

Estudios de contribución de fuentes en PM10 en el Puerto de Sagunto

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 A2-4D - 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/ó PM2.5)

Realizado por:



Para:

Subdirección General de Aire Limpio y Sostenibilidad Industrial
Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental
Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico



Noviembre 2021

AUTORES

COORDINACIÓN

Andrés ALASTUEY, Xavier QUEROL

INTERPRETACIÓN Y REDACCIÓN

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

INDICE

1	OBJETO DEL INFORME	1
2	ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
3	METODOLOGÍA	2
3.1	Muestreo	3
3.2	Tratamiento de las muestras y Análisis químico.....	3
3.2.1	Determinación de concentración total de elementos mayores y traza	3
3.2.2	Determinación de concentración total de compuestos inorgánicos solubles	4
3.2.3	Determinación de concentración en carbono orgánico (OC) y elemental (EC).....	4
3.3	Contribución de fuentes	4
4	RESULTADOS	6
4.1	CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE PM ₁₀	6
4.2	CONTRIBUCION DE FUENTES EN PM ₁₀	10
4.2.1	Sulfato	11
4.2.2	Nitrato.....	11
4.2.3	Tráfico	13
4.2.4	Industria cerámica.....	13
4.2.5	Aerosol marino	13
4.2.6	Mineral 1	16
4.2.7	Mineral 2	16
4.2.8	Coque de petróleo.....	16
5	CONCLUSIONES.....	17
6	REFERENCIAS.....	19

INDICE DE TABLAS

TABLA 1. FECHAS DE MUESTREO Y CONCENTRACIONES DE PM_{10} DETERMINADAS EN $\mu\text{G}/\text{M}^3$. INFORMACIÓN SUMINISTRADA POR EL SERVEI DE LLUITA CANVI CLIMÀTIC I PROTECCIÓ DE L'ATMOSFERA. SOMBREADAS EN AZUL LAS CONCENTRACIONES QUE EXCEDEN EL $VLD= 50 \mu\text{G}/\text{M}^3$.	7
TABLA 2. CONCENTRACIONES MEDIAS, MÍNIMAS Y MÁXIMAS Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR (DEVEST), EN $\mu\text{G}/\text{M}^3$ Y EN NG/M^3 , DE ELEMENTOS MAYORES Y TRAZA DETERMINADAS EN LAS MUESTRAS DE PM_{10} EN SAGUNTO EN EL PERIODO DE FEBRERO A JUNIO DE 2019. SIA: aerosoles secundarios inorgánicos ($\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-+\text{NH}_4^+$); OM: MATERIA ORGÁNICA; OC: CARBONO ORGÁNICO; EC: CARBONO ELEMENTAL; $\text{OM}=\text{OC}*1.8$	8
FIGURA 1. UBICACIÓN DE LA UNIDAD MÓVIL EN EL PUERTO DE SAGUNTO.	2
FIGURA 2. COMPOSICIÓN MEDIA DE PM_{10} (EN $\mu\text{G}/\text{M}^3$ Y %) EN SAGUNTO EN EL PERIODO DE FEBRERO A JUNIO DE 2019. MATERIA MINERAL: SUMA DE Al_2O_3 , SiO_2 , CA, FE, K, MG Y NA_{NS} ; AEROSOL MARINO: CL^- MÁS NA_{SS} ; OM: MATERIA ORGÁNICA ($\text{OC}*1.8$).	9
FIGURA 3. CONCENTRACIONES DE ELEMENTOS MAYORES Y TRAZA DETERMINADAS EN SAGUNTO EN PM_{10} EN FEBRERO A JUNIO DE 2019 COMPARADAS CON RANGO MEDIO DE CONCENTRACIONES MEDIAS ANUALES EN ESTACIONES DE FONDO URBANO EN ESPAÑA (MODIFICADO DE QUEROL ET AL. 2007).	9
FIGURA 4. CONTRIBUCIÓN DIARIA (EN $\mu\text{G}/\text{M}^3$ Y %) A LAS CONCENTRACIONES DE PM_{10} DE LOS COMPONENTES MAYORITARIOS DE PM. SE INDICAN LOS DÍAS CON POSIBLE IMPACTO DE INTRUSIONES DE POLVO MINERAL DESDE EL NORTE DE ÁFRICA (NAF).	10
FIGURA 5. CONTRIBUCIÓN MEDIA (EN %) DE LAS FUENTES IDENTIFICADAS A LAS CONCENTRACIONES DE PM_{10} REGISTRADAS EN LA UNIDAD MÓVIL UBICADA EN SAGUNTO EN EL PERIODO DE ESTUDIO.	11
FIGURA 6. PERFILES DE LAS CONCENTRACIONES (EN $\mu\text{G}/\text{M}^3$) DE CADA ESPECIE (DIAGRAMA DE BARRAS) Y EL PORCENTAJE DE LA CONCENTRACIÓN TOTAL DE CADA ESPECIE EXPLICADO POR EL FACTOR (PUNTOS).	12
FIGURA 7. CONTRIBUCIÓN MEDIA (EN %) DE CADA UNA DE LAS FUENTES IDENTIFICADAS A LAS CONCENTRACIONES DE LAS ESPECIES CONSIDERADAS PARA EL ESTUDIO DE CONTRIBUCIÓN DE FUENTES.	13
FIGURA 8. CONTRIBUCIONES MEDIAS DIARIAS (EN $\mu\text{G}/\text{M}^3$) DE LAS FUENTES IDENTIFICADAS A LAS CONCENTRACIONES DE PM_{10}	14
FIGURA 9. GRÁFICOS POLARES DE VARIABILIDAD DE LA CONCENTRACIÓN (EN $\mu\text{G M}^{-3}$) EN FUNCIÓN DE LA DIRECCIÓN Y LA VELOCIDAD DE VIENTO PARA LOS DIFERENTES FACTORES IDENTIFICADOS.	15
FIGURA 10. GRÁFICO POLAR DE VARIABILIDAD DE LA CONCENTRACIÓN (EN $\mu\text{G}/\text{M}^3$) EN FUNCIÓN DE LA DIRECCIÓN Y LA VELOCIDAD DE VIENTO PARA EL FACTOR MINERAL 1, ELIMINANDO EL VALOR DEL DÍA 21 DE MAYO DE 2019.	16

1 OBJETO DEL INFORME

Este informe corresponde al **cuarto informe** de la Actuación 2 "Estudios de contribución de fuentes en PM₁₀ y PM_{2.5}, 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 PM_{2.5})" del encargo del MITERD 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 la zona de **Bailén** (Andalucía), ya que esta es 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 PM₁₀. En 2020 se entregó un informe actualizado **INFORME A2 3A** con el estudio de contribución de fuentes.

En 2019-2020 se realizó el muestreo de **PM₁₀ en Gijón**. En el **INFORME A2 4B** se presentan los resultados obtenidos referente a la composición química y contribución de fuentes de PM₁₀ de Gijón.

En 2019 – 2020 se llevó a cabo el muestreo de PM₁₀ en la estación urbana de tráfico **Escuelas Aguirre, en Madrid**, donde existen problemas de incumplimiento de los valores límite de NO₂ y se superan los valores guía de PM₁₀ y PM_{2.5} de la OMS (WHO 2006). En el **INFORME A2 4C** se presentan los resultados obtenidos referente a la composición química de PM₁₀ y los resultados de la contribución de fuentes.

En este informe se presentan los resultados obtenidos referente a la composición química y contribución de fuentes de PM₁₀ en el Puerto de **Sagunt**.

El presente informe es parte del CUARTO informe anual de la Actuación 2

En este informe se presentan los datos de composición química de PM₁₀ para todo el periodo de muestreo (febrero a junio de 2019) y los resultados de la realización de los estudios de contribución de fuentes para todo el periodo.

2 ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La Direcció General de Qualitat i Educació Ambiental de la Generaliat Valencina ha mostrado su interés para identificar las fuentes de material particulados atmosférico que contribuyen a los elevados niveles de PM₁₀ en el Puerto de Sagunt en Valencia, zona con una intensa actividad industrial.

Por esta razón llevaron a cabo una campaña de medidas intensivas en la zona y remitieron los filtros diarios de PM₁₀ recogidos en el periodo de febrero a junio de 2019 al IDAEA-CSIC para su caracterización y la realización de estudios de contribución de fuentes.

3 METODOLOGÍA

La Unidad Móvil del Servei de Lluita Canvi Climàtic i Protecció de l'Atmosfera se instaló en 2019 en el área del Port de Sagunt, en el CEIP Victoria y Joaquín Rodrigo localizado en Av. Joan d'Austria (Figura 1).

La unidad móvil está equipada con un captador de alto volumen Digitel DA80-HTD (30 m³ h⁻¹) equipado con cabezal de corte PM₁₀, con analizadores convencionales para la medida de concentración de contaminantes gaseoso y cos sensores meteorológicos.



Figura 1. Ubicación de la unidad Móvil en el Puerto de Sagunto.

3.1 MUESTREO

La recogida y retirada de las muestras o filtros (PM₁₀) fue realizada por personal técnico del Servei de Lluita Canvi Climàtic i Protecció de l'Atmosfera.

Se utilizó un captador de alto volumen Digitel DA80-HTD (30 m³ h⁻¹) equipado con cabezal de corte PM₁₀ y filtros de microfibra de cuarzo MUNKTELL.

El muestreo de filtros de 24 horas de PM₁₀ se ha realizado con una frecuencia diaria. En todo el periodo, 12 de febrero a 20 de junio de 2019, se han recogido 121 muestras y 5 blancos.

El objetivo es por una parte obtener valores diarios de concentración de PM₁₀ 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.

Los filtros utilizados en el muestreo de PM₁₀ fueron suministrados por Servei de Lluita Canvi Climàtic i Protecció de l'Atmosfera. Las determinaciones gravimétricas de PM₁₀ fueron llevadas a cabo por el citado Servei (Tabla 1).

Una vez realizadas estas determinaciones los filtros de PM₁₀ se remitieron al IDAEA CSIC.

3.2 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS Y ANÁLISIS QUÍMICO

3.2.1 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN TOTAL DE ELEMENTOS MAYORES Y TRAZA

El procedimiento de análisis se basa en la metodología establecida por el grupo de trabajo (Querol et al. (2001)) para la caracterización química de filtros de material particulado atmosférico. Una fracción de 1/4 de cada filtro se introduce en una bomba de PFA de 60 ml (75 psi) junto con 2.5 ml HNO₃ y 5 ml HF. Las bombas se cierran y se ponen en una estufa a 90 °C y posteriormente se evaporan en una placa a 250 °C. Una vez obtenido un residuo seco, este se disuelve por adición de 2.5 ml de HNO₃, se añade agua bi-destilada (grado MilliQ) y se enrasa a 25 ml en un matraz aforado para obtener soluciones finales del 5% HNO₃ 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.

Por cada tanda de 30 filtros se digiere una fracción equivalente de 2 filtros blancos. Las concentraciones obtenidas al filtro blanco se sustraen de las concentraciones determinadas en los filtros muestreados. Es importante que el filtro blanco sea del mismo lote y de la misma caja que el filtro muestreado ya que las concentraciones de algunos elementos a los filtros blancos pueden variar considerablemente por lotes y cajas

La concentración de SiO₂ se estima a partir de la concentración de Al₂O₃ (SiO₂ = 3*Al₂O₃). La concentración de Na asociado a la materia mineral (Na_{dust}) se estima a partir del Al (Al*0.12) como en Alastuey et al., (2016).

3.2.2 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN TOTAL DE COMPUESTOS INORGÁNICOS SOLUBLES

Las determinaciones de las fases solubles (NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^-) se llevan a cabo en los laboratorios del IDAEA. Para ello, se realiza el lixiviado con agua de una fracción de $\frac{1}{4}$ de filtro con 30 ml de agua bi-distilada de calidad MilliQ a 90°C en bombas cerradas de PFA durante 12 horas. Una vez obtenidos los lixiviados, éstos se centrifugan y se analizan las soluciones obtenidas (30 ml). Por cada tanda de 30 filtros se lixivia una fracción equivalente de 2 filtros blancos. Las concentraciones obtenidas al filtro blanco se sustraen de las concentraciones determinadas en los filtros muestreados. La solución obtenida se lleva al laboratorio de Cromatografía Iónica para la determinación de las concentraciones de los componentes inorgánicos solubles. La medida de las concentraciones de Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^- se lleva a cabo con un cromatógrafo iónico (CI, Dionex Aquion Thermo Scientific). Las concentraciones de amonio, NH_4^+ , se realizan con un electrodo selectivo (Thermo Scientific modelo Orión 9512HPBNWP).

3.2.3 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN EN CARBONO ORGÁNICO (OC) Y ELEMENTAL (EC)

La determinación de los niveles de concentración de carbono elemental y orgánico (EC y OC) en filtros atmosféricos se lleva a cabo en los laboratorios de IDAEA con un analizador termo-óptico SUNSET utilizando el procedimiento UNE-EN 16909 para medir EE y OC en muestras ambiente de material particulado depositado en filtros. El método se basa en la volatilización y la oxidación de los componentes de PM que contienen carbono, la cuantificación del carbono liberado, con la corrección óptica para el CP (carbono pirolítico). Por ello, se coloca un punch de filtro (1 cm^2) en el horno del instrumento y se purga con helio. En un primer modo 1 (gas portador inerte), la temperatura del horno se aumenta volatilizando OC. Después se cambia el gas portador a 2% de O_2 en He y se inicializa una segunda rampa de temperatura.

3.3 CONTRIBUCIÓN DE FUENTES

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 y para la estimación de las contribuciones de dichas fuentes a las concentraciones diarias 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. Para la aplicación de PMF es necesario también incluir una matriz de las incertidumbres calculadas para cada variable y caso. 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_{10} 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 117 muestras diarias de PM_{10} y 30 variables.

La selección de los elementos incluidos en la matriz de datos se ha realizado en función del número de datos superiores al límite de detección. La ratio señal/ruido (S/N) se ha usado como criterio para seleccionar las especies incluidas en el modelo PMF. Las especies con S/N inferior a 0.5 se han excluido del modelo PMF, las especies con S/N entre 0,5 y 1 se han considerado como especies “weak” (débiles) y las especies con S/N>1 como especies “strong” (robustas). Se han realizado varias iteraciones incluyendo diferentes variables y considerando diferente número de factores o soluciones posibles. La solución más robusta ha permitido identificar 8 factores principales, equivalentes a fuentes de emisión o grupos de contaminantes formados por procesos atmosféricos similares. El PMF v5 permite determinar la robustez de la solución y su incertidumbre mediante métodos de análisis que ayudan al usuario a comprender la solución con más detalle. En este caso se usó el método “Bootstrap-Displacement” (BS-DISP) que permite estudiar la incertidumbre del análisis PMF debido a errores aleatorios y ambigüedad rotacional. Para la solución elegida no hubo errores por lo que se puede considerar como válida y robusta.

Además, los datos de concentración obtenidos y los resultados del modelo PMF se han tratado con métodos estadísticos como el software “openair” versión 1.8-2 (Carslaw and Ropkins, 2012; Carslaw, 2015).

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE PM₁₀

Tal como se ha señalado anteriormente, el objetivo de la Actuación 2 del Encargo del MITERD al CSIC es realizar estudios de contribución de fuentes en PM₁₀ y la obtención de nuevas series temporales de niveles de concentración de componentes traza en PM.

En el periodo febrero a junio de 2019 se ha llevado a cabo una campaña de muestreo de 6 meses en la estación de Sagunto. Los filtros de PM₁₀ recogidos se han analizado para determinar los niveles de concentración de los componentes inorgánicos del material particulado y los niveles de carbono elemental y carbono orgánicos (EC y OC). Estos resultados se han utilizado para identificar las fuentes de PM₁₀ mediante la aplicación de un modelo de receptor PMF.

En este apartado se va a describir la composición de PM₁₀ durante la campaña de muestreo. Se disponen de 121 filtros diarios, recogido en el periodo 12/02/2019 a 20/06/2019 (Tabla 1). Para el periodo de muestreo las concentraciones promedio de PM₁₀ registradas en la Unidad Móvil instalada en el Port de Sagunt fueron de 28.6 µg/m³ (Tabla 2), con una desviación estándar asociada de 14.2 µg/m³ de PM₁₀. Tal como se observa en la Tabla 1, se ha superado la concentración media diaria de 50 µg/m³ en 11 días de los 121 muestreados (sombreados en azul), lo que equivale a un valor del percentil 90.4 de 48.2 µg/m³, que es próximo al VLD 50 µg/m³ establecido por la Directiva 2008/50/CE, pero no lo excede.

En la Tabla 2 se presentan los valores medios de concentración de elementos mayores (en µg/m³) y traza (ng/m³). En la Tabla 2 y Figura 2 se presentan además las concentraciones medias y las contribuciones en % al PM₁₀ de los componentes mayoritarios del PM agrupados en materia mineral (suma de componentes típicamente minerales como Al, Fe, Si, Ca, ...), aerosol marino (suma de Cl⁻ y Na), sulfato, nitrato, EC, OC y metales.

Tal como se observa en la Tabla 2 y en la Figura 2, el componente mayoritario en PM₁₀, en el periodo considerado, es la materia mineral que supone el 46% de la masa de PM₁₀ (14 µg m⁻³) seguido de la materia orgánica (OM=OC*1.8, 7.4 µg/m³) que supone el 24% de la masa de determinada en PM₁₀). Los siguientes componentes por orden de abundancia son sulfato (SO₄²⁻, 2.4 µg/m³, 8%), nitrato (NO₃⁻, 1.6 µg/m³, 5%) y EC (0.7 µg/m³, 3%). El aerosol marino, calculado a partir de la suma de Cl⁻ y de la fracción marina de Na (Na_{ss}), supone el 2% del PM₁₀ (0.6 µg/m³). El amonio, NH₄⁺, contribuye en 0.2 µg/m³ (1%) y la suma de metales en 0.1 µg/m³ (<1%). La fracción indeterminada es el 11% de la masa de PM₁₀ y está relacionada con el agua de constitución y los heteroátomos asociados a los componentes orgánicos.

Las concentraciones de As, Cd y Ni (0.4, 0.05 y 3 ng/m³, respectivamente) son inferiores a los valores guía establecidos por la Directiva 2004/107/CE (6, 5 y 20 ng/m³, respectivamente). Los valores medios de Pb (4.6 ng/m³) son claramente inferiores al valor límite anual establecido por la Directiva 2008/50/CE (500 ng/m³).

Hay que destacarse que las concentraciones de NO₃⁻ y de SO₄²⁻ son muy elevadas respecto a las de NH₄⁺. El análisis del balance de equivalentes de estos iones muestra que las concentraciones de NH₄⁺ son insuficientes para neutralizar el sulfato y nitrato en la zona, por lo que estos iones tienen que estar asociados a otros cationes como Na⁺ o Ca²⁺.

Tabla 1. Fechas de muestreo y concentraciones de PM₁₀ determinadas en µg/m³. Información suministrada por el Servei de Lluita Canvi Climàtic i Protecció de l'Atmosfera. Sombreadas en azul las concentraciones que exceden el VLD= 50 µg/m³.

Fecha de muestreo	PM ₁₀	Fecha de muestreo	PM ₁₀	Fecha de muestreo	PM ₁₀
12/02/2019	27	26/03/2019	36	05/05/2019	19
13/02/2019	46	27/03/2019	38	06/05/2019	27
14/02/2019	27	28/03/2019	28	07/05/2019	34
15/02/2019	25	29/03/2019	28	08/05/2019	44
16/02/2019	26	30/03/2019	18	09/05/2019	26
17/02/2019	18	31/03/2019	15	10/05/2019	26
18/02/2019	28	01/04/2019	20	11/05/2019	24
19/02/2019	31	02/04/2019	35	12/05/2019	21
20/02/2019	39	03/04/2019	38	13/05/2019	31
21/02/2019	38	04/04/2019	15	14/05/2019	28
22/02/2019	68	05/04/2019	30	15/05/2019	33
23/02/2019	47	06/04/2019	19	16/05/2019	29
24/02/2019	29	07/04/2019	16	17/05/2019	20
25/02/2019	47	08/04/2019	19	18/05/2019	13
26/02/2019	56	09/04/2019	37	19/05/2019	11
27/02/2019	57	10/04/2019	16	20/05/2019	19
28/02/2019	64	11/04/2019	21	21/05/2019	96
01/03/2019	56	12/04/2019	25	22/05/2019	26
02/03/2019	42	13/04/2019	25	23/05/2019	32
03/03/2019	50	14/04/2019	26	24/05/2019	20
04/03/2019	51	15/04/2019	22	25/05/2019	16
05/03/2019	49	16/04/2019	25	26/05/2019	15
06/03/2019	44	17/04/2019	23	02/06/2019	20
07/03/2019	21	18/04/2019	23	03/06/2019	22
08/03/2019	32	19/04/2019	26	04/06/2019	26
09/03/2019	30	20/04/2019	23	05/06/2019	48
10/03/2019	35	21/04/2019	20	06/06/2019	22
11/03/2019	47	22/04/2019	26	07/06/2019	51
12/03/2019	33	23/04/2019	28	08/06/2019	30
14/03/2019	24	24/04/2019	27	09/06/2019	22
15/03/2019	51	25/04/2019	29	10/06/2019	25
16/03/2019	26	26/04/2019	15	11/06/2019	25
17/03/2019	29	27/04/2019	22	12/06/2019	16
18/03/2019	19	28/04/2019	20	13/06/2019	23
19/03/2019	15	29/04/2019	19	14/06/2019	56
20/03/2019	12	30/04/2019	24	15/06/2019	28
22/03/2019	26	01/05/2019	18	16/06/2019	21
23/03/2019	37	02/05/2019	20	17/06/2019	--
24/03/2019	29	03/05/2019	23	18/06/2019	--
25/03/2019	36	04/05/2019	15	19/06/2019	--
				20/06/2019	--

Tabla 2. Concentraciones medias, mínimas y máximas y desviación estándar (desvest), en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y en ng/m^3 , de elementos mayores y traza determinadas en las muestras de PM_{10} en Sagunto en el periodo de febrero a junio de 2019. SIA: aerosoles secundarios inorgánicos ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$); OM: materia orgánica; OC: carbono orgánico; EC: carbono elemental; OM=OC*1.8

02/2019-06/2019	PM_{10}					PM_{10}			
N: 121	media	desvest	min	max		media	desvest	min	max
$\mu\text{g}/\text{m}^3$					ng/m^3				
PM_{10}	28.64	14.15	11.00	96.00	Li	0.35	0.23	0.06	1.50
					Sc	0.10	0.07	<0.1	0.52
OC	4.12	1.62	2.09	10.23	Ti	27.02	20.12	4.42	142.79
EC	0.75	0.46	0.11	2.53	V	4.48	2.82	0.85	17.02
OM	7.42	2.92	3.76	18.42	Cr	2.83	1.91	0.52	17.07
					Mn	8.55	6.32	1.13	32.26
CO_3^{2-}	3.78	2.92	0.45	17.79	Co	0.19	0.13	0.03	0.98
SiO_2	4.74	4.46	0.44	25.72	Ni	3.01	1.21	0.26	7.46
Al_2O_3	1.58	1.49	0.15	8.57	Cu	6.65	3.92	1.24	21.38
Ca	2.52	1.94	0.30	11.86	Zn	16.37	26.78	<0.1	165.67
K	0.37	0.22	0.09	1.61	Ga	0.14	0.11	<0.1	0.81
Na	0.73	0.79	<0.1	4.49	As	0.37	0.30	<0.1	2.86
Mg	0.26	0.13	0.05	0.77	Se	0.34	0.23	<0.1	1.04
Fe	0.44	0.29	0.06	1.62	Rb	1.20	1.01	0.17	7.14
P	3.78	2.92	0.45	17.79	Sr	4.84	4.06	0.73	37.95
					Zr	3.97	2.36	<0.1	10.27
					Nb	0.22	0.09	0.07	0.57
					Cd	0.05	0.03	<0.1	0.17
SO_4^{2-}	2.42	1.16	0.54	7.91	Sn	1.13	0.71	0.24	3.76
NO_3^-	1.63	1.10	0.22	5.06	Sb	0.97	0.91	0.19	7.60
Cl^-	0.21	0.38	<0.1	2.37	Ba	10.25	7.75	1.97	49.51
NH_4^+	0.16	0.12	0.03	0.55	La	0.47	0.36	0.07	2.91
					Ce	0.67	0.55	0.13	4.51
Mineral	13.8	10.5	2.0	63.7	Pr	0.07	0.07	<0.1	0.54
A. Marino	0.8	1.1	<0.1	6.4	Nd	0.26	0.27	<0.1	2.09
SIA	4.2	2.4	0.8	13.5	Pb	4.64	2.23	1.40	12.83
OM+EC	8.2	3.4	3.9	21.0	Bi	0.20	0.31	<0.1	2.53
Total	27.1	14.5	9.2	84.9	Th	0.14	0.12	0.01	0.73
Det %	86	23			U	0.09	0.20	<0.1	0.65

Los valores medios de concentración obtenidos en PM_{10} , en el periodo analizado se han comparado con el rango de concentraciones anuales determinado para estaciones de fondo urbano de España entre 2018 y 2020 (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, datos no publicados). Hay que tener en cuenta que el periodo de muestreo no se corresponde con un año completo. Tal como se observa en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, en febrero a junio de 2019 en Sagunto los valores de concentración de Ca están por encima del rango usual de concentraciones determinado en PM_{10} mientras que las de Al, Na, Sr, Zr y Tl están en el rango superior. Se confirma que las concentraciones de sulfato están en el rango de las determinadas en otras zonas, mientras que las de nitrato están en el rango alto. Por el contrario, el amonio está en el rango bajo, confirmando el déficit de amonio respecto a los dos aniones.

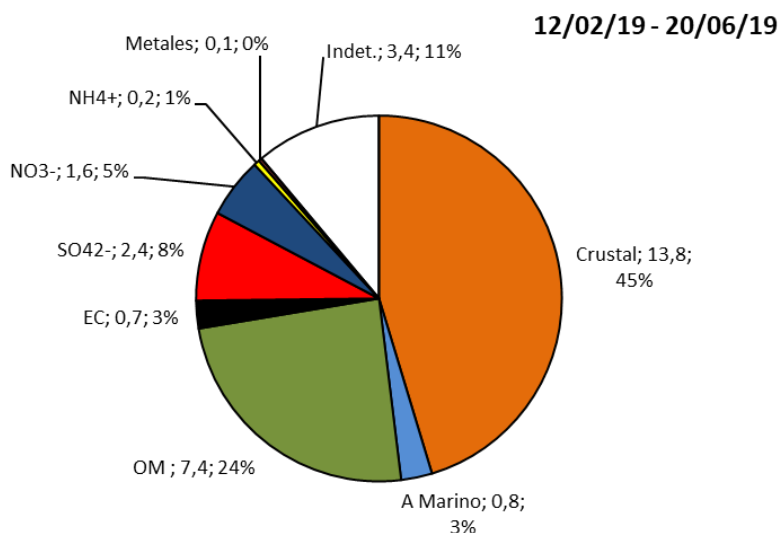


Figura 2. Composición media de PM₁₀ (en µg/m³ y %) en Sagunto en el periodo de febrero a junio de 2019. Materia mineral: suma de Al₂O₃, SiO₂, Ca, Fe, K, Mg y Na_{nss}; Aerosol marino: Cl⁻ más Na_{ss}; OM: materia orgánica (OC*1.8).

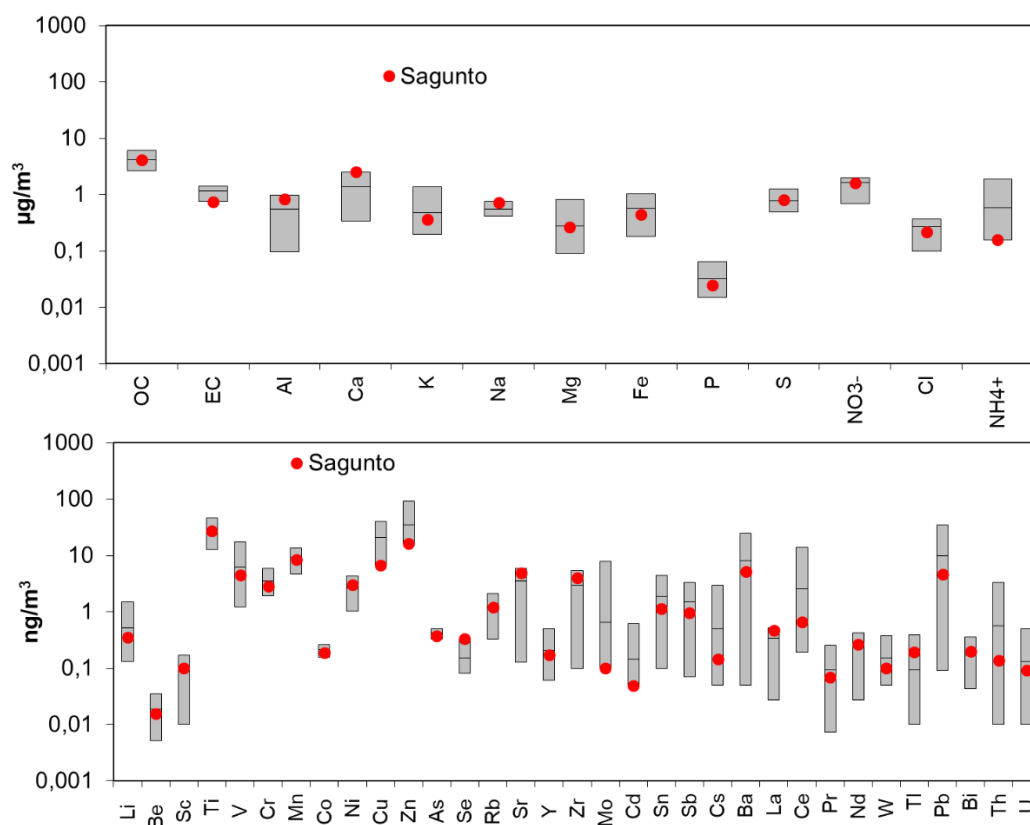


Figura 3. Concentraciones de elementos mayores y traza determinadas en Sagunto en PM₁₀ en febrero a junio de 2019 comparadas con rango medio de concentraciones medias anuales en estaciones de fondo urbano en España, entre 2018 y 2020 (datos del CSIC no publicados, Bailén, Barcelona, Madrid-Vallecas, Madrid-E. Aguirre, Manlleu).

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presenta la contribución diaria (en µg/m³ y %) de los componentes mayoritarios del material particulado. Al no disponer de un año

completo no se evidencia si existe tendencia estacional. Parece que los niveles de PM_{10} son más elevados en febrero-marzo con incrementos de la materia mineral y la materia orgánica. Además, hay un día con concentraciones muy elevadas de materia mineral el 21 de mayo de 2019. En la Figura 4 se indican los días con posible impacto de intrusiones de polvo mineral transportado desde el norte de África. Estos episodios naturales no son los principales responsables del incremento de los niveles de PM_{10} ni de los episodios con mayor concentración de materia mineral (incluido el citado del 21 de mayo). Se observa La contribución de los componentes distinguidos al PM_{10} se mantiene bastante constante a lo largo del período (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. abajo).**

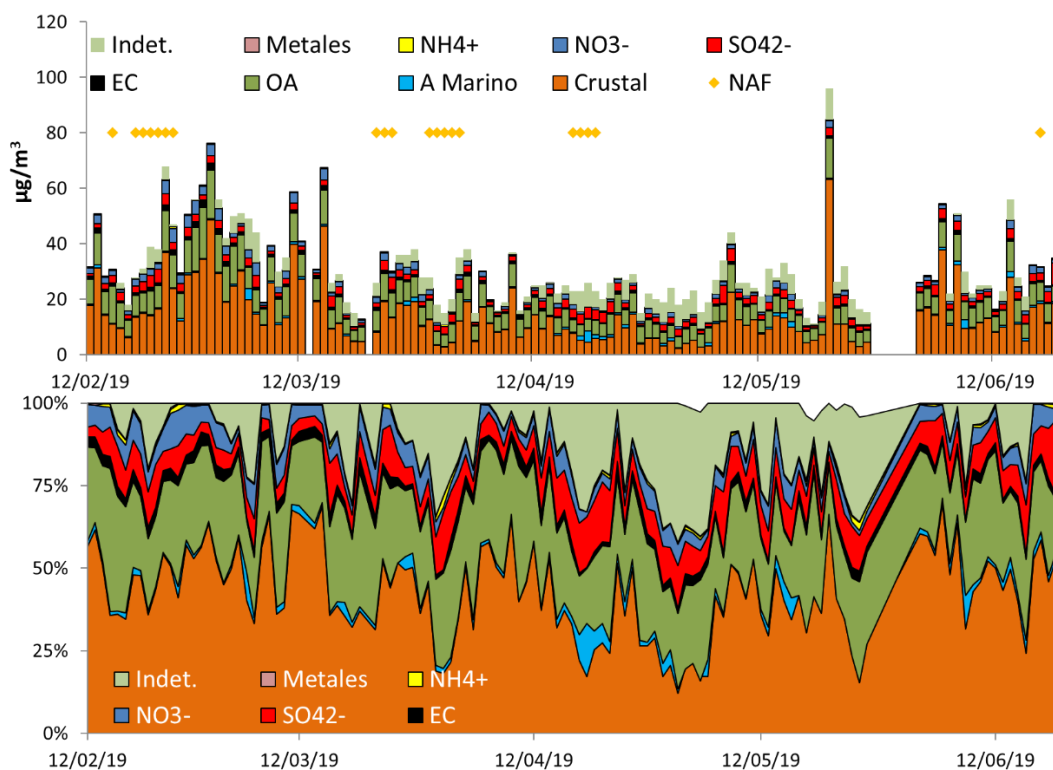


Figura 4. Contribución diaria (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y %) a las concentraciones de PM_{10} de los componentes mayoritarios de PM. Se indican los días con posible impacto de intrusiones de polvo mineral desde el Norte de África (NAF).

4.2 CONTRIBUCION DE FUENTES EN PM_{10}

En el presente estudio se ha aplicado el modelo receptor PMF EPA FAQ v5 para la identificación de las principales fuentes de PM y para la estimación de las contribuciones de dichas fuentes a las concentraciones diarias 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. Se consideraron 117 muestras diarias de PM_{10} y 30 variables.

En la Figura 5 se presenta la contribución media (en % y $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de cada una de las fuentes identificados a las concentraciones de PM_{10} registradas en la Unidad Móvil ubicada en Sagunto. En la Figura 6 se presentan, para cada uno de los factores identificados, el perfil de las concentraciones (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de cada especie (diagrama de barras) y el porcentaje de la concentración total de cada especie explicado por el factor (serie de puntos). En la Figura 7 se

muestra la contribución de cada fuente a las concentraciones medias de cada especie incluida en el modelo. En la Figura 8 se muestran las series temporales de las concentraciones medias de cada fuente y su contribución a las concentraciones de PM₁₀. 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 factores identificados. A continuación, se describen los factores identificados.

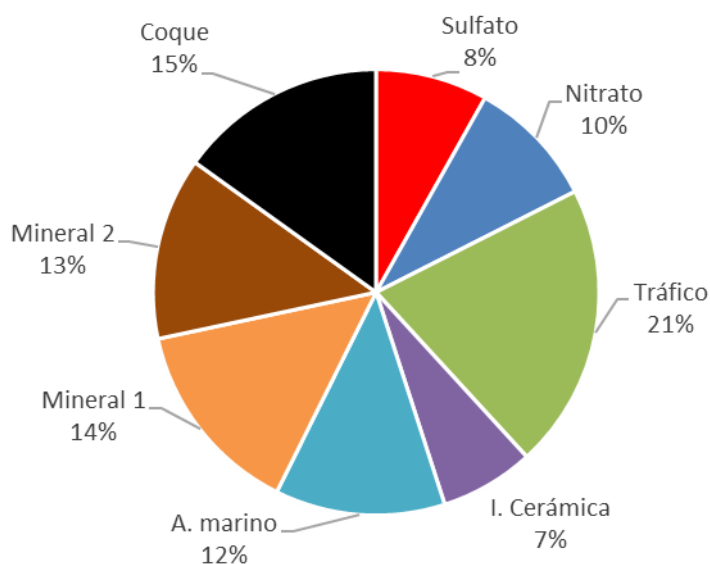


Figura 5. Contribución media (en %) de las fuentes identificadas a las concentraciones de PM₁₀ registradas en la Unidad Móvil ubicada en Sagunto en el periodo de estudio.

4.2.1 SULFATO

Esta fuente aporta el 8% del PM₁₀ (2.4 µg/m³) y está bien identificada por la asociación de sulfato y amonio, con carbono orgánico (**iError! No se encuentra el origen de la referencia.** y Figura 7). Es una fuente está relacionada con los aerosoles secundarios, principalmente sulfato amónico, de origen regional. Las concentraciones más elevadas se obtienen en febrero, aunque con episodios altos a lo largo del periodo (Figura 8). Como se observa en la Figura 9 los aportes de esta fuente provienen desde el Mediterráneo, de los sectores N y NE.

4.2.2 NITRATO

Esta fuente aporta el 10% del PM₁₀ (2.7 µg/m³) y está identificada por la presencia de nitrato, un aerosol secundario como el sulfato. Resaltar que no está asociado ni con amonio ni con sodio lo que apunta a su presencia en forma de nitrato cálcico o asociado a otro catión (Figura 6 y Figura 7). Destacar que las concentraciones de nitrato correlacionan moderadamente con las de Fe, Al y Ca. Las concentraciones más elevadas se obtienen en febrero y marzo. Los aportes de esta fuente son más llevados en condiciones de calma, lo que indica un origen local, siendo ligeramente superiores con vientos del W-SW (Figura 9).

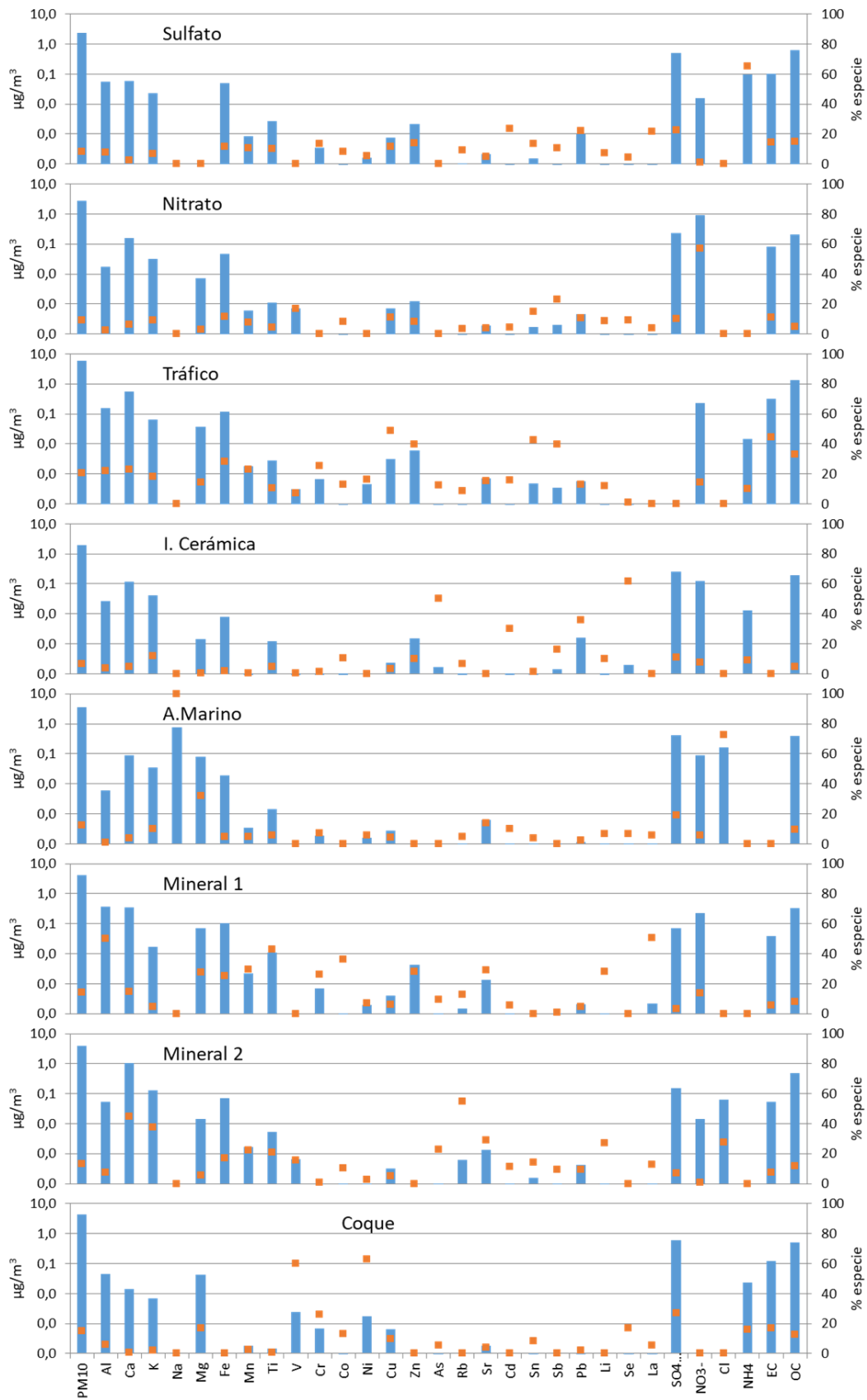


Figura 6. Perfiles de las concentraciones (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de cada especie (diagrama de barras) y el porcentaje de la concentración total de cada especie explicado por el factor (puntos).

4.2.3 TRÁFICO

Esta fuente aporta el 21% del PM₁₀ (6 µg/m³) y está bien identificada por la asociación de elementos trazadores de las emisiones del tráfico como son el carbono elemental EC (partículas de combustión incompleta emitidas por el tubo de escape), Fe, Sb, Sn, Cu, (trazadores de desgaste frenos), Zn y Ba (neumáticos y lubricantes), nitrato y amonio, con carbono orgánico (Figura 6 y Figura 7). Las contribuciones más importantes de esta fuente se registran en otoño-invierno, con un descenso muy marcado en primavera y verano (Figura 8). Las concentraciones más elevadas se obtienen en situaciones de calma, indicando un claro origen local relacionado con el tráfico, aunque se notar un incremento de las concentraciones en dirección SW.

4.2.4 INDUSTRIA CERÁMICA

Esta fuente aporta el 7% del PM₁₀ (2 µg/m³) y está bien identificada por la asociación de elementos trazadores de las emisiones de la industria cerámica como son As, Se, Pb, y Cd (Figura 6 y Figura 7). No se observa tendencia estacional (Figura 8). Las concentraciones más elevadas se obtienen en situaciones de viento del NE con velocidades relativamente altas que confirman el transporte desde el área cerámica de Castellón (Figura 9).

4.2.5 AEROSOL MARINO

Esta fuente aporta el 12% del PM₁₀ (3.6 µg/m³) y está bien identificada por la asociación de Na (aporta el 100% de este elemento) y Cl⁻ (Figura 6 y Figura 7), con aportes de sulfato, Mg y OC. No se observa tendencia estacional (Figura 8). Las concentraciones más elevadas se obtienen en situaciones de viento del NE-E (Figura 9) con aportes desde el mar.

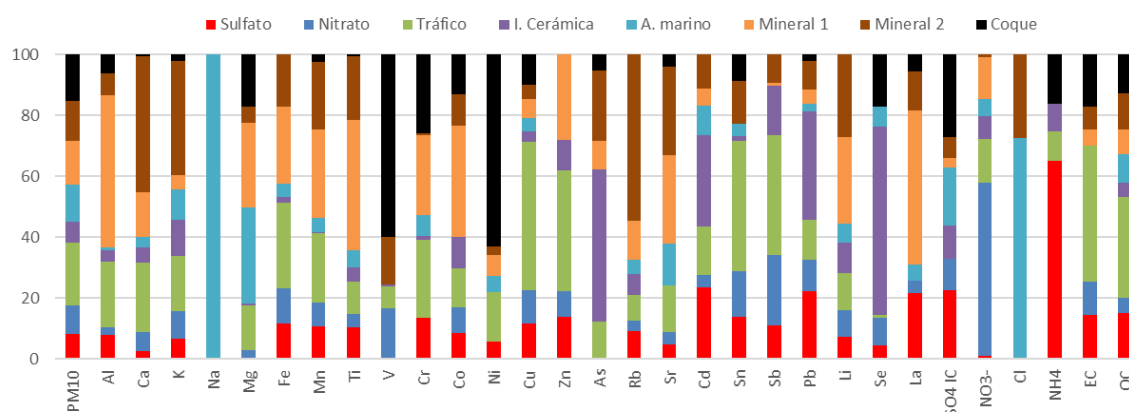


Figura 7. Contribución media (en %) de cada una de las fuentes identificadas a las concentraciones de las especies consideradas para el estudio de contribución de fuentes.

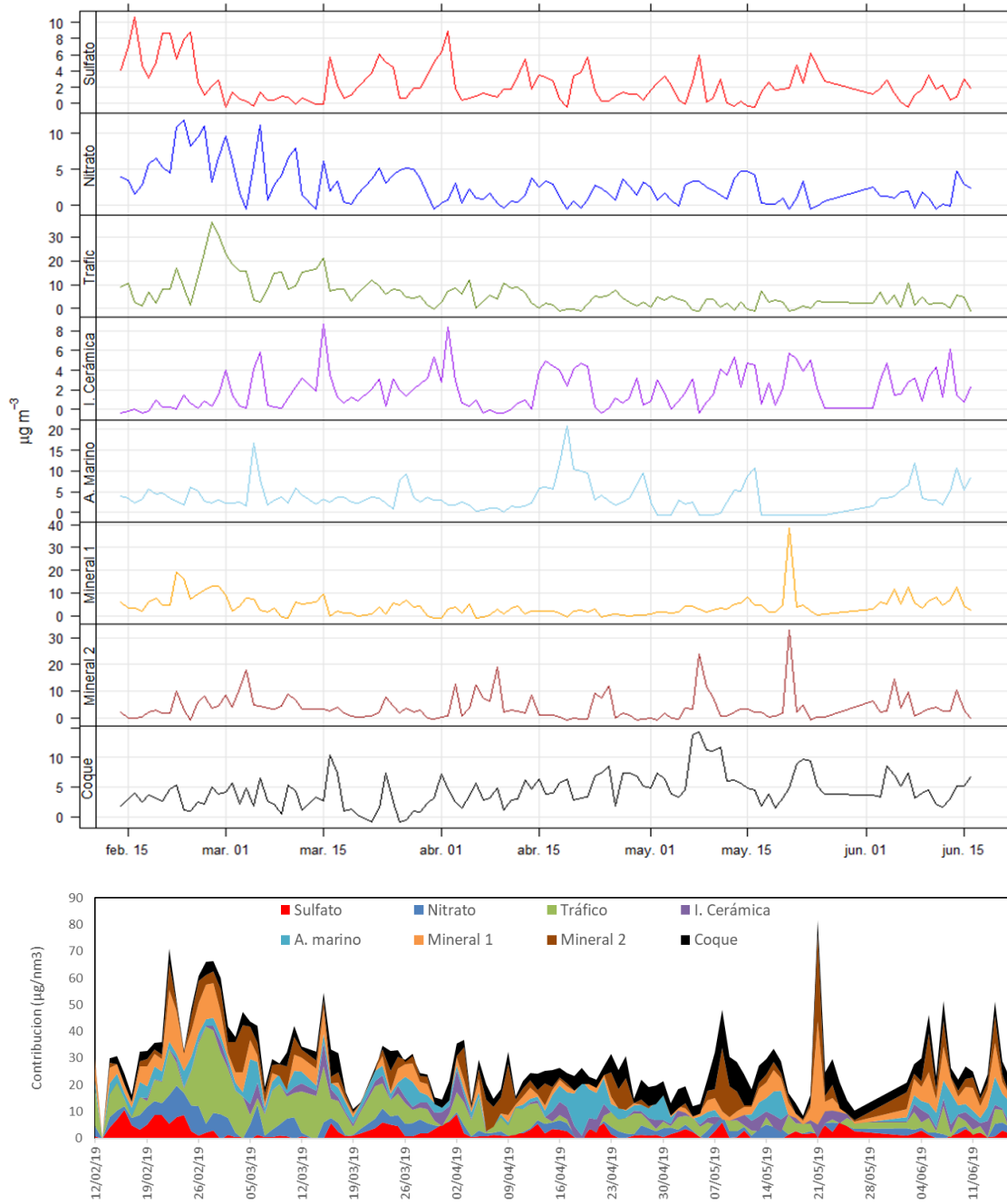


Figura 8. Contribuciones medias diarias (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de las fuentes identificadas a las concentraciones de PM_{10}

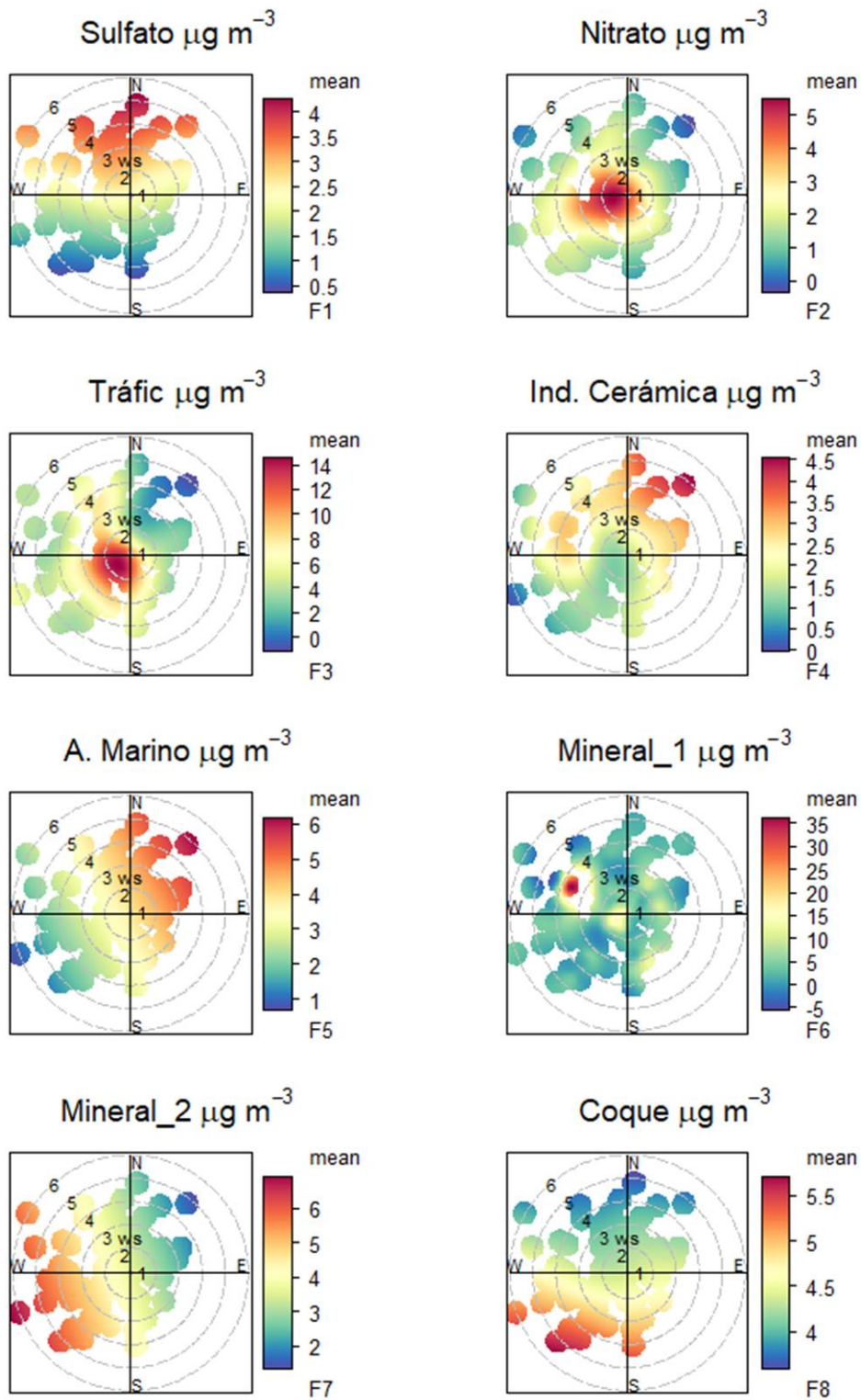


Figura 9. Gráficos polares de variabilidad de la concentración (en $\mu\text{g m}^{-3}$) en función de la dirección y la velocidad de viento para los diferentes factores identificados.

4.2.6 MINERAL 1

Esta fuente aporta el 14% del PM_{10} ($4.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y está identificada por la asociación de elementos típicamente crustales como Al, Fe, Mg, Ca, y Ti (Figura 6 y Figura 7), destacando la presencia de Zn. No se observa tendencia estacional (Figura 8) con episodios elevados como el registrado el 21 de mayo. El diagrama polar muestra concentraciones muy elevadas con aportes desde el sector NW que coinciden con el episodio del 21 de mayo (Figura 9). Si no se considera este valor, no se observa un patrón de viento claro, con concentraciones más elevadas en situaciones de calma o con vientos del S-E indicando un origen local (Figura 10).

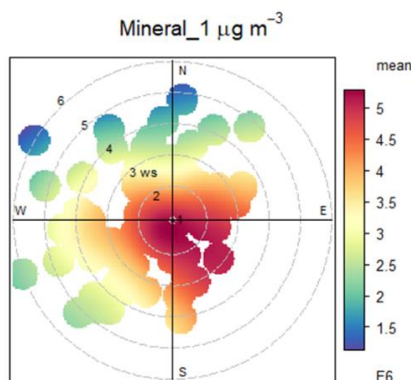


Figura 10. Gráfico polar de variabilidad de la concentración (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en función de la dirección y la velocidad de viento para el factor Mineral 1, eliminando el valor del día 21 de mayo de 2019.

4.2.7 MINERAL 2

Esta fuente aporta el 13% del PM_{10} ($3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y está identificada por la asociación de elementos típicamente crustales como Ca, K, Al, Fe, Mg, Ti, Sr, Rb, Mn, etc, (Figura 6 y Figura 7). Este factor se caracteriza por una mayor contribución de Ca y menor de Al respecto a la fuente Mineral 1. Hay que resaltar la presencia de Cl^- en este factor que puede indicar un origen próximo de emisiones antrópicas de Cl_2 y del foco de material mineral. No se observa tendencia estacional (Figura 8) con episodios esporádicos. El diagrama polar muestra concentraciones más elevadas en el sector SW (Figura 9).

4.2.8 COQUE DE PETRÓLEO

Esta fuente aporta el 15% del PM_{10} ($4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y está identificada por la asociación de elementos trazadores de las emisiones de combustión de coque de petróleo como son V, Ni, sulfato, OC y EC (Figura 6 y Figura 7). No se observa tendencia estacional (Figura 8) con episodios esporádicos. El diagrama polar muestra concentraciones más elevadas en el sector SW (Figura 9).

5 CONCLUSIONES

Durante la campaña de muestreo se han analizado 121 filtros diarios recogidos en el Port de Sagunt entre el 12 de febrero y el 20 de junio de 2019.

Para el periodo de muestreo las concentraciones promedio de PM₁₀ fueron de 28.6 µg/m³ (Tabla 2), con una desviación estándar asociada de 14.2 µg/m³, con 11 superaciones diarias de 50 µg/m³, que equivale a un valor del percentil 90,4 de 48.2 µg/m³, que es próximo al VLD 50 µg/m³, aunque no lo excede.

El componente mayoritario en PM₁₀ es la materia mineral que supone el 46% de la masa en PM₁₀ (14 µg m⁻³) seguido de la materia orgánica (OM=OC*1.8, 7.4 µg/m³) que supone el 24% de la masa de PM₁₀.

La comparación con el rango de estaciones urbanas muestra concentraciones relativamente elevadas de Ca, Al, Na, y NO₃⁻ en la zona de estudio.

La aplicación del modelo PMF a la base de datos de composición química ha permitido identificar 8 fuentes o factores principales con contribución al PM₁₀ en la zona del Puerto de Sagunto.

El tráfico es la fuente con mayor contribución al PM₁₀ en la ubicación del estudio, supone el 21% de la concentración media de PM₁₀ y representa tanto las emisiones directas por tubo de escape como el desgaste de frenos/neumáticos y del firme de rodadura.

La segunda fuente en cuanto a contribución al PM₁₀ (15%) es la relacionada con la combustión de coque de petróleo como se deduce de la asociación de V, Ni y sulfato. El foco de este factor se ubica al SW del punto de muestreo, muy posiblemente relacionado con las actividades industriales y en concreto con las emisiones de la planta cementera.

Se identifican dos fuentes de material particulado mineral, con contribución media similar, que juntas suponen el 27% del PM₁₀.

- La primera fuente, identificada como mineral 1 (14%), es una fuente mayoritariamente local, aunque no se aprecia un foco claro, que se caracteriza por la mayor presencia de aluminosilicatos. Puede estar relacionada con la resuspensión del suelo o con diferentes actividades industriales.
- La segunda, mineral 2 (13%), se caracteriza por la mayor presencia de carbonatos (calcita). Los elevados niveles de Ca, en comparación con otras zonas urbanas, indican un origen mayoritariamente local. Las mayores concentraciones se obtienen con direcciones del NW, coincidiendo con la ubicación de la cantera de extracción, y SW, donde se encuentran los acopios de la planta cementera.

La siguiente fuente, con una contribución media del 12% del PM₁₀ se corresponde con los aportes de aerosoles marino. Esta contribución es importante debido a la proximidad a la costa.

La fuente identificada como "Nitrato", supone el 10% del PM₁₀. Normalmente el nitrato está presente en la atmósfera como nitrato amónico, y en zonas costeras puede estar presente como nitrato sódico. Dado que el ácido nítrico es volátil no puede formar partículas si no está neutralizado por un catión. En este caso, ni el amonio ni el sodio aparecen en el perfil del factor,

por lo que el nitrato no está asociado ni al amonio ni al sodio. En base al perfil del factor y a las correlaciones entre los elementos, el nitrato puede estar asociado con Ca o Fe. Aunque no está claro su origen parece relacionado con una fuente local.

El sulfato amónico, aerosol secundario de origen regional relacionado con la oxidación del SO_2 emitido por barcos y algunas actividades industriales supone 8% de PM_{10} .

Por último, se ha identificado un factor relacionado con las emisiones de la industria cerámica, ubicada al norte del área de estudio, que supone el 7% del PM_{10} y que está caracterizada por la asociación de trazadores típicos cerámicos como As, Se, Pb y Cd.

Aunque existe una gran diversidad de fuentes antrópicas en la zona, parece que la planta cementera es la fuente con mayor impacto en los niveles de concentración de PM_{10} , con una contribución del 28% (suma de los aportes de manera mineral y de la combustión de coque de petróleo). No obstante no se descarta la contribución a estas fuentes de otros focos industriales cercanos.

6 REFERENCIAS

- 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., Jaffrezou 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.
- Carlsaw D.C. (2015). The openair manual – open source tools for analyzing air pollution data. Manual for version 1.1-4, King's College London.
- Carlsaw D.C. and K. Ropkins (2012). openair – an R package for air quality data analysis. *Environmental Modelling & Software*. Volume 27-28, pp 52-61.
- Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente (DOUE 23 de 26/01/2005)
- 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>).
- MITERD, 2021. Histórico de Informes de Episodios Naturales. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/evaluacion-datos/fuentes-naturales/anuales.aspx> (21 de mayo de 2021)
- Paatero, P., Tapper, U. (1994) Positive matrix factorisation: a non-negative factor model with optimal utilisation of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 111-26, 1994.
- Polissar A.V., Hopke P.K., Paatero P. (1998) Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and 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 PM_{2.5} 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.
- WHO, 2006, Air quality guidelines: global update 2005 — particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.