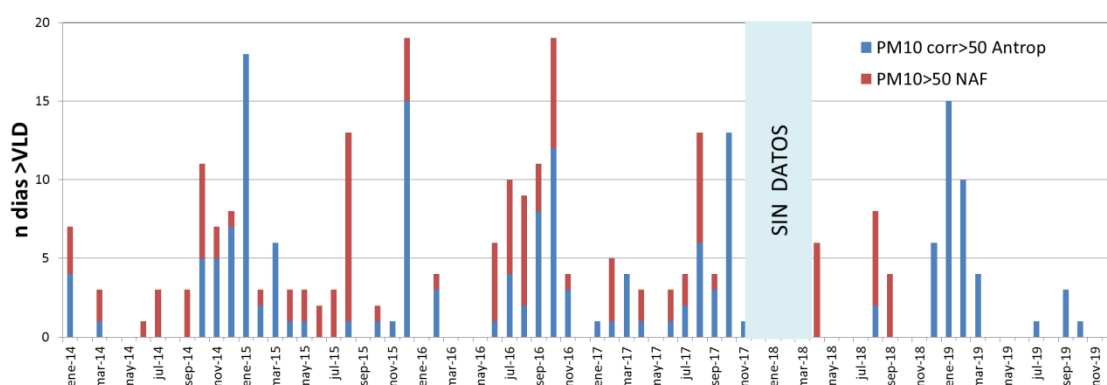


Figura 6. Número de superaciones por mes del VLD ( $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) en el periodo 2014- octubre 2019 atribuidas a causas antrópicas ( $\text{PM}_{10} > 50$  Antrop.) y naturales ( $\text{PM}_{10} > 50$  NAF) registradas en la estación de Bailén. En 2019 no se dispone todavía de la estimación del aporte natural por lo que se presentan las superaciones totales.

Tal como se deduce de la Tabla 1 y la Figura 7, algunos de los contaminantes medidos muestran un claro patrón estacional, con máximos de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  en invierno frente al máximo estival registrado por el ozono ( $\text{O}_3$ ). Este patrón puede estar relacionado con las mayores emisiones generadas durante el invierno y con la mayor acumulación en la atmósfera de las mismas debido

a la meteorología característica de la zona, caracterizada por frecuentes inversiones térmicas en invierno. Cabe resaltar que en los meses de primavera-verano el ratio  $\text{NO}_2/\text{NO}$  es elevado (valor promedio mensual  $\text{NO}_2/\text{NO} > 5$ ), disminuyendo claramente en los meses de invierno, llegando a ser 1.3-1.5 en diciembre y enero. Este bajo ratio puede ser debido a una limitada capacidad de oxidación del NO primario probablemente por el menor desarrollo de la capa de mezcla, o por diferentes fuentes. El  $\text{SO}_2$  no presenta un patrón estacional marcado con valores máximos diarios en primavera y otoño, variando según el año. Los valores de concentración de  $\text{PM}_{10}$  tampoco presentan un patrón estacional muy claro con valores altos en invierno y episodios muy elevados, más frecuentes en verano, probablemente relacionados con eventos saharianos.

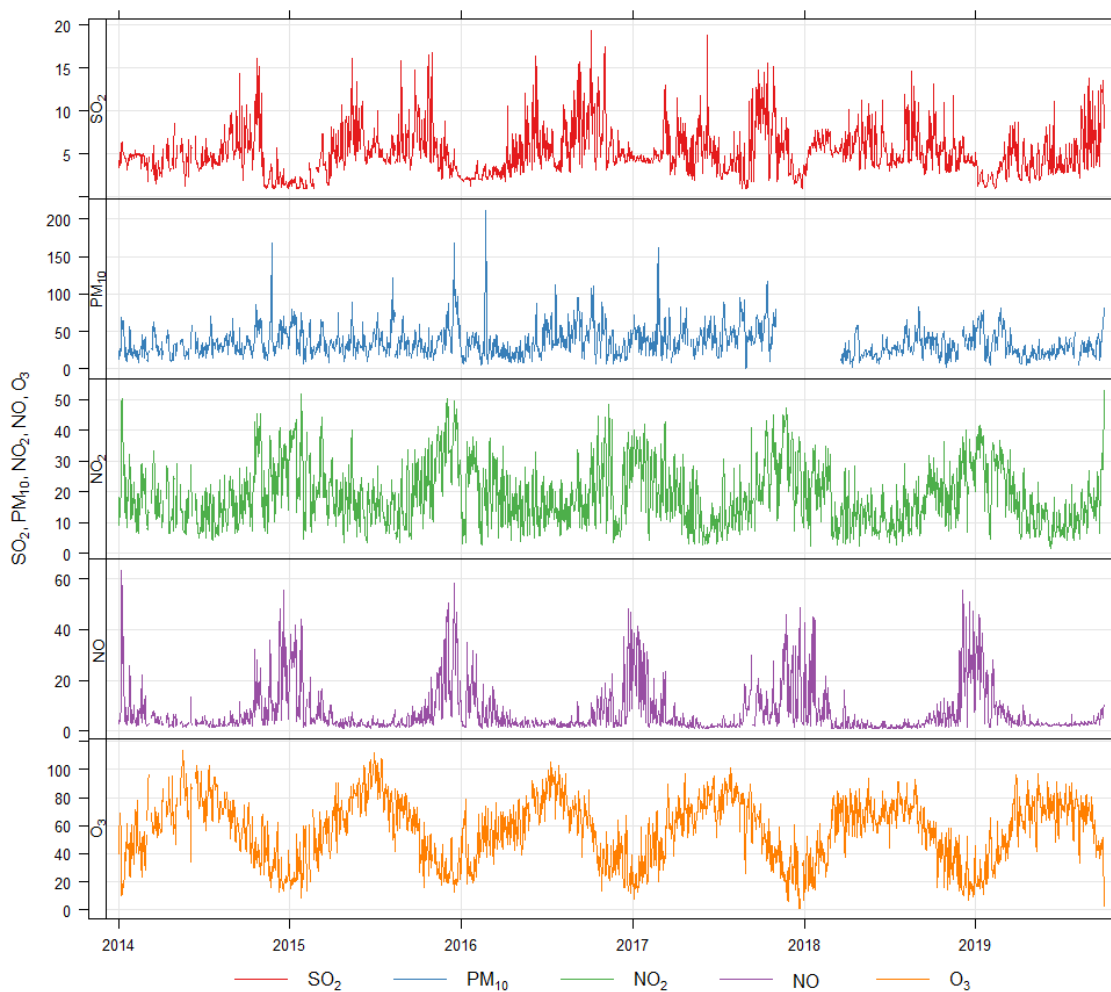


Figura 7. Niveles medios diarios de concentración de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , y  $\text{O}_3$  registrados en la estación de Bailén entre enero de 2014 y septiembre de 2019.

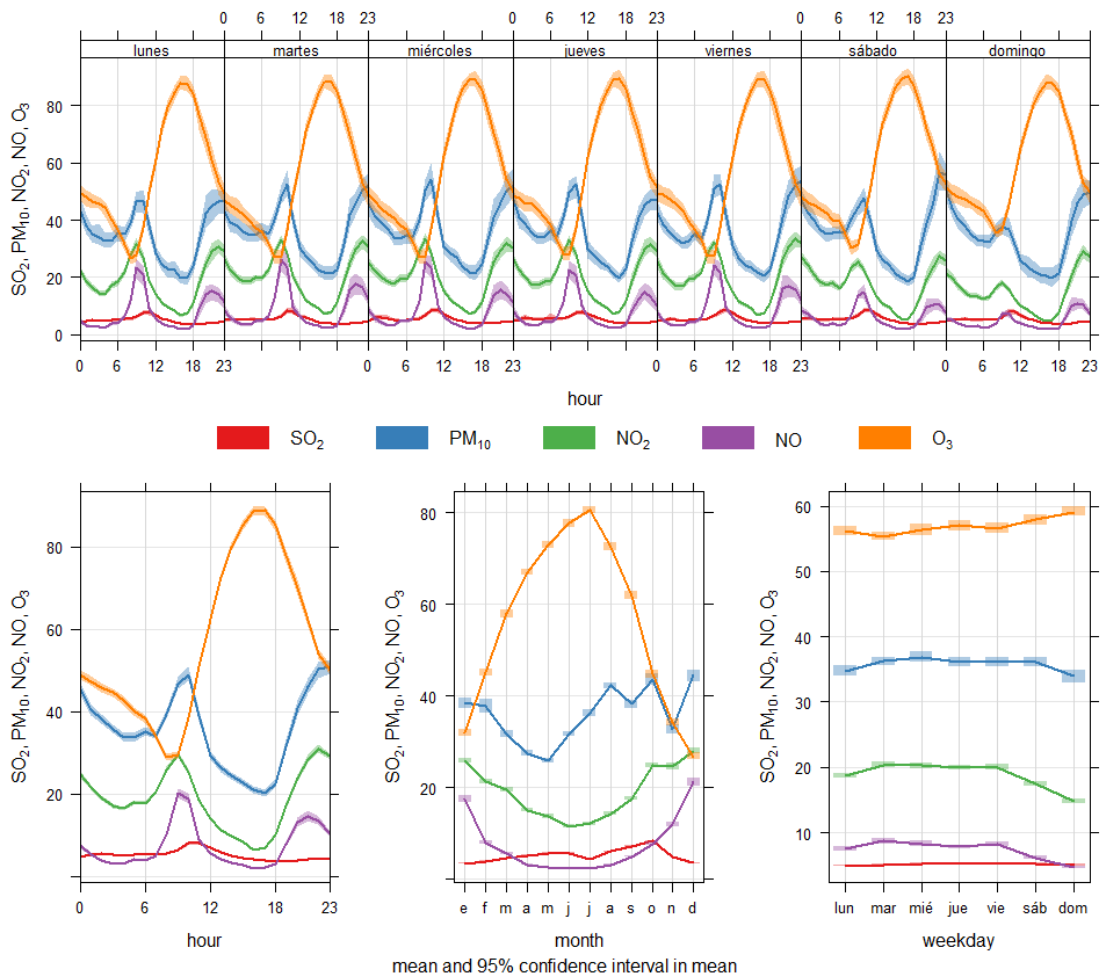
En la Figura 8 se presenta la variación de las concentraciones horarias de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , y  $\text{O}_3$  registradas en la cabina de control de calidad del aire de Bailén el periodo enero de 2014 a septiembre de 2019. Se observa que:

1. Las concentraciones de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  son claramente más elevadas en invierno; mientras que las de  $\text{O}_3$  son mínimas en este periodo y máximas en verano. Las concentraciones de  $\text{NO}_2$  son relativamente elevadas también en verano. Las concentraciones de  $\text{PM}_{10}$



maximizan en verano e invierno, y las de SO<sub>2</sub> presentan un máximo poco marcado en primavera y otoño.

2. Las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub>, y PM<sub>10</sub>, se caracterizan por máximos muy marcados por la mañana (9 h) y por la noche (21 h). Relativamente, las concentraciones de NO son más elevadas durante el máximo de la mañana, mientras que las de NO<sub>2</sub> lo son al máximo de la noche. Los valores de NO<sub>2</sub> son elevadas a lo largo de todo el día (mínimos superiores a 12 µg/m<sup>3</sup>), y como en el caso del PM<sub>10</sub> permanecen más elevadas durante la noche.
3. El SO<sub>2</sub> no presenta una evolución diaria marcada.
4. Las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub>, y en menor nivel de PM<sub>10</sub> disminuyen durante el fin de semana. Por el contrario, las concentraciones de O<sub>3</sub> incrementan ligeramente sábado y domingo. No se observa variación semanal para el SO<sub>2</sub>.



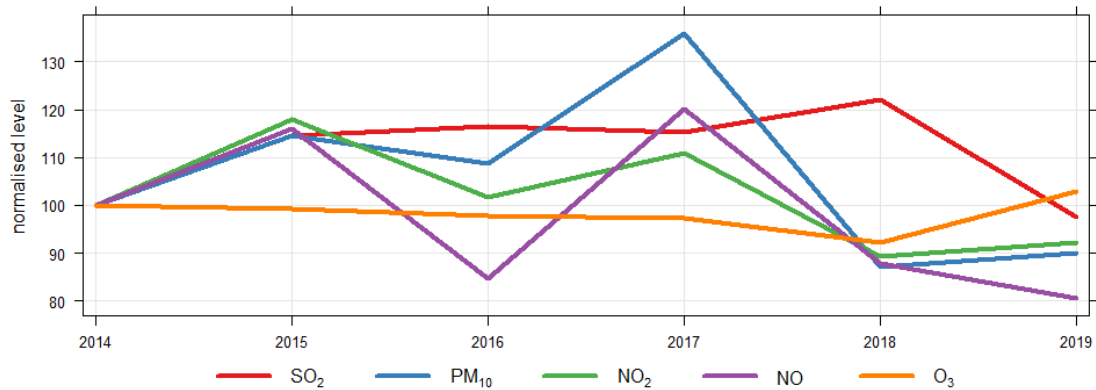


Figura 8. Variación horaria, diaria y mensual de las concentraciones de SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> en la estación de Bailén en el periodo enero de 2014 a septiembre de 2019. Las líneas sólidas indican el valor medio y la parte sombreada de la línea indica el intervalo de confianza 95%. Abajo: serie temporal de las medias anuales desde 2014 hasta septiembre de 2019, normalizadas respecto a enero de 2014.

En la Figura 8 se incluye un gráfico con la serie temporal de las medias anuales desde 2014 hasta septiembre de 2019, normalizado respecto a las concentraciones de 2014. Aunque hasta que no dispongamos de los datos de finales de 2019 no se pueden obtener conclusiones definitivas, se observa una tendencia decreciente respecto a 2017 para los niveles de NO, SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub> y NO<sub>2</sub>. En el caso del PM<sub>10</sub> se observa una clara disminución en 2018, debida a la meteorología, que no se aprecia para el SO<sub>2</sub>. Este repunte podría indicar una reactivación de la actividad industrial en la zona.

En la Figura 9 se presentan los gráficos polares de variabilidad de la concentración en función de la dirección y la velocidad de viento para los diferentes contaminantes medidos en la cabina de calidad del aire de Bailén en el periodo 2014- septiembre de 2019 y de las ratios NO/NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub>.

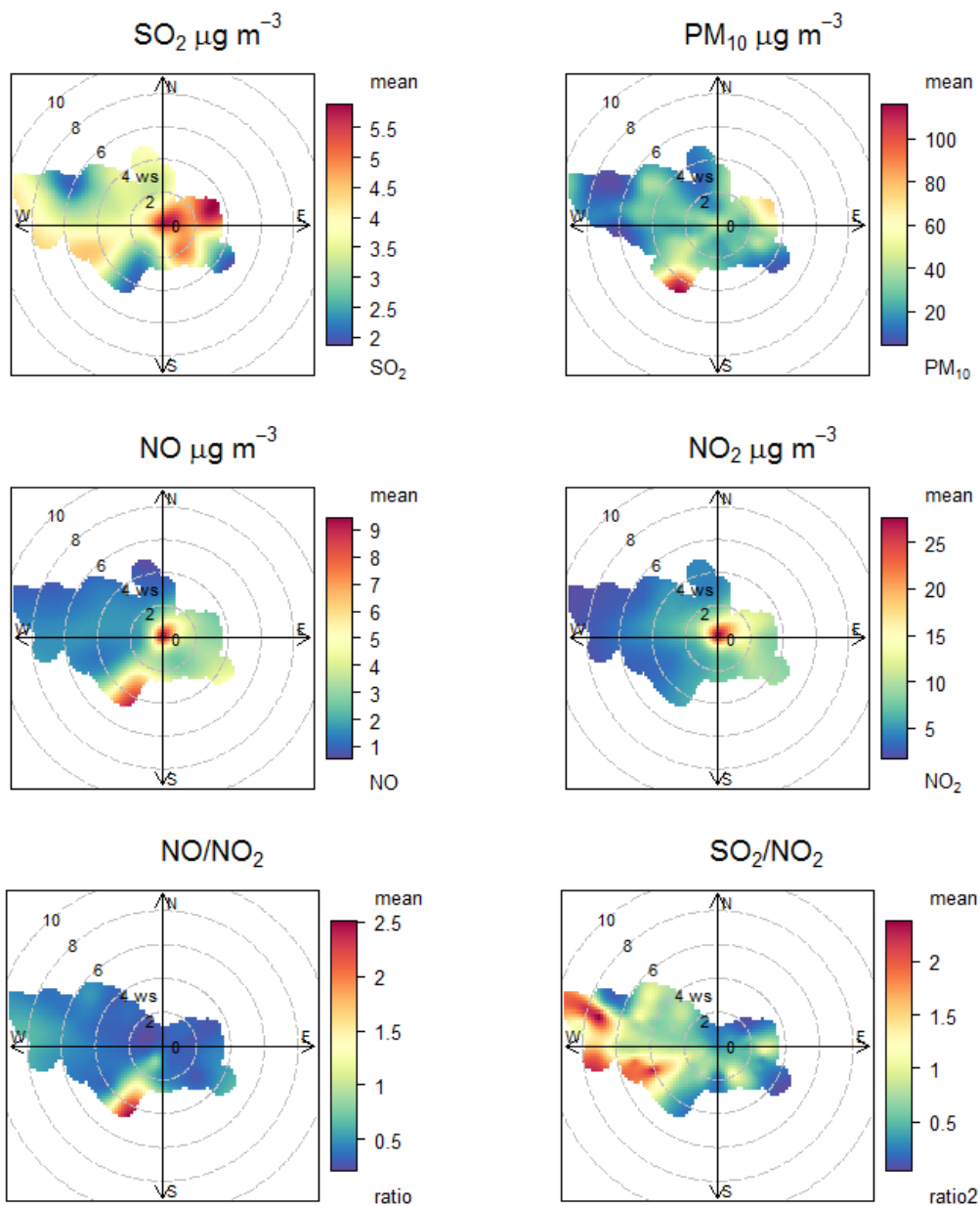


Figura 9. Gráficos polares de variabilidad de la concentración en función de la dirección y la velocidad de viento para los diferentes contaminantes medidos en la cabina de calidad del aire de Bailén en el periodo 2014- septiembre de 2019 y de los ratios NO/NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub>.

Las concentraciones más elevadas de SO<sub>2</sub> se registran en situaciones de bajas velocidades de viento y con vientos del ENE, SE y WSW. El patrón es similar para el PM<sub>10</sub>, aunque en este caso las concentraciones más elevadas se obtienen con vientos del SW.

El NO presenta un patrón similar el PM<sub>10</sub>, con concentraciones más elevadas con vientos del SW, aunque también registra concentraciones muy elevadas en situaciones de calma. Este es el caso del NO<sub>2</sub>, con concentraciones muy elevadas en situaciones sin viento. La ratio NO/NO<sub>2</sub> es mayor en situaciones de viento del SW, coincidiendo con el patrón de NO. Por otra parte, la ratio SO<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> presenta valores más altos con vientos relativamente intensos desde el W.

En las Figuras 10 y 11 se presentan los gráficos de función de probabilidad condicional (Conditional Probability Function, CPF) para el SO<sub>2</sub> y el PM<sub>10</sub> distinguiendo los rangos de percentiles 0-25, 25-50, 50-75 y 75-100. Estos gráficos indican la probabilidad de que las

concentraciones en el rango de percentil correspondiente ocurran a determinadas direcciones y velocidades de viento.

Como se ve en la Figura 10, las concentraciones más elevadas de  $\text{SO}_2$  son más probables en situaciones de calma y con viento débiles del NE y SE. Para concentraciones más bajas se identifican varias fuentes posibles al W de la cabina, que coinciden con las direcciones de ratio  $\text{SO}_2/\text{NO}_2$  más elevadas. En el caso del  $\text{PM}_{10}$ , las concentraciones más elevadas, entre los percentiles 75 y 100, son más probables con vientos moderados (4 m/s) desde el NE y el SW, marcando dos posibles áreas fuente.

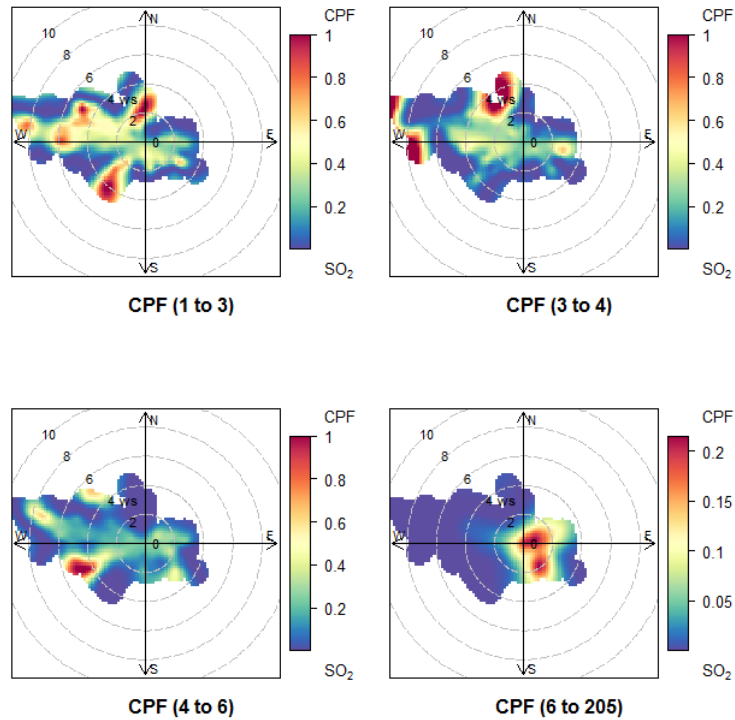


Figura 10. Diagrama polar del  $\text{SO}_2$ , en Bailén en el periodo 2014 a septiembre de 2019, basado en CPF para los rangos de percentiles 0-25, 25-50, 50-75 y 75-100.

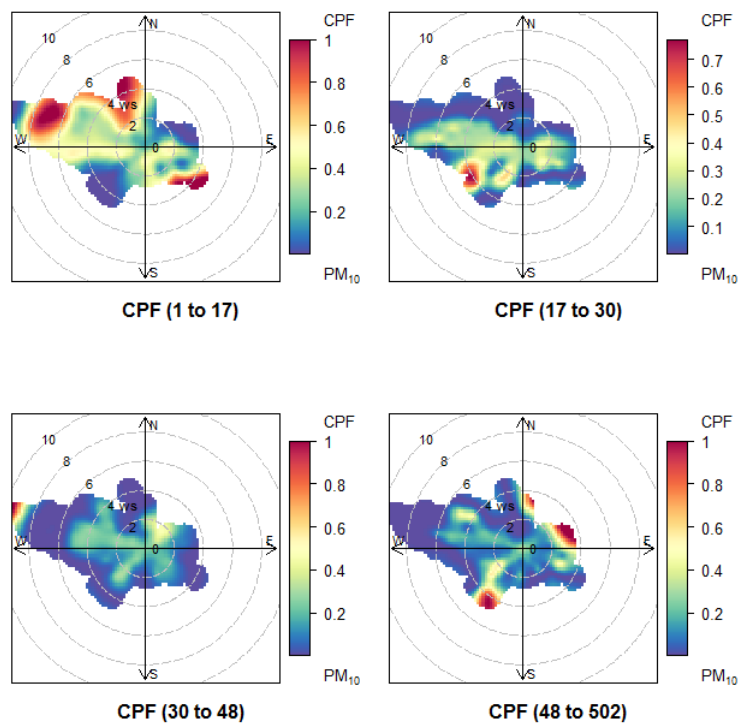


Figura 11. Diagrama polar del PM<sub>10</sub>, en Bailén en el periodo 2014 a septiembre de 2019, basado en CPF para los rangos de percentiles 0-25, 25-50, 50-75 y 75-100.

## **5. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE PM<sub>10</sub>**

Tal como se ha señalado anteriormente, el objetivo de la Actuación 2 del Encargo del MITECO al CSIC es realizar estudios de contribución de fuentes en PM<sub>10</sub> y la obtención de nuevas series temporales de niveles de concentración de componentes traza en PM.

En el periodo febrero a agosto de 2017, se llevó a cabo una campaña de muestreo de 6 meses en Bailén en el marco del AEG (13CAES006) entre el MAPAMA y el CSIC.

En el marco del Encargo vigente, el MITECO y la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio de la Junta de Andalucía consideran necesario prorrogar el estudio de contribución de fuentes a PM<sub>10</sub> en Bailén, con objeto de disponer de datos en invierno y obtener conclusiones más sólidas.

Como en el anterior AEG, los filtros de PM<sub>10</sub> recogidos en este periodo se han analizado determinando los niveles de concentración de los componentes inorgánicos y orgánicos. Estos resultados se han utilizado para identificar las fuentes de PM<sub>10</sub> mediante la aplicación de un modelo de receptor PMF, con especial interés en la fracción orgánica. Con objeto de mejorar la interpretación de datos y estudiar la evolución temporal, los nuevos resultados se integrarán con los obtenidos en el anterior AEG y con las determinaciones analíticas de las muestras recogidas en 2015 y 2016 parcialmente caracterizadas por la Universidad de Huelva en el marco de un convenio de colaboración con la Agencia de Medio Ambiente y Agua (AMaYA) y Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio.

Por este motivo, el presente informe toma de base el presentado en noviembre de 2017 en el marco de AEG anterior.

### **5.1. Metodología**

#### **5.1.1. Muestreo**

Para la obtención de nuevas series temporales de niveles de concentración de componentes traza en PM se ha realizado el muestreo de PM<sub>10</sub> en el periodo 07/09/2018 – 03/10/2019, con un captador gravimétrico secuencial de alto volumen para el muestreo de PM<sub>10</sub> con resolución diaria (24h).

El objetivo es por una parte obtener valores diarios de concentración de PM<sub>10</sub> según el método de referencia establecido en la UE y además obtener muestras de material particulado recogidas en filtros, que podrán ser analizadas mediante diferentes técnicas analíticas para la determinación de la concentración de numerosos componentes químicos, incluyendo especies orgánicas.

El captador secuencial MCV se situó en el techo de la estación de medida automática de Bailén (ver Figura 5). La recogida y retirada de las muestras o filtros (PM<sub>10</sub>) es responsabilidad del Laboratorio Andaluz de Referencia de la Calidad del Aire (LARCA) de la Agencia de Medio Ambiente y Agua de Andalucía. El muestreo de PM<sub>10</sub> se está realizando con una frecuencia de un filtro de 24 horas cada 4 días (1 día muestreo, 3 no). En todo el periodo se han recogido 94 muestras y 9 blancos de campo. Además, se han analizado 9 filtros blancos de laboratorio y 6 patrones certificados

Los filtros utilizados en el muestreo de PM<sub>10</sub> fueron adquiridos por el IDAEA CSIC y una vez pre-tratados a 400°C y tarados se remitieron al LARCA, que los ha distribuido al personal encargado de efectuar los muestreos. Los filtros muestreados de PM<sub>10</sub> se remiten de nuevo al IDAEA CSIC donde se realizan las pesadas de los mismos en condiciones normalizadas para la determinación de la concentración diaria de PM<sub>10</sub>. Antes de cada pesada, y para evitar la interferencia de la humedad, el filtro se acondiciona durante 48h a temperatura y humedad relativa controladas (50 % y 20°C).

El procedimiento es similar al utilizado en las muestras recogidas en la misma estación en 2015 a 2017. En el periodo 2015-2016 el muestreo se realizó utilizando un captador de alto volumen Andersen (60 m<sup>3</sup>/h) y las determinaciones gravimétricas fueron realizadas por AMAyA. En el periodo 2015-2016 el muestreo de PM<sub>10</sub> se realizó a una frecuencia aproximada de un filtro de 24 horas cada 6 días. De este modo se obtuvieron 58 filtros de PM<sub>10</sub> en 2015 y 60 en 2016. En 2017 el procedimiento fue igual al del presente estudio, aunque la frecuencia de muestreo fue mayor, un filtro de 24 horas cada 3 días, recogiendo un total de 60 filtros en 6 meses.

### 5.1.2. Análisis químico: Inorgánicos

Determinación de concentración total de elementos mayores y traza. 1/4 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. 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 25 ml en un matraz aforado para obtener soluciones finales del 5% HNO<sub>3</sub> que son posteriormente analizadas. Las concentraciones de los elementos de interés en las soluciones resultantes de la digestión ácida de los filtros se analizan mediante Espectrometría Atómica de Emisión con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-AES) para la determinación de las concentraciones de elementos mayores, y mediante Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-MS) para la determinación de las concentraciones de elementos traza.

La concentración de SiO<sub>2</sub> se estima a partir de la concentración de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SiO<sub>2</sub> = 3\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La concentración de Na asociado a la materia mineral (Na<sub>dust</sub>) se estima a partir del Al (Al\*0.12). El K asociado a emisiones de combustión de biomasa (K<sub>bb</sub>) se determina aplicando el método descrito en Alastuey et al., (2016). El K asociado a la materia mineral (K<sub>dust</sub>) se estima a partir del Al (Al\*0.31) y el K asociado a emisiones de combustión de biomasa a partir de: K<sub>bb</sub>=K – K<sub>dust</sub>.

Determinación de concentración total de compuestos inorgánicos solubles. Un cuarto de cada filtro se lixivia con agua de-ionizada (25 ml de agua grado milli-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>) mediante cromatografía iónica y electrodo selectivo de amonio.

Finalmente, una fracción del filtro se reserva para la determinación del contenido en compuestos carbonosos. Se determina el contenido en carbono orgánico (OC) y elemental (EC) mediante un analizador Sunset OCEC Analyzer, sobre secciones de 1.5 cm<sup>2</sup> de filtro.

El procedimiento es similar al utilizado en las muestras recogidas en la misma estación en 2015, 2016 y 2017. En 2015-2016, el tratamiento de los filtros y las determinaciones de las concentraciones de las fases solubles, de OC y EC y de metales traza mediante ICP-MS fueron llevadas a cabo por la UHU. La determinación de las concentraciones de elementos mayores por

ICP-AES ha sido realizada durante la ejecución del modificado de la Encomienda de Gestión posteriormente por IDAEA-CSIC.

### 5.1.3. Análisis químico: Orgánicos

En el caso de las muestras recogidas en 2017 en el marco del anterior AEG, las determinaciones de las concentraciones de compuestos orgánicos particulados fueron llevadas a cabo en el Centro de Estudios Ambientales y Marinos (CESAM) de la Universidad de Aveiro. El procedimiento se describe a continuación.

Para la determinación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) se realizó la extracción de  $\frac{1}{4}$  parte del filtro con 75 ml de hexano/tolueno (48/27) en un baño de ultrasonido. La extracción se realizó en tres pasos de 10 minutos cada uno con una parada de 5 minutos entre ellos. Para la determinación de Levoglucosano se realizó la extracción de otro cuarto de filtro en 50 mL de metanol con ácido fórmico al 4%. Se siguió el mismo procedimiento con un filtro blanco cada 10 muestras. Las extracciones se filtraron en algodón y fueron concentradas en un volumen de 0.5 mL con un concentrador Turbo Vap® II (Biotage, Charlotte, NC, USA). Una vez concentradas, las muestras se transfirieron a viales y se secaron en una corriente de nitrógeno. A los extractos de PAH se les añadió el estándar interno EPA 8279 (Supelco) con seis compuestos deuterados (acenaphtheno-d10, chriseno-d12, 1,4-dichlorobenzeno-d4, naphthaleno-d8, perileno-d12, phenanthreno-d10), benzo[a]pireno-d12 (Supelco) y fluoreno-d10 (Aldrich). Antes de la inyección cromatográfica, el levoglucosano se convirtió en el correspondiente derivado de trimetilsililo mediante la adición de N,O-bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida (BSTFA): trimetilclorosilano (TMCS) 99: 1 (Supelco) y piridina que contiene 3 patrones internos (1-clorohexadecano y 1-clorodecano, ambos de Merck, y tetracosano-d50, Aldrich). La mezcla de reacción se calentó en un horno a 70 ° C durante 3 h.

Los extractos orgánicos se analizaron por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) con cuadrupolo simple. Los datos se adquirieron en el modo de impacto de electrones (EI) (70 eV) usando helio como gas portador a 1 mL min<sup>-1</sup>. El GC-MS utilizado para la determinación de levoglucosano fue Trace Ultra, cuadrupolar DSQ II (Thermo Scientific), equipado con una columna TRB-5MS 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm. El programa de temperatura del horno fue el siguiente: 60 °C (1 min); 60-150°C (10°C min<sup>-1</sup>), 150-230°C (5°C min<sup>-1</sup>), 230-300°C (40°C min<sup>-1</sup>), 300°C (15 min). El levoglucosano se adquirió en el modo de monitoreo de iones seleccionado (SIM) utilizando m/z 217 como identificación y m/z 204 y 333 como iones de confirmación. Los extractos de PAH se analizaron en un Shimadzu QP5050A equipado con una columna TRB-5MS de 30 mx 0,25 mm x 0,25 mm. El programa de temperatura del horno fue el siguiente: 60°C (1 min), 60-150°C (10°C min<sup>-1</sup>), 150-290 ° C (5°C min<sup>-1</sup>), 290°C (30 min) Debido a que todos los PAHs generan el ion molecular como el pico base en sus espectros de masa, los iones moleculares se usaron para SIM. Las calibraciones se realizaron con estándares auténticos (Sigma-Aldrich) en cinco niveles de concentración diferentes. Se determinaron los factores de respuesta relativa para cada compuesto a cuantificar.

En las muestras recogidas en 2018 y 2019 no estaba previsto realizar la determinación de compuestos orgánicos. Con el fin de mejorar el estudio de contribución de fuentes y compara con el periodo anterior se pretende realizar estos análisis en IDAEA pero debido al impacto de la COVID -19 no ha sido posible llevarlos a cabo en 2020.



## 5.2. Composición de PM<sub>10</sub>: compuestos inorgánicos y traza

En este apartado se va a describir la composición de PM<sub>10</sub> durante la campaña de muestreo 2018-2019. Se disponen de 94 filtros diarios, recogido en el periodo 07/09/2018 a 03/10/2019 con una frecuencia de un filtro de 24 horas cada 4 días. Los resultados obtenidos se comparan con los obtenidos en el periodo 2015-2016 y en 2017 (60 muestras válidas de PM<sub>10</sub>).

### 5.2.1. Valores medios de concentración

Para el periodo 07/09/2018 a 03/10/2019, las concentraciones promedio de PM<sub>10</sub> registradas en Bailen fueron de 35.53 µg/m<sup>3</sup> (Tabla 2), con una desviación estándar asociada de 15 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>. Para el periodo 17 de febrero a 14 de agosto de 2017, las concentraciones promedio de PM<sub>10</sub> registradas en Bailen fueron de 36 µg/m<sup>3</sup> (Tabla 3). Las desviaciones estándares asociadas fueron también o elevadas, 19 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, lo que indica que existe una alta variabilidad en ambas series de datos de concentración. En el periodo 2018-2019, se han obtenido 16 valores diarios de concentración de PM<sub>10</sub> superiores a 50 µg/m<sup>3</sup>, que supone el 17% de las muestras. Por otro lado, el 14% de los datos de concentración registrados de PM<sub>10</sub> fueron inferiores a 20 µg/m<sup>3</sup>.

En la Tabla 2 se presentan los valores medios de concentración de elementos mayores (en µg/m<sup>3</sup>) y traza (ng/m<sup>3</sup>) determinados en Bailén en las muestras de PM<sub>10</sub> recogidas en el periodo 07/09/2018 a 03/10/2019 y en la Tabla 3 los correspondientes a febrero – agosto 2017. En esta tabla se diferencia el K asociado a la materia mineral ( $K_{dust}$ ) que se ha estimado a partir del Al ( $Al \cdot 0.22$ ) y el K asociado a emisiones de combustión de biomasa ( $K_{bb} = K - K_{dust}$ ), aplicando el método descrito en Alastuey et al., (2016).

Tal como se observa en las Tablas 2 y 3, y en la Figura 12 el componente mayoritario en PM<sub>10</sub>, en los dos periodos considerados, es la materia mineral que supone el 37% de la masa en PM<sub>10</sub> en 2018-2019 (13.3 µg m<sup>-3</sup>), seguido de la materia orgánica ( $OM = OC \cdot 1.8$ , 9.7 µg/m<sup>3</sup>) que supone el 27% de la masa de PM<sub>10</sub>. Los siguientes componentes por orden de abundancia son sulfato ( $SO_4^{2-}$ , 2.9 µg/m<sup>3</sup>, 8%), nitrato ( $NO_3^-$ , 1.97 µg/m<sup>3</sup>, 6%) y EC (1.4 µg/m<sup>3</sup>, 4%). El aerosol marino, calculado a partir de la suma de Cl<sup>-</sup> y de la fracción marina de Na ( $Na_{ss}$ ), supone el 1% del PM<sub>10</sub> (0.5 µg/m<sup>3</sup>). El amonio,  $NH_4^+$ , contribuye en 0.4 µg/m<sup>3</sup> (1%) y la suma de metales en 0.2 µg/m<sup>3</sup> (<1%). La fracción indeterminada es el 15% de la masa de PM<sub>10</sub> y está relacionada con el agua de constitución y los heteroátomos asociados a los componentes orgánicos. Estos resultados son muy similares a los obtenidos en el periodo febrero-agosto de 2017 (ver Tabla 3 y Figura 12), aunque se observa una disminución de la contribución mineral y un incremento de los compuestos carbonosos.

Destacar que la concentración media estimada para  $K_{bb}$  en PM<sub>10</sub> (1.2 µg/m<sup>3</sup>) es muy superior a la de  $K_{dust}$  (0.2 µg/m<sup>3</sup>). Esto puede interpretarse como un indicativo claro de la importancia de la posible fuente de combustión de biomasa en los niveles registrados de partículas finas.

Las concentraciones de As, Cd y Ni (0.46, 0.07 y 4.3 ng/m<sup>3</sup>, respectivamente) son inferiores a los valores guía establecidos por la Directiva 2004/107/CE (6, 5 y 20 ng/m<sup>3</sup>, respectivamente). Los valores medios de Pb (16 ng/m<sup>3</sup>) son claramente inferiores al valor límite anual establecido por la Directiva 2008/50/CE (500 ng/m<sup>3</sup>).

Tabla 2. Concentraciones medias y desviación estándar (devest, en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y en  $\text{ng}/\text{m}^3$ , de elementos mayores y traza determinadas en las muestras de  $\text{PM}_{10}$  en Bailén en el periodo septiembre de 2018-octubre 2019. SIA: aerosoles secundarios inorgánicos ( $\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-+\text{NH}_4^+$ ); OM: materia orgánica; OC: carbono orgánico; EC: carbono elemental;  $\text{OM}=\text{OC}\cdot 1.8$

2018-2019 N=94	$\text{PM}_{10}$		$\text{PM}_{10}$		
	media	desvest	media	desvest	
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$		$\text{ng}/\text{m}^3$		
PM	35.53	15.02	Li	0.47	0.28
OC	5.40	3.65	Sc	0.14	0.09
EC	1.42	1.01	Ti	43.28	29.41
$\text{CO}_3^{2-}$	11.13	7.43	V	17.64	18.33
$\text{SiO}_2$	3.33	2.50	Cr	1.91	1.61
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.98	2.82	Mn	8.23	4.98
Ca	1.33	0.94	Co	0.24	0.14
K	2.22	1.67	Ni	4.33	4.53
$\text{K}_{\text{dust}}$	1.38	0.81	Cu	14.83	29.82
$\text{K}_{\text{bb}}$	0.22	0.15	Zn	17.97	8.04
Na	1.16	0.79	Ga	0.16	0.11
Mg	0.48	0.36	As	0.46	0.22
Fe	0.25	0.12	Se	0.13	0.08
P	0.46	0.27	Rb	2.09	1.02
$\text{SO}_4^{2-}$	0.06	0.03	Sr	5.17	3.13
$\text{NO}_3^-$	2.88	1.26	Zr	3.81	1.91
$\text{Cl}^-$	1.97	1.51	Nb	0.14	0.11
$\text{NH}_4^+$	0.28	0.31	Cd	0.07	0.05
			Sn	0.63	0.30
			Sb	1.03	0.86
Crustal	13.26	7.92	Ba	10.24	6.52
Marine	0.52	0.38	La	0.48	0.33
SIA	5.21	3.10	Ce	0.80	0.58
OM	9.72	6.57	Pr	0.08	0.06
EC	1.42	1.01	Nd	0.31	0.24
Metales	0.18	0.09	Pb	16.09	16.74
Indet.	5.41	1.60	Bi	0.08	0.25
Total	30.12	15.11	Th	0.09	0.09
Det. %	81.72	9.48	U	<0.01	0.05

Tabla 3. Concentraciones medias y desviación estándar (devest, en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y en  $\text{ng}/\text{m}^3$ , de elementos mayores y traza determinadas en las muestras de  $\text{PM}_{10}$  en Bailén en el periodo de febrero a agosto de 2017. SIA: aerosoles secundarios inorgánicos ( $\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-+\text{NH}_4^+$ ); OM: materia orgánica; OC: carbono orgánico; EC: carbono elemental;  $\text{OM}=\text{OC}*1.8$

2017 N=60	$\text{PM}_{10}$		$\text{PM}_{10}$		
	media	devest	media	devest	
$\mu\text{g}/\text{m}^3$			$\text{ng}/\text{m}^3$		
PM	36.23	18.94	Li	0.60	0.56
OC	4.46	2.08	Sc	0.13	0.23
EC	1.34	1.13	Ti	61.23	75.14
$\text{CO}_3^{2-}$	3.41	2.70	V	16.38	13.92
$\text{SiO}_2$	6.11	7.36	Cr	2.98	1.93
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2.04	2.45	Mn	11.42	12.07
Ca	2.27	1.80	Co	0.30	0.28
K	1.25	0.61	Ni	4.21	3.38
$\text{K}_{\text{dust}}$	0.33	0.40	Cu	6.90	4.35
$\text{K}_{\text{bb}}$	0.91	0.54	Zn	17.11	9.35
Na	0.56	0.35	Ga	0.24	0.28
Mg	0.33	0.24	As	0.69	0.35
Fe	0.66	0.69	Se	0.69	0.39
P	0.03	0.02	Rb	2.14	1.38
$\text{SO}_4^{2-}$	3.07	1.36	Sr	6.33	5.06
$\text{NO}_3^-$	1.77	1.11	Zr	7.43	4.21
$\text{Cl}^-$	0.24	0.23	Nb	0.24	0.30
$\text{NH}_4^+$	0.27	0.20	Cd	0.08	0.13
			Sn	0.56	0.29
			Sb	0.82	0.61
Crustal	15.4	14.12	Ba	11.56	10.20
Marine	0.7	0.51	La	0.73	0.85
SIA	5.1	2.19	Ce	1.23	1.62
OM	8.0	3.75	Pr	0.14	0.18
EC	1.3	1.13	Nd	0.55	0.69
Metales	0.2	0.13	Pb	13.25	12.30
Indet.	5.6	2.70	Bi	0.05	0.03
Total	30.7	16.99	Th	0.22	0.23
Det. %	83	6.66	U	0.10	0.09

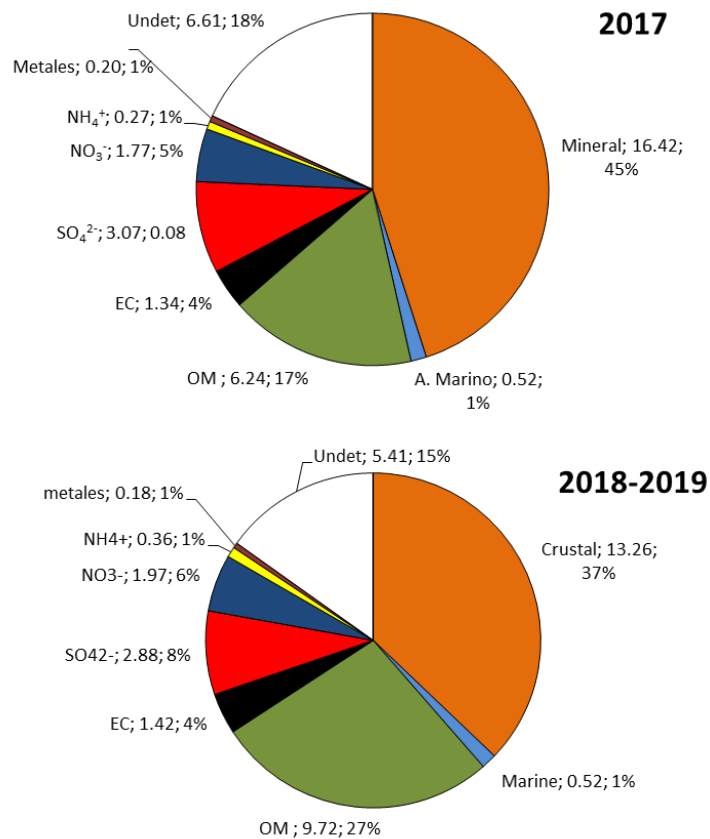


Figura 12. Composición media de PM<sub>10</sub> (en µg/m<sup>3</sup> y %) en Bailén en el periodo de febrero a agosto de 2017 (arriba) y en 2018-2019 (abajo). Materia mineral: suma de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Ca, Fe, K, Mg y Na<sub>nss</sub>; Aerosol marino: Cl más Na<sub>ss</sub>; OM: materia orgánica (OC\*1.8).

Los valores medios de concentración obtenidos en PM<sub>10</sub> se han comparado con los obtenidos en 2015, 2016 y 2017, y con los obtenidos previamente en la misma zona de estudio en el periodo 2005-2006 por Sánchez de la Campa et al., (2010). En la Figura 13 se presenta la contribución media, en µg/m<sup>3</sup> y en %, para los 4 periodos considerados, de los componentes mayoritarios de PM<sub>10</sub>. Tal como se observa en la Figura 10, arriba, ha habido un claro descenso de la concentración de PM<sub>10</sub> desde 2005-2006 hasta 2015-2016, incrementando ligeramente en 2017 y 2018-2019, sin duda relacionada con la crisis económica. Esta disminución es más clara para la materia crustal, relacionada con la composición de la materia cerámica y de las materias primas, y con el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y EC, ambos relacionados con los combustibles de los hornos. Si se considera la composición en % respecto a la masa de PM<sub>10</sub> no se aprecia tan claramente una composición del PM<sub>10</sub> desde 2005-2006 hasta 2019. Si se observa una ligera disminución en la contribución de la materia mineral, de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y del EC al PM<sub>10</sub>, y un incremento de la materia orgánica.

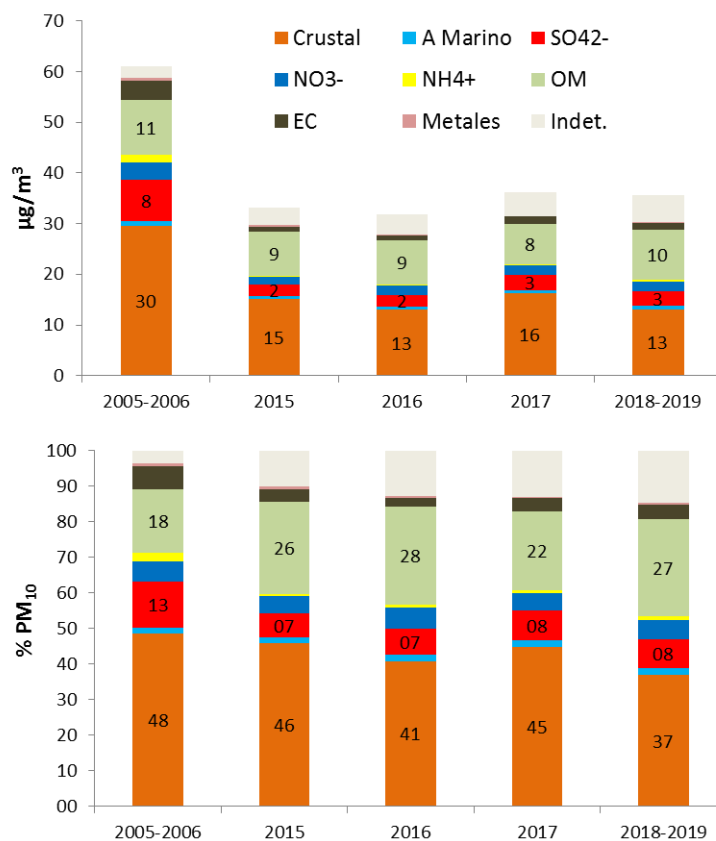


Figura 13. Evolución de la composición media de PM<sub>10</sub> en Bailén desde 2005-2006 hasta 2018-2019 en µg/m<sup>3</sup>, arriba, y en % respecto al PM<sub>10</sub>, abajo. Materia mineral: suma de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Ca, Fe, K, Mg y Na<sub>nss</sub>; Aerosol marino: Cl más Na<sub>ss</sub>; OM: materia orgánica (OC\*1.8).

Los valores medios de concentración obtenidos en PM<sub>10</sub>, en los periodos 2018-2019, 2017 (02-09/2017) y los obtenidos por Sánchez de la Campa et al., (2010) en 2005-2006, se han comparado con el rango de concentraciones anuales determinado para estaciones de fondo urbano de España (Figura 14, modificado de Querol et al., 2007). Hay que tener en cuenta que debido a limitaciones logísticas el periodo de muestreo en 2017 fue de tan sólo 6 meses, aunque es representativo de diferentes situaciones meteorológicas y el número de muestras es igual al de años anteriores. También hay que tener en cuenta que los rangos se han determinado para muestras caracterizadas en el periodo 1999-2016, y que las concentraciones de determinados elementos han podido variar mucho en este dilatado periodo de tiempo. Tal como se observa en la Figura 14, en 2005-2006 los valores de concentración de algunos elementos mayores y traza, como Al, Ca, K, Fe, P, S, Li, Ti, V, Ni, Cu, Se, Rb, Tl y Pb, eran claramente superiores al rango usual de concentraciones determinado en PM<sub>10</sub> para estaciones de fondo urbano de España (modificado de Querol et al., 2007). En 2017 y 2018-2019, los elementos que presentan todavía concentraciones más elevadas son OC, Al, Ca, K, Ti, V y Tl. El resto de los elementos comentados se mantienen en el límite superior del rango. Cabe destacar el descenso marcado de las concentraciones de algunos elementos desde 2005-2006 a 2018-2019, como S, K, V, Ni, Cu, Tl y Pb, cuyas concentraciones aún pueden considerarse elevadas en 2018-2019. El descenso de las concentraciones de estos elementos puede relacionarse al descenso de las emisiones de la industria cerámica/ladrillera en la zona debido a la crisis económica.

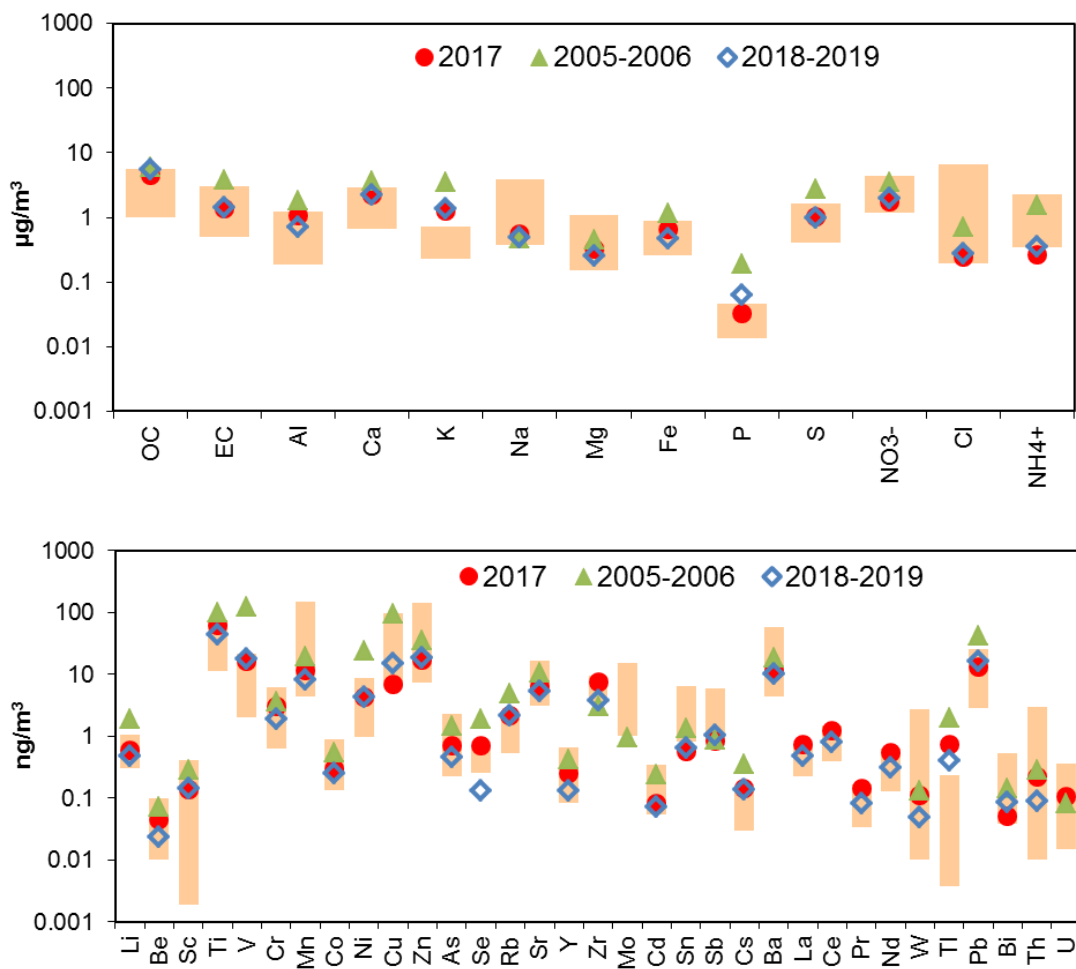


Figura 14. Concentraciones de elementos mayores y traza determinadas en Bailén en  $PM_{10}$  en 2018-2019, 2017 (muestreo de febrero a agosto de 2017) y en 2005-2006 (Sánchez de la Campa et al, 2010) comparadas con rango medio de concentraciones medias anuales en estaciones de fondo urbano en España (modificado de Querol et al. 2007).

La Figura 15 muestra la composición media de  $PM_{10}$  durante los días de superación del valor límite diario de  $PM_{10}$  ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3 PM_{10}$ ), diferenciando los días de superación que son simultáneos con episodios de polvo africano (NAF) y los que no (NO NAF) para el periodo 2015-2019. Se observa que considerando todos los episodios el componente mayoritario es la materia crustal ( $49\%$ ,  $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), seguido de la materia orgánica y carbono elemental (OM+EC;  $24\%$ ). La contribución de materia crustal incrementa ligeramente cuando consideramos sólo los días coincidentes con episodios NAF ( $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $56\%$ ). Cuando consideramos las superaciones NO NAF, las contribuciones de materia crustal ( $37\%$ ,  $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) son incluso ligeramente inferiores a las de compuestos carbonosos (OM+EC) que supone el  $42\%$  el  $PM_{10}$  ( $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Como se ha comentado, las superaciones no coincidentes con episodios NAF se registran principalmente en invierno (ver Figura 6)

Tal como se observa en la Figura 16 los componentes mayoritarios de la materia mineral los días de superación durante eventos NAF son el  $Al_2O_3$  ( $36\%$  de la materia mineral) y el Ca ( $32\%$ ), mientras que, durante episodios NO NAF la contribución de Ca ( $47\%$ ) incrementa respecto a  $Al_2O_3$  ( $15\%$ ). Por tanto, la ratio Ca/Al puede ser útil para diferenciar los aportes minerales locales/regionales de los saharianos.

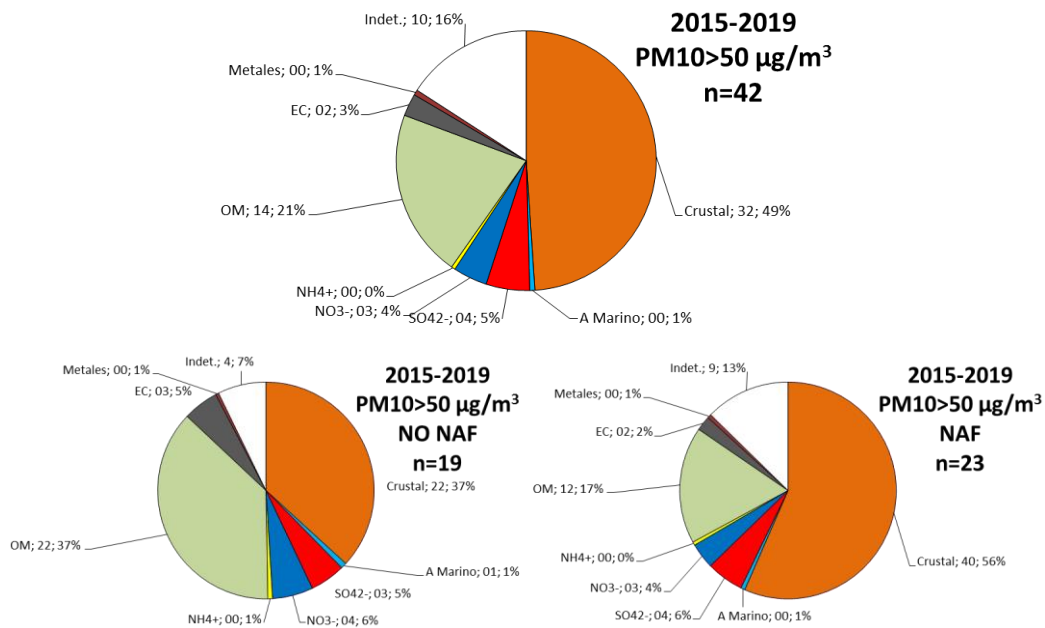


Figura 15. Composición química del PM<sub>10</sub> los días de superación del valor límite diario de PM<sub>10</sub> (50 µg/m<sup>3</sup> PM<sub>10</sub>) en Bailén en el periodo 2015-2019, diferenciando los días de superación que son simultáneos con episodios de polvo de origen sahariano (NAF) y los que no (NO NAF).

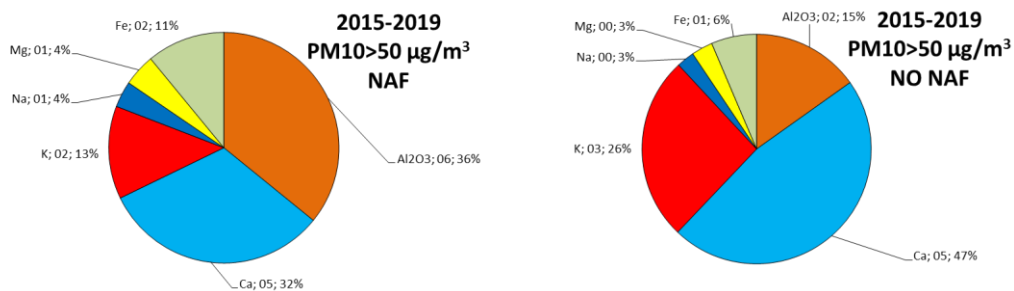


Figura 16. Composición química de la materia crustal en PM<sub>10</sub> los días de superación del valor límite diario de PM<sub>10</sub> (50 µg/m<sup>3</sup> PM<sub>10</sub>) en Bailén en el periodo 2015-2019, diferenciando los días de superación que son simultáneos con episodios de polvo de origen sahariano (NAF) y los que no (NO NAF).

En la Figura 17 se presenta la concentración diaria (en µg/m<sup>3</sup>) de los componentes mayoritarios de PM<sub>10</sub> en 2017 (arriba) y 2018-2019 (abajo). Se observa que la contribución del material crustal es mayor durante los episodios saharianos, incrementando en verano debido a la mayor resuspensión y a la mayor frecuencia e intensidad de las intrusiones africanas. Por el contrario, la contribución de la materia orgánica (OM) y del carbono elemental es mayor en invierno, probablemente por el origen local y por la contribución de las fuentes de combustión. Respecto a los aerosoles secundarios solubles, el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tiende a incrementar en verano, en parte por el transporte regional y a larga distancia y a la mayor fotoquímica, mientras que el NO<sub>3</sub><sup>-</sup> incrementa en invierno debido a la inestabilidad térmica del NO<sub>3</sub><sup>-</sup> amónico.

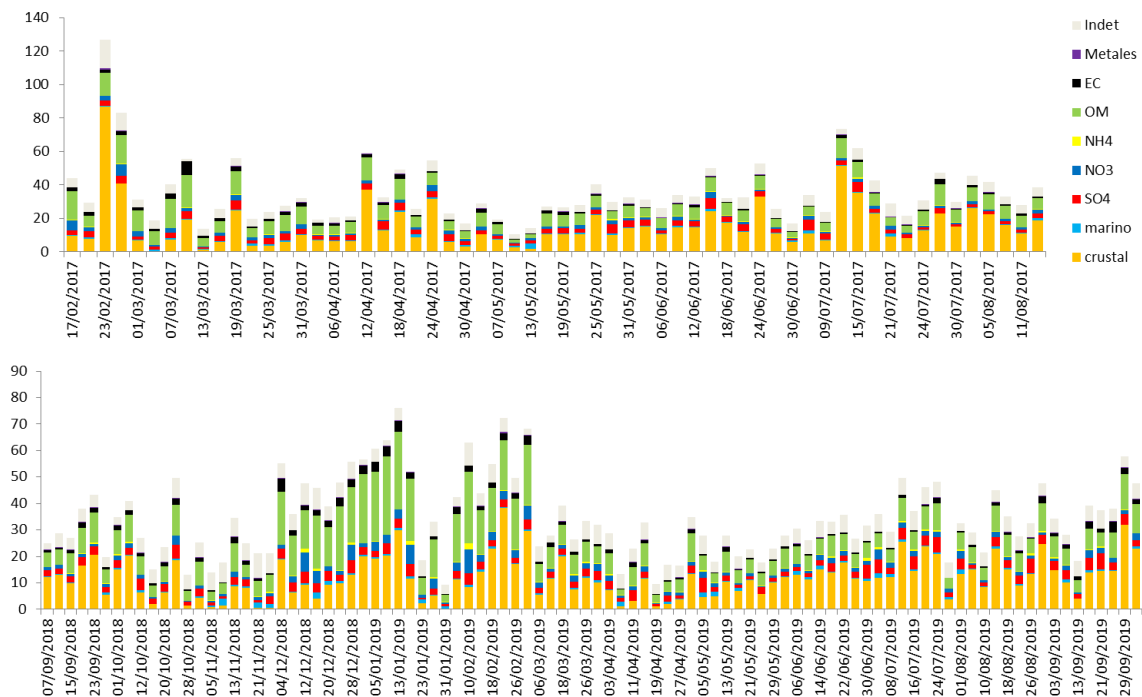


Figura 17. Concentración diaria (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de los componentes mayoritarios de  $\text{PM}_{10}$  en 2017 (arriba) y 2018-2019 (abajo).

## 5.2.2. Evolución temporal y correlación entre componentes

Para el estudio de la evolución temporal de la concentración de los componentes de  $\text{PM}_{10}$  hemos considerado el periodo 2015-2019. Tal como se ha comentado anteriormente los niveles de  $\text{PM}_{10}$  no presentan una clara evolución estacional (Figura 18), con valores episódicos elevados, principalmente en verano (julio-agosto) e invierno (diciembre-febrero). Estos episodios de  $\text{PM}_{10}$  coinciden con incrementos marcados de la contribución de la materia mineral (Crustal; suma de compuestos minerales:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ca, Fe,  $\text{CO}_3^{2-}$ , Li, Ti, Mn, Co, Sr...) que, en ocasiones, son atribuible a episodios saharianos de polvo natural (Figura 18). No obstante, tal como se observa en la Figura 18, la contribución mineral de fondo es elevada en todo el periodo, aun en ausencia de episodios saharianos, lo que indica que existe una fuente local de polvo importante. Se ha determinado una muy elevada correlación entre los niveles de  $\text{PM}_{10}$  y la concentración de materia mineral ( $R^2=0,75$ ), de modo que la variación de los niveles de  $\text{PM}_{10}$  está regida principalmente por la variación de este componente (Figura 18). No obstante, en el invierno 2018-2019 se observan incrementos de  $\text{PM}_{10}$  que están ligado a un claro incremento de los compuestos carbonosos (ver Figuras 17 y 18).

La evolución de otros componentes mayoritarios de  $\text{PM}_{10}$ , como OC,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3$ , no presenta una relación clara con la evolución del  $\text{PM}_{10}$  (Figura 18), aunque en ocasiones los máximos de  $\text{PM}_{10}$  coinciden con máximos de OC y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Tal como se presenta en la Figura 19, los valores medios diarios de concentración de  $\text{PM}_{10}$  presente una correlación moderada con las concentraciones de OM ( $R^2=0.44$ ) y baja con las de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $R^2=0.23$ ) y  $\text{NO}_3^-$  ( $R^2=0.27$ ).



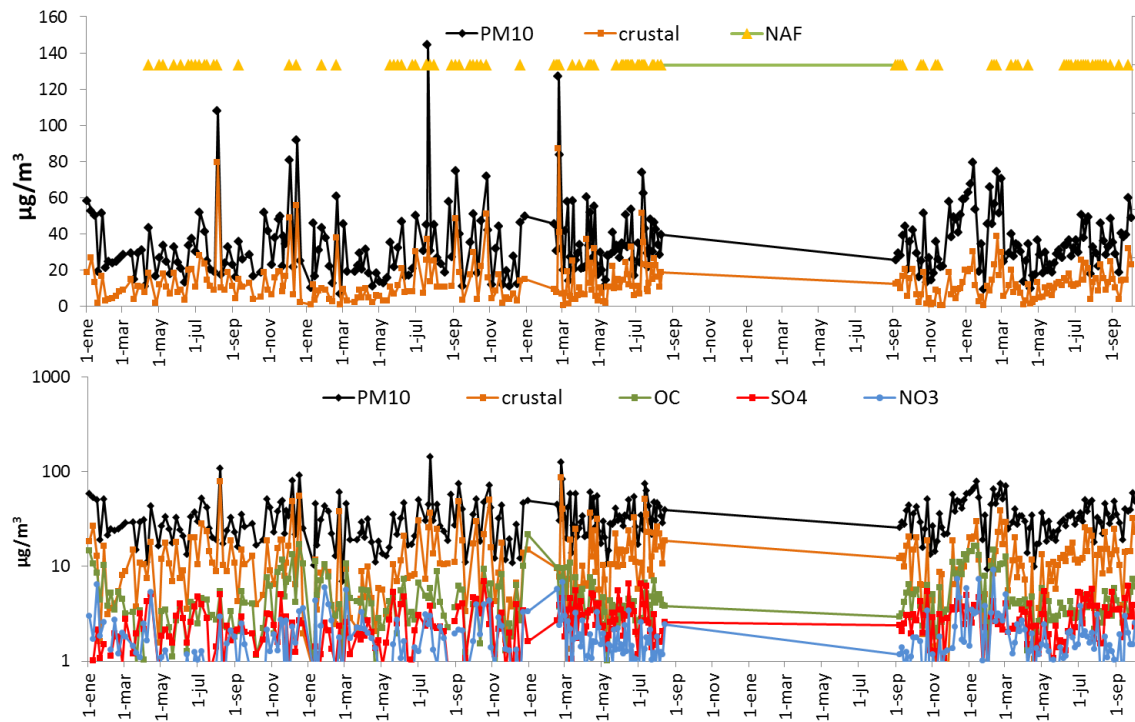


Figura 18. Niveles medios diarios de concentración de  $PM_{10}$  y del contenido de materia crustal (arriba) y  $PM_{10}$ , materia crustal, OC,  $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^-$  (abajo, en escala logarítmica) en las muestras obtenidas entre enero de 2015 y octubre de 2019 en Bailén. Los triángulos amarillos (gráfico de arriba) indican los episodios identificados de intrusión de polvo africano. Todas las unidades en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

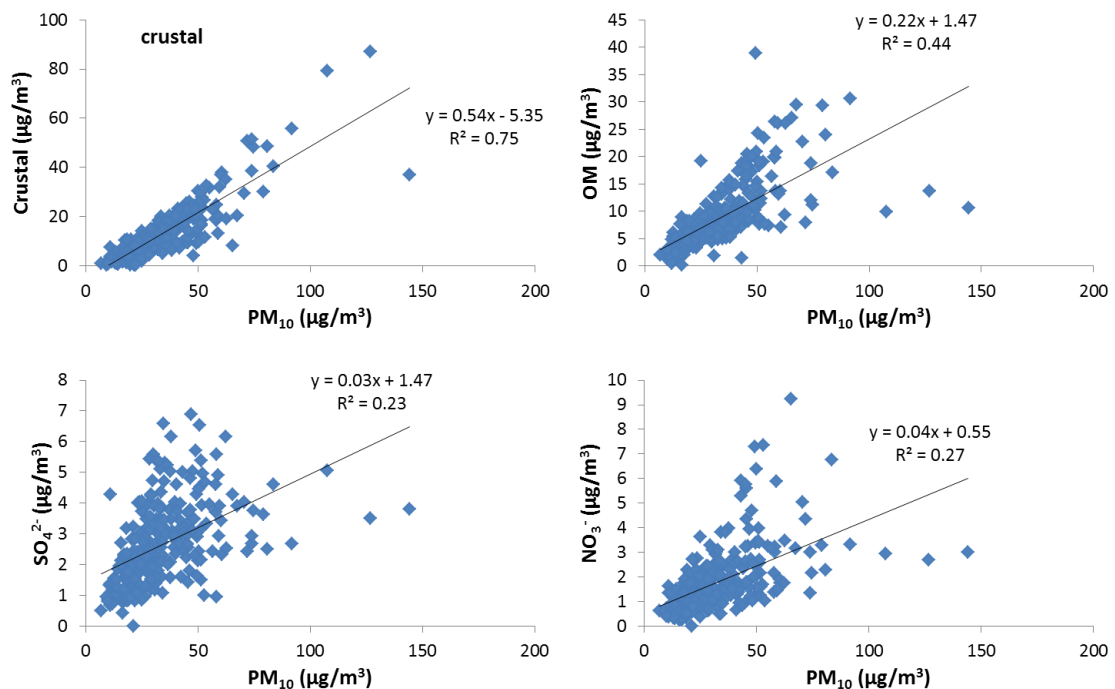


Figura 19. Correlación entre los niveles medios diarios de concentración de  $PM_{10}$  y los del contenido de material crustal, de materia orgánica (OM),  $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^-$  en Bailén en el periodo 2015-2019.

En la Figura 20 se presenta la evolución temporal de las concentraciones medias diarias de aquellos metales traza con elevadas concentraciones en Bailén (V, Ni, y Pb) y de algún componente mayoritario ( $\text{SO}_4^{2-}$  y OC). La evolución temporal de V y Ni es muy similar y se caracteriza por valores relativamente más elevados en invierno. Como se aprecia en la Figura 21, las concentraciones de V están muy correlacionadas con las concentraciones de Ni ( $R^2=0.94$ ). Algunos máximos de V/Ni coincide con valores máximos de  $\text{SO}_4^{2-}$ . La asociación V/Ni suele ser considerada como trazadora de procesos de combustión de coque de petróleo empleado en la fabricación de cerámica estructural. Cabe resaltar que, como se ha indicado anteriormente, las concentraciones de V y Ni en Bailén son elevadas cuando se comparan con las obtenidas en otras áreas urbanas en España (ver Figura 13), lo que corrobora la importancia de estos procesos de combustión en la ciudad de Bailén. El Pb no presenta una evolución estacional marcada, con máximos episódicos que en muchas ocasiones son coincidentes con los máximos de OC, aunque, como se observa en la Figura 21 la correlación entre las concentraciones de estos elementos es baja ( $R^2=0.23$ ).

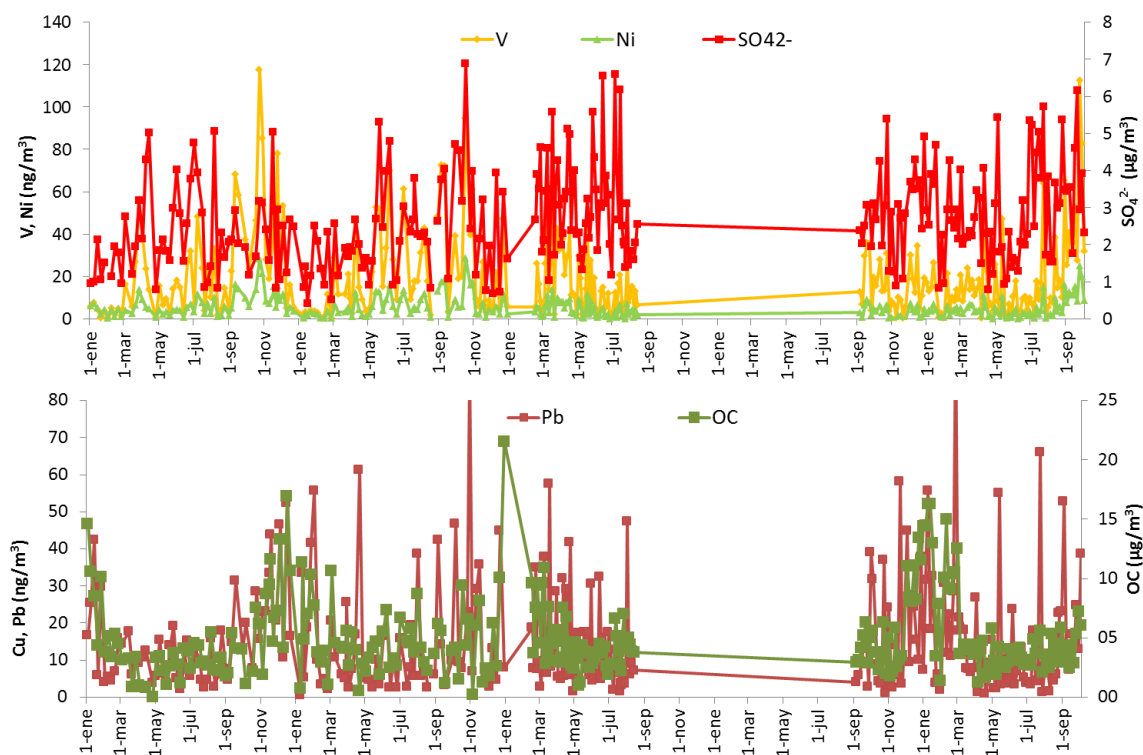


Figura 20. Niveles medios diarios de concentración de elementos traza seleccionados (V, Ni, y Pb, en  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) y de  $\text{SO}_4^{2-}$  y carbono orgánico (OC, en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en las muestras de  $\text{PM}_{10}$  obtenidas entre enero de 2015 y octubre de 2019 en Bailén.

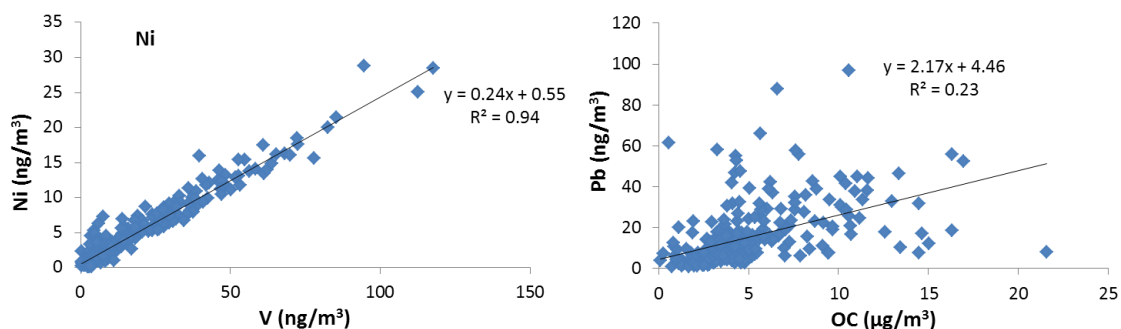


Figura 21. Correlación entre los niveles medios diarios de concentración de V y Ni, y de Pb y OC en 2015-2017 en Bailén.

#### 5.4. Composición de PM<sub>10</sub>: compuestos orgánicos

Tal como se ha indicado, en las muestras recogidas en 2018 y 2019 no estaba previsto realizar la determinación de compuestos orgánicos. Con el fin de mejorar el estudio de contribución de fuentes y compara con el periodo anterior se pretende realizar estos análisis en IDAEA pero debido al impacto de la COVID -19 no ha sido posible llevarlos a cabo en 2020. En este informe todavía no se disponen de datos de concentración de compuestos orgánicos en las muestras de 2018 y 2019, por lo que solo se describen los resultados anteriores, ya presentados en el informe de 2018.

En la Tabla 4 se presentan las concentraciones medias, la desviación standard (Stdev.) y las concentraciones máximas y mínimas de los compuestos orgánicos analizados correspondientes a las muestras de PM<sub>10</sub> recogidas en Bailen en el periodo febrero a agosto de 2017.

La mayoría de los compuestos analizados son trazadores de la combustión de biomasa (levoglucosan, retene, benz[a]anthracene, chrysene, benzo[b+j+k]fluoranthene, benzo[e]pyrene, benzo[a]pyrene, indeno[123cd]pyrene, benzo[ghi]perylene), (Gonçalves et al., 2011). En general las concentraciones de todos los elementos analizados pueden considerarse bastante bajas. No obstante, la concentración media diaria de levoglucosan (278 ng/m<sup>3</sup>), con valores máximos diarios de hasta 2060 ng/m<sup>3</sup>, indica la contribución significativa de fuentes de combustión de biomasa. Entre todos los compuestos analizados, el benzo(a)pireno (BaP) es el único con valor objetivo, establecido en 1 ng/m<sup>3</sup> como promedio anual. Aunque los resultados que se presentan en este informe no cubren una anualidad completa, según los datos recogidos entre febrero y agosto no se superaría el valor objetivo (establecido para el promedio anual) con un promedio inferior a 0.1 ng/m<sup>3</sup> (Tabla 4).

Tabla 4. Concentraciones medias, máximas y mínimas y desviación estándar (Stdev.) ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) de los compuestos orgánicos analizados en las muestras de  $\text{PM}_{10}$  en Bailén entre febrero y agosto de 2017.

	Promedio	Stdev.	Min.	Max.
Levoglucosan	278	418	19	2060
Retene	0.02	0.01	0.00	0.06
Benz[a]anthracene	0.05	0.08	0.00	0.40
Chrysene	0.09	0.14	0.00	0.69
Benzo[b+j+k]fluoranthene	0.15	0.23	0.00	0.83
Benzo[e]pyrene	0.13	0.19	0.00	0.70
Benzo[a]pyrene	0.08	0.14	0.00	0.59
Indeno[123cd]pyrene	0.14	0.19	0.00	0.63
Benzo[ghi]perylene	0.12	0.17	0.00	0.66

La evolución temporal de los niveles diarios de carbono orgánico (OC) y de alguno de los compuestos orgánicos analizados, trazadores de combustión, se muestra en la Figura 22. Tal como se muestra, tanto los niveles de OC, como los de levoglucosan, criseno y BaP maximizan en invierno, lo cual podría resultar tanto de su mayor tasa de emisión en este periodo como consecuencia del uso de la biomasa como combustible residencial, como de la acumulación de estos contaminantes emitidos por todo tipo de fuentes (residenciales, industriales, etc.) en la atmósfera debido a condiciones meteorológicas adversas (principalmente, inversiones térmicas). Durante el periodo invernal (considerado de febrero a marzo), el promedio de trazadores de la combustión de biomasa como BaP o levoglucosan es de  $0.26 \text{ ng}/\text{m}^3$  y  $824 \text{ ng}/\text{m}^3$ , respectivamente, frente a promedios de  $0.02 \text{ ng}/\text{m}^3$  y  $92 \text{ ng}/\text{m}^3$ , respectivamente entre abril y agosto. Estas diferencias confirman la clara diferencia en los patrones de emisión y/o acumulación en la atmósfera de los trazadores de biomasa entre invierno y verano.

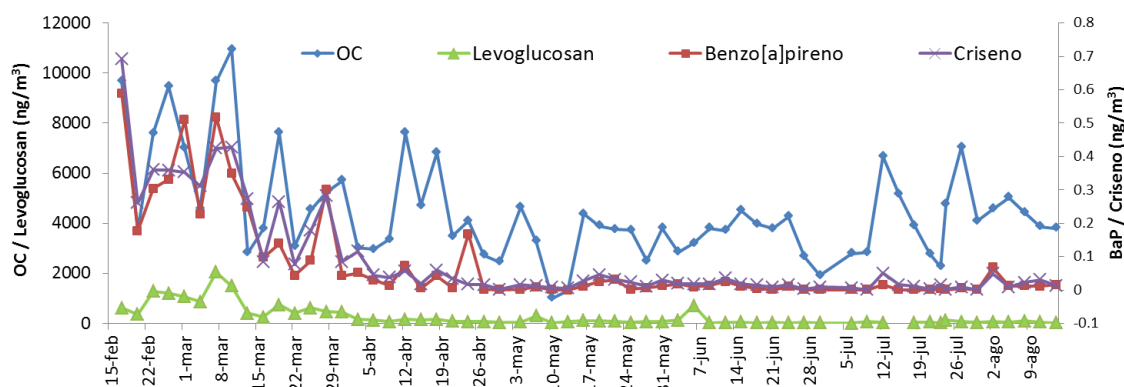


Figura 22. Niveles medios diarios de concentración de OC, Levoglucosan, Criseno y BaP, en  $\text{PM}_{10}$  en Bailén en el periodo febrero a agosto de 2017.

En la Figura 23 se muestra la correlación entre los promedios diarios de levoglucosan y BaP y de otros trazadores de la combustión de biomasa, como OC y Kbb. La correlación entre el carbono orgánico (OC) y levoglucosan y BaP es moderada ( $R^2=0.5$ ), siendo inferior con el Kbb ( $R^2=0.3$ ). Si sólo el periodo invernal, la correlación OC/levoglucosan mejora notablemente (Figura 24,  $R^2=0.8$ ), lo cual sugiere que la combustión de biomasa es una fuente mayoritaria de OC en Bailén en este periodo. Los resultados demuestran una buena correlación entre levoglucosan y BaP, con un coeficiente de correlación  $R^2=0.66$ . Se deduce por tanto que la contribución de combustión de biomasa a los niveles de OC puede ser muy significativa en invierno en Bailén.

Finalmente, se presenta también una evaluación conjunta de la evolución temporal y las tendencias de los trazadores orgánicos y algunos de los trazadores inorgánicos analizados. Se han seleccionado V y Pb ya que, como se ha comentado anteriormente, las concentraciones de estos elementos son muy elevadas en la zona de estudio, comparadas con otras áreas urbanas de España. Además, el V es un trazador de combustión fuel-oil, coque de petróleo o de ciertos tipos de aceites industriales, y el Pb presentaba cierta correlación con el OC en el periodo 2013-2015. La Figura 25 muestra la evolución temporal de BaP, levoglucosan, V, y Pb. Se evidencian dos tendencias diferentes; una para los trazadores inorgánicos y otra para los orgánicos, por lo que sus fuentes de emisión son diferentes.

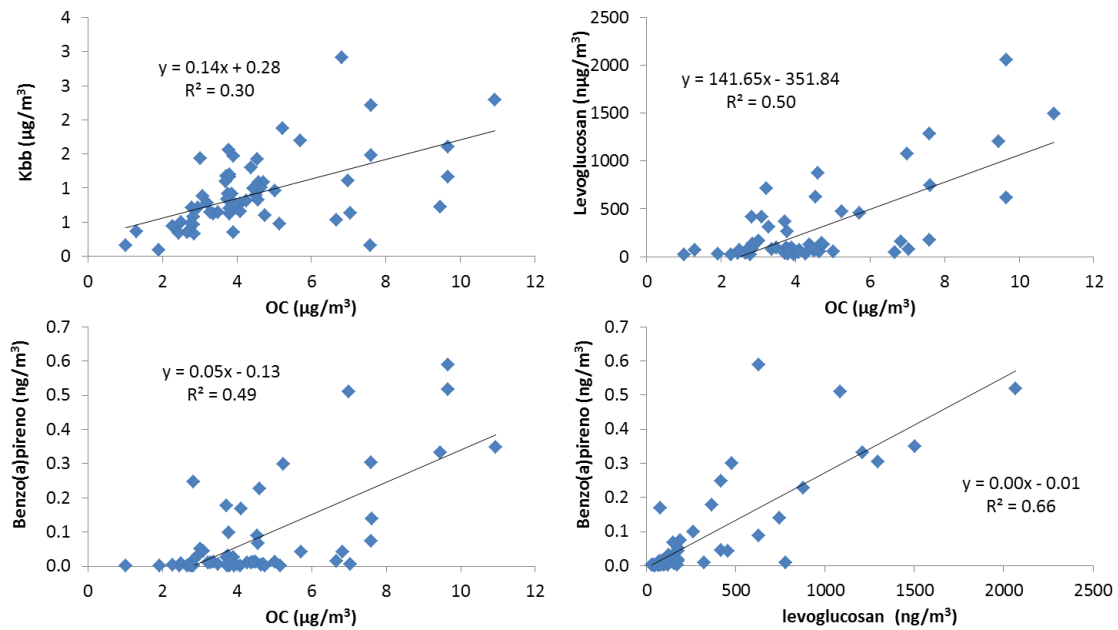


Figura 23. Correlación entre los niveles medios diarios de concentración de carbono orgánico (OC) y los de Benzo(a)pireno y levoglucosan y Kbb, y entre las concentraciones de levoglucosan y Benzo(a)pireno en el periodo febrero - agosto de 2017 en Bailén.

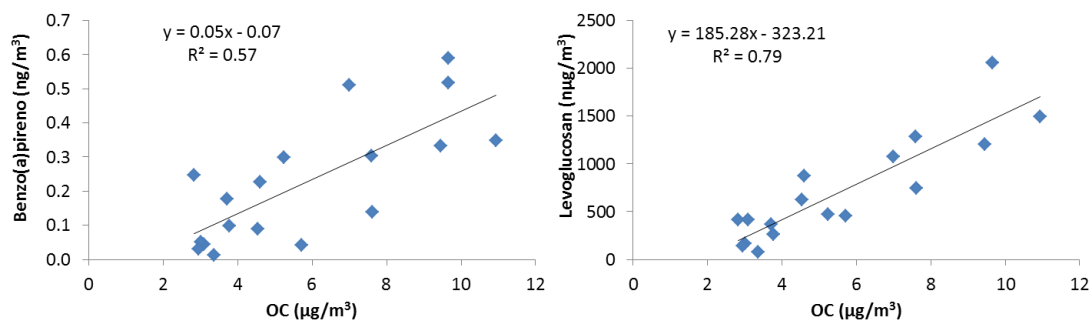


Figura 24. Correlación entre los niveles medios diarios de concentración de Benzo(a)pireno con carbono orgánico (OC) y levoglucosan en Bailén considerando el periodo 17 de febrero a 9 de abril de 2017.

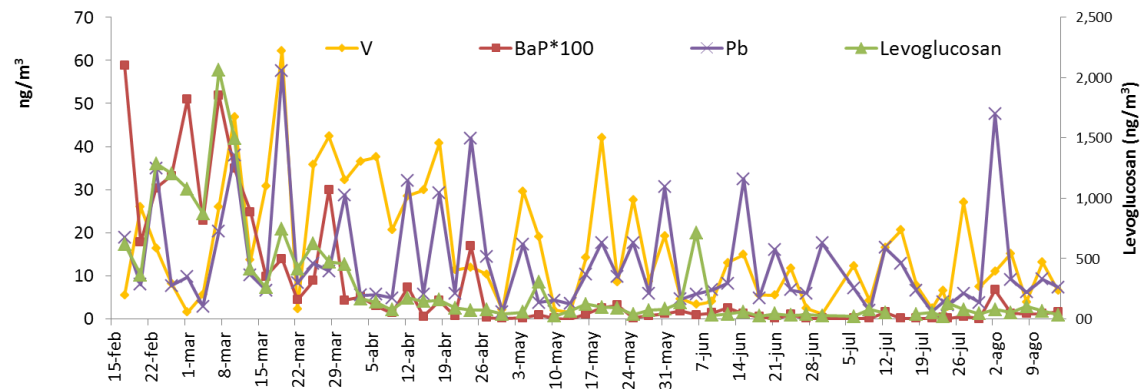


Figura 25. Evolución temporal de las concentraciones de V y Pb y de los trazadores de la combustión de biomasa benzo(a) pireno y levoglucosan ( $\text{ng m}^{-3}$ ).

## **6. CONTRIBUCION DE FUENTES A PM<sub>10</sub>**

En este apartado se presentan los resultados relativos a la Tarea A2.5 “Interpretación de los resultados y ejecución de modelos receptores de contribución de fuentes”. Este trabajo se ha realizado a partir de la serie de datos de composición química de PM presentada en la sección 5.

En este informe se presentan primero los resultados obtenidos en el anterior AEG para el periodo febrero – agosto 2017, ya incluidos en anteriores informes. En este estudio se disponía de datos relativos a la concentración de componentes orgánicos en PM<sub>10</sub>. En otro apartado se presentan los resultados de la contribución de fuentes considerando conjuntamente los periodos febrero-agosto de 2017 y septiembre de 2018 a octubre de 2019.

### **6.1. Metodología**

En el presente estudio se ha aplicado el modelo receptor PMF (Positive Matrix Factorization, Paatero y Tapper, 1994), para la identificación de las principales fuentes de PM existentes en el entorno de Bailén y para la estimación de las contribuciones de dichas fuentes a las concentraciones diarias registradas de PM. Este modelo organiza los datos experimentales mediante el método de mínimos cuadrados y los agrupa en factores, asimilables a fuentes o procesos de formación de partículas, calculando el peso de cada dato analizado en función del grado asociado de incertidumbre. La estimación de la incertidumbre de los datos se ha llevado a cabo según el método desarrollado por Polissar et al. (1998) modificado para incluir también la incertidumbre asociada al uso de los filtros blancos (Amato et al., 2009). Los resultados de la aplicación del modelo PMF a la base de datos de niveles y composición química de PM<sub>10</sub> obtenidos en Bailén durante la campaña de muestreo han permitido identificar una serie de fuentes, caracterizadas por componentes químicos que son trazadores de fuentes específicas.

El estudio de contribución de fuentes se ha llevado a cabo mediante el modelo receptor EPA FAQ v5 (<http://www.epa.gov/heasd/research/pmf.html>). El modelo PMF requiere un alto número de muestras para que el análisis sea suficientemente robusto. Se consideraron 60 muestras diarias de PM<sub>10</sub> y 35 variables (30 especies inorgánicas, EC, OC y 3 compuestos orgánicos).

### **6.2. Contribución de fuentes en el período febrero – agosto 2017**

El análisis de contribución de fuentes ha permitido identificar 7 fuentes principales de contaminación por partículas en suspensión, según la composición química de los factores obtenidos (Figura 26):

- Emisiones de tráfico
- Materia mineral 1
- Materia mineral 2
- Combustión de biomasa
- Regional / Secundarios inorgánicos
- Hornos cerámicos

- Aerosol marino envejecido

La contribución media de cada una de estas fuentes en PM<sub>10</sub> se presenta en la Figura 27. La Figura 28 presenta la contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de cada uno de los componentes de PM<sub>10</sub> considerados en el análisis de PMF. La evolución temporal de las contribuciones diarias se presenta en la Figura 29.

1. La fuente de emisiones del tráfico se caracteriza por la presencia de EC, OC, Cu, Sb, Sn, Pb, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Supone el 13% (4.7 µg/m<sup>3</sup>) del PM<sub>10</sub>. No presenta una evolución temporal marcada con máximos esporádicos más intensos en el periodo febrero-marzo, probablemente debido a las situaciones meteorológicas de inversión térmica. Llama la atención la presencia en este factor de Cd, Se y Pb, que no son trazadores usuales del tráfico. El origen de estos elementos en este factor puede estar relacionado con otras fuentes que hayan emitido partículas y estas sean resuspendidas por el tráfico.
2. Se distinguen dos fuentes minerales que juntas contribuyen al 52% del PM<sub>10</sub>, siendo la fuente mineral la que más hace incrementar los niveles de PM<sub>10</sub> en la zona:
  - 2.1. La fuente mineral 1, con un perfil químico (Al, Fe, Ti, Ca, Mn, Li, Sr, La...) muy similar y típico de la corteza terrestre, se interpreta como la contribución de aportes de materia mineral natural tanto de origen externo (intrusión de polvo del norte de África) como local (resuspensión de suelos). Hay que considerar también una posible aportación antropogénica de resuspensión de las materias primas (arcillas) utilizadas en la industria cerámica (tanto de acopios como durante el transporte). Su contribución al PM<sub>10</sub> es muy elevada del 27% (9.7 µg/m<sup>3</sup>). No presenta una evolución temporal marcada con máximos esporádicos que suelen ser coincidentes con los episodios saharianos, la cual confirma la importancia de la contribución de estos aportes en esta fuente para días puntuales. Sin embargo, la contribución media de polvo africano a la media anual de Andalucía es de 3-4 µg/m<sup>3</sup>, con lo cual se evidencia también que una gran parte de este polvo mineral no es africano.
  - 2.2. La fuente mineral 2, representada por la asociación de elementos típicamente minerales (Al, Fe, Ti, Ca, Mn, Li, Sr, La). A diferencia del factor Mineral 1, se identifica una mayor contribución del Ca respecto a Al. Además, este factor incluye OC, EC y otros elementos típicamente antropogénicos como Sn, Sb, Cu, Zn (trazadores de emisiones del desgaste de frenos y neumáticos, resuspendidos por el tráfico). Este factor corresponde al aporte local de materia mineral mayoritariamente antropogénica (industrial directa y resuspendida por el tráfico). Su contribución media es muy elevada, del 26% de PM<sub>10</sub> (9.4 µg/m<sup>3</sup>). La contribución incrementa en verano, con picos esporádicos a lo largo del año.
3. Se han identificado una fuente relacionada con la combustión de biomasa se identifica por la asociación de levoglucosan, criseno, BaP, OC, EC, Cl<sup>-</sup> y K. Supone el 9% de la masa de PM<sub>10</sub> (3.3 µg/m<sup>3</sup>) y maximiza claramente en invierno (febrero-marzo).
4. El aerosol secundario, regional, no representa una fuente específica sino el proceso fotoquímico de formación de partículas secundarias, principalmente inorgánicas, aunque también con aportes orgánicos. Se interpreta como un grupo de aerosoles (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y partículas carbonosas) de origen regional, aunque también con aporte local. La asociación de Na indica la presencia de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y/o nitratos sódicos gruesos. La presencia de As y Se



parecen indicar la contribución de emisiones de combustión de carbón. La contribución de este factor representa el 14% del  $PM_{10}$  con una contribución media absoluta de  $4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Las mayores contribuciones se registran principalmente en verano.

5. La fuente Industrial “hornos cerámicos” se caracteriza por las altas concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$ , V, Ni, OC, EC, y TI. La asociación  $\text{SO}_4^{2-}$ , V, Ni es trazadora de emisiones de combustión de coque de petróleo empleado como combustible en la fabricación de ladrillo por parte de algunas empresas. Su contribución es del 4% del  $PM_{10}$ , correspondiente a  $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Las contribuciones de esta fuente son más elevadas en febrero-marzo, con picos esporádicos en todo el periodo.
6. Aerosol marino envejecido representado por la asociación Na,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y Mg. Supone el 7% ( $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) del  $PM_{10}$ . Estos valores son anómalamente elevados, teniendo en cuenta la localización de Bailén, y son muy superiores a los estimados a partir de la suma de componentes ( $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2%). Probablemente parte del Na y  $\text{Cl}^-$  pueda estar relacionado con las emisiones de combustión de coque o de otros combustibles (biomasa) tal como han demostrado las medidas de emisiones de la Universidad de Huelva en la zona (Jesús de la Rosa, comunicación personal).

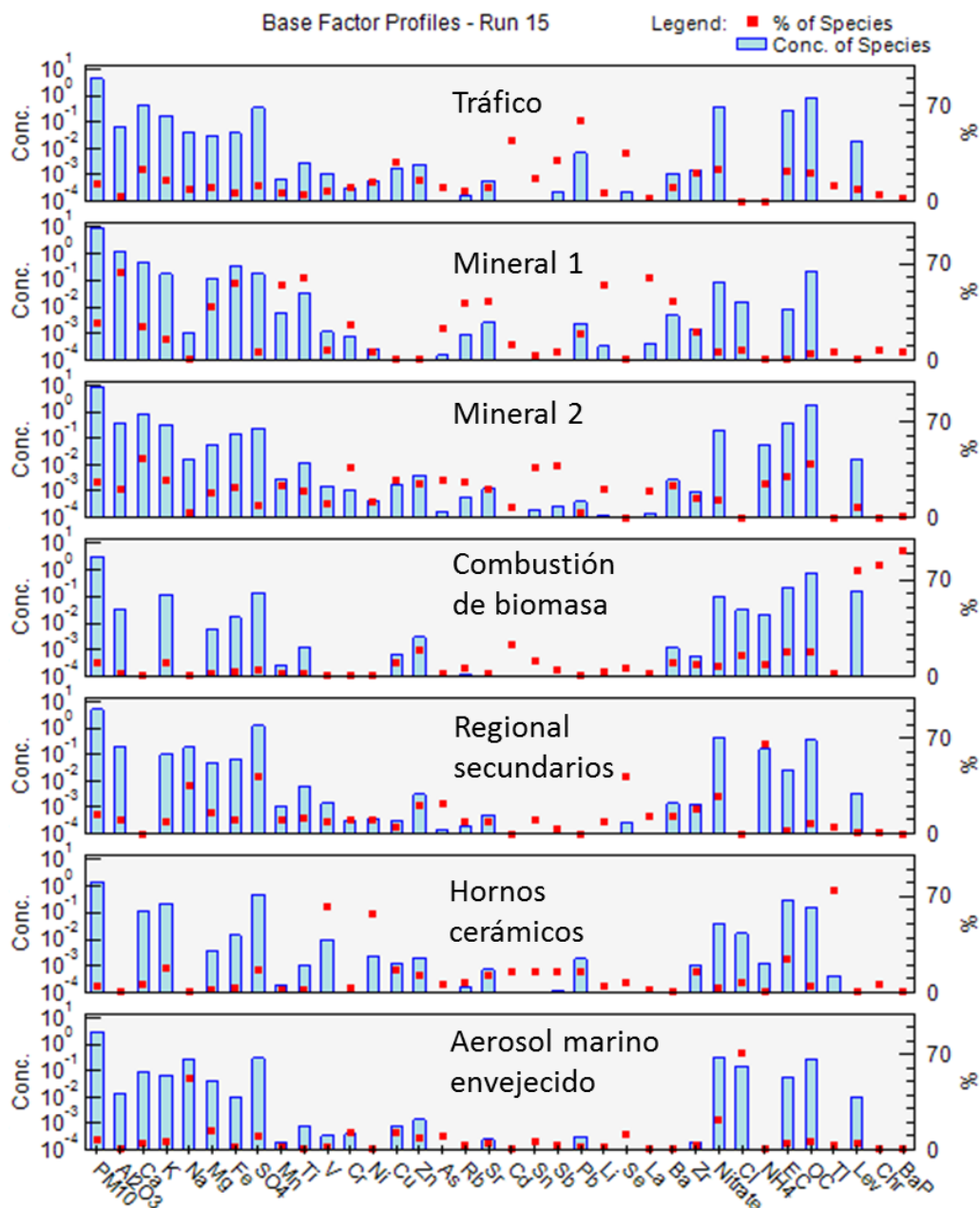


Figura 26. Perfil químico de las fuentes de PM<sub>10</sub> (expresado como contribución de elementos mayores y traza en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) determinadas en Bailén en el periodo febrero – agosto 2017.

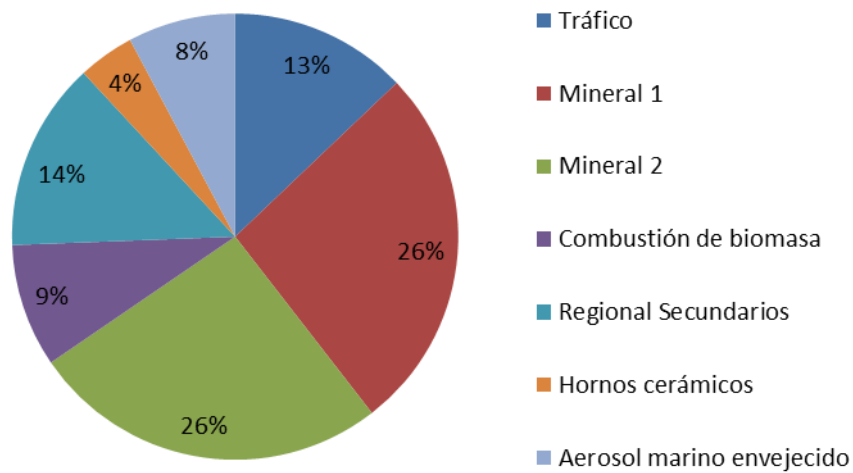


Figura 27. Contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM<sub>10</sub> en Bailén durante el periodo febrero – agosto 2017.

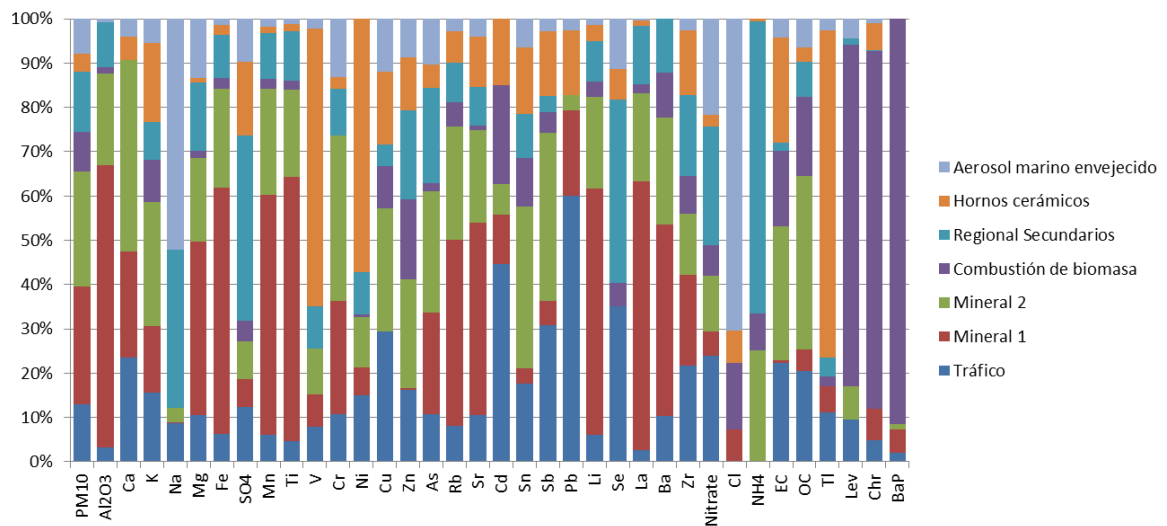


Figura 28. Contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de cada uno de los componentes de PM<sub>10</sub> considerados en el análisis de PMF en Bailén durante el periodo febrero – agosto 2017.

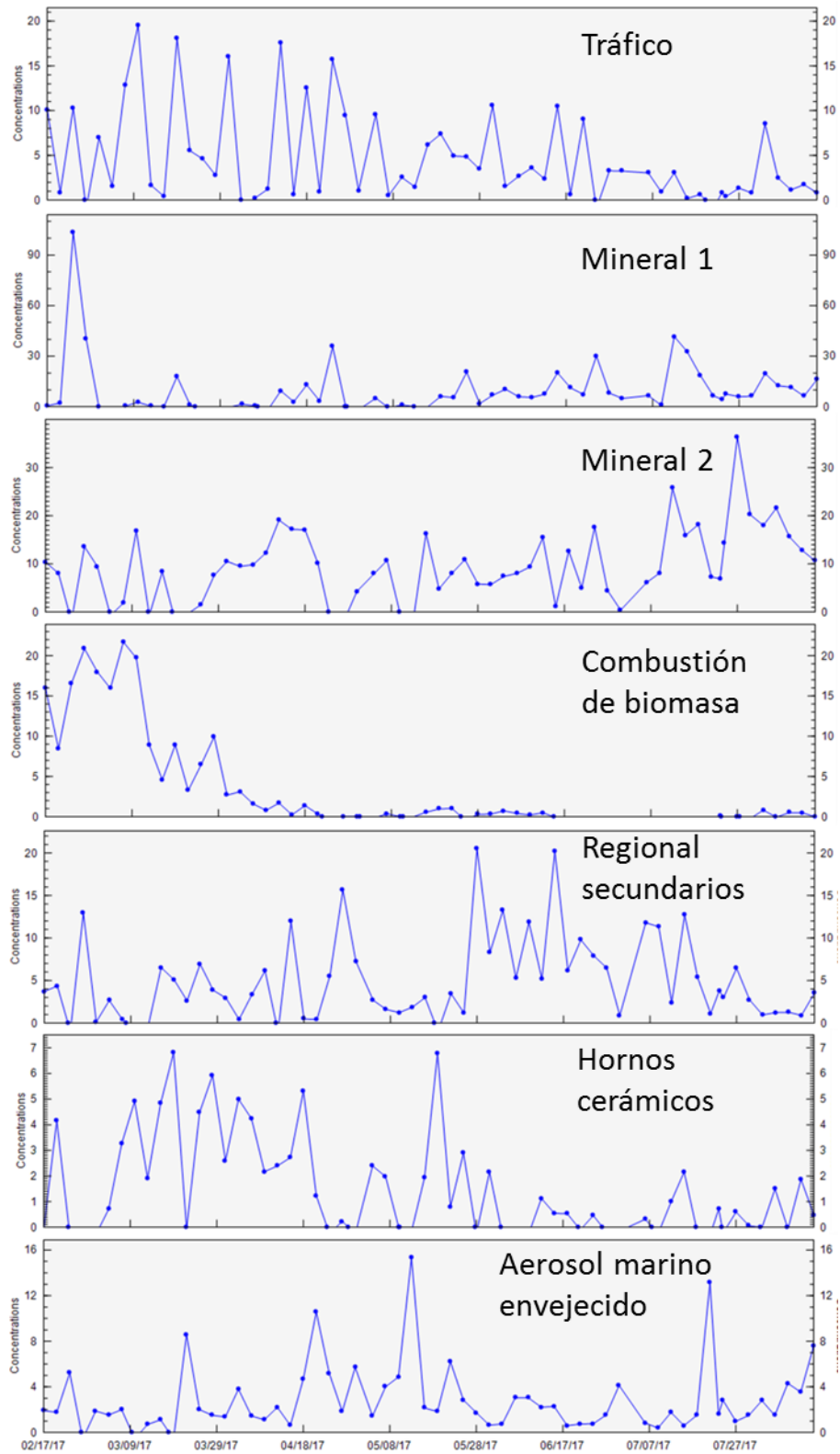


Figura 29. Evolución temporal de las contribuciones de las fuentes identificadas a las concentraciones medias diarias de PM<sub>10</sub> en Bailén en el periodo febrero – agosto 2017.

### 6.3. Contribución de fuentes en el período completo: 02-08/2017 + 09/2018-10/2019

En este caso no se disponía de datos de concentración de componentes orgánicos para todo el período por lo que no se han incluido en el análisis. En el periodo anterior solo se disponía de 60 muestras recogidas en primavera – verano. En este análisis se han considerado 154 muestras representativas de todas las estaciones del año.

El análisis de contribución de fuentes ha permitido identificar 8 fuentes principales de contaminación por partículas en suspensión, según la composición química de los factores obtenidos (Figura 30):

- Emisiones de tráfico
- Materia mineral 1
- Materia mineral 2
- Combustión de biomasa
- Regional / Secundarios inorgánicos
- Hornos cerámicos
- Aerosol marino envejecido
- Fuente combustión de biomasa y nitratos.

Las siete primeras fuentes coinciden con las identificadas en el análisis anterior. La inclusión de muestras recogidas en el período invernal ha permitido identificar una nueva fuente con trazadores de combustión de biomasa y nitrato amónico.

La contribución media de cada una de estas fuentes en  $PM_{10}$  se presenta en la Figura 31. La Figura 32 presenta la contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de cada uno de los componentes de  $PM_{10}$  considerados en el análisis de PMF. La evolución temporal de las contribuciones diarias se presenta en la Figura 33.

1. La fuente de emisiones del tráfico se caracteriza por la presencia de EC, OC, Cu, Zn, Sb y Sn. Supone el 7% ( $2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) del  $PM_{10}$ . No presenta una evolución temporal marcada con valores algo más elevados en invierno y máximos esporádicos más intensos en el periodo febrero-marzo, probablemente debido a las situaciones meteorológicas de inversión térmica. Llama la atención la presencia en este factor de Cr, Cd que no son trazadores usuales del tráfico. El origen de estos elementos en este factor puede estar relacionado con otras fuentes que hayan emitido partículas y estas sean resuspendidas por el tráfico
2. Se distinguen dos fuentes minerales que juntas contribuyen al 36% del  $PM_{10}$ , siendo la fuente mineral la que más hace incrementar los niveles de  $PM_{10}$  en la zona:
  - 2.1. La fuente mineral 1, con un perfil químico (Al, Fe, Ti, Ca, Mn, Li, Sr, La...) muy similar y típico de la corteza terrestre, se interpreta como la contribución de aportes de materia mineral natural tanto de origen externo (intrusión de polvo del norte de África) como local (resuspensión de suelos). Hay que considerar también una posible aportación antropogénica de resuspensión de las materias primas (arcillas) utilizadas en la industria cerámica (tanto de acopios como durante el transporte). Su contribución al  $PM_{10}$  es muy elevada del 19% ( $6.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). No presenta una evolución temporal marcada con máximos esporádicos que suelen ser coincidentes con los episodios saharianos, la cual confirma la importancia de la contribución de estos aportes en esta fuente para días puntuales. Sin

embargo, la contribución media de polvo africano a la media anual de Andalucía es de 3-4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , con lo cual se evidencia también que una gran parte de este polvo mineral no es africano.

2.2. La fuente mineral 2, representada por la asociación de elementos típicamente minerales (Al, Fe, Ti, Ca, Mn, Li, Sr, La). A diferencia del factor Mineral 1, se identifica una mayor contribución del Ca respecto a Al. Además, este factor incluye OC, EC,  $\text{NO}_3^-$  y otros elementos típicamente antropogénicos como Sn, Sb, Cu, Zn (trazadores de emisiones del desgaste de frenos y neumáticos, resuspendidos por el tráfico). Este factor corresponde al aporte local de materia mineral mayoritariamente antropogénica (industrial directa y resuspendida por el tráfico). Su contribución media es muy elevada, del 18% de  $\text{PM}_{10}$  (6.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). La contribución incrementa en verano, con picos esporádicos a lo largo del año.

3. El aerosol secundario, regional, no representa una fuente específica sino el proceso fotoquímico de formación de partículas secundarias, principalmente inorgánicas, aunque también con aportes orgánicos. Se interpreta como un grupo de aerosoles ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  y partículas carbonosas) de origen regional, aunque también con aporte local. La asociación de Na indica la presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  y/o nitratos sódicos gruesos. La contribución de este factor representa el 9% del  $\text{PM}_{10}$  con una contribución media absoluta de 3.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Las mayores contribuciones se registran principalmente en verano, aunque hay máximos esporádicos en invierno.
4. La fuente Industrial “hornos cerámicos” se caracteriza por las altas concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$ , V, Ni, EC, OC, y Tl. La asociación  $\text{SO}_4^{2-}$ , V, Ni es trazadora de emisiones de combustión de coque de petróleo empleado como combustible en la fabricación de ladrillo por parte de algunas empresas. Su contribución es del 6% del  $\text{PM}_{10}$ , correspondiente a 2.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Las contribuciones de esta fuente son más elevadas en febrero-marzo, con picos esporádicos en todo el periodo.
5. Aerosol marino envejecido representado por la asociación Na,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y Mg. Supone el 9.9% (3.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) del  $\text{PM}_{10}$ . Estos valores son anómalamente elevados, teniendo en cuenta la localización de Bailén, y son muy superiores a los estimados a partir de la suma de componentes (<1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , <2%). Probablemente parte del Na y  $\text{Cl}^-$  pueda estar relacionado con las emisiones de combustión de coque o de otros combustibles (biomasa) tal como han demostrado las medidas de emisiones de la Universidad de Huelva en la zona (Jesús de la Rosa, comunicación personal).
6. Se han identificado dos fuentes relacionadas con la combustión de biomasa que en conjunto suponen el 31% de la masa de  $\text{PM}_{10}$  (11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).
  - 6.1. La fuente identificada como combustión de biomasa se caracteriza por la asociación de K, OC, EC, Tl y  $\text{Cl}^-$ . Supone el 19% de la masa de  $\text{PM}_{10}$  (6.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y maximiza claramente en invierno. La presencia de Tl como en los hornos cerámicos podría indicar un origen industrial.
  - 6.2. La segunda fuente identificada como combustión de biomasa + nitrato se caracteriza por la asociación de  $\text{NO}_3^-$ , OC,  $\text{Cl}^-$ , EC,  $\text{NH}_4^+$ , K, Zn, y Cu, y supone el 12% de la masa de  $\text{PM}_{10}$  (4.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y también maximiza claramente en invierno.

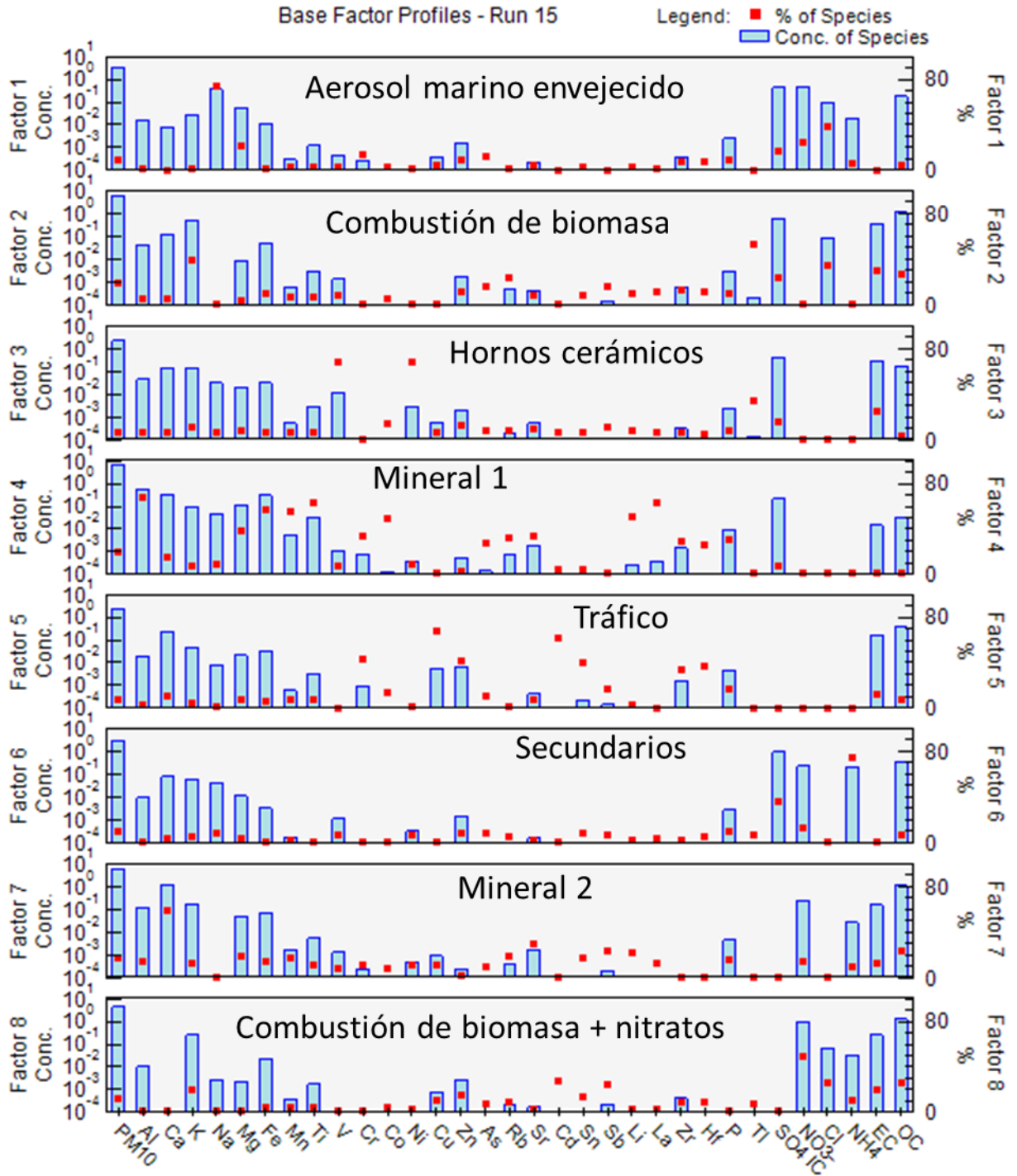


Figura 30. Perfil químico de las fuentes de  $PM_{10}$  (expresado como contribución de elementos mayores y traza en  $\mu g/m^3$ ) determinadas en Bailén en el periodo febrero – agosto 2017 y septiembre 2019 – octubre 2020.

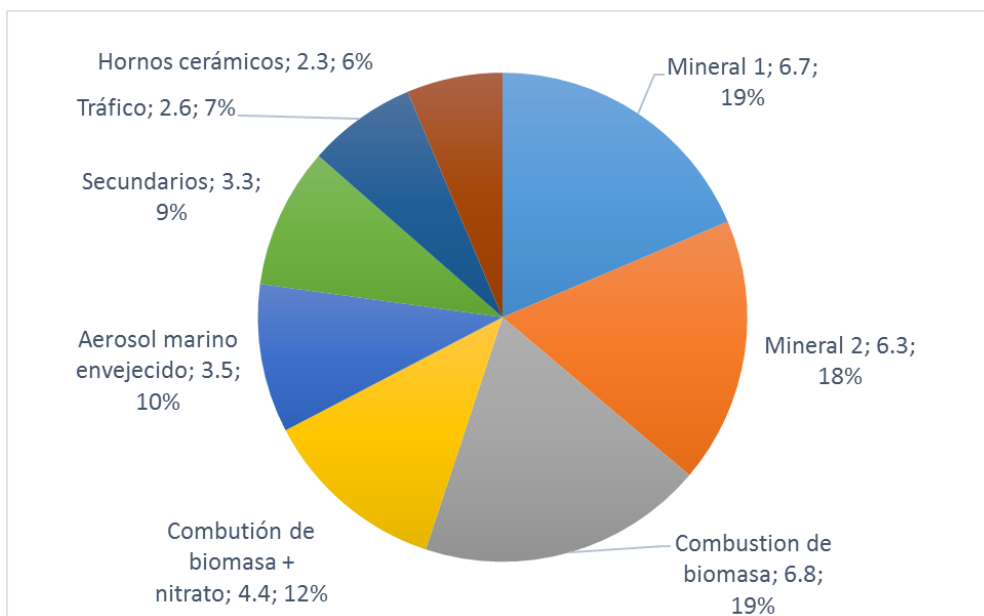


Figura 31. Contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM<sub>10</sub> en Bailén durante el periodo febrero – agosto 2017 y septiembre 2019 – octubre 2020.

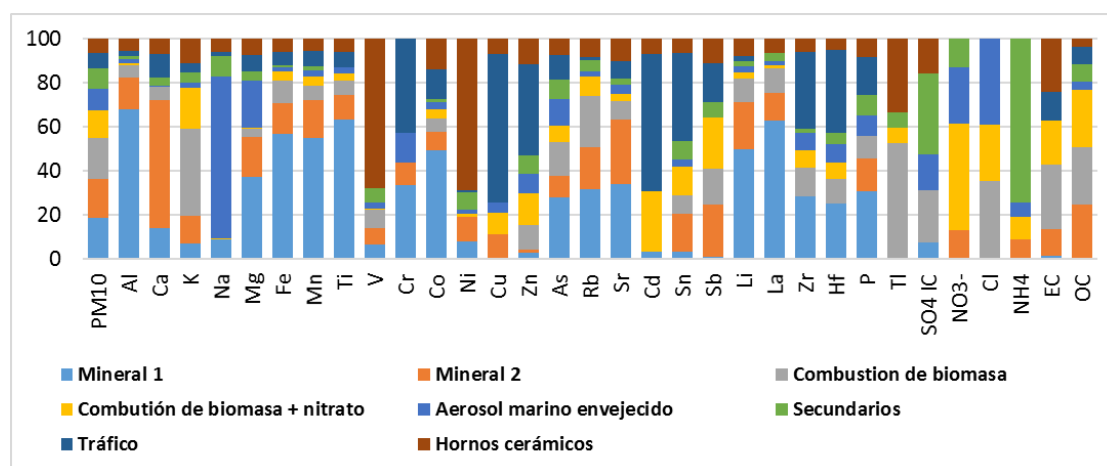


Figura 32. Contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de cada uno de los componentes de PM<sub>10</sub> considerados en el análisis de PMF en Bailén durante el periodo febrero – agosto 2017 y septiembre 2019 – octubre 2020.

Tal como se puede observar en la Figura 33, la serie temporal de las contribuciones de la fuente mineral 1, que tiene una componente local antropogénica, es muy similar a la de la fuente de combustión de biomasa, que como se ha indicado parece que tiene una componente industrial.

Destacar que, a diferencia de esta fuente de biomasa, probablemente industrial, la fuente identificada como hornos cerámicos presenta concentraciones más elevadas en septiembre, con algunos picos a lo largo del año que parecen indicar una actividad esporádica (ver figuras 33 y 34).



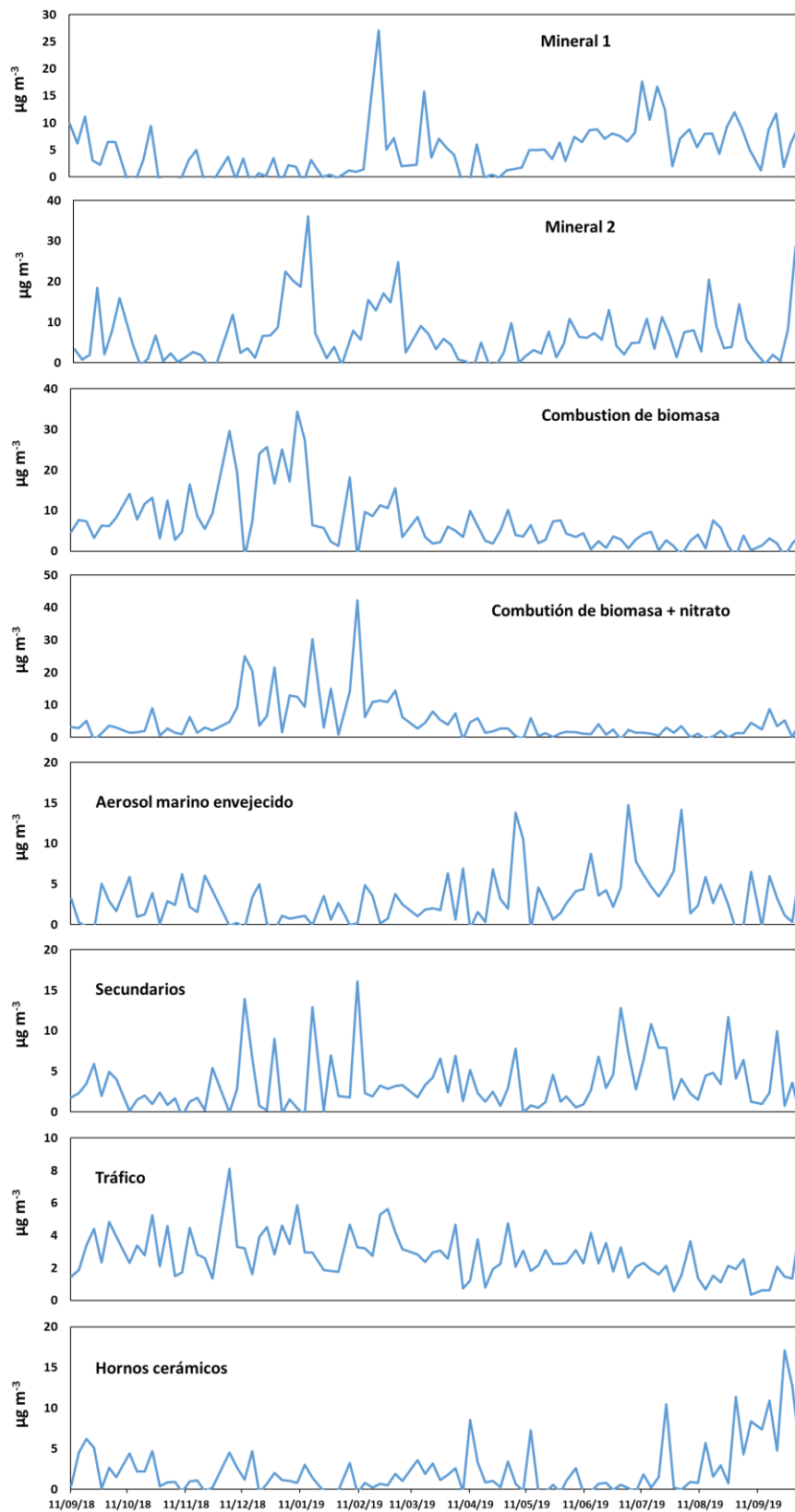


Figura 33. Evolución temporal de las contribuciones de las fuentes identificadas a las concentraciones medias diarias de PM<sub>10</sub> en Bailén en el periodo septiembre 2019 – octubre 2020.

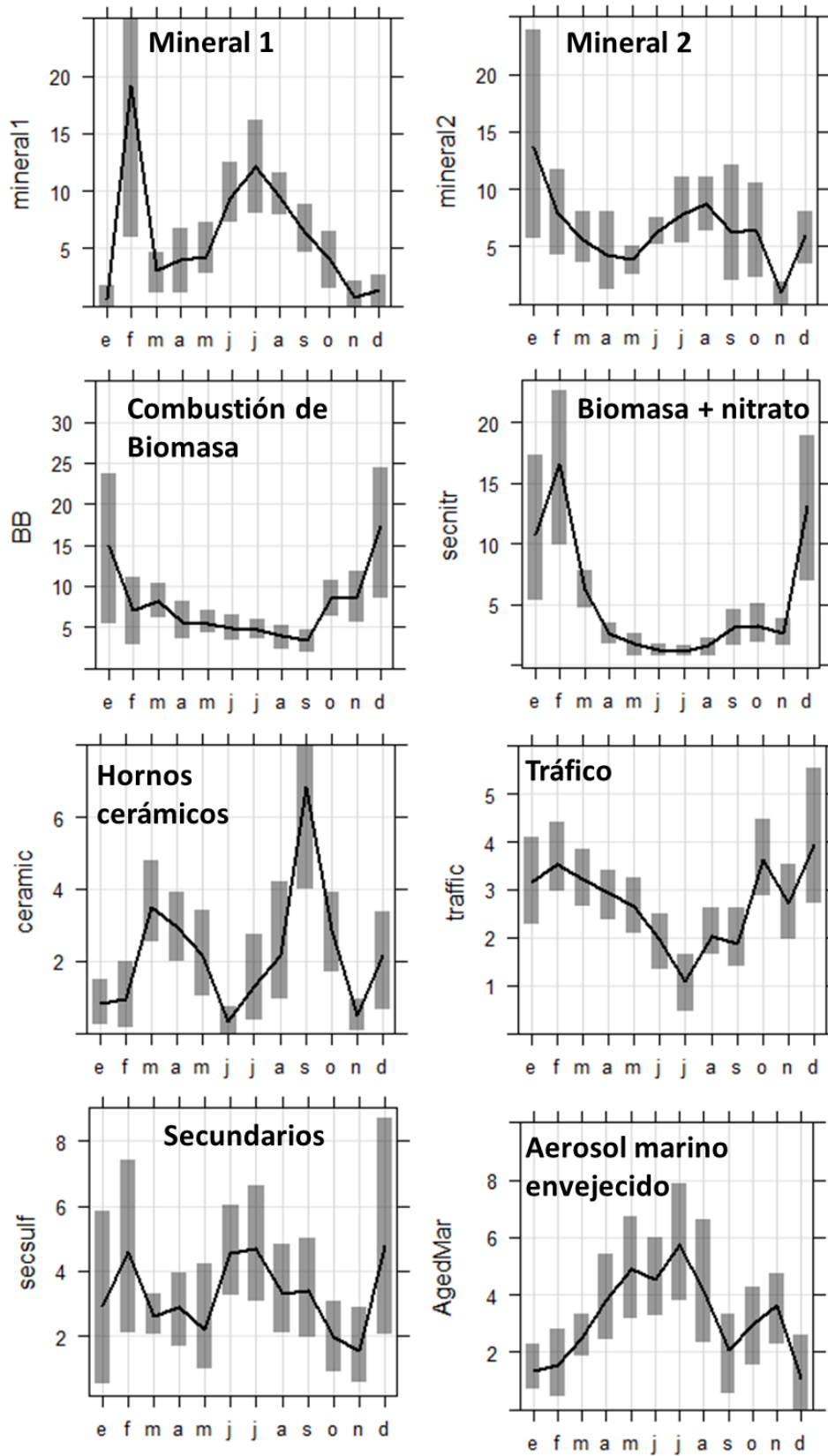


Figura 34. Variación estacional de las contribuciones de las fuentes identificadas a las concentraciones medias diarias de PM<sub>10</sub> en Bailén en el periodo febrero – agosto 2017 2017 y septiembre 2019 – octubre 2020.

## 7. CONCLUSIONES

A partir del análisis de los datos de calidad del aire de la cabina de la Red de Calidad del Aire de Andalucía en Bailén y de la caracterización de las muestras de PM<sub>10</sub> recogidas en el marco del Encargo del MITECO al CSIC en abril del 2018 (datos de 2018 a 2019), del AEG establecido entre el CSIC y el MAPAMA en 2013 (modificado en 2017; datos febrero a agosto de 2017), así como las analizadas por la UHU en el marco del convenio entre UHU, y AMAyA y Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio (periodo 2015-2016) podemos obtener las siguientes conclusiones:

El valor promedio de PM<sub>10</sub> para el periodo enero 2014 -2017 es de 32 µg/m<sup>3</sup>, siendo todos los años inferior al valor límite anual de 40 µg/m<sup>3</sup>, establecido por la Directiva 2008/50/CE y el Real Decreto 102/2011, pero relativamente elevado si lo comparamos con otras zonas urbanas e industriales de España.

Todos los años se excede el número de superaciones permitido (35 días) por las citadas directivas del VLD de PM<sub>10</sub> (50 µg/m<sup>3</sup>), con un promedio anual de 58 superaciones/año del VLD), excepto en 2018 (24 excedencias; aunque sin datos en 01-03/2018).

Una vez descontadas las superaciones naturales el número total medio de superaciones es de 28 superaciones por año, variando desde 8 superaciones en 2018 (inferior al valor límite anual de 35 superaciones anuales) a 46 en 2015 (incumpliendo el valor límite en 2015).

Los valores de concentración de PM<sub>10</sub> han bajado ostensiblemente en 2018, con un valor promedio de 29 µg/m<sup>3</sup> y sólo 8 superaciones (después de la corrección) del VLD. Este descenso se atribuye factores meteorológicos, sobre todo al incremento de la precipitación.

Los niveles de SO<sub>2</sub> son también relativamente bajos (5 µg/m<sup>3</sup>) aunque pueden alcanzar valores diarios de concentración de hasta 15 µg/m<sup>3</sup> en periodos del año.

Los contaminantes medidos muestran un claro patrón estacional, con máximos de NO y NO<sub>2</sub> en invierno frente al máximo estival registrado por el ozono (O<sub>3</sub>). El SO<sub>2</sub> no presenta un patrón estacional marcado con valores máximos diarios en primavera y otoño, variando según el año. Los valores de concentración de PM<sub>10</sub> tampoco presentan un patrón estacional muy claro con valores altos en invierno y episodios muy elevados, más frecuentes en verano, probablemente relacionados con eventos saharianos.

Las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub>, y PM<sub>10</sub>, se caracterizan por máximos muy marcados por la mañana (9 h) y por la noche (21 h). El SO<sub>2</sub> no presenta una evolución diaria marcada.

Las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub>, y en menor nivel de PM<sub>10</sub> disminuyen durante el fin de semana. Por el contrario, las concentraciones de O<sub>3</sub> incrementan ligeramente sábado y domingo. No se observa variación semanal para el SO<sub>2</sub>.

Se observa una tendencia creciente para los niveles de SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub> y NO<sub>2</sub> desde 2014 hasta 2017. En el caso del PM<sub>10</sub> se observa una clara disminución en 2018, debida a la meteorología, que no se aprecia para el SO<sub>2</sub> (aunque se intuye en 2019 – periodo anual incompleto). Este repunte podría indicar una reactivación de la actividad industrial en la zona.

Los valores de composición media obtenidos en septiembre de 2018 a septiembre de 2019 son muy similares a los obtenidos en febrero-agosto de 2017. El componente mayoritario en PM<sub>10</sub>, en los dos periodos considerados, es la materia mineral que supone el 37% de la masa en PM<sub>10</sub> en 2018-2019 (13.3 µg m<sup>-3</sup>), seguido de la materia orgánica (OM=OC\*1.8, 9.7 µg/m<sup>3</sup>) que supone el 27% de la masa de PM<sub>10</sub>. Los siguientes componentes por orden de abundancia son sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 2.9 µg/m<sup>3</sup>, 8%), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 1.97 µg/m<sup>3</sup>, 6%) y EC (1.4 µg/m<sup>3</sup>, 4%). El aerosol marino, calculado a partir de la suma de Cl<sup>-</sup> y de la fracción marina de Na (Na<sub>ss</sub>), supone el 1% del PM<sub>10</sub> (0.5 µg/m<sup>3</sup>). El amonio, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, contribuye en 0.4 µg/m<sup>3</sup> (1%) y la suma de metales en 0.2 µg/m<sup>3</sup> (<1%).

La comparación con los valores medios obtenidos en 2018-202017 (6 meses), 2015 y 2016, y en el periodo 2005-2006 (Sánchez de la Campa et al., 2010) demuestran un claro descenso de los componentes mayoritarios de PM<sub>10</sub>, siendo más obvia en el caso de la materia cristal-mineral, relacionada con la composición de la materia cerámica y de las materias primas, y para el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y el EC, ambos relacionados con los combustibles de los hornos. No obstante se observa un cierto incremento de la contribución de materia orgánica.

Las concentraciones de As, Cd y Ni (0.46, 0.07 y 4.3 ng/m<sup>3</sup>, respectivamente) son inferiores a los valores guía establecidos por la Directiva 2004/107/CE (6, 5 y 20 ng/m<sup>3</sup>, respectivamente). Los valores medios de Pb (16 ng/m<sup>3</sup>) son claramente inferiores al valor límite anual establecido por la Directiva 2008/50/CE (500 ng/m<sup>3</sup>).

La concentración promedio en febrero – agosto de 2017 de BaP fue 0.1 ng/m<sup>3</sup>, muy inferior al valor límite de 1 ng/m<sup>3</sup> como promedio anual establecido por la Directiva 2004/107/CE. Es necesario disponer de los valores anuales de este contaminante ya que se espera un incremento en invierno, no muestreado en este periodo.

La comparación con el rango de concentraciones anuales determinado para estaciones de fondo urbano de España (Querol et al., 2007) demuestra que le área de estudio se caracteriza por valores elevados de concentración de OC, Al, Ca, S, K, Ti, V, Ni, Pb y Tl.

Durante los días de superación del VLD de PM<sub>10</sub> la materia mineral es el componente mayoritario del PM<sub>10</sub> con una concentración media de 32 µg/m<sup>3</sup> que supone el 49% del PM<sub>10</sub> seguida OM+EC (12 µg/m<sup>3</sup>, 24% de PM<sub>10</sub>). Cuando consideramos las superaciones durante eventos no coincidentes con episodios africano (NO NAF), registradas principalmente en invierno, los compuestos carbonosos (OM+EC) son el componente mayoritario (25 µg/m<sup>3</sup>, 42%), seguido de la materia mineral (22 µg/m<sup>3</sup>, 37%).

La contribución del material cristal-mineral es mayor en verano, mientras que la de OM y del EC es mayor en invierno, lo cual requiere de dos aproximaciones diferentes para reducir sus niveles.

Se han realizado dos análisis de contribución de fuentes.

El primer análisis de contribución se realizó para el periodo febrero – agosto 2017, ha incluido las concentraciones de componentes orgánicos, y ha permitido identificar 7 fuentes principales de contaminación por partículas en suspensión, según la composición química de los factores obtenidos: emisiones del tráfico (13%); fuentes de materia mineral 1 (27% del PM<sub>10</sub>) materia mineral 2 (26% del PM<sub>10</sub>); combustión de biomasa (9%); compuestos secundarios inorgánicos (14%); una fuente Industrial (hornos cerámicos; 4%); aerosol marino envejecido (7%).

El segundo análisis sea realizado conjuntamente para el periodo febrero – agosto 2017 y septiembre de 2018 a octubre de 2019. Ha permitido identificar las mismas fuentes que en el caso anterior más una octava fuente que hemos denominado combustión de biomasa más nitratos. Teniendo en cuenta este análisis las contribuciones medias de las fuentes, más representativas al abarcar un periodo más largo y todas las estaciones meteorológicas, son: fuente de materia mineral 1 (19% del PM<sub>10</sub>) materia mineral 2 (18% del PM<sub>10</sub>); combustión de biomasa (19%); combustión de biomasa + nitratos (12%); aerosol marino envejecido (10%) compuestos secundarios inorgánicos (9%); emisiones del tráfico (7%); y una fuente Industrial (hornos cerámicos; 6%).

La contribución de la materia mineral es muy importante en la zona (13 µg/m<sup>3</sup>, 37% del PM<sub>10</sub>). La fuente mineral 1, se interpreta como la contribución de aportes de materia mineral natural tanto de origen externo (intrusión de polvo del norte de África) como local (resuspensión de suelos) pero con una contribución importante antropogénica (probablemente industrial). La fuente mineral 2, corresponde al aporte local de materia mineral mayoritariamente antropogénico (industrial directo o industrial resuspendido por tráfico).

La contribución media de la combustión de biomasa es también muy importante en el periodo considerado (11 µg/m<sup>3</sup>, 31%). Se distinguen dos fuentes: la fuente de biomasa más nitratos, que puede incluir emisiones de otras fuentes de combustión, con un claro origen local, probablemente con una contribución doméstica importante, sobre todo en invierno; y una fuente de combustión de biomasa que parece estar relacionada con emisiones industriales.

## 8. REFERENCIAS

- AIRUSE-LIFE+, 2015. Emission Factors for Biomass Burning, AIRUSE-LIFE+ Report B4-09, 30 pp. [http://airuse.eu/wp-content/uploads/2013/11/R09\\_AIRUSE-Emission-factors-for-biomass-burning.pdf](http://airuse.eu/wp-content/uploads/2013/11/R09_AIRUSE-Emission-factors-for-biomass-burning.pdf)
- AIRUSE-LIFE+, 2015. Emission Factors for Biomass Burning, AIRUSE-LIFE+ Report B26, 30 pp. [http://airuse.eu/wp-content/uploads/2013/11/R26\\_AIRUSE-TechGuide-industrial-emissions-reduction.pdf](http://airuse.eu/wp-content/uploads/2013/11/R26_AIRUSE-TechGuide-industrial-emissions-reduction.pdf)
- Alastuey A., Querol X., Aas W., Lucarelli F., Pérez N., Moreno T., Cavalli F., Areskoug H., Balan V., Catrambone M., Ceburnis D., Cerro J. C., Conil S., Gevorgyan L., Hueglin C., Imre K., Jaffrezo J.-L., Leeson S. R., Mihalopoulos N., Mitosinkova M., O'Dowd C. D., Pey J., Putaud J.-P., Riffault V., Ripoll A., Sciare J., Sellegri K., Spindler G., Yttri K. E. (2016). Geochemistry of PM10 over Europe during the EMEP intensive measurement periods in summer 2012 and winter 2013, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(10), 6107–6129, doi:doi:10.5194/acp-16-6107-2016.
- Amato F., Pandolfi M., Escrig A., Querol X., Alastuey A., Pey J., Perez N., Hopke P.K. (2009). Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmospheric Environment*, 43, 2770-2780.
- Carlaw D.C. (2015). The openair manual – open source tools for analyzing air pollution data. Manual for version 1.1-4, King's College London.
- Carlaw D.C. and K. Ropkins (2012). openair – an R package for air quality data analysis. *Environmental Modelling & Software*. Volume 27-28, pp 52-61.
- De La Rosa J.D., Sánchez de la Campa A.M., Alastuey A., Querol X., González-Castanedo Y., Fernández-Camacho R., Stein A.F., 2010. Using PM10 geochemical maps for defining the origin of atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain). *Atmospheric Environment*. 44, 4595-4605.
- EEA, 2016, Air quality in Europe — 2016 report, EEA Report No 28/2016, European Environment Agency (<https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-ineurope-2016>).
- EEA, 2017, Air quality in Europe — 2017 report, EEA Report No 13/2017, European Environment Agency (<https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-ineurope-2017>).
- EEA, 2018, Air quality in Europe — 2018 report, EEA Report No 12/2018, European Environment Agency (<https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-ineurope-2018>).
- EU, 2004, Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air (OJ L 23, 26.1.2005, pp. 3-16) (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:023:0003:0016:EN:PDF>).
- EU, 2008, Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe (OJ L 152, 11.6.2008, p. 1-44) (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:EN:PDF>).
- Galán, E., González, I., Fabbri, B., 2002. Estimation of fluorine and chlorine emissions from Spanish structural ceramic industries. The case study of the Bailén area, Southern Spain. *Atmospheric Environment* 36, 5289–5298.
- Gonçalves C., Alves C., Patricia Fernandes A., Monteiro C., Tarelho L., Evtugina M., Pio C., 2011. Organic compounds in PM2.5 emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species. *Atmospheric Environment*, 45, 4533-4545.
- MAPAMA 2015. Evaluación de la calidad del aire en España 2014. Ministerio Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, 41 pp. [http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/libroaire2015\\_tcm7-439338.pdf](http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/libroaire2015_tcm7-439338.pdf)
- MAPAMA 2016. Evaluación de la calidad del aire en España 2015. Ministerio Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, 41 pp. [http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/libroaire2015\\_tcm7-439338.pdf](http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/libroaire2015_tcm7-439338.pdf)

- MAPAMA 2017. Evaluación de la calidad del aire en España 2016. Ministerio Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, 53 pp. [http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/documentacion-oficial/informeevaluacioncalidadaireespana2016\\_tcm7-467179.pdf](http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/documentacion-oficial/informeevaluacioncalidadaireespana2016_tcm7-467179.pdf)
- Paatero P., Tapper U. (1994) Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5, 111-126.
- Polissar A.V., Hopke P.K., Paatero P. (1998) Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition queroland sources. *Journal of Geophysical Research* (103), 19045-19057.
- Querol X., Alastuey A., Viana M.M., Rodriguez S., Artiñano B., Salvador P., Garcia do Santos S., Fernandez Patier R., Ruiz C. J., de la Rosa J., Sanchez de la Campa A., Menendez M. and Gil J.I., (2004). Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. *Journal of Aerosol Science*, 35, 1151-1172.
- Querol X., Viana M.M., Alastuey A., Amato F., Moreno T., Castillo S., Pey J., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Artiñano B., Salvador P., Garcia do Santos S., Fernandez Patier R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillón M.C., Monfort E., Gil J.I., Inza A., Ortega L.A., Santamaría J.M., Zabalza J. (2007). Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*, 41, 7219-72311.
- Sánchez de la Campa J.D., de la Rosa J., 2014. Implications for air quality and the impact of financial and economic crisis in South Spain: Geochemical evolution of atmospheric aerosol in the ceramic region of Bailén. *Atmospheric Environment* 98, 519-529
- Sánchez De La Campa A.M., De La Rosa J.D, González-Castanedo, Fernández-Camacho R., Alastuey A., Querol X., Pio C. 2010. High concentrations of heavy metals in PM from ceramic factories of Southern Spain. *Atmospheric Research*. *Atmospheric Research* 96, 633–644.
- WHO, 2006, Air quality guidelines: global update 2005 — particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.