

Universidad de Huelva

Departamento de Física Aplicada



Caracterización físico-química del material particulado atmosférico de origen industrial en Andalucía

Memoria para optar al grado de doctora
presentada por:

Yolanda González Castanedo

Fecha de lectura: 12 de julio de 2011

Bajo la dirección de los doctores:

Jesús de la Rosa Díaz
José Andrés Alastuey Urós
Victoria Eugenia Cachorro Revilla

Huelva, 2012

ISBN: 978-84-15147-72-5

D.L.: H 13- 2012

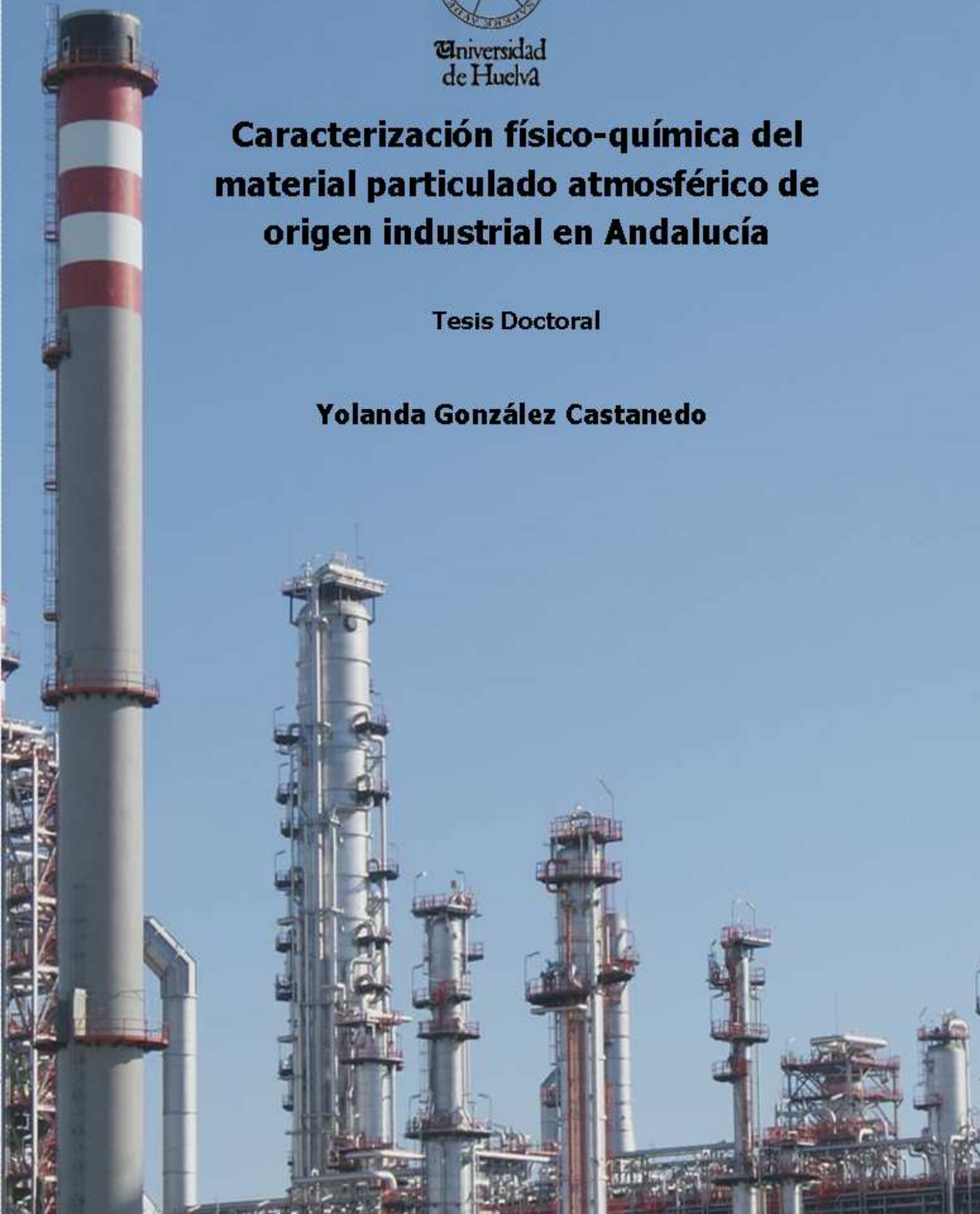


Universidad
de Huelva

Caracterización físico-química del material particulado atmosférico de origen industrial en Andalucía

Tesis Doctoral

Yolanda González Castanedo





Unidad Asociada CSIC-UHU "Contaminación Atmosférica"
Centro de investigación en Química Sostenible

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DE ORIGEN INDUSTRIAL EN ANDALUCÍA

TESIS DOCTORAL

Yolanda González Castanedo

**CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL MATERIAL
PARTICUALDO ATMOSFÉRICO DE ORIGEN INDUSTRIAL EN
ANDALUCÍA**

Memoria presentada por **Yolanda González Castanedo** en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Huelva para optar al grado de Doctora.

Huelva, 31 de mayo de 2011

Directores de Tesis:

Dr. Jesús D. de la Rosa Díaz

Unidad Asociada CSIC-UHU "Contaminación Atmosférica"
Universidad de Huelva

Dr. J. Andrés Alastuey Urós

Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Dra. Victoria E. Cachorro Revilla

Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica
Universidad de Valladolid

El presente estudio ha sido realizado en el marco de varios proyectos de investigación que han financiado la labor realizada:

Acuerdo de Colaboración entre el CSIC y la Universidad de Huelva para la realización del Proyecto: "Diagnóstico sobre la situación ambiental del Campo de Gibraltar".

Acuerdo de Colaboración entre el CSIC y la Universidad de Huelva para la realización del Proyecto: "Profundización en el diagnóstico sobre la situación ambiental del entorno de la Ría de Huelva".

Programa de ayudas predoctorales de Formación de Personal Investigador (BES-2006-12945) del Ministerio de Educación y Ciencia asociada al proyecto "Medida del ozono estratosférico, aerosoles y radiación UV en el Arenosillo" con referencia CGL2005-05693-C03-01.

Agradecimientos

Es muy difícil para mí expresar en estas pocas líneas mi agradecimiento a todas aquellas personas que me han ayudado y que han formado parte de mi vida durante estos últimos años.

En primer lugar me gustaría agradecer a los Directores de esta Tesis todo lo que han hecho por mí. A Jesús de la Rosa, le agradezco la oportunidad que me dió de formar parte de este grupo. Gracias por tu apoyo, tus ganas y dedicación plena que brindas al grupo cada día. A Andrés Alastuey, gracias por estar ahí cuando más te he necesitado. Gracias por tus aportaciones que han mejorado siempre esta memoria. A Victoria Cachorro, gracias por tu ayuda y por formar parte de esta Tesis.

De manera especial quería agradecer a Xavier Querol y todo su grupo, el haberme acogido en su centro durante mi estancia en Barcelona. En especial gracias a Marco Pandolfi, por su empeño y por todo lo que me ha enseñado sobre el modelo PMF.

También quería agradecer a Juan Contreras, Francisca Godoy y Antonio Lozano de la Dirección General de Prevención y Calidad Ambiental de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía así como todo el personal de EGMASA las facilidades técnicas y operativas ofrecidas durante el desarrollo de esta Tesis.

Gracias a Daniel Sánchez Rodas por el análisis de las muestras de especiación de As incluidas en esta memoria. También quiero agradecer a Isabel Orellana el trabajo realizado en las campañas intensivas con el Streaker. No puede faltar en estas líneas mi agradecimiento a Enrique Mantilla. Las campañas de muestreo entre chimeneas o viñas no hubieran sido lo mismo sin él.

Al personal del Instituto CIDERTA. En especial a María Jesús Vílchez, Manuel Quintero y Laura González, por las atenciones recibidas durante la ejecución de los análisis.

Gracias al personal de la Esat El Arenosillo por haber facilitado el uso de las instalaciones y de los equipos de muestreo.

A mis compañeras de grupo, Ana y Rocío. Gracias por estar ahí en los momentos buenos y malos y por intentar siempre que las cosas salgan bien. En este momento tan especial para vosotras os deseo lo mejor con toda la ilusión del mundo.

Sin duda, todo lo que hacemos no sería posible sin el esfuerzo y el trabajo que ponen Marisa y Elisa en el laboratorio. También quería dedicar unas palabras a todos los compañeros que han compartido conmigo el trabajo de laboratorio en estos años, Manuel J. Millares, Vanesa

Peretti, Ana Belmonte y Sonia Castillo. En especial a Tania, por conservar nuestra amistad a pesar de la distancia.

A mis compañeros de Departamento, gracias por los buenos momentos entre cafés y charlas, siempre me acordaré de vosotros. A Laura y Cinta. Por ayudarme, escucharme, apoyarme día a día pero sobre todo por el cariño que me dais. Gracias Joaquín, siempre estás por ahí para alegrarnos el día.

A Fran y Elena. Gracias por todos estos años de amistad. Gracias por comprenderme, conocerme tan bien y darme ánimos cuando lo necesitaba. A Adrián, Manuel, Marga y Ana gracias por las excursiones, los viajes pero sobre todo por ser mi familia en Huelva.

Gracias a mis padres y toda mi familia. Gracias por el cariño, los consejos, el apoyo incondicional y las palabras de ánimo. Rafi y Paco, gracias por querernos por encima de todo y dejaros la piel por mi hermano y por mí. Rafa, gracias por ser como eres. Quien diría que eres el hermano pequeño, me siento muy orgullosa de ti.

A Víctor, el motor de mi vida, gracias por estar a mi lado.

A los míos

*“Y ahora cambiemos el Mundo amigo,
que tú ya has cambiado el mío”*

I.S.

RESUMEN

Desde las últimas décadas del siglo XX, en la sociedad ha suscitado un especial interés la problemática ambiental y más específicamente la denominada “contaminación”. Entre los contaminantes atmosféricos destaca el Material Particulado Atmosférico (MPA), cuya concentración discriminada según tamaño de partícula (PM_{10} y $PM_{2.5}$), constituye un parámetro fundamental en la evaluación de la calidad del aire. Las partículas pueden ejercer una influencia muy variada en el medio ambiente y en la salud humana. Las fuentes de MPA se clasifican en naturales entre las que destaca las intrusiones saharianas y antrópicas entre las que se encuentran las actividades industriales o las emisiones del tráfico rodado.

El fin último de este trabajo es la identificación y cuantificación de las fuentes de MPA en las tres áreas industriales más importantes de Andalucía: Entorno de la Ría de Huelva, Campo de Gibraltar y Bailén. Para este estudio se seleccionaron cuatro estaciones urbanas con influencia industrial localizadas en poblaciones cercanas a las áreas industriales (La Línea, Los Barrios, Campus y Bailén), una estación industrial (Puente Mayorga) y una estación rural (El Arenosillo).

En las tres zonas se midieron en tiempo real los niveles de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 y se tomaron muestras diarias de PM_{10} y $PM_{2.5}$ con equipos gravimétricos para determinar la composición química. Los niveles más elevados de MPA tanto en PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 se han registrado en la estación de Bailén. En esta estación se incumplen los dos criterios definidos por la Directiva 2008/50/CE, concentración media anual de PM_{10} y número de superaciones del VLD, tanto en 2006 como en 2007. En el resto de estaciones se supera el límite de 35 superaciones del VLD anuales pero no el promedio anual de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Se ha estimado la contribución de los aportes de material particulado asociado a intrusiones Saharianas mediante la aplicación del método cuantitativo basado en el cálculo del percentil 30, propuesto por el Ministerio de Medio Ambiente y adoptado como propio por la Comisión Europea. La contribución anual media varía desde los $3\text{-}4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la zona occidental a los $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la zona oriental. Respecto a las superaciones del VLD, el 6.5%, 16% y 18% de las superaciones registradas en Campus, La Línea y Los Barrios en la zona occidental y 16% en Bailén en la oriental son atribuibles a las intrusiones saharianas.

La composición química del MPA obtenida en las estaciones ubicadas cerca de las áreas industriales se ha comparado con la observada en otras áreas de Andalucía y de España. La caracterización química de PM₁₀ y PM_{2.5} y su comparación con rangos de concentración típicos de estaciones de fondo urbano y rural de referencia, ha revelado que los elementos traza son claves en la identificación del perfil químico característico de cada zona industrial estrechamente relacionado con las características de las actividades presentes en cada área:

- *As, Se, Cu, Cd, y Bi son elementos representativos de la composición química del MPA en El Entorno de la Ría de Huelva. Entre ellos destaca el enriquecimiento en As, elemento cancerígeno y trazador de las emisiones de la fundición de cobre localizada en el P. I. Punta del Sebo. Dado que la toxicidad del As depende de su estado de oxidación se han determinado las especies de As, siendo más abundante el As (V), tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5}. La proporción de la especie As (III), la más tóxica, ha disminuido en el periodo 2006-2007 respecto a 2001-2002. Por otra parte hay que tener en cuenta que el valor medio anual de As excede el límite objetivo establecido en la Directiva (2008/50/CE) registrándose concentraciones promedio horarias muy elevadas de hasta 101 ng/m³ de As en la estación de Campus.*
- *V, Cr, Mn, Co, Ni, Nb, Mo, Ba y La son elementos representativos de la composición química del MPA en el Campo de Gibraltar. Los elementos Cr, Mn y Co están relacionados con las emisiones de la industria metalúrgica. El enriquecimiento de V observado en El Campo de Gibraltar tiene un origen industrial relacionado con la combustión de fuel oil en la central térmica, la petroquímica y el tráfico marítimo y el aporte regional de contaminantes desde el Mediterráneo. La similitud del perfil químico de las fuentes asociadas a los procesos de combustión de fuel oil dificulta su identificación. La discriminación de las potenciales fuentes de V y Ni y La en el Campo de Gibraltar se ha basado en el cálculo del Índice de geoacumulación, relaciones entre elementos y diagramas CeLaV en función de la dirección del viento debido a las peculiares características meteorológicas del Campo de Gibraltar. El enriquecimiento en Ni está relacionado tanto con la metalurgia como con la combustión de fuel oil. El enriquecimiento de La en el Campo de Gibraltar está relacionado con los procesos FCC de Refinería.*
- *V, Ni, Se, Rb, Ba y Tl muestran un importante enriquecimiento en la composición química del MPA en Bailén, relacionado con las emisiones fugitivas de material mineral y con las emisiones de combustión características de la industria cerámica de la zona.*

El aporte crustal es la fuente más importante de lantánidos en el MPA. Sin embargo, en las estaciones estudiadas en Andalucía se ha podido comprobar como hay presentes otras fuentes que emiten

especialmente La, como son los procesos FCC llevados a cabo en las refinerías, la combustión de coque en los hornos o la resuspensión de las arcillas empleadas como materia prima en la industria cerámica. El empleo de la relación La/Ce y los diagramas triangulares han permitido observar concentraciones anómalas de La con respecto a la de Ce en las estaciones de Bailén, El Arenosillo, La Línea o Los Barrios donde en principio no se observaba un enriquecimiento significativo de La en el MPA.

La aplicación del modelo PMF a los datos de especiación química en PM_{10} y $PM_{2.5}$ ha permitido identificar dos fuentes de MPA comunes en las tres zonas industriales: Materia Mineral y Aerosol Marino. El mayor aporte de Aerosol Marino se ha cuantificado en las estaciones ubicadas en El Campo de Gibraltar mientras que el mayor aporte de Material Mineral se ha cuantificado en la estación de Bailén debido a la emisión de MPA en los procesos de tratamiento y transporte de materia prima y al mayor aporte de MPA de origen sahariano en Andalucía oriental. Las fuentes de MPA de naturaleza secundaria y regional, resultado del envejecimiento de aerosoles y de la oxidación fotoquímica de óxidos de azufre y nitrógeno o amoniaco emitidos inicialmente como gases por fuentes de tipo local como puede ser la industria (petroquímicas, centrales térmicas...) o el tráfico marítimo, aportan el mayor porcentaje del MPA registrado en las estaciones estudiadas. La fuente Tráfico ha sido identificada en todas las estaciones de muestreo. En la estación rural de El Arenosillo se ha identificado una fuente de combustión que engloba las emisiones del tráfico procedente de las poblaciones y carreteras cercanas y combustión de biomasa marcada por la presencia de K.

La identificación de las fuentes industriales se ha apoyado en la caracterización de los perfiles químicos de los penachos de las actividades industriales típicas de cada área durante campañas intensivas de medida. En la estación de Bailén el aporte de la industria cerámica (Ladrillera y Alfarería) es muy elevado (50% en $PM_{2.5}$ y en PM_{10}) mientras que en las áreas industriales de Huelva y Gibraltar el aporte de las fuentes industriales es mucho menor. En el entorno de la Ría de Huelva, las emisiones industriales ubicadas en los dos Polígonos Industriales (Punta del Sebo y Nuevo Puerto) identificadas en un único factor. Hay que destacar como porcentualmente el aporte industrial en la estación rural de El Arenosillo (9% en PM_{10} y 6% en $PM_{2.5}$) es muy similar al cuantificado en Campus (6% y 5% en PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente) debido al transporte de las emisiones procedentes de las industrias ubicadas en el entorno de la ciudad. En el Campo de Gibraltar la aplicación del modelo PMF ha permitido discriminar el aporte de las fuentes industriales denominadas Metalúrgica y Combustión de fuel oil. En conjunto estas fuentes industriales aportan un promedio del 16% en PM_{10} y entorno 32% en $PM_{2.5}$. Dadas las peculiares condiciones meteorológicas de El Campo de Gibraltar, el análisis de las contribuciones diarias del factor Combustión de fuel oil y datos de dirección del viento ha permitido cuantificar individualmente el aporte

promedio de sus potenciales fuentes, entre las que se encuentran el tráfico marítimo, la refinería o la central térmica. De este modo, se ha observado como el tráfico marítimo tiene un importante impacto en los niveles de MPA de El Campo de Gibraltar con un aporte promedio entorno a 4.5 µg/m³.

Estos resultados podrían hacer pensar que el aporte de las fuentes industriales no es muy importante debido a su pequeña contribución en masa de PM. No obstante, estas fuentes industriales están caracterizadas por la emisión de metales, algunos de los cuales están considerados como peligrosos o cancerígenos para el ser humano (As, Ni, Cd o Pb). Por tanto es de gran importancia identificar y cuantificar este tipo de fuentes de MPA especialmente en zonas urbanas.

SUMMARY

Since the last decades of the twentieth century, society has attracted special interest on environmental issues and more specifically on the so-called "pollution". A major concern is pollution by atmospheric particulate matter (PM), whose concentration, discriminated according to particle size (PM_{10} and $PM_{2.5}$), is considered a critical parameter in assessing air quality. The particles have a very wide influence on the environment and human health. The sources of PM are classified as natural (e.g. Saharan events and anthropogenic (e.g. industrial and traffic emissions)).

The ultimate goal of this work is the quantification of sources of PM in three largest industrial areas in Andalusia: Ría de Huelva, Campo de Gibraltar and Bailén. For this study, six monitoring sites were selected: four industrial-influenced urban stations in villages near industrial areas (La Línea, Los Barrios, Campus and Bailén), an industrial station (Puente Mayorga) and a rural site in Huelva (El Arenosillo).

In three industrial areas, real-time measurements of levels of PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_1 were registered at the monitoring stations. Simultaneously, daily PM_{10} and $PM_{2.5}$ samples were chemically characterized after the gravimetric determination of PM levels. The highest PM levels were recorded at the Bailén monitoring station where the two criteria, the daily limit of $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and annual mean PM_{10} ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) described by 2008/50/CE European Directive, were exceeded in 2006 and 2007. At the rest of stations, the daily limit value was unaccomplished whereas the annual mean PM_{10} was lower than the $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ limit.

The contribution of particulate material inputs associated with Saharan intrusions has been estimated applying the quantitative method based on the quantification of the 30th percentile, proposed by the Spanish Ministry of Environment and adopted by the European Commission. The average annual contribution varies from 3-4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in the west at $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in the eastern region. With respect to VLD exceedances, 6.5%, 16% and 18% of daily exceedances in Campus, La Linea and Los Barrios in the west and 16% in Bailén in the east have been attributed to Saharan dust events.

The chemical composition of PM obtained in the selected industrial areas was compared with the results observed in other areas of Andalusia and Spain. The chemical characterization of PM_{10} and $PM_{2.5}$ and the comparison with other urban and rural background stations in Spain without industrial influence have shown as the trace elements are the main key to identifying the chemical profile of each

monitoring site. The chemical profile is closely related with the characteristics of the industrial activities in each area:

- *As, Se, Cu, Cd, and Bi are elements representing the chemical composition of PM in the environment of the Ría de Huelva. These include the enrichment of Arsenic, carcinogen element, and tracer of emissions from copper smelter located in the P. I. Punta del Sebo.*

As the toxicity of As depends on the oxidation state, As species were determined being more abundant As (V) in both fractions, PM₁₀ and PM_{2.5}. The proportion of the As (III) species, the most toxic species, has decreased in 2006-2007 compared to 2001-2002.

Moreover it should be noted that As annual average value exceed the annual objective limits established in the Directives (2008/50/EC, recording very high hourly mean concentrations up to 101 ng/m³ at Campus station.

- *V, Cr, Mn, Co, Ni, Nb, Mo, Ba and La are representative elements of the chemical composition of PM in El Campo de Gibraltar. Cr, Mn and Co are related to the emissions from the metallurgical industry (stainless steel). The V enrichment observed in this area has an industrial origin related to fuel-oil combustion in power plants, petrochemical plants and maritime traffic, and is also related to a regional contribution of pollutants, mainly from the Mediterranean Basin. The similarity of the chemical profile of the sources associated with fuel oil combustion processes may difficult the identification. The discrimination of potential sources of V and Ni and La in the Campo de Gibraltar was based on the calculation of the geoacumulación index, regression analysis between elements (R²) and CeLaV diagrams according to the wind direction due to peculiar weather patterns in this area. Ni enrichment is related to both, the metallurgical industry and the petroleum Refinery. The enrichment of La in El Campo de Gibraltar is related to the FCC unit of the San Roque Refinery.*
- *V, Ni, Se, Rb, Ba and Tl show significant enrichment in PM related to the ceramic industry emissions located in Bailén, related to combustion and fugitive sources.*

The crustal contribution is the most important source of lanthanides in PM. However, other source have been identified in the present study in Andalusia, such as FCC processes conducted in refineries, coke combustion in furnaces or resuspension of clay used as raw material in the ceramic industry. The analysis of La/Ce ratio and triangular diagrams allowed to identify anomalous La concentrations with respect to Ce in Bailén, El Arenosillo, La Línea and Los Barrios where a significant La enrichment was firstly not evidenced.

The application of PMF model to the chemical speciation data in PM₁₀ and PM_{2.5} has identified two common sources in the three industrial zones: Mineral Matter and Marine Aerosol. The main input of marine aerosols has been measured at stations located in Campo de Gibraltar, while the largest contribution of mineral materials has been quantified in Bailén station due to the emission of PM during treatment processes and transportation of raw material and to the increased contribution of Saharan PM in eastern Andalusia. Regional and secondary PM sources, result of ageing and photochemical oxidation of sulfur oxides and nitrogen or ammonia gases emitted by industrial sources such as petrochemical and power plants or maritime traffic, account for the largest percentage of PM in the three studied areas. The traffic source has been identified at all the sampling stations. In El Arenosillo rural station a combustion source was identified, including traffic from the nearby towns and roads and biomass combustion, as marked by the presence of K.

The identification of industrial sources has relied on the characterization of the chemical profiles of the industrial plumes typical of each area carried out during intensive measurement campaigns. The industry contribution estimated in Bailén, related to ceramic sources (brick and pottery), was very high (50% in PM_{2.5}), while in the areas of Huelva and Gibraltar the contribution of industrial sources was much lower. In Huelva, industrial emissions located in the two Industrial Estates (Punta del Sebo and Nuevo Puerto) have been identified in a single factor. It should be noted that the industrial input determined at the rural station (9% and 6% in PM₁₀ and PM_{2.5}, respectively) is very similar to that quantified in Campus (6% and 5% in PM₁₀ and PM_{2.5}, respectively), due to transport of emissions from industries located in the vicinity of the city. Implementation of the PMF model in El Campo de Gibraltar, has allowed to discriminate the contribution of industrial sources, Metallurgical and Fuel oil combustion. Together these industrial sources contribute to 16% of PM₁₀ and around 32% of PM_{2.5}. on average. Given the peculiar wind regime of El Campo de Gibraltar, the analysis of daily fuel oil combustion contributions factor and wind direction data has allowed quantifying the average contribution of the potential sources: maritime traffic, refinery or power plant. In this way, maritime traffic has a significant impact on PM with an average contribution of 4.5ug/m³.

These results may suggest that the contribution of these industrial sources is not very important because of its small contribution to PM mass. Nevertheless, these sources are characterized by the emission of metals, some of which are considered hazardous or carcinogenic to humans (As, Ni, Cd or Pb). Therefore it is of great importance to identify and quantify the contribution of these sources on PM especially in urban areas.

ÍNDICE

1.-INTRODUCCIÓN	1
1.1.-Consideraciones generales sobre el MPA	1
1.1.1. <i>Definición y clasificación del MPA</i>	1
1.1.2. <i>Composición mineralógica y química del MPA</i>	3
1.1.3. <i>Distribución de tamaños</i>	8
1.2.-Efectos perjudiciales del MPA	10
1.3.-Legislación sobre MPA	16
1.4.-MPA de origen industrial	19
1.4.1. <i>Localización geográfica</i>	19
1.4.2. <i>Origen y estado actual de las zonas industriale</i>	24
1.4.3. <i>Antecedentes del estudio del MPA en Andalucía</i>	32
2.-OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS	37
3.-METODOLOGÍA	39
3.1.-Estaciones de muestreo e instrumentación de medida y muestreo de MPA.	39
3.1.1. <i>Intercomparación de equipos automáticos y manuales</i>	50
3.2.-Meteorología y masas de aire	52
3.2.1. <i>Parámetros meteorológicos</i>	52
3.2.2. <i>Origen de las masas de aire</i>	53
3.2.2.1. <i>Cálculo de retrotrayectorias de masas de aire: Modelo HYSPLIT</i>	53
3.2.2.2. <i>Mapas de pronóstico de aerosoles e imágenes satélite</i>	54
3.3.-Estudio de superaciones del valor límite diario de PM₁₀	57
3.3.1. <i>Cálculo de la carga neta de polvo norteafricano</i>	58
3.3.2. <i>Asignación del origen antropogénico o natural de la superación del VLD de PM₁₀</i>	60
3.3.3. <i>Cálculo de la media anual de PM₁₀ con y sin influencia de episodios africanos</i>	61
3.4.-Caracterización química de PM₁₀ y PM_{2.5}	61
3.4.1. <i>Análisis gravimétrico</i>	62
3.4.2. <i>Preparación de muestras para análisis químico total</i>	63
3.4.3. <i>Instrumentación empleada en el análisis químico total</i>	64
3.4.4. <i>Análisis de especies de arsénico</i>	67
3.4.5. <i>Análisis de metales mediante PIXE</i>	67
3.5.-Campañas intensivas de muestreo de focos industriales	69
3.6.-Análisis de contribución de fuentes	72
4.-NIVELES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MPA EN EL ENTORNO DE LA RÍA DE HUELVA	75
4.1.-Estudio de parámetros meteorológicos	75
4.2.-Niveles y evolución estacional de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ y contaminantes gaseosos	80
4.2.1. <i>Medidas en tiempo real de los niveles de contaminantes gaseosos</i>	80
4.2.2. <i>Medidas en tiempo real de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁</i>	83
4.3.-Composición química de PM₁₀ y PM_{2.5}	92

4.3.1.-Componentes mayoritarios	92
4.3.2.-Elementos traza	98
4.3.3.-Contribución regional y urbana de diferentes componentes en PM_{10} y $PM_{2.5}$	101
4.3.4.-Comparación de la composición química de MPA en El Entorno de la Ría de Huelva con otras zonas de España	104
4.3.5.-Evolución temporal de diferentes componentes en PM_{10} y $PM_{2.5}$	111
4.3.6.-Caracterización química de los focos de emisión	117
4.3.7.-Contribución de fuentes de MPA en PM_{10} y $PM_{2.5}$	122
4.3.8.-Estudio detallado del enriquecimiento de As.	139
4.3.8.1.-Estudio de especies de As en PM_{10} y $PM_{2.5}$	140
4.3.8.2.-Composición química de PM_{10} y $PM_{2.5-10}$ a escala horaria	145
4.4.-Conclusiones resumen.	150
4.3.1.-Estudio de parámetros meteorológicos	150
4.3.2.-Niveles y evolución estacional de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1	150
4.3.3.-Composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$	152
5.-NIVELES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MPA EN EL CAMPO DE GIBRALTAR	160
5.1.-Estudio de parámetros meteorológicos	160
5.2.-Niveles y evolución estacional de PM_{10}, $PM_{2.5}$ y PM_1 y contaminantes gaseosos	163
5.2.1.-Medidas en tiempo real de los niveles de contaminantes gaseosos	163
5.2.2.-Medidas en tiempo real de los niveles de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1	167
5.3.-Composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$	178
5.3.1.-Componentes mayoritarios	178
5.3.1.1.-Fracción PM_{10}	178
5.3.1.2.- Fracción $PM_{2.5}$	181
5.3.2.-Elementos traza	184
5.3.3.-Comparación de la composición química de MPA en el Campo de Gibraltar con otras zonas de España	186
5.3.4.-Composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en función del viento	192
5.3.4.1.- Estudio detallado del enriquecimiento de V	206
5.3.5.-Evolución temporal de diferentes componentes en PM_{10} y $PM_{2.5}$	211
5.3.6.-Caracterización química de los focos de emisión	217
5.3.7.-Contribución de fuentes de MPA en PM_{10} y $PM_{2.5}$	222
5.4.-Conclusiones resumen	241
5.4.1.-Estudio de parámetros meteorológicos	241
5.4.2.-Niveles y evolución estacional de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1	241
5.4.3.-Composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$	244
6.-NIVELES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MPA EN LA CIUDAD DE BAILÉN	250
6.1.-Estudio de parámetros meteorológicos	250
6.2.-Niveles y evolución estacional de PM_{10}, $PM_{2.5}$ y PM_1 y contaminantes gaseosos.	254
6.2.1.-Medidas en tiempo real de los niveles de contaminantes gaseosos	254
6.2.2.-Medidas en tiempo real de los niveles de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1	256
6.3.-Composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$	263
6.3.1.-Componentes mayoritarios	263

6.3.2.-Elementos traza	266
6.3.3.-Comparación de la composición química de MPA en Bailén con otras zonas de España	268
6.3.4.-Evolución temporal de diferentes componentes en PM ₁₀ y PM _{2.5} .	271
6.3.5.-Caracterización química de los focos de emisión	275
6.3.6.-Contribución de fuentes de MPA en PM ₁₀ y PM _{2.5} .	279
6.4.-Conclusiones resumen	286
6.4.1.-Estudio de parámetros meteorológicos	286
6.4.2.-Niveles y evolución estacional de PM ₁₀ , PM _{2.5} y PM ₁	286
6.4.3.-Composición química de PM ₁₀ y PM _{2.5}	288
7.- COMPARACIÓN ENTRE LAS ZONAS INDUSTRIALES DE ANDALUCÍA	292
7.1.-Origen de las masas de aire en Andalucía	292
7.1.1.-Andalucía Occidental.	293
7.1.2.-Andalucía Oriental.	295
7.2.-Niveles de MPA en zonas industriales de Andalucía	298
7.3.- Composición química de MPA en zonas industriales de Andalucía.	301
7.3.1.-Estudio detallado del enriquecimiento de La.	311
7.4.-Contribución de fuentes de MPA en zonas industriales de Andalucía	321
8.- CONCLUSIONES FINALES	329
9.-FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	334
10.-BIBLIOGRAFÍA	338
ANEXOS	349

1.- INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas del siglo XX, en la sociedad ha suscitado un especial interés la problemática ambiental y más específicamente la denominada "contaminación", incluyendo multitud de disciplinas y líneas de investigación.

Un contaminante se define como: "cualquier sustancia introducida directa o indirectamente por el hombre en el medio, que pueda tener efectos nocivos sobre la salud humana o el medio ambiente en su conjunto" (EU, 1999). Por ello, el material particulado atmosférico (MPA) juega un papel importante en la contaminación atmosférica como causante de efectos perjudiciales en la salud humana y en los ecosistemas. A la alteración de la composición natural de la atmósfera por la presencia de MPA, por aporte natural o antropogénico, se denomina contaminación atmosférica por material particulado (Mészáros, 1999). La medida de los niveles de partículas en la Atmósfera puede considerarse como un parámetro clásico en el control de la calidad del aire.

Este incremento del interés se ha visto reflejado en las legislaciones de ámbito europeo y estatal. Las administraciones públicas han establecido normativas para la prevención, vigilancia y reducción de la contaminación atmosférica.

1.1. Consideraciones generales sobre el MPA

1.1.1. Definición y clasificación del MPA

El material particulado atmosférico (MPA) se define como "Cualquier sustancia a excepción del agua pura, presente en la atmósfera en estado sólido o líquido bajo condiciones normales y cuyo tamaño se considera está comprendido entre los 0,002-100 μm de diámetro" (Finlayson-Pitts, 2000). El término

más general aerosol (partículas sólidas o líquidas incluidas en gas o aire) también es utilizado en la literatura. Generalmente ambos términos se emplean indistintamente.

Las partículas pueden clasificarse según su fuente de origen en **naturales** o **antropogénicas**. La fuente del origen, determina en parte, las propiedades físicas y químicas de la partícula.

Son consideradas fuentes naturales las erupciones volcánicas, las actividades sísmicas, actividad geotérmica, incendios no provocados de zonas silvestres, resuspensión atmosférica debido a fuertes vientos y el transporte de partículas naturales procedentes de regiones áridas (EU, 1999). Esta definición de fuentes naturales se ha visto modificada recientemente en la nueva propuesta de directiva de calidad del aire de la Unión Europea (2008/50/CE) como "*Emisiones de contaminantes no causadas directa o indirectamente por las actividades humanas*". Según esta definición, también se incluiría el aerosol marino, el cual no se ha considerado como tal en anteriores directivas (EU, 1999).

El MPA, también puede clasificarse en partículas primarias y secundarias según el proceso de formación.

Las **partículas primarias** son emitidas directamente a la Atmósfera desde la fuente emisora, sin sufrir ninguna transformación física o química.

Las **partículas secundarias** son el resultado de transformaciones químicas a partir de la emisión de precursores gaseosos mediante transformaciones químicas. Estos procesos de conversión de gas a partícula pueden conducir a la formación de partículas nuevas por condensación que después aumentan por coalescencia. A este proceso se le denomina *nucleación homogénea*. Por el contrario si la condensación se produce sobre partículas ya existentes, entonces se denominará *nucleación heterogénea*. En ambos procesos se produce un aumento en la masa de partículas por unidad de volumen, pero solo en la nucleación homogénea se produce un aumento de número de partículas por unidad de volumen.

Las partículas secundarias están incluidas en su mayoría en el rango de las partículas finas además de ser en gran parte de origen antrópico. Ambas clasificaciones son complementarias de modo que podemos encontrar emisiones naturales y antropogénicas tanto primarias como secundarias. Las partículas naturales primarias proceden fundamentalmente de la resuspensión del suelo, océanos, volcanes y fuentes biogénicas.

1.1.2. Composición mineralógica y química del MPA

El MPA puede considerarse como un sistema complejo desde el punto de vista mineralógico y químico. Dependiendo de las zonas de muestro (rurales, urbanas, industriales...), la mineralogía y química global de las partículas es muy variada. Se pueden considerar los siguientes grupos principales:

- Fracción mineral.
- Aerosol marino.
- Compuestos Inorgánicos Secundarios (CIS).
- Compuestos Orgánicos.

A estos grupos generales hay que añadir otros compuestos complejos derivados de las actividades industriales, los cuales aportan concentraciones anómalas desde un punto de vista geoquímico a la Atmósfera.

La *fracción mineral* refleja la composición mineralógica y química del área fuente. En este grupo destaca la presencia de carbonatos tales como calcita (CaCO_3) y dolomita CaMgCO_3 , y silicatos, como cuarzo (SiO_2), feldespatos y arcillas, como la caolinita e ilita. También hay que considerar menores cantidades de yeso ($2\text{H}_2\text{O CaSO}_4$) y óxidos de hierro como la hematites (Fe_2O_3). Estas partículas se caracterizan por su granulometría predominantemente gruesa, aunque dependiendo de la velocidad del viento pueden encontrarse partículas en el rango de las finas (Alfaro et al., 1998).

Su transporte puede alcanzar dimensiones intercontinentales, por ejemplo aquellas partículas incluidas en las masas de aire procedentes del desierto del Sahara (e.g. Prospero, 1999; Rodríguez *et al.*, 2002a) y del Gobi (Xuan y Sokolik, 2002). Durante las *erupciones volcánicas* también se emiten partículas primarias que pueden alcanzar la Estratosfera (e.g. Finlayson-Piits y Pitts, 2000; Duran et al., 2010).

El aporte de **aerosol marino** es el más abundante después de la fracción mineral debido a la existencia de un 90% de áreas oceánicas sobre continentales en la Tierra. El spray marino se genera por la ruptura de las olas y la acción del viento sobre la superficie de los océanos. (Woodcock, 1953). El estallido de burbujas en el agua marina es el principal mecanismo de formación de partículas de origen marino (Woodcock, 1948). Una única burbuja de aire generaría diez partículas de aerosol marino con diámetros comprendidos entre 2 y 4 μm , y varios cientos de partículas de tamaño submicrometro (Woodcock, 1972).

El proceso por el cual las burbujas estallan y producen gotas se detalla en la Figura 1.1 (Ernie R. Lewis & Stephen E.Schwartz, 2004). Cuando el viento alcanza una velocidad suficiente (5 m/s), se produce el movimiento de la capa más superficial del agua, formando una ola que se rompe por gravedad. Esta ruptura introduce burbujas en el agua que posteriormente ascienden y estallan. (Boyce, 1951, 1954). El estallido de las burbujas produce dos tipos de gotas, denominadas por como “film drops” and “jet drops”. Las denominadas “film drops.”, se forman por la ruptura de la capa de la burbuja (Figura 1.1). El tamaño de estas gotas puede variar entre menos de 0.1 μm y varios cientos de micrómetros.

Las gotas denominadas “jet drops” son expulsadas verticalmente tras la ruptura de la burbuja debido a la formación de una columna de líquido, cuando el agua circundante rellena la cavidad que forma el estallido de la burbuja. El tamaño de estas gotas es aproximadamente entre un 5-15 % del tamaño original de la burbuja. El número de gotas formadas por este mecanismo decrece a mayor tamaño de la burbuja. Para una burbuja de 0.35 mm se formaría 6 gotas (jet drops).

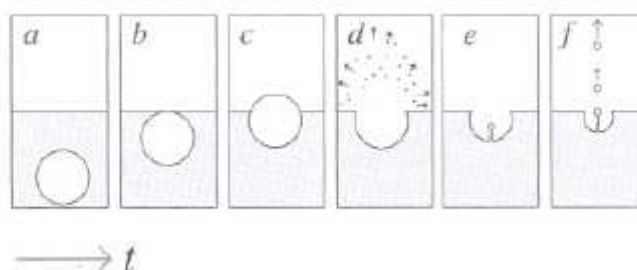


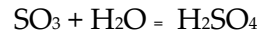
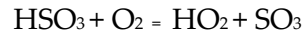
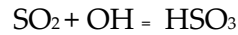
Figura 1.1.- Esquema de formación en el tiempo de film (d) y jet drops(f) del aerosol marino (Ernie R. Lewis & Stephen E.Schwartz, 2004).

Las gotas de mayor tamaño tienen poca capacidad de transporte por lo que es probable que vuelvan de nuevo al agua del océano, mientras que los aerosoles marinos de tamaño de grano fino pueden ser transportados a grandes alturas y distancias.

Desde un punto de vista químico, su composición es similar a la del agua marina, constituida principalmente por NaCl (halita), KCl (silvina) y sulfatos de calcio, magnesio y potasio, siendo sus fracciones granulométricas principalmente gruesas ($> 20\mu\text{m}$), aunque también depende del mecanismo de formación.

Los compuestos de azufre y nitrógeno presentes en la atmósfera tienen generalmente un origen secundario, ya que se generan como resultado de la oxidación de sus precursores gaseosos. Son denominados Compuestos Inorgánicos Secundarios y en este grupo destacan **sulfatos, nitratos y amonio**.

Los **sulfatos** se generan fundamentalmente a través de la oxidación de SO₂ según las reacciones (Hobbs, P., 2000):



El H₂SO₄ puede ser neutralizado al reaccionar con amoníaco (NH₃), amonio (NH₄⁺) o carbonato cálcico (CaCO₃) originando sulfato ácido de amonio (NH₄HSO₄) sólido, sulfato de amonio ((NH₄)₂SO₄) sólido o sulfato doble de calcio y amonio (Ca(NH₄)₂(SO₄)₂) sólido. Las principales fuentes de amonio/amoníaco se localizan en la agricultura y emisiones industriales.

Salvo épocas históricas desde un punto de vista geológico, la mayor proporción de SO₂ presente en la actualidad en la atmósfera es de origen antrópico derivado de la combustión de materias primas fósiles como el carbón ó el fuel-oil, sobre todo desde finales del siglo XVIII.

Sin embargo el origen de estas partículas puede ser natural, como partículas primarias (CaSO₄ H₂O) o secundarias. Los gases de origen natural precursores de los sulfatos son emitidos principalmente por fuentes biogénicas y durante erupciones volcánicas. En este caso el SO₂ puede transformarse en SO₄⁻, llegando hasta la Estratosfera originando la denominada banda de Junge La contribución de los volcanes como inyectores de SO₂ y cenizas a la estratosfera es mayor que la manifestada por otros procesos naturales y antropogénicos (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

La principal fuente biogénica de SO₂ se encuentra en la superficie de mares y océanos. Multitud de microorganismos emiten gases sulfurados, entre ellos el sulfuro de dimetilo (DMS), el cual es el compuesto biogénico del azufre volátil más abundante emitido a la atmósfera. Los sulfatos marinos se originan a través de la oxidación del DMS el cual se oxida a SO₂ y finalmente a SO₄⁻. (Chester, 2003).

Los compuestos de Nitrógeno en la atmósfera (principalmente nitrato y amonio), al igual que los sulfatos, son de origen mayoritariamente secundario y provienen de la reacción de precursores gaseosos naturales y antrópicos.

Los **nitratos** resultan de la oxidación de los óxidos de nitrógeno (NO_x) de fuentes naturales como la desnitrificación de los suelos, los incendios forestales, las descargas eléctricas que ocurren en las tormentas y emisiones biogénicas (Seinfeld y Pandis, 1998). Los principales precursores gaseosos antropogénicos de los nitratos son los óxidos de nitrógeno (NO_x), emitidos

por el tráfico rodado y por procesos industriales a través de la combustión de gas, carbón o fuel-oil y biomasa. Estos óxidos de nitrógeno se oxidan y pasan a formar ácido nítrico (HNO_3) en forma gaseosa.

El ácido nítrico al reaccionar con amoníaco da lugar a nitrato amónico particulado (NH_4NO_3). La reacción de HNO_3 con NH_3 para formar nitrato amónico es reversible, donde la constante de equilibrio depende directamente de la humedad e inversamente de la temperatura. Además, la formación de NH_4NO_3 está relacionada con la presencia de sulfatos en la Atmósfera, ya que el NH_4^+ tiende a reaccionar de forma prioritaria con el SO_4^{2-} y HSO_4^- . Así se formarán partículas de NH_4NO_3 cuando se hayan neutralizado los iones de sulfato disponibles (Seinfeld and Pandis, 1998).

También se pueden encontrar otras especies de nitratos como resultado de la reacción del HNO_3 con partículas alcalinas ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) o el aerosol marino. En áreas costeras el nitrato amónico o el ácido nítrico reacciona con cloruro sódico para formar nitrato sódico (NaNO_3 , sólido) y cloruro amónico o ácido clorhídrico (NH_4Cl , HCl , volátil) (Harrison y Pio, 1983; Wallt al., 1988).

Los **Compuestos Orgánicos** se clasifican en compuestos semivolátiles y volátiles. Los primeros a su vez se subdividen en compuestos órgano-halogenados que incluyen a los PCB y DDT, e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) procedentes de la combustión incompleta de la materia orgánica y compuestos derivados del petróleo.

Las amplias extensiones de masa vegetal (especialmente coníferas) son consideradas las fuentes principales de precursores gaseosos de *aerosoles orgánicos* secundarios. Las plantas emiten cantidades importantes de compuestos orgánicos volátiles (VOC), formados principalmente por carbono e hidrógeno (incluyendo isopreno y terpeno), compuestos oxigenados (Fehsenfeld *et al.*, 1992 en Puxbaum y König, 1997) y en menor medida por azufre (Puxbaum y König, 1997).

También hay que considerar dentro del aerosol con composición biogénica a las partículas sólidas en suspensión producidas por organismos vivos. Están formadas esencialmente por restos vegetales (polen, esporas, fragmentos de plantas, etc) y microorganismos. Las más pequeñas son los virus y las más grandes incluyen bacterias, protozoos, algas, hongos, restos vegetales y granos de polen.

En la Tabla 1.1 se resumen las emisiones a escala global del material particulado atmosférico en 10^6 toneladas/año, según el Panel Internacional de Cambio Climático (IPCC, 2001).

Tabla 1.1.-Emisiones (10^6 t/año) a escala global de MPA (IPCC 2001)

Emisiones de MPA (10^6 tn/año)		
Partículas Primarias	Mineral	1000-3000
	Aerosol Marino	1000-6000
	OC	55-200
	EC	10-17
	Quema de biomasa	45-80
	Industria	40-130
SO ₄ ⁻	Antropogénico	69-214
	Biogénico	18-118
	Volcánico	9-48
NO ₃ ⁻	Antropogénico	9-19
	Natural	9-18
Compuestos Orgánicos	Antropogénicos	0.3-2
	Volátiles biogénicos	8-40

Destaca el mayor aporte a escala global de fuentes naturales de partículas primarias, origen mineral ($1000-3000 \cdot 10^6$ tn/año) y aerosol marino ($1000-6000 \cdot 10^6$ tn /año). Sin embargo las fuentes antropogénicas primarias son de magnitudes mucho menores ($40-130 \cdot 10^6$ tn/año). Las emisiones de SO₄⁻ son esencialmente antropogénicas ($69-214 \cdot 10^6$ tn/año). Las emisiones naturales y antropogénicas de nitrato son equiparables ($9-19 \cdot 10^6$ tn/año). Respecto a los compuestos orgánicos las emisiones de origen biogénico ($8-40 \cdot 10^6$ tn/año) son superiores a las de origen antropogénico ($0.3-2 \cdot 10^6$ tn/año).

A pesar de que las emisiones antropogénicas de MPA son mucho menos importantes a escala global que las emisiones naturales, el MPA de origen antrópico es mucho más importante en las áreas urbanas. Además, es más toxico que el de origen natural debido fundamentalmente a su composición química.

1.1.3.- Distribución de tamaños

El tamaño del MPA viene definido por el diámetro equivalente ya que la forma de las partículas es irregular. El más utilizado es el *diámetro aerodinámico* el cual se define como el diámetro de una esfera de densidad unidad con la misma velocidad de depósito gravitacional que la partícula que está siendo medida. La unidad en la que se expresa es el micrómetro (μm). Su equivalencia es 10^{-6} m, 10^{-4} cm o 10^{-3} mm. El diámetro de las partículas en suspensión varía desde nanómetros hasta decenas de micras.

Todos los aerosoles están constituidos por una gran variedad de tamaños. La distribución de tamaños hace referencia a la variación de la concentración con el tamaño de partícula. La concentración de un aerosol puede expresarse en función de diferentes parámetros de las partículas: número, área superficial, masa, volumen.... Aunque la propiedad más considerada comúnmente de un aerosol, por sus efectos en la salud y el medio ambiente es la *concentración en masa* (masa de material particulado por unidad de volumen). Las unidades normalmente usadas son g/m^3 , mg/m^3 y $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

La distribución de tamaño del aerosol puede dividirse en regiones o modas de un rango de tamaños donde se produce un máximo en la concentración. El número mayor de modas se diferencia cuando las medidas se realizan sobre la concentración en número de partículas.

Autores como Whitby et al (1973) describieron tres tipos de modas Log-normal generales en un ambiente urbano (Figura 1.2): **Nucleación**, **Acumulación** y una **Moda gruesa**. Estas modas está relacionadas con el mecanismo de formación de la partícula, destacando como la moda de nucleación se caracteriza por un elevado número de partículas, la moda de acumulación tiene altas áreas de superficie y la gruesa altos volúmenes o masa.

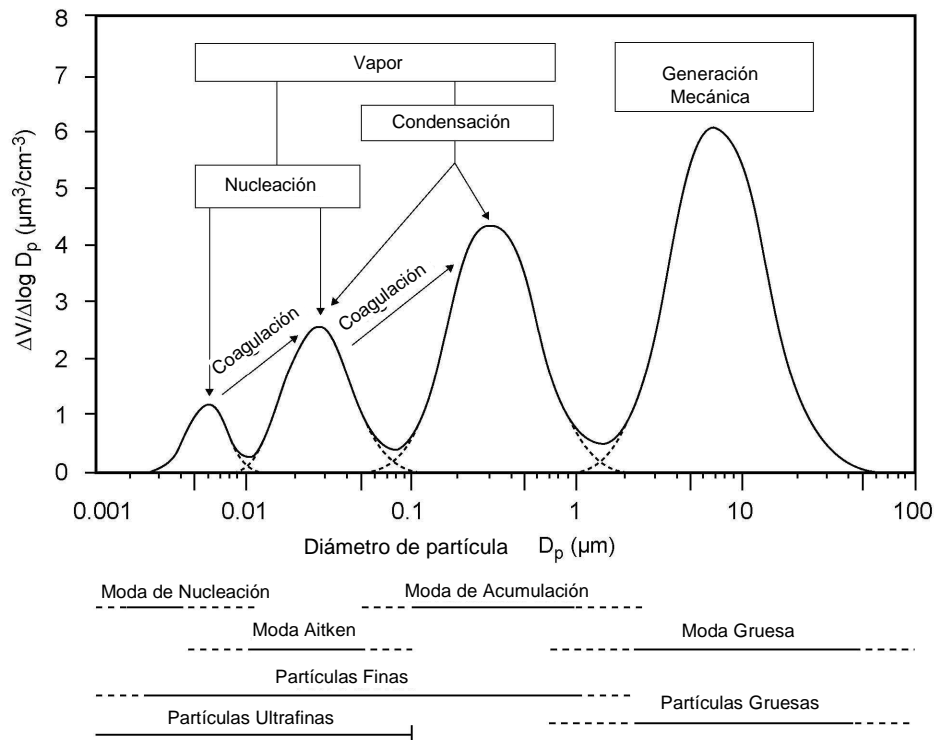


Figura 1.2.- Distribución en modas según el tamaño de partícula (μm). (Modificada, EPA 2004).

La **Moda de Nucleación** comprende las partículas con tamaños entre $0.005\text{-}0.1 \mu\text{m}$ y presenta el máximo de densidad de partículas alrededor de $0.01 \mu\text{m}$. Algunos autores distinguen la moda "Aitken" que incluiría las partículas con diámetro entre 0.01 y $0.1 \mu\text{m}$.

Estas partículas se forman a través de procesos secundarios implicando la condensación de gases emitidos a elevadas temperaturas que condensan rápidamente en contacto con el aire más frío del ambiente. También pueden producirse partículas en este rango por reacciones de los gases con OH^\cdot u O_3 .

Uno de los procesos de nucleación homogénea más estudiados es la formación de ácido sulfúrico a partir de dióxido de azufre y agua, siendo la principal fuente de sulfato en el MPA. La emisión directa de estas partículas se produce por combustiones incompletas (ejmplo: "soot" emitido por vehículos diesel).

La **Moda de Acumulación** comprende partículas de tamaños entre 0.1 y $1 \mu\text{m}$. Algunas de estas partículas se eliminan por procesos lentos de deposición húmeda.

Estas partículas se forman por dos procesos principalmente:

1. Transferencia de partículas desde la moda de nucleación por procesos de coagulación.

2. Condensación de gases sobre partículas preexistentes.

La coagulación ocurre cuando dos partículas colisionan y coalescen, reduciendo la concentración en número pero mantiene la concentración en volumen. Dentro de los mecanismos de coagulación encontramos: movimiento Browniano, convección gravitacional, movimiento inercial turbulento y cizalla turbulenta. Los rangos de acumulación y nucleación constituyen la fracción granulométrica fina.

Las partículas incluidas en el rango de la **Moda Gruesa** poseen un tamaño superior a 1 μm . En su mayoría son generadas por procesos mecánicos primarios como la resuspensión de polvo, aerosol marino, partículas de origen biológico y emisiones antropogénicas tales como canteras, minas y áreas portuarias. Por su elevado tamaño son fácilmente eliminadas de la atmósfera ya sea por deposición húmeda o seca. Este rango se caracteriza por un bajo número de partículas pero con elevada masa.

Este tipo de partículas también son generadas por procesos secundarios, principalmente por la interacción de gases con partículas primarias de origen crustal o marino. Por ejemplo la reacción de ácido nítrico en forma gaseosa con carbonato cálcico o cloruro sódico (aerosol marino), puede dar lugar a nitrato cálcico o sódico.

La transferencia de partículas entre diferentes modas está limitada en torno a 1 μm . Esto se explica asumiendo que las partículas generadas por procesos mecánicos no pueden ser inferiores a 1 μm y que las de tamaño original inferior a este tamaño no pueden alcanzar diámetros mayores a la unidad. Por lo tanto las partículas inferiores a 1 μm en ciencias de aerosoles se denominan *partículas finas* y las de diámetro superior a 1 μm son denominadas *partículas gruesas*.

1.2.- Efectos perjudiciales del MPA

Las partículas pueden ejercer una influencia muy variada en nuestro medio ambiente y sobre todo en la salud humana, cambio climático, daños en los edificios y monumentos y disminución de la visibilidad.

Desde un punto de vista de la **salud humana**, la contaminación atmosférica es un fenómeno conocido y estudiado históricamente en el área clínica y la salud pública. Sobre todo posee gran importancia con algunos episodios destacables que tuvieron lugar en los países industrializados durante la primera mitad del siglo XX. Los casos ocurridos en el Valle del Mosa (Bélgica) en 1930, en Donora (Pennsylvania, EEUU) en 1948 y, sobre todo la catástrofe

ocurrida en Londres en diciembre de 1952, donde durante cuatro días la ciudad estuvo cubierta por una intensa niebla lo que se tradujo en aumento brusco de la mortalidad. Las muertes atribuidas a este episodio fueron 4000 personas debido principalmente a problemas respiratorios (bronquitis). Destacar que durante estos días se registraron altas concentraciones de SO₂ y humos negros (HN) en el aire ambiente.

La interpretación de las reacciones que produce la contaminación atmosférica por MPA en la salud humana se fundamenta en estudios toxicológicos y epidemiológicos. En los *estudios toxicológicos* experimentales en el hombre o animales, es el investigador quien controla la concentración, duración y condiciones de exposición. En los *estudios epidemiológicos* se observa los sucesos que se desarrollan en las poblaciones humanas bajo condiciones naturales. En este caso como medida de contaminación atmosférica se utilizan normalmente los datos de las Redes de Calidad del Aire. (Ballester et al., 1999).

La atmósfera es la parte del medio ambiente en la cual el ser humano está permanentemente en contacto, por lo tanto el sistema respiratorio constituye la principal vía de entrada al organismo para el material particulado atmosférico. El grado de penetración dependerá del tamaño de partícula, ya que a menor tamaño, la partícula podrá eludir más fácilmente los mecanismos de defensa del sistema respiratorio.

Según criterios de la UNE (EN 12341, 1999) podemos clasificar el MPA en fracción inhalable (< 30µm), fracción extratorácica (>10 µm), fracción torácica (<10 µm), fracción traqueobronquial (10-2.5 µm) y fracción alveolar (<2.5 µm), (Figura 1.3).

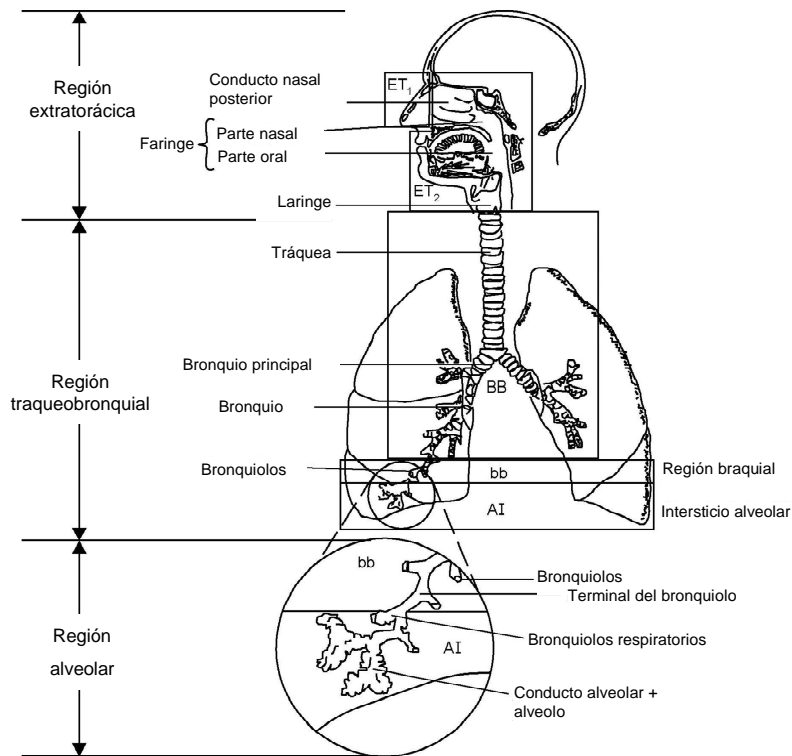


Figura 1.3.-Esquema del aparato respiratorio humano (Modificada; EPA, 2004)

Los efectos que pueden producir son muy diversos debido a la variabilidad de granulometría, composición química y morfología que podemos encontrar. Diversos estudios epidemiológicos (Schwartz, 1994; Dockery y Pope, 1996, WHO, 2006; Analitis et al., 2006) ponen de manifiesto la existencia de una relación directa entre los niveles de PM₁₀ (material particulado con diámetro < 10 µm; partículas torácicas) y el número de muertes y hospitalizaciones diarias debidas a enfermedades pulmonares y cardiovasculares. En la Tabla 1.2 se presentan algunos indicadores de los efectos en la salud producidos por partículas en suspensión. Se relaciona un incremento de concentración de MPA (10 µg/m³) con el cambio en % de cada indicador de efecto sobre la salud (Dockery y Pope. 1994).

La **visibilidad** puede definirse como *el grado al cual la atmósfera es transparente a la luz visible*. Su degradación es producida principalmente por la dispersión (scattering) y absorción de la luz por partículas finas suspendidas en el aire.

En términos meteorológicos, la visibilidad puede medirse cuantitativamente por el Visual Range: la mayor distancia a la cual un gran objeto negro puede distinguirse en el horizonte (EPA, 1979).

Tabla 1.2.-Estimación de los efectos asociados a los niveles medios diarios de contaminación atmosférica por partículas en suspensión (Dockery y Pope, 1994).

Indicador del efecto sobre la salud	Cambio (%) del indicador de efecto asociado a un incremento de 10 µg/m ³ de PM ₁₀
Incremento de mortalidad diaria	
-Muertes por todas las causas	1.0
-Muertes por causas respiratorias	3.4
-Muertes por causas del aparato circulatorio	1.4
Incremento de la demanda de atención hospitalaria(enfermedades respiratorias)	
-Ingresos	0.8
-Urgencias	1,0
Exacerbación del asma	
- Crisis asmáticas	3,0
- Uso de broncodilatadores	2,9
- Visitas a urgencias	3,4
- Ingresos Hospitalarios	1,9
Disminución del la función pulmonar	
-Volumen expiratorio máximo por segundo.	0,15
-Flujo expiratorio maximo.	0.08

La contaminación atmosférica produce **daños tanto estéticos como físicos en los materiales** de forma que edificios, monumentos y obras de arte pueden verse perjudicadas por la deposición seca o húmeda del MPA.

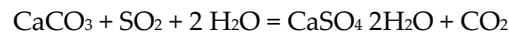
Los daños físicos se producen por la deposición húmeda de contaminantes como material particulado (principalmente sulfatos y nitratos) y SO₂. que aceleran los procesos normales de degradación por agentes atmosféricos. (EPA, 2004).

Los efectos corrosivos producidos por MPA y el SO₂ dependen del tipo de material. Los efectos producidos por los contaminantes en los metales han de sumarse a la corrosión que de forma natural producen los agentes atmosféricos.

Numerosos estudios sugieren que los contaminantes atmosféricos pueden incrementar los procesos naturales producidos por los agentes atmosféricos sobre los materiales de construcción. El desarrollo de costras en los monumentos es atribuido a la interacción del material con azufre, deposición seca o húmeda de partículas y a la deposición húmeda de yeso desde la atmósfera (Zappia et al., 1998).

Los materiales de construcción más susceptibles de sufrir el deterioro por el efecto del azufre son las rocas carbonatadas. La formación de sales en la superficie de la piedra y su posterior lavado con la lluvia hace que ésta sea más susceptible a los efectos de los contaminantes.

La deposición húmeda de sulfuros promueve la formación de yeso en la superficie de la piedra debido a la reacción entre la calcita y el SO₂ según la siguiente reacción:



El yeso es más soluble que la calcita haciendo que la piedra se agriete y se rellene en los poros. En esta superficie áspera las partículas son depositadas. El color negro de las costras es debido a la deposición de partículas de carbono (no carbonato) procedentes de combustiones en el área. (e.g. Hermosin y Saiz-Jimenez, 2000).

Desde un punto de vista de **cambio climático** y efecto del MPA sobre los ecosistemas, las partículas atmosféricas alteran la cantidad de radiación solar transmitida a través de la atmósfera terrestre. La absorción de radiación solar por partículas atmosféricas junto a la captura de radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre por parte de ciertos gases, intensifica el calentamiento de la superficie terrestre y la baja atmósfera, es el conocido efecto invernadero.

Los efectos producidos por el MPA, incluye la alteración de la cantidad de radiación ultravioleta procedente del Sol que llega a alcanzar la superficie terrestre lo que puede ejercer efectos en la salud humana, la biota y otros componentes ambientales. Los efectos del MPA sobre la transmisión de la radiación (ultravioleta o visible procedente del sol o IR de la superficie terrestre) depende de las propiedades radiativas de las partículas, éstas a la vez dependen del tamaño, forma y composición de la misma.

Esta interacción es máxima cuando el radio de la partícula es similar a la longitud de onda de la radiación. Esto significa que las partículas presentes principalmente en la moda de acumulación ejercería una mayor influencia que las de la moda gruesa (EPA, 2003). La dispersión de la radiación solar reduce la cantidad total de energía recibida por el sistema terrestre. El efecto sobre el clima debido a la dispersión y la absorción por los aerosoles puede ser grosamente cuantificada por “radiative forcing” o forzamiento radiativo (Houghton et al., 1990).

La relación entre la perturbación del balance radiativo terrestre y el clima es complicado por los procesos de retroalimentación del sistema climático. El papel de los

procesos de retroalimentación y su relación con el forzamiento radiativo está descrita en detalle por informe del IPCC (IPCC, 2007, Figura 1.4).

Las contribuciones de origen antropogénico a los aerosoles (principalmente sulfatos, carbono orgánico, carbono elemental, nitratos y polvo) producen conjuntamente un efecto de enfriamiento, con un forzamiento radiativo directo total de $-0,5 \text{ W/m}^2$ (entre $-0,9$ y $-0,1 \text{ W/m}^2$) y un forzamiento por albedo de nubes y directo de $-0,7 \text{ W/m}^2$ (entre $-1,8$ y $-0,3 \text{ W/m}^2$), cuyos efectos son a escala continental a mundial. Hay que destacar la elevada incertidumbre que existe al respecto, siendo un tema de actualidad para la comunidad científica (Figura 1.4).

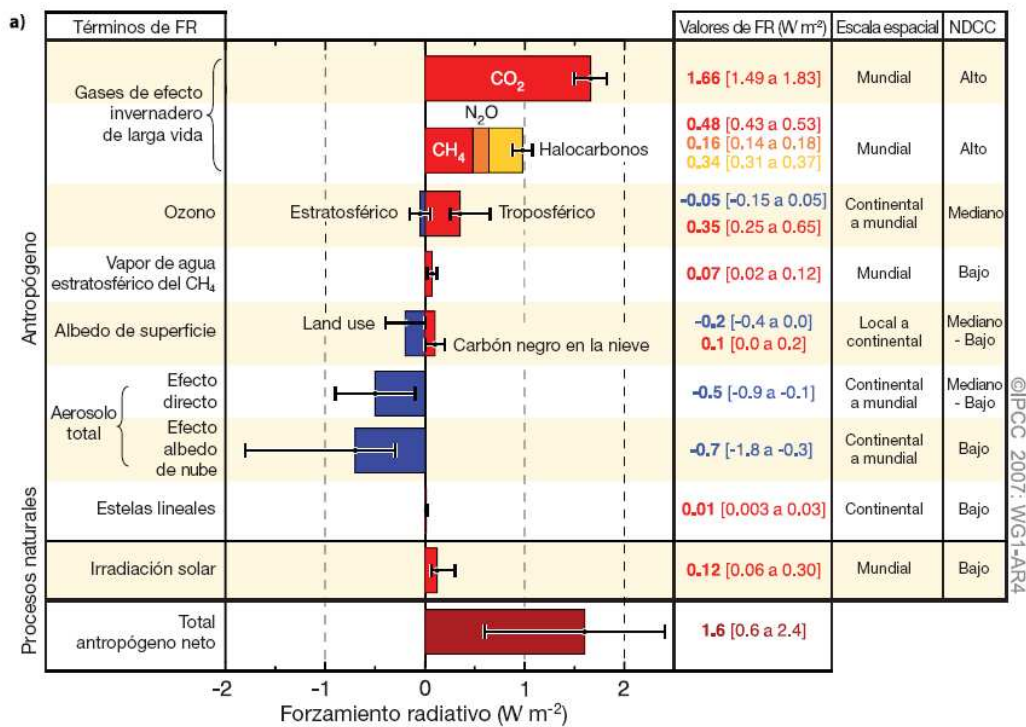


Figura 1.4.-Estimación del forzamiento radiativo media ejercida por gases y varias fases de partículas para el año 2000, relativo al año 1750 (IPCC, 2007).

1.3.-Legislación sobre MPA

Hasta julio de 2001, el control del MPA en España se realizaba mediante las medidas de humos negros (HN) y partículas en suspensión totales sin discriminación de tamaño (Reales Decretos 1613/1985 y 1321/1992) como resultado de la incorporación de las Directivas 80/779/CEE y 89/427/CEE a la legislación española.

Posteriormente se redactó la Directiva Europea 1999/30/CE (EU, 1999) del Consejo relativa a los *valores límite de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente*. Se trata de una directiva hija, desarrollada a partir de la Directiva 96/62/CE del Consejo sobre la *evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente*. La principal novedad que introduce esta normativa es la medición gravimétrica del MPA como método de referencia, discriminando los tamaños de partícula PM₁₀ y PM_{2.5}, además de una mayor restricción en los valores límite.

En esta Directiva se define PM₁₀ como *“las partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 10 µm con una eficiencia de corte del 50 %”*. Igualmente define PM_{2.5} para partículas con un diámetro aerodinámico inferior a 2.5 µm.

En el Anexo III de la Directiva 1999/30/CE se recogen los valores límites para las partículas PM₁₀, entendiéndose como nivel límite: *“nivel fijado basado en conocimientos científicos, con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y el medio ambiente en su conjunto, que debe alcanzarse en un plazo determinado y no superarse una vez alcanzado”*. Para cada límite se señala el periodo promedio y el margen de tolerancia. El margen de tolerancia se define como *“el porcentaje del valor límite en el que puede sobrepasarse con arreglo a las condiciones establecidas”*.

Los nuevos valores límite de PM₁₀ establecidos por esta Directiva, tenían dos fases de aplicación, el año 2005 y el año 2010 (Tabla 1.3). Los valores que aparecían en la Fase 2 eran indicativos y deberían revisarse a la luz de mayor información sobre los efectos en la salud y el medio ambiente, la viabilidad técnica y la experiencia en la aplicación de los valores límite de la Fase 1.

Tabla 1.3.- Valores límite para las partículas PM₁₀ de la Directiva 1999/30/CE (EU, 1999) del Diario Oficial de las Comunidades Europeas.

	Periodo de promedio	Valor límite	Margen de tolerancia	Fecha de cumplimiento Valor límite
<i>Fase 1</i>				
Valor <u>límite diario</u> para la protección de la salud humana	24h	50 µg/m ³ de PM ₁₀ que no podrán superarse en más de 35 ocasiones	50% en la entrada en vigor, con una reducción lineal hasta alcanzar el 0%	1 de enero de 2005
Valor <u>límite anual</u> para la protección de la salud humana	1 año civil	40 µg/m ³ PM ₁₀	50% en la entrada en vigor, con una reducción lineal hasta alcanzar el 0%	1 de enero de 2005
<i>Fase 2</i>				
Valor <u>límite diario</u> para la protección de la salud humana	24h	50 µg/m ³ de PM ₁₀ que no podrán superarse en más de 7 ocasiones	Se derivará de los datos y será equivalente al valor límite de la fase 1	1 de enero de 2010
Valor <u>límite anual</u> para la protección de la salud humana	1 año civil	20 µg/m ³ PM ₁₀	50% el 1 de enero y posterior disminución hasta alcanzar el 0%	1 de enero de 2010

Para que los valores de la Fase 2 entraran en vigencia, la directiva indica que deberían haberse ratificado en la evaluación de la directiva de 2003. Sin embargo, esta ratificación no se ha producido, por lo tanto no están en vigor, quedando como valores límite los de la Fase 1. Destacar que diversos estudios científicos demuestran claramente que el valor límite diario de la primera fase es más restrictivo que el límite anual de la misma fase. (Querol et al., 2004a, 2004b).

En la Directiva 1999/30/CE (EU, 1999) no se establecían límites para la fracción PM_{2.5}, pero si se instaba a que los planes de actuación vayan encaminados a la reducción tanto de PM₁₀ como de PM_{2.5} y que el muestreo se realice de forma simultánea para ambas fracciones en las estaciones de medida. Además de proponer que a finales de 2003 se evaluara la posibilidad de determinar valores límite para este parámetro debido a que estudios epidemiológicos indican que esta fracción es la más perjudicial para la salud humana.

La nueva Directiva 2008/50/CE (EU, 2008) que actualmente se encuentra en vigor establece como definitivos los valores límite de la Fase 1 (valor límite anual de 40 µPM₁₀/m³ y límite diario de 50 µPM₁₀/m³, con 35 superaciones anuales permitidas) de la Directiva 1999/30/CE y establecer un valor objetivo anual de PM_{2.5} de 25 µg/m³ aplicable en todo el

territorio europeo (sin distinguir en estaciones de medida urbana, rural...) a partir de 2010 y un valor límite en el año 2015 igual a 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Además esta propuesta, presenta como novedad el establecimiento del **Indicador Medio de Exposición (IME)**, un valor objetivo para la reducción progresiva de los niveles de $\text{PM}_{2.5}$ en estaciones de fondo urbano que refleja la exposición de la población. El IME está basado en las mediciones efectuadas en ubicaciones de fondo urbano de distintas zonas y aglomeraciones del territorio de cada estado miembro.

El IME para el año de referencia 2010 se calcula como la concentración media de los años 2008, 2009 y 2010. Igualmente el IME para el 2020, será la concentración media móvil trienal, promediada de todos los puntos de muestreo para los años 2018, 2019 y 2020.

El objetivo de reducción varía en función de la concentración inicial del año de referencia como se muestra en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4.- *Objetivo de reducción de la exposición en relación con el IME en 2010 (%) según EU, 2008.*

Concentración inicial $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Objetivo de reducción de la exposición (%)	Fecha en que debe alcanzarse el objetivo de reducción de la exposición
< 8.5 = 8.5	0%	2020
> 8.5 a < 13	10	
= 13 a < 18	15	
=18 a < 22	20	
> 22	Todas las medidas adecuadas para alcanzar el nivel de 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	

En los Anexos VI, VII y IX de la Directiva 1999/30/CE aparecen los criterios para la ubicación de las estaciones de muestreo, número mínimo de estaciones y los métodos de referencia. Debido a la falta de precisión en estos aspectos señalados se observan grandes diferencias en el diseño de las redes de calidad del aire de los distintos estados miembros

En la Directiva 2008/50/CE se establece un ratio máximo de 2 en la relación entre el número total de estaciones de fondo urbano/hot spots (estaciones de tráfico e industriales) de los diferentes estados miembro. También propone que la exención de episodios naturales en lo referente a PM_{10} , también sea aplicable cuando se supere por estos motivos los límites establecidos en $\text{PM}_{2.5}$.

Además de los valores límite de PM_{10} y $PM_{2.5}$, la Directiva 2008/50/CE establece un valor límite anual de contenido de Pb en PM_{10} de 500 ng/m^3 ya en vigor desde el 1 de enero de 2005 (1999/30/CE) Por otra parte la Directiva 107/2004/CE establece para As, Ni y Cd valores objetivo medio anuales (6 ng/m^3 , 20 ng/m^3 y 5 ng/m^3 , respectivamente), a cumplir a partir de 2013.

En el Anexo XI relativo a valores límite para la protección de la salud humana también aparecen valores para algunos gases contaminantes como son el Dióxido de azufre, Dióxido de nitrógeno y Monóxido de Carbono. Para el Dióxido de Azufre el valor límite horario es de $350 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, el cual no podrá superarse más de 24 veces al año y un valor límite diario de $125 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ que no podrá sobrepasarse en más de tres ocasiones en el año. Estos límites están en vigor desde enero de 2005 por la Directiva 1999/30/CE.

El valor límite horario del Dióxido de nitrógeno asciende a $200 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, que no podrá superarse más de 18 veces por año. Además, la Directiva también establece un valor límite anual de $40 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Estos valores límite entran en vigor en enero de 2010.

Respecto al Monóxido de carbono la Directiva recoge una máxima diaria de las medias octohorarias igual a 10 mg/m^3 , vigente desde 2005 por la Directiva 1999/30/CE.

1.4.-Zona de estudio y antecedentes

Para la realización de esta memoria de tesis se han seleccionaron tres zonas industriales en Andalucía, donde se realizará el muestreo y estudio del MPA. Dos áreas industriales se ubican en Andalucía Occidental en la ciudad de Huelva y en El Campo de Gibraltar (Cádiz) y una tercera en Andalucía Oriental en el municipio de Bailén (Figura 1.5).

1.4.1.-Localización geográfica

Andalucía con una población de más de 8 millones de habitantes y una extensión de 87597 km^2 , es la región más meridional de la Península Ibérica. Se ubica en la frontera entre el continente africano y europeo, separados por el Estrecho de Gibraltar. Al este limita con el Mar Mediterráneo y al oeste con el Océano Atlántico por lo que Andalucía cuenta con más de 900 km de costa.

Debido a su gran extensión la región andaluza se caracteriza por grandes contrastes geográficos. Pueden considerarse tres grandes regiones definidas por el relieve: Sierra Morena, Valle del Guadalquivir y Sistemas Béticos.

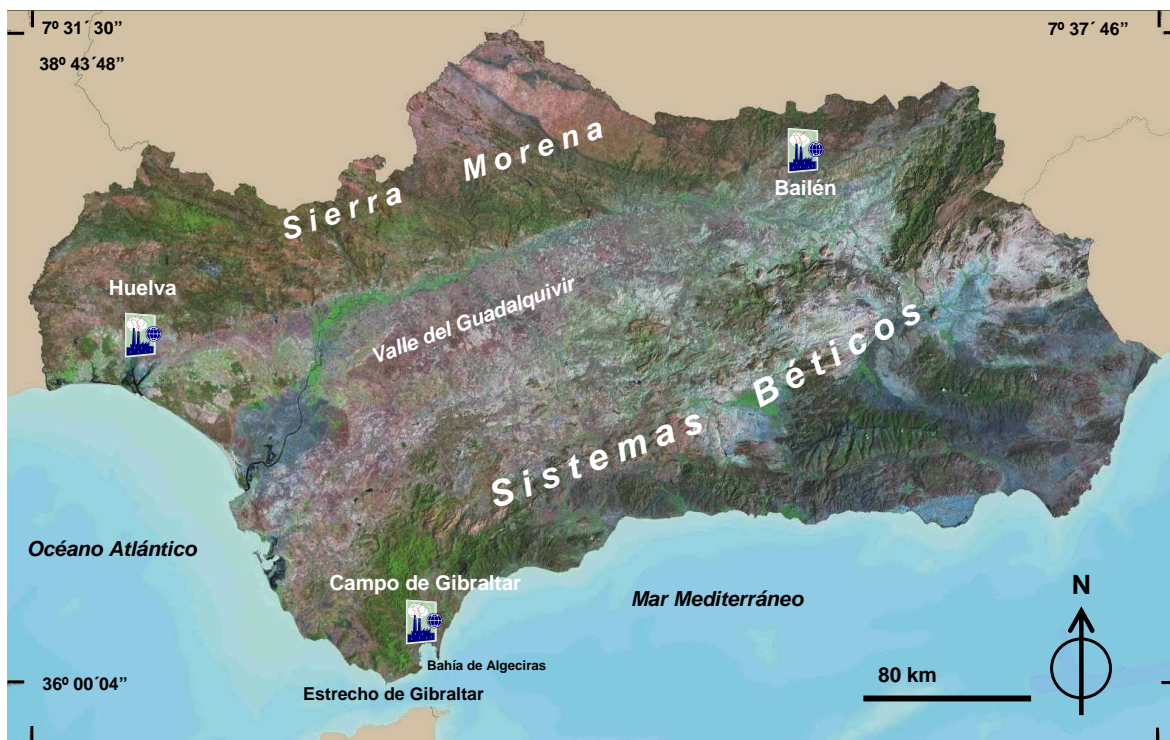


Figura 1.5.-Distribución geográfica de las zonas industriales estudiadas en Andalucía en esta memoria: Huelva, Campo de Gibraltar y Bailén

Sierra Morena con una longitud de 400 Km, separa por el norte Andalucía de la Meseta Central. El Valle del Guadalquivir es una gran depresión que separa Sierra Morena de los Sistemas Béticos de NE a SW. El valle tiene una anchura de 60 Km en el centro de Andalucía y 300 km en la desembocadura del Guadalquivir. Entre Sevilla y el estuario se sitúan las marismas del Guadalquivir, zona húmeda con extensas llanuras litorales dedicadas principalmente a la agricultura. Los Sistemas Béticos se extienden desde el Golfo de Cádiz hasta Alicante y Baleares y se subdividen en las cordilleras Prebética, Subbética y Penibética. En esta última cordillera en Sierra Nevada, se encuentra el pico más alto de la Península Ibérica denominado Mulhacén con una altitud de 3478.6 m.s.n.m.

Andalucía está catalogada dentro del dominio climático mediterráneo, caracterizado por inviernos templados y veranos secos y calurosos y con lluvias estacionales que se concentran durante los meses de invierno, otoño y primavera. Aunque el clima mediterráneo

subcontinental es el más extendido existen diferentes tipos climáticos debido a la riqueza orográfica. En la costa Atlántica el clima es de tipo mediterráneo atlántico con temperaturas suaves y abundantes precipitaciones mientras que en la costa mediterránea es de tipo subtropical o desértico (costa almeriense). En el Valle del Guadalquivir los inviernos son más cálidos (Mediterráneo subcontinental de inviernos cálidos) mientras que en las zonas más elevadas como Sierra Nevada o Sierra de Grazalema las condiciones climáticas son más extremas propias del Clima de Montaña.

En cuanto los diferentes usos del suelo en Andalucía se destaca el elevado porcentaje dedicado a actividades agrícolas con un 47.27% del territorio (RENPA, 2007). Solamente un 1.90% se encuentra con edificaciones o infraestructuras. El resto está ocupado por áreas forestales y naturales (49.05%) o zonas húmedas (1.78%).

La sociedad andaluza ha sido tradicionalmente agraria. Sin embargo, el sector terciario es el más importante configurando el turismo como una importante fuente de ingresos en la comunidad. Según los informes económicos publicados por la Asociación de Industrias Químicas y Básicas (AIQB, 2006), el sector que aporta un mayor porcentaje en la distribución sectorial del VAB es el de Servicios de mercado con un 50.8 %y 49.9%, en 2006 y 2007 respectivamente. Con un menor porcentaje aparecen los sectores de la Construcción (14.8% y 14.7%), el sector Agropesquero (5.5% y 4.9%), los Servicios no de mercado (17.3% y 18%) y la Industria (11.6% y 12.5%).

Huelva se encuentra situada en el suroeste de Andalucía. Esta ciudad de unos 160.000 habitantes se extiende sobre una zona llana en el extremo sur donde confluyen los ríos Tinto y Odiel. En el entorno de la Ría de Huelva se ubican tres Polígonos Industriales: Punta del Sebo, situado a 2Km al sur; Nuevo Puerto a 4.5Km al sureste y Tartessos, localizado a 3 km de la ciudad del Huelva en dirección este (Figura 1.6).

El estudio del MPA en Huelva tiene un interés añadido desde un punto de vista ecológico, debido a la existencia de zonas de especial valor ambiental cercanas a la ciudad. Entre ellas destacan los Parajes naturales de Marisma del Odiel, Estero Domingo Rubio o la Laguna de Palos y las Madres y el Parque Nacional de Doñana. Estos parajes naturales se encuentran muy cercanos a la ciudad y a los complejos industriales ubicados en la Ría (Figura 1.7).

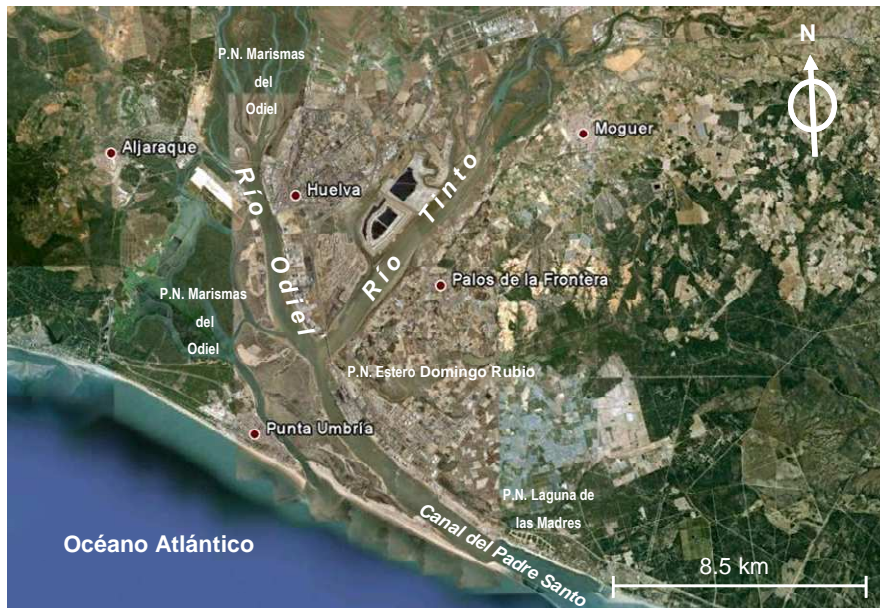


Figura 1.6.-Localización geográfica de la ciudad de Huelva y su entorno.

El Parque Nacional Doñana, declarado en 1969, es uno de los espacios protegidos más importantes del territorio andaluz y la mayor reserva ecológica de Europa. El Parque Nacional de Doñana está catalogado con multitud de figuras de protección tanto nacional como internacional. Es el único espacio protegido de Andalucía que está declarado Patrimonio de la Humanidad por la UNESCO en 1994. Desde 1995 está reconocido, por el Consejo de Europa, con el Diploma Europeo de áreas protegidas, que viene dado por el estado de conservación, planificación y gestión integrada de los recursos naturales. Es Lugar de Importancia Comunitaria (LIC) y Zona de Especial Protección para las Aves (ZEPA) y, en consecuencia, es “Espacio Protegido Red Natura 2000”. También sobre este espacio recaen las figuras de Reserva de la Biosfera (1980) y Sitio RAMSAR (1982).



Figura 1.7.-Vista del Polígono industrial Nuevo Puerto desde el Paraje Natural Marismas del Odiel (A) y desde el Paraje Natural Estero Domingo Rubio (B).

El Campo de Gibraltar es una comarca gaditana de unos 261.000 habitantes (INE, 2008) que recibe su nombre del Peñón de Gibraltar. Esta comarca de 1.500 Km² es la más meridional de la Península Ibérica y por tanto de Europa. Los municipios que la componen son Algeciras, Los Barrios, La Línea de la Concepción y San Roque, todos ellos situados en el arco que conforma la Bahía de Algeciras, además de Tarifa, principalmente orientada hacia el al Océano Atlántico, y Castellar de la Frontera y Jimena de la Frontera, ambos en el interior de la comarca.

Esta zona tiene un alto valor ambiental debido a la existencia de varios espacios naturales que cuentan con protección por parte de las administraciones en el área del Campo de Gibraltar. La mayor parte de su territorio se encuentra bajo alguna figura de protección sobre todo en el extenso Parque Natural de Los Alcornocales del que participan seis de los siete municipios de la comarca, Tarifa, Algeciras, Los Barrios, San Roque, Jimena de la Frontera y Castellar de la Frontera. Parque Natural del Estrecho de Gibraltar comprende el litoral entre la Punta de San García en Algeciras y el Cabo de Gracia en Tarifa y posee un ámbito marino-terrestre. Además de estas dos grandes zonas protegidas hay que destacar la presencia de los Parajes Naturales del Estuario del Río Guadiaro en San Roque y de las marismas del Río Palmones entre Los Barrios y Algeciras, donde se encuentran ubicadas algunas de las grandes industrias de la Bahía de Algeciras (Figura 1.8).



Figura 1.8.-Localización geográfica del Campo de Gibraltar

El municipio de **Bailén** está situado en la comarca norte de la provincia de Jaén y ocupa una extensión de 117.6Km² con una población de 18.583 habitantes (INE, 2007). Su localización puede calificarse como estratégica a nivel de comunicaciones, de fácil acceso a través de la autovía de Andalucía y las carreteras N-322 de Córdoba a Valencia y la N-323 de Bailén a Motril (Figura 1.9). Bailén dispone de una gran actividad industrial de la cerámica, vino y la hostelería, junto con el cultivo de herbáceos y el desarrollo de una industria oleícola.



Figura 1.9.-Localización geográfica del municipio de Bailén

1.4.2.- Origen y estado actual de las zonas industriales

Históricamente, y en comparación con otras comunidades autónomas españolas, Andalucía no se ha caracterizado por alojar importantes complejos industriales. Sin embargo, desde 1960, y como motivo de la puesta en marcha del *Primer Plan de Desarrollo Económico y Social de España*, las zonas del Entorno de la Ría de Huelva y Campo de Gibraltar fueron favorecidas desde un punto de vista político y social para ser la sede de Polígonos Industriales en Andalucía, inexistentes hasta ese momento. Estas zonas disponían de recursos naturales y humanos suficientes para convertirse en importantes núcleos de industrialización. Posteriormente se han ido instalando más industrias. En la Figura 1.10 se muestra la localización geográfica de la actividades industriales desarrolladas en las tres zonas industriales objeto de estudio en esta memoria (PRTR, 2007).

Área Industrial del Entorno de la Ría de Huelva

La ubicación del Polo Químico de Huelva se justificó por sus importantes recursos de pirritas, procedentes de la Faja Pirítica Ibérica, y forestales del Norte de la Provincia, así como por su estratégica situación geográfica, la dotación portuaria y la disponibilidad de terrenos industriales y suministro de energía eléctrica de la Central Cristóbal Colón. Según la Encuesta Industrial Anual de Productos del INE correspondiente a 2006 se muestra como estas industrias aportaron el 31.7% del valor de la producción industrial y energética española y el 44.7 % de la andaluza. Las primeras industrias tuvieron un carácter predominantemente químico y se ubicaron en Punta del Sebo, única zona comunicada con el Puerto y la red de carreteras, encontrándose en su proximidad una gran superficie de marismas, terrenos escasamente valorados en la época.

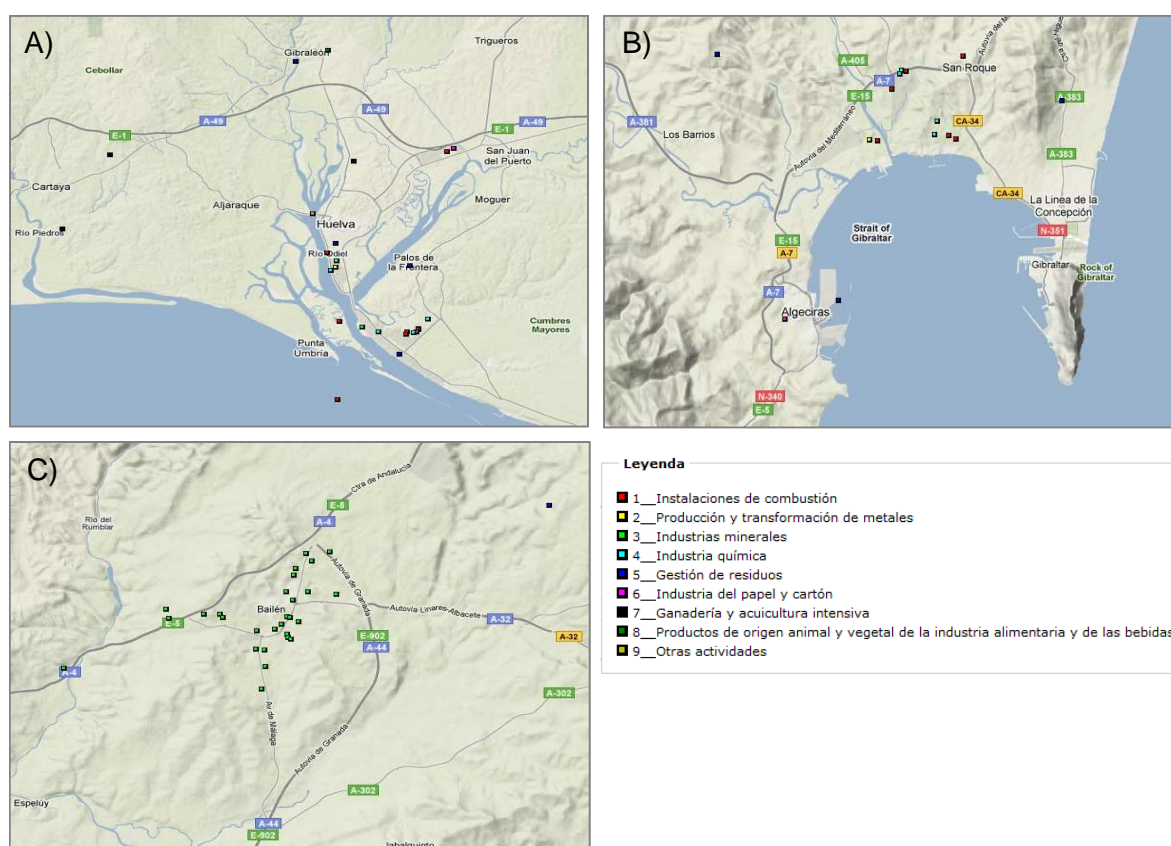


Figura 1.10.-Localización de industrias según actividad en el entorno de la Ría de Huelva (A), Campo de Gibraltar (B) y municipio de Bailén (C). Fuente: Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes, PRTR-España, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino).

La actividad industrial ubicada en los términos municipales de Huelva y Palos de la Frontera se articula en varias actividades bien diferenciadas: refinado de petróleo, petroquímica,

envasado de GLP, licuefacción de gas natural, inorgánicos básicos (fertilizantes, gases industriales y otros inorgánicos), pigmentos, metalurgia del cobre, pasta de papel y generación de energía eléctrica.

En la actualidad estas actividades se desarrollan en tres Polígonos Industriales en el entorno de la Ría de Huelva (AIQB-AGI, 2007): 1) **Punta del Sebo**, situado a 2 Km al Sur; 2) **Nuevo Puerto** a 4.5 Km al Sureste y 3) **Tartessos**, localizado a 3 Km de la ciudad del Huelva en dirección Este. A continuación se describen las principales empresas y procesos industriales que se desarrollan en cada uno de ellos.

1) Polígono Industrial Punta del Sebo

- FERTIBERA, FOSFÓRICO, RHODIA-FORET: Industrias de ácido fosfórico y derivados. Producción de fosfato monoamónico y diamónico, ácido fosfórico y abonos complejos, utilizando roca fosfórica importada de Marruecos como principal materia prima y ácido sulfúrico como reactivo.
- ATLANTIC COPPER: se trata de la segunda fundición de Cu más importante de Europa con una producción anual de 320.000 t (<http://pubs.usgs.gov/of/2003/of03-075/CSTable.html>). También es un referente en la producción de ácido sulfúrico que es empelado en las empresas de fertilizantes del mismo Polígono de la Punta del Sebo para atacar químicamente la fosforita y producir ácido ortofosfórico.
- ENDESA. La central térmica Cristóbal Colón (Endesa) ha sido modernizada recientemente, con la incorporación de un ciclo combinado de gas natural de 400MW de potencia que sustituyó a la antigua central biocombustible fuel-gas.

2) Polígono Industrial Nuevo Puerto

- CEPSA Refinería "La Rábida": Producción de combustibles y materias primas para la industria petroquímica, asfaltos, azufre, etc.
- Cepsa Química: Industria transformadora del petróleo (fuel-oil, nafta, gasóleos, fenol, acetona, metila).
- Huntsman Tioxide: Fabricación de pigmentos de dióxido de titanio, partiendo básicamente de ilmenita atacada con ácido sulfúrico.
- Algry Química: Fabricación de derivados de colina.
- Ercros: Producción de sosa y derivados del cloro partiendo de cloruro sódico obtenidos en las salinas del Odiel.

- ENAGAS: se dedica a la regasificación de gas natural licuado.
- Fertilizantes Palos: Producción de amoníaco y urea utilizando gas natural como principal materia prima, además de nitrógeno atmosférico.
- FMC Foret y Nilfos Química: Producción de ácido fosfórico, tripolifosfato sódico y diversos tipos de fosfatos cálcicos.
- Unión FENOSA: Generación de energía eléctrica en la central térmica de ciclo combinado constituida por tres grupos generadores de 400MW de potencia cada uno.
- Air Liquide: Producción de gases con aplicaciones industriales y medicinales (oxígeno, nitrógeno y argón).
- Grupo Aragonesas: Fabricación de 1,2 dicloroetano (EDC) por el proceso de cloración directa utilizando el cloro producido en la propia factoría.
- AURECAN: Reciclado de aceites

3) Polígono Industrial Tartessos

ENCE: Producción de pasta de celulosa y producción de energía eléctrica utilizando biomasa y gas natural como energía primaria

También hay que destacar el Puerto de Huelva, el cual que ocupa el octavo lugar en cuanto a tráfico total a nivel nacional, ascendiendo en 2007 a 21.9 Mt. La actividad en el Puerto de Huelva se centra especialmente en tráfico de crudo de petróleo, combustibles y otros derivados, en la descarga de gas natural y en graneles sólidos relacionados con las empresas de la Ría de Huelva tales como cenizas de piritas, concentrado de cobre, ilmenita, roca fosfórica, abonos, madera y pasta de papel, azufre, etc.

Según el Informe de Sostenibilidad 2007 (AIQB, 2007), las empresas del entorno de la Ría de Huelva obtuvieron por primera vez en 2006 unos ingresos totales superiores a los 6.000 millones de euros, ascendiendo en 2007 a 6.577,2 millones de euros. De modo que el valor de producción ha crecido casi un 36 % desde el año 2005. Este valor tan elevado se explica por las ampliaciones de capacidad que han entrado en servicio, por un alto grado de la capacidad productiva y por unos precios que se mantienen elevados en varias de las producciones como derivados del petróleo, cobre metálico y energía eléctrica.

En cuanto a la distribución de las producciones según su naturaleza las agrupadas como refino de petróleo, regasificación de gas natural y envasado de GLP (gas licuado de

petróleo), son las de mayor importancia con un peso muy considerable en el total de las empresas asociadas en la Asociación de Industrias Químicas y Básicas (AIQB) de Huelva, casi el 40% en 2007. La fundición de metales es la segunda producción en orden de importancia (27.1 %) y ya con un peso menor los productos químicos básicos (18.5%), energía eléctrica (8%), fertilizantes (4%) y pasta de papel (2.8%).

Polígono Industrial del Campo de Gibraltar

Al igual que la ciudad de Huelva, la actual situación de la industria en El Campo de Gibraltar tiene como punto de partida el establecimiento de la comarca como Zona de Preferente Localización Industrial en 1966 (2º Plan Nacional de Desarrollo 1968-1971). Desde esta fecha se produjo la instalación de un gran polo industrial y el desarrollo del Puerto Bahía de Algeciras.

La implantación del Polígono Industrial del Campo de Gibraltar tuvo connotaciones diferentes a las descritas en Huelva, y más relacionadas con las relaciones políticas de España con la colonia inglesa del Peñón de Gibraltar. Tras el cierre de las fronteras, El Campo de Gibraltar fue declarado “zona de preferente localización industrial” con el objetivo de impulsar la economía de la comarca. Este conjunto de medidas facilitó la implantación de industrias en esta zona, que hasta el momento se sustentaba económicamente por actividades tradicionales como la agricultura, ganadería y pesca, la actividad portuaria y la vinculada con la colonia británica de Gibraltar: empleo directo y actividades irregulares como el contrabando. En 1967 se inauguró la Refinería del Campo de Gibraltar en el municipio de San Roque, lo que sería el principio del desarrollo del Polo Químico.

Según la Encuesta Industrial de Productos 2007 (INE, 2007), actualmente este conjunto de actividades industriales significa el 31.1% del valor de la producción industrial y energética de España, y en Andalucía esta proporción se eleva al 44.7%. Las agrupaciones “Coquerías, refino de petróleo y químicas” son las de mayor valor de la producción dentro de la industria andaluza, superando incluso los ingresos de la industria agroalimentaria, que viene seguida por la producción y fundición de metales (AIQB-AGI, 2007).

En el Campo de Gibraltar destacan las grandes zonas industriales del arco que forma la Bahía de Algeciras. En el municipio de San Roque se encuentra la mayor aglomeración de

industrias de la comarca, las principales zonas industriales presentes con las de Campamento, Polígono industrial de Guadarranque y el Polígono industrial San Roque donde son numerosas las industrias establecidas, entre ellas las dedicadas a la transformación de productos petroquímicos y de gas natural. En el municipio de Los Barrios por su parte, destaca el Polígono industrial de Palmones con la importante Central térmica Bahía de Algeciras o la industria de acero entre otras industrias. En Algeciras existen cuatro zonas industriales establecidas, La Menacha, Polígono Real, Los Guijos y La Pilas con empresas dedicadas a la transformación de metales. En el resto de municipios existe una menor presencia industrial destacando en Tarifa la producción de energía a partir del parque eólico implantado desde los años 90.

A continuación se resumen los principales empresas y procesos industriales que actualmente se ubican en el Campo de Gibraltar (AIQB-AGI, 2007).

- Albelló Linde: producción de oxígeno (líquido y gas) y nitrógeno, que son utilizados por otras industrias locales de la comarca. (Abelló Linde).
- Acerinox: fabricación de aceros inoxidables (acería y laminación en caliente y frío).
- Artenius: fabricación de Poli-etilen Tereftalato (PET) utilizado en la fabricación de envases de plástico.
- INTERQUISA (CEPSA Química, Planta de Guadarranque): producción de Ácido tereftálico Purificado (PTA) y de Ácido isoftálico Purificado (PIPA), a partir de la transformación del xileno producido por la refinería. Sus productos son materias primas principales para la industria del Poliéster.
- PETRESA (CEPSA Química, Planta de Puente Mayorga): producción de alquilbenceno lineal (LAB) y ácido sulfónico, materias primas para la fabricación de detergentes, así como normal parafinas.
- CEPSA Refinería Gibraltar-San Roque: destilación de petróleo, área petroquímica y producción de combustibles (GLP, bases lubricantes, aromáticos, disolventes, etc.).
- Generación de energía eléctrica: Central de Ciclo combinado de San Roque (Endesa Generación y Gas Natural) con dos grupos de generación de 400MW de potencia. Central Térmica de carbón Los Barrios (Endesa Generación) y la Central Térmica Bahía de Algeciras (Enel Viesgo), transformada por completo a finales 2007 para sustituir la generación bicomcombustible (fuelóleo y gas natural) por dos grupos de ciclo combinado de gas natural que suman una potencia de 780MW. La nueva central tiene prevista su explotación comercial en el primer cuatrimestre de 2010. Por último la Central Nueva

Generadora del Sur (Unión Fenosa Generación y CEPSA) con dos grupos de 400 MW energía eléctrica y vapor que es utilizado por la refinería de CEPSA.

- Sociedad eólica de Andalucía: aprovechamiento de la energía eólica con la puesta en marcha y explotación del Parque Eólico de Tarifa en 1992. El parque cuenta con una potencia de 30.48 MW.
- Torraspapel: producción de diversos tipo de papel especializado, principalmente papel para impresión de etiquetas.

La actividad del puerto de Algeciras está estrechamente relacionada con las industrias del Campo de Gibraltar. El puerto de Algeciras ocupa la primera posición en tráfico total de España: transporte de crudo, contenedores, graneles sólidos y mercancía general sobre todo de camiones que cruzan el Estrecho de Gibraltar. APM Terminals Algeciras ubicada en este puerto es la terminal de contenedores más importante del Mar Mediterráneo con 3.5 millones de Teu (Twenty-foot Equivalent Unit, 20 pies), movidos en 2007.

Según el Informe Económico-Social 2007 de las empresas miembro de la Asociación Grandes Industrias (AGI) del Campo de Gibraltar, la producción de las industrias de la comarca en el año 2007 estuvo dominada por el sector del Refino de Petróleo con un 64.1% de la producción seguido del sector Productos Metálicos (26.6%), Petroquímica (11.3%), Energía Eléctrica (5.1%), Transportes y Descargas (2.1%), Papel (0.6%) y por último la producción de productos químicos (0.2%).

Industria cerámica de Bailén

A diferencia de los complejos industriales descritos en el entorno de la Ría de Huelva y Campo de Gibraltar, la industria ubicada en el municipio de Bailén está especializada en el sector mineral y la fabricación de productos cerámicos (Figura 1.10, PRTR, 2010). La industria cerámica es considerada como una actividad de importante impacto en la calidad del aire (Querol et al., 2001, Minguillón et al., 2007), debido a las elevadas emisiones de material particulado que se produce tanto en el transporte, procesado y almacenamiento de la materia prima como en los procesos de producción, donde la principal etapa es la de fusión llevada a cabo a elevadas temperaturas (Querol et al., 2007b; Minguillón et al., 2009, Sánchez de la Campa et al., 2010). En el año 2007, la industria cerámica fue responsable del 19% de las emisiones primarias de PM₁₀ a la atmósfera producidas en España (30.000 t, PRTR-España, 2007)

Desde 1950, Bailén es una de las ciudades de España con mayor concentración de artesanos e industrias cerámicas. En 2007, había más de un centenar de fábricas (Galán et al., 2002).

Las industrias cerámicas emplean como materia prima diferentes mezclas de cuatro tipos de arcillas extraídas en canteras cercanas a la ciudad, dependiendo del producto que se quiera obtener. Se emplean tres tipos de rocas arcillosas (Mioceno), conocidas como arcilla blanca, negra y amarilla y un cuarto tipo de arcilla roja (Triásico).

Los minerales esenciales son cuarzo, ilita clorita, montmorillonita, feldespatos, calcita y dolomita. En menor proporción (< 4% de abundancia) se encuentran minerales como caolinita, talco, yeso, anhidrita, pirita y hematita. La arcilla negra se caracteriza por un contenido del 2% de pirita y 2% de yeso. Además contiene entre un 11 y 14% de clorita y un 20% de feldespatos.

La composición mineralógica de las arcillas conocidas como negra y amarilla es similar. La arcilla blanca se caracteriza por una elevada proporción de CaO (15.5%) y la arcilla roja por el contenido en Al₂O₃ (16.2%), MgO (2.40%), Fe₂O₃ (0.54%) and K₂O (4.41%). Las concentraciones más elevadas de elementos traza se observan en las arcillas rojas (Plan de Mejora de Calidad de Aire de Bailén, 2006).

La industria cerámica ubicada en el municipio de Bailén se divide en dos tipos: a) Fábricas artesanales de alfarería y b) Producción industrial de cerámica estructural. La mayoría de estas industrias, son negocios familiares dedicados a la elaboración de piezas artesanales de alfarería (64%, Galán et al., 2002). En su fabricación emplean métodos tradicionales de origen árabe, basados en la cocción de las piezas de barro en el denominado "horno moruno". El combustible mayormente empleado en estos hornos es madera de pino, aunque también es habitual la quema de residuos como plásticos o neumáticos usados. La combustión tiene lugar en condiciones "reductoras", de forma que es necesario abrir la salida de la chimenea de forma periódica emitiendo un gran penacho de color negro que es transportado cerca del suelo debido a la poca altura de estas chimeneas.

El segundo tipo de industria se dedica a la elaboración de ladrillos y tejas fundamentalmente. Esta actividad conlleva un importante movimiento de materia prima, produciendo altas concentraciones de partículas derivadas de emisiones fugitivas. La mayoría de las industrias ladrilleras emplea hornos Hoffman, sólo un 15% emplean hornos túnel (Galán et al., 2002). Como combustible en la cocción de la materia prima se utiliza una mezcla de coque

de petróleo y orujillo. El orujillo es un residuo sólido producido en la fabricación del aceite de oliva, actividad muy importante en la provincia de Jaén. La disponibilidad del orujillo y el bajo coste del coque de petróleo hacen que estos sean los combustibles más utilizados. El coque contiene altas concentraciones de S (7%), V y Ni (aproximadamente 1500 ppm y 300 ppm, respectivamente). El orujillo está compuesto principalmente por C (50%), O (43%), H (6%) y elementos traza tales como N, P, K y S (Plan de Mejora de Calidad de Aire de Bailén, 2006; Sánchez de la Campa et al, 2010).

1.4.3.-Antecedentes del estudio del MPA en Andalucía

Las áreas industriales del entorno de la Ría de Huelva y El Campo de Gibraltar, han sido objeto de desarrollo de diversos estudios y planes de mejora de calidad ambiental por parte de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía desde la década de los 80.

Con los Planes Correctores de vertidos Líquidos y Atmosféricos de Huelva, se emprendieron una serie de medidas de urgencia para disminuir los aportes de contaminantes a la Atmósfera y la Ría. Comenzaron su andadura en 1986, siendo la primera iniciativa pública que se planteó en Andalucía como actuación global para reducir la contaminación industrial.

El control medioambiental en El Campo de Gibraltar fue desarrollado inicialmente por la *Mancomunidad para la Defensa del Medio Ambiente*, creada por los Ayuntamientos de Los Barrios y San Roque. Una vez creada la Agencia de Medio Ambiente (AMA), se inicia un proceso de actuaciones encaminadas a rentabilizar y mejorar los recursos e infraestructuras disponibles mediante la implantación de los Planes Correctores de Vertidos Líquidos y Emisiones Atmosféricas en la Bahía de Algeciras (1989-1991).

Superados los aspectos críticos abordados por estos Planes, se avanzó en la implantación de un conjunto de medidas derivadas de la normativa ambiental que se había ido desarrollando en el ámbito autonómico con la promulgación de la Ley 7/1994. Además, La Directiva 96/62/CE, requería la elaboración de planes de acción para aquellas zonas en las que las concentraciones de uno o más contaminantes superasen el valor o valores límite (incrementados por el margen de tolerancia temporal), en orden de asegurar el cumplimiento de la normativa en la fechas especificadas por la misma. A este conjunto de actuaciones se le ha venido llamando Plan de Normalización Ambiental configurando la base de los sucesivos Planes de Calidad Ambiental y Planes de Mejora de Calidad del Aire.

Los Planes de Mejora de la Calidad Ambiental constituyen instrumentos preventivos de protección dirigido a minimizar los efectos negativos de las actuaciones sobre el medio ambiente y a determinar los objetivos necesarios para mantener y mejorar la calidad ambiental. Son planes de acción territorial cuyos objetivos consisten en prevenir y eliminar la contaminación atmosférica de la zona, con el fin de proteger el medio ambiente contra los efectos adversos de las actividades humanas, así como mantener niveles admisibles de calidad del aire para salvaguardar las condiciones de salubridad y, cuando sea posible, recuperar aquellas zonas que se hayan visto afectadas negativamente. En estos planes de mejora de la calidad ambiental, las medidas necesarias para la consecución de los objetivos perseguidos son adoptadas de manera coordinada por las distintas administraciones competentes y los agentes económicos implicados (Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía)

El Plan de Mejora de la Calidad del Aire de Bailén fue aprobado en el año 2003 como consecuencia de la superación de manera sistemática el valor límite incrementado en el margen de tolerancia para las partículas, según los valores los valores límite establecidos en el Real Decreto 1073/2002 de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente (BOE de 30 de octubre de 2002). Según el artículo 6 de la citada norma, las Administraciones competentes habrán de adoptar los convenientes planes de actuación que permitan alcanzar los valores límite en los plazos fijados y prevenir y reducir la contaminación atmosférica de la zona.

La presente memoria de tesis está precedida por otros trabajos y publicaciones científicas sobre caracterización geoquímica de material particulado atmosférico en diferentes ambientes de Andalucía. La mayor parte de estos trabajos se desarrollan en áreas industriales debido a los efectos negativos sobre la salud de las poblaciones que habitan estas regiones.

En la **provincia de Huelva** (Tabla 1.6) se han realizado numerosos estudios dada la actividad altamente industrializada desarrollada en el área. Los primeros estudios sobre caracterización de niveles y geoquímica del material particulado atmosférico se realizaron durante la extracción de lodos tóxicos en Aznalcóllar al Norte del Parque Natural de Doñana a mediados de los noventa, (Querol et al., 1999, Querol et al., 2000) con motivo del desastre de la balsa de residuos mineros.

Tabla 1.6.-Estudios realizados en Huelva sobre materia particulado atmosférico.

	Zona de estudio	Ambiente	Periodo de estudio	PM	Temática
Querol et al., 1999	Aznalcazar		05-10/1998	TSP	Niveles y C. Química
Querol et al., 2000	Aznalcazar		05-12/1998	TSP	Niveles y C. Química
Querol et al., 2002	Huelva	UI	1996-1999	PM ₁₀	Niveles
		UI	07/1999-01/2001	TSP	C. Química y C. Fuentes
Querol et al., 2004a	España	UI	1996-2000	PM ₁₀	Niveles
			01/03/2001	PM ₁₀ , PM _{2.5}	C. Química
Querol et al. 2004b	España	UI	2001-2002	PM ₁₀ , PM _{2.5}	Niveles, C. Química y C. Fuentes
Querol et al., 2004c	Europa	UI	2001-2002	PM ₁₀ , PM _{2.5}	Niveles y C. Química
Bernabé J.M. et al., 2005	Huelva	I	05/2000-04/2001	SP, PM _x	Mineralogía
Alastuey et al., 2006	Huelva	UI	2001-2002	PM ₁₀ , PM _{2.5}	Niveles, C. Química y C. Fuentes
Moreno et al., 2006	España	UI	?	PM ₁₀ , PM _{2.5}	Niveles y C. Química
Sánchez de la Campa et al., 2007	Huelva	UI, R	2001-2002	PM ₁₀	Niveles y C. Química
Sánchez-Rodas et al., 2007	Huelva	UI	2001-2002	PM ₁₀	Especiación As
Sánchez de la Campa et al., 2008	Huelva	UI	2001-2002	PM ₁₀ , PM _{2.5}	Especiación As
Querol et al., 2007b	España	UI	2001-2004	PM ₁₀ , PM _{2.5}	Niveles y C. Química
Querol et al., 2008	España	UI	2001	PM ₁₀ , PM _{2.5}	Niveles y C. Química
Fernández-Camacho et al., 2010	Huelva	UI	2004-2005	PM ₁₀ , PM _{2.5}	Niveles, C. Química y C. Fuentes

A partir de una propuesta de diferentes colectivos sociales y políticos de la provincia de Huelva, se solicita al Parlamento Andaluz y Congreso de los Diputados un estudio sobre el estado ambiental y sanitario del Entorno de la Ría de Huelva. Este estudio se llevo a cabo el grupo de geociencias ambientales y cristalografía del Instituto Ciencias de la Tierra “Jaume Almera” y la Universidad de Huelva. En julio de 1999 se coloca un captador de TSP en la estación de muestreo de Manuel Lois de Huelva capital. Se muestreó hasta diciembre de 2000 con objeto de obtener la signatura geoquímica de las partículas atmosféricas en suspensión totales (Querol et al. 2002), distinguiéndose altas concentraciones en arsénico, cobre, zinc, selenio, plomo, bismuto y fosfato, entre otros, en comparación con otras estaciones de muestreo de España.

En el ámbito de un proyecto del Ministerio de Medio Ambiente y una Acción Especial de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, se completa la estación de muestreo de Manuel Lois con captadores de alto volumen de PM₁₀ y PM_{2.5}. Además se registran los niveles en resolución horaria de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ mediante un espectrómetro LASER GRIMM 1107.

Los principales resultados obtenidos en el periodo 1999-2001 en Huelva están recogidos en la Tesis titulada “Geoquímica del material particulado atmosférico de Huelva, SW de España” publicada en 2003 por A.M. Sánchez de la Campa (Sánchez de la Campa, 2004). En este trabajo se estudian las series temporales de PM₁₀ registradas en diferentes estaciones urbanas ubicadas en la ciudad de Huelva entre los años 1996 y 2000. Además se realizó un estudio detallado de la caracterización química y contribución de fuentes en PM₁₀ y PM_{2.5} en la estación Manuel Lois ubicada en la ciudad (2001) y dos estaciones rurales, Paterna y Trigueros (julio 2001-junio 2002, Sánchez de la Campa et al., 2007).

Este estudio se realizó simultáneamente en otras zonas urbanas, industriales y fondo rural de España con objeto de obtener una primera evaluación de los niveles y composición química del MPA en la Península Ibérica. Los resultados obtenidos en Andalucía fueron incluidos en los estudios sobre material particulado atmosférico en España (Querol et al., 2004a, Querol et al., 2004c, Querol et al., 2008) y Europa (Querol et al., 2004b, Moreno et al., 2006) sobre niveles, composición química y contribución de fuentes de MPA. En este último trabajo (Querol et al., 2008) se presentó un resumen de resultados obtenidos a partir del análisis de datos de contaminación atmosférica del MPA durante los años 1999 y 2005 en un gran número de emplazamientos distribuidos por todo el país que fueran representativos de las condiciones climáticas y actividades antropogénicas en cada entorno de medida. La comparación de los resultados obtenidos con otras ciudades de España muestra altas concentraciones de As, Cu, Zn y Pb en TSP y PM₁₀ derivados principalmente de una industria de cobre localizada en los alrededores de la ciudad de Huelva

A partir de abril de 2003, el muestreo de MPA en la ciudad de Huelva continúa en la estación de Campus El Carmen. Los resultados obtenidos durante el periodo 2001-2004 son incluidos en un estudio detallado sobre la composición química de diferentes industrias. La estación de Campus es considerada como representativa de la influencia de la metalurgia del cobre (Querol et al 2007b, Fernández-Camacho et al., 2010).

Debido a los elevados niveles de As registrados tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5}, se realizó un estudio detallado de las especies de As presentes en ambas fracciones granulométricas en la estación de Campus (Sánchez-Rodas et al., 2007, Sánchez de la Campa et al., 2008).

Las primeras publicaciones referentes a MPA de inmisión en **El Campo de Gibraltar** fueron realizadas por Usero y Gracia. El primer trabajo (Usero y Gracia, 1987a) presentaba datos sobre concentración media de partículas en suspensión (PST) y de su contenido en metales resultado de las medidas realizadas durante el período 1982-1983. En una segunda publicación realizaron la contribución de las fuentes de partículas sedimentables (Usero y Gracia, 1987b).

Basándose en los datos de concentración de partículas totales medidas en la comarca y de su análisis químico elemental, obtenidos durante la campaña 1982-1983 (Usero y Gracia, 1987) mediante la aplicación de un modelo de balance químico elemental con el que determinaron la contribución de diversas fuentes a la concentración de PST.

El primer trabajo realizado sobre emisiones de MPA en el Campo de Gibraltar fue elaborado por R. Valdés en colaboración con la CMA (Valdés, 1995). Esta tesis doctoral versó sobre caracterización de emisiones de partículas atmosféricas procedentes de diferentes industrias de la Comarca del Campo de Gibraltar. Se estudiaron propiedades físicas de las partículas emitidas mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido y se analizó de forma semi-cuantitativa la composición química por dispersión de rayos X.

Posteriormente en el año 2003, F. J. González abordó la problemática ambiental de esta zona en su Tesis Doctoral titulada "Caracterización y contribución de las distintas fuentes a la concentración atmosférica de partículas en la Comarca del Campo de Gibraltar". Los objetivos generales fueron la caracterización de las emisiones de material particulado de las principales fuentes locales de origen industrial y regionales y/o externas en la Comarca del Campo de Gibraltar, la identificación y análisis de las situaciones meteorológicas y de contaminación por partículas típicas en la zona, la caracterización química elemental del aerosol y la identificación y estimación de la contribución de las fuentes principales sobre la concentración de partículas en suspensión.

Las publicaciones relativas a MPA en el municipio de Bailén son menos numerosas que en las áreas de Huelva y Gibraltar. Galán et al, 2002 y González et al, 2002 estudiaron la problemática y posibles mejoras en las emisiones de flúor, cloro y azufre durante la cocción de materiales de la industria ladrillera de Bailén en función de diferentes variables, como el contenido de F en la materia prima o la temperatura de cocción. Estos autores concluyeron que la contaminación atmosférica en el área de Bailén podía alcanzar los 3kg/h de flúor y duplicar las emisiones permitidas de cloro.

2.- OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo de Tesis Doctoral es la caracterización físico-química y fenomenológica del material particulado atmosférico en zonas industriales más importantes de la Comunidad Autónoma de Andalucía. El fin último, es identificar y cuantificar la contribución de las fuentes naturales y antropogénicas a los niveles de las fracciones granulométricas (PM₁₀ y PM_{2.5}) de zonas urbanas y rurales del Sur de la Península Ibérica, con especial interés en la estimación de los aportes industriales, de modo que se puedan aplicar estrategias de mejora de calidad del aire.

Este objetivo principal se alcanzará a través de los siguientes objetivos específicos:

- 1 Interpretación de series temporales de gases contaminantes (e.g. CO, SO₂, NO, NO₂, NO_x, y O₃) y de niveles y geoquímica de fracciones granulométrica de MPA (PM₁₀ y PM_{2.5}) en zonas urbanas y rurales próximas a polígonos industriales representativas de la Comunidad Autónoma de Andalucía.
- 2 Evaluación de escenarios meteorológicos representativos en calidad del aire del MPA debido a causas naturales y antropogénicas.
- 3 Cuantificación del aporte del MPA natural procedente de los Desiertos del Sahara y Sahel en Andalucía.
- 4 Caracterización granulométrica (PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁) y geoquímica (PM₁₀ y PM_{2.5}) de las fuentes principales de los Polígonos Industriales de Andalucía, obtenidos a partir del muestreo de MPA y gases contaminantes en campañas de muestreo intensivas alrededor de los focos emisores.

- 5 Cálculo de los factores de enriquecimiento geoquímicos ó índices de geoacumulación de los principales componentes químicos analizados en el MPA de las zonas de estudio, tomando como referencia estaciones de muestreo de fondo rural representativas.
- 6 Caracterización de los perfiles geoquímicos del MPA de cada zona y comparación con otras zonas urbanas y rurales representativas de la Península Ibérica. Además se relacionarán dichos perfiles con los obtenidos en los distintos focos emisores industriales.
- 7 Identificación y cuantificación geoquímica de la contribución de fuentes al MPA de origen natural y antropogénico en la fracción gruesa y fina de MPA, con especial interés en las fuentes industriales mediante la aplicación de modelos receptores.
- 8 Estudio detallado de la variación de ratios de elementos de interés (La/Ce y V/Ni) para la cuantificación de los aportes de fuentes específicas y de otras fuentes de interés como el tráfico marítimo.
- 9 Especiación de elementos de gran intrerés medioambiental por su potencial impacto en la salud (e.g. AsIII y As V) en zonas donde se ha identificado un alto enriquecimiento.
- 10 Muestreo de MPA con resolución horaria mediante un captador “streaker” y posterior análisis con la técnica PIXE, con objeto de caracterizar la concentración de metales en el MPA en la zona de estudio a alta resolución temporal.

3.- METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la Metodología utilizada en este trabajo, la cual incluye en primer lugar una descripción de las estaciones de muestreo seleccionadas en las tres zonas industriales de Andalucía. Se detalla la instrumentación empleada en el registro de niveles y composición de MPA y gases contaminantes. También se describen las herramientas meteorológicas, mapas de concentración de partículas e imágenes satélite estudiados con objeto de caracterizar el origen de masas de aire e identificar los aportes de las diferentes fuentes naturales y antropogénicas en la zona de estudio.

Se han utilizado diversas técnicas analíticas con objeto de caracterizar la composición química total de las muestras de MPA obtenidas con captadores de alto volumen. El tratamiento estadístico de los análisis químicos mediante la aplicación del modelo PMF ha permitido caracterizar las fuentes principales que contribuyen al MPA en Andalucía.

3.1.- Estaciones de muestreo e instrumentación de medida y muestreo de MPA

El principal objetivo de este estudio es la caracterización físico-química del material particulado atmosférico en suspensión en las tres zonas industriales más importantes de Andalucía (Huelva, Campo de Gibraltar y Bailén). Se han seleccionado un total de cuatro estaciones de muestreo catalogadas como fondo urbano industrial, una estación industrial y una estación rural, en las cuales se ha realizado un muestreo sincrónico de MPA (Tabla 3.1).

Las estaciones de fondo urbano industrial se encuentran localizadas en poblaciones cercanas a las principales zonas industriales. Con esta selección, se pretende evaluar la calidad del aire que respiran los habitantes de estas ciudades, debido al perjudicial efecto que la contaminación atmosférica tiene sobre la salud humana. De este modo se han identificado y cuantificado las principales fuentes de MPA que configuran la calidad del aire en la ciudad de Huelva y los municipios de La Línea, Los Barrios, Puente Mayorga (Campo de Gibraltar) y Bailén entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

Tabla 3.1.- Ubicación y características de las seis estaciones seleccionadas para este estudio.

Estación	Localización	Tipo de estación	Longitud	Latitud	Altitud G. (m)
Campus	Huelva	Urbana-industrial	6° 33' 46" W	37° 9' 5" N	17
El Arenosillo	Mazagón, Huelva	Rural	6° 33' 46" W	37° 9' 5" N	31
La Línea	La Línea, Cádiz	Urbana-industrial	5° 12' 17" W	36° 5' 37" N	2
Los Barrios	Los Barrios, Cádiz	Urbana-industrial	5° 17' 7" W	36° 6' 36" N	45
Puente Mayorga	Puente Mayorga, Cádiz	Industrial	5° 15' 19" W	36° 6' 12" N	1
Bailén	Bailén, Jaén	Urbana-industrial	3° 27' 51" E	38° 3' 10" N	368

Además, en la provincia de Huelva se ha muestreado MPA en una estación de fondo rural. En Andalucía Occidental, no existe ninguna estación de muestreo en continuo de estas características. La estación de fondo regional más cercana se ubica en el municipio de Barcarrota (Badajoz) a 190 Km de la ciudad de Huelva en dirección Norte, la cual pertenece a la Red EMEP (European Monitoring Evaluation Programme, <http://www.emep.int>).

En la Provincia de Huelva se han seleccionado dos estaciones de muestreo y medición de MPA: Campus Universitario y El Arenosillo (Figura 3.1).

La estación de muestreo Campus es una *estación de fondo urbano* situada en la zona Oeste de la ciudad de Huelva en el Campus Universitario del Carmen. La estación forma parte de la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía (CMA-JA). (Figura 3.2-A), la cual fue inaugurada en mayo de 2003 a partir de una reubicación de la anterior estación de referencia de Manuel Lois (Sánchez de la Campa, 2004).

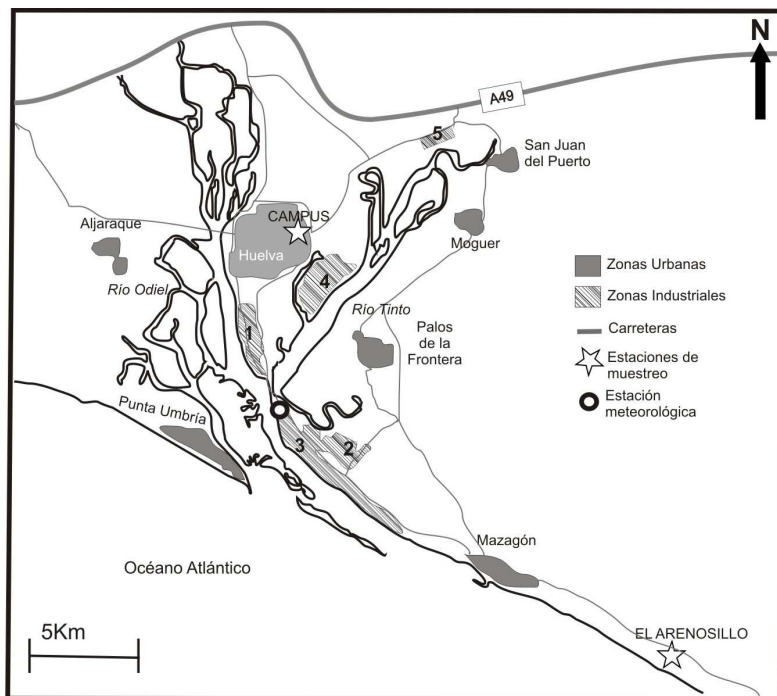


Figura 3.1. Esquema de localización de las estaciones de muestreo en Huelva. 1) Punta del Sebo, 2) Nuevo Puerto, 3) Puerto exterior, 4) Balsas de fosfoyesos y 5) Industria Papelera.

La estación de fondo rural “El Arenosillo” está situada en el Parque Natural de Doñana próxima a la costa (300 m). Esta estación de muestreo forma parte de la Estación de Sondeos Atmosféricos (ESAt) en El Arenosillo perteneciente al INTA (Instituto Nacional de Tecnología Aeroespacial) (Figura 3.2-B). Hay que destacar su ubicación, cercana a un ecosistema dunar fijo, donde existe una masa homogénea de pino piñonero (*Pinus pinea*) producto de las repoblaciones producidas en la provincia en la década de los 60. Las poblaciones más cercanas son Mazagón (10 Km al NW), Matalascañas (19 Km al SE) y la ciudad de Huelva (35 Km al NW).

En el año 1996 comenzaron las medidas para el estudio de las propiedades ópticas de aerosoles en “El Arenosillo” con un espectrorradiómetro Licor-1800. Posteriormente se puso en funcionamiento un fotómetro Cimel 318-2 polarizado (Vergaz, 2001), incluido en la red AERONET (Aerosol Robotic Network). Esta red realiza una monitorización continua de los aerosoles a nivel mundial, con objeto de validar los datos procedentes de la red de satélites de la NASA, así como de las predicciones dadas por los mismos satélites, caracterización de las propiedades ópticas de los aerosoles y los modelos climáticos (Cachorro et al., 2005)



Figura 3.2. Estaciones de muestreo “Campus”(A) y “El Arenosillo” (B) en la provincia de Huelva.

La estación de El Arenosillo es idónea para caracterizar el fondo regional de MPA de Andalucía Occidental ya que se encuentra alejada de fuentes antrópicas como la industria, aglomeraciones urbanas o vías importantes de tráfico. Los principales aportes naturales, el aerosol marino y el polvo norteafricano, se hacen patentes debido a su localización en la costa atlántica andaluza muy cercana al Continente Africano y fuera de la influencia del aporte directo de MPA por fuentes antrópicas de carácter urbano o industrial de consideración.

En el Campo de Gibraltar existe más de una decena de estaciones de muestreo de gases contaminantes y partículas pertenecientes a la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía (CMA-JA). Gran parte de ellas se encuentra mantenidas desde un punto de vista técnico por las industrias implantadas en los distintos Polígonos. Se han seleccionado tres estaciones de muestreo ubicadas en diferentes poblaciones de la Bahía de Algeciras: La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga, las cuales están bajo la supervisión de la CMA-JA.

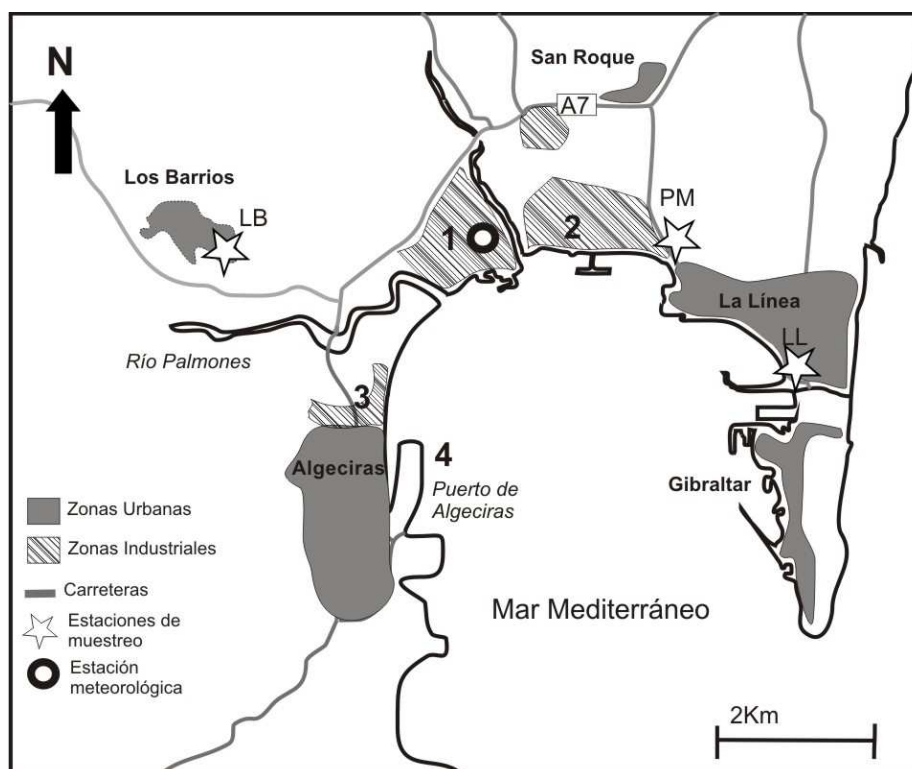


Figura 3.3. Esquema de localización de las estaciones de muestreo en El Campo de Gibraltar. LL: La Línea, LB: Los Barrios, PM: Puente Mayorga. 1) Polígono Industrial Palmones, 2) Polígono Industrial Guadarranque, 3) Industria Papelera y 4) Puerto exterior.

La estación de La Línea se encuentra próxima a la frontera con Gibraltar, en la intersección de las Avenidas del Ejército y 20 de Abril. La estación de muestreo de Los Barrios se encuentra ubicada en las instalaciones de Televisión Los Barrios en las inmediaciones del municipio, al este de las principales industrias como son la petroquímica, la central térmica y la metalúrgica. La estación está alejada de focos puntuales de tráfico en la cima de una cabina que domina todo el Campo de Gibraltar. La estación de Puente Mayorga fue instalada en el patio de una guardería muy cercana a las instalaciones de la industria petroquímica. A diferencia de las otras estaciones, en este punto de muestreo solo se dispone del captador de alto volumen para el muestreo de partículas PM_{10} instalado en el techo de una guardería (Figura 3.3). Las estaciones de La Línea y Los Barrios se clasifican como *estaciones de fondo urbano con influencia industrial* y Puente Mayorga es considerada una *estación industrial* debido a su cercanía a las fábricas del Polígono Industrial de Guadarranque. (Figura 3.4-A-C).

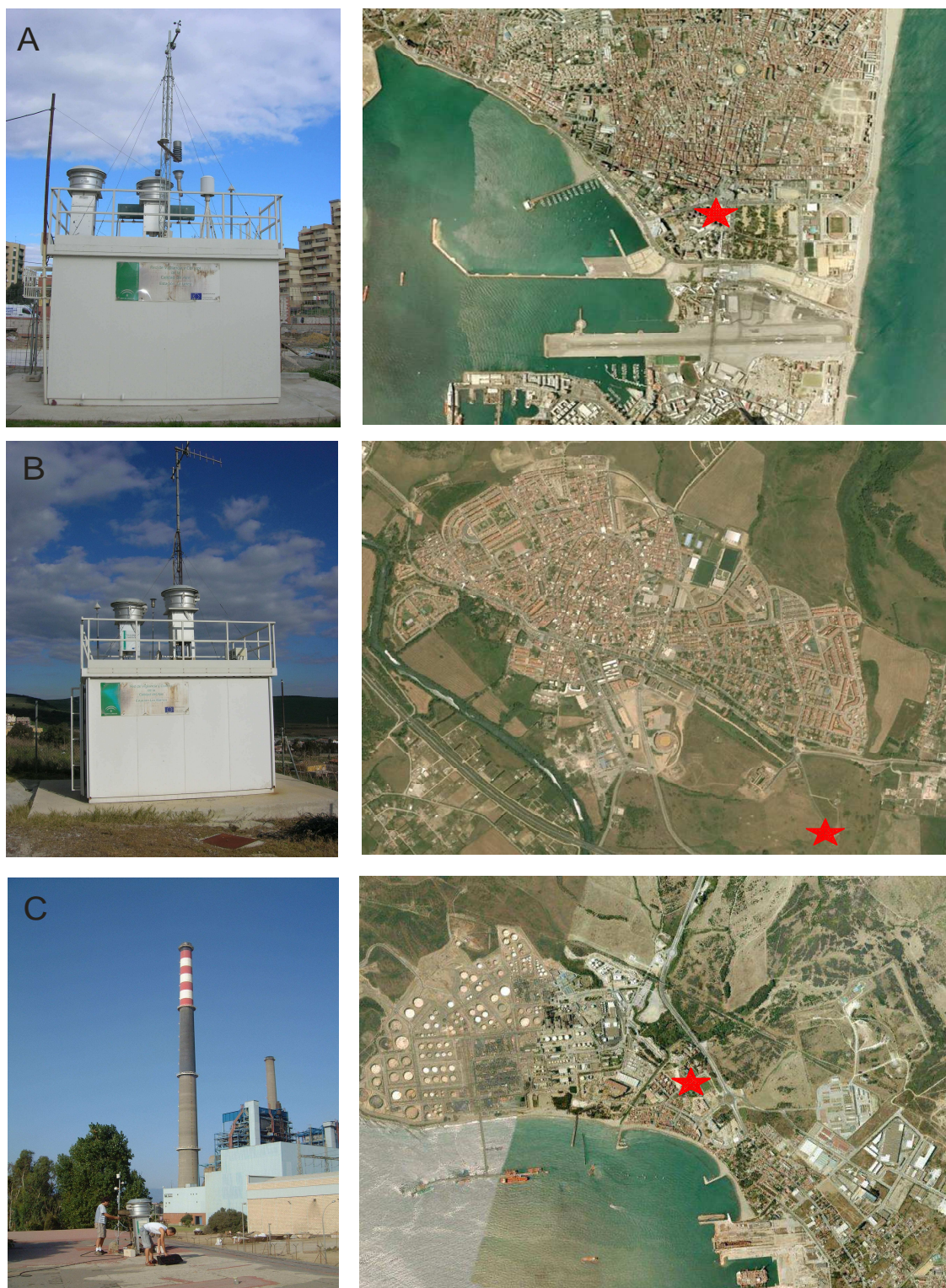


Figura 3.4. Estaciones de muestreo del Campo de Gibraltar. La Línea (A), Los Barrios (B) y Puente Mayorga (C).

En Andalucía Oriental se ha muestreado MPA en la estación de Bailén perteneciente a la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de la CMA-JA, la cual está catalogada como *estación de fondo urbano-industrial*. (Figura 3.5). Esta estación se ubica en un parque en la Avenida Pablo Ruiz Picasso (Figura 3.6).

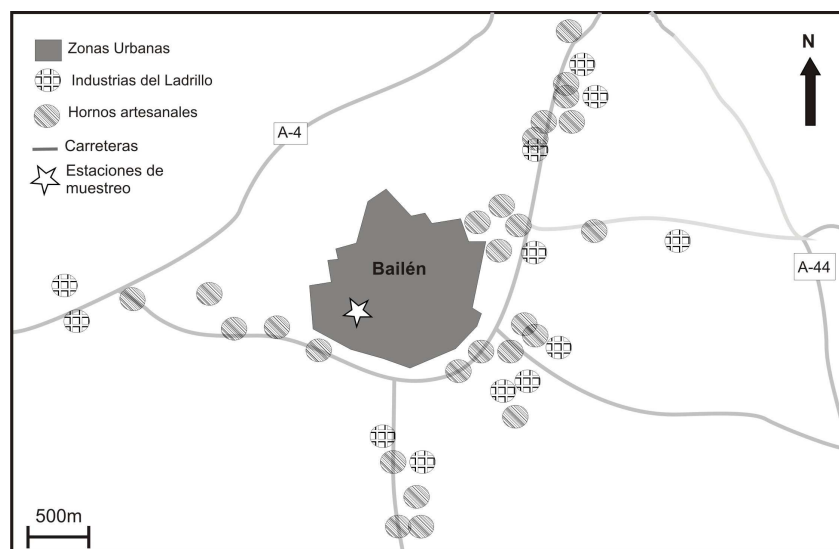


Figura 3.5. Esquema de localización de la estación de muestreo de Bailén indicando la situación de diferentes industrias.

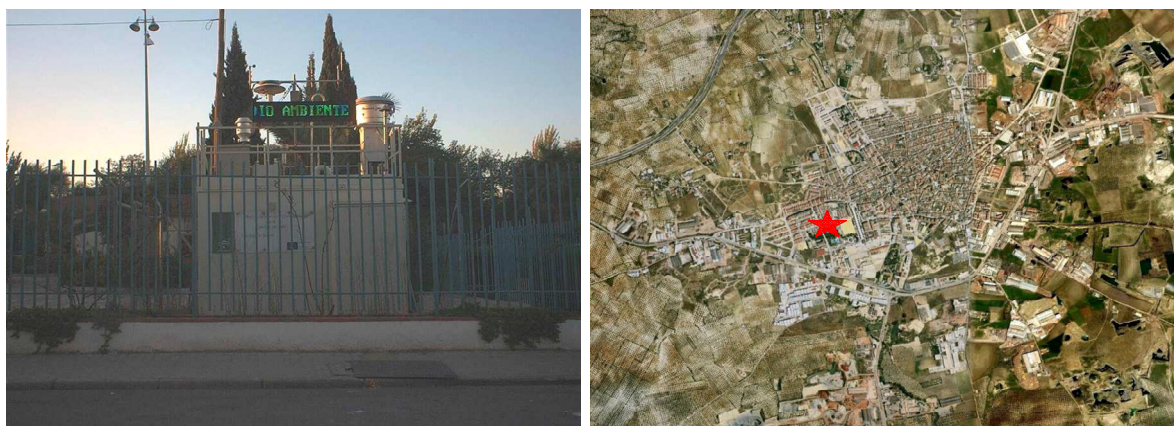


Figura 3.6. Estación de muestreo de Bailén.

El registro de niveles de MPA se ha realizado con equipos automáticos en tiempo real (equipos de atenuación beta y espectrómetros láser GRIMM y con captadores de alto volumen mediante el muestreo de MPA).

Además, las estaciones de muestreo pertenecientes a la RVCA-CMA-JA disponen de instrumentación automática para la medida de contaminantes gaseosos tales como CO, NO, NO₂, NO_x, SO₂ y O₃. Estos contaminantes gaseosos se utilizan como trazadores para la detección de posibles episodios de contaminación.

El mantenimiento de la instrumentación y calibración fue realizado por la empresa TELVENT (Grupo ABENGOA) bajo la supervisión de EGMASA (Empresa de Gestión del Medio Ambiente S. A.) y la CMA-JA. Como parte de su mantenimiento se realiza una calibración cada semana y una inspección semestral por las unidades móviles del Laboratorio Andaluz de Referencia de la Calidad del Aire (LARCA, EGMASA). En la Tabla 3.2. se resumen los contaminantes gaseosos y las fracciones de MPA que se muestrean en cada estación además de la técnica y el analizador utilizado.

La **instrumentación automática** empleada en cada estación para determinar los niveles de MPA se describe a continuación.

Cada estación de muestreo está equipada con un **espectrómetro láser GRIMM, modelo 1107** que registra los niveles de partículas PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en tiempo real de forma continua y automática (Figura 3.7-C). El principio operativo de este equipo se basa en la cuantificación de la dispersión angular que causa el paso de partículas de distinto tamaño a través de un haz de luz producido por un diodo láser. Estas señales son registradas en un detector y posteriormente convertidas en masa mediante un algoritmo. Se seleccionó una resolución diezminutal de medida para permitir la posible identificación de los focos de emisión que afectan a las estaciones de estudio.

Las medidas en continuo de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ se realizaron desde Enero de 2006 hasta Diciembre de 2007 en todas las estaciones, a excepción de la estación de Los Barrios (sólo se muestreó el año 2006) y Bailén (sólo se muestreó el año 2007).

Tabla 3.2.- Resumen de las técnicas, analizadores y equipos empleados en el muestreo de gases contaminantes y material particulado en cada estación.

Estación	Parámetro	Técnica	Analizador/Captador	Tiempo integración	Periodo de muestreo
Campus	Dióxido de azufre	Fluorescencia Ultravioleta	Environment AF21M	15 min	2006-2007
	Óxidos de nitrógeno totales	Quimiluminiscencia	API 200A	15 min	2006-2007
	Dióxido de Nitrógeno	Quimiluminiscencia	API 200A	15 min	2006-2007
	Monóxido de Nitrógeno	Quimiluminiscencia	API 200A	15 min	2006-2007
El Arenosillo	Ozono	Absorción Ultravioleta	API 400A	15 min	2006-2007
	PM ₁₀	Absorción Beta	FAG FH-62	10 min	2006-2007
	PM ₁₀ , PM _{2.5}	Gravimetría	ANDERSEN, MCV	24 horas	2006-2007
	PM ₁₀ , PM _{2.5} , PM ₁	Espectrometría laser	GRIMM 1107	10 min	2006-2007
La Línea	Monóxido de nitrógeno	Quimiluminiscencia	DASIBI 2008A	15 min	2006-2007
	Dióxido de nitrógeno	Quimiluminiscencia	DASIBI 2008A	15 min	2006-2007
	Ozono	Absorción Ultravioleta	DASIBI 1008-RS	15 min	2006-2007
	PM ₁₀ , PM _{2.5}	Gravimetría	MCV, MCV	24 horas	2006-2007
Loa Barrios	Dióxido de azufre	Fluorescencia Ultravioleta	TECO 43A	10 min	2006-2007
	Óxidos de nitrógeno totales	Quimiluminiscencia	TECO 42C	10 min	2006-2007
	Dióxido de Nitrógeno	Quimiluminiscencia	TECO 42C	10 min	2006-2007
	Monóxido de Nitrógeno	Quimiluminiscencia	TECO 42C	10 min	2006-2007
P. Mayorga	Ozono	Absorción Ultravioleta	TECO 49	10 min	2006-2007
	PM ₁₀	Absorción Beta	FAG 62IR	10 min	2006-2007
	PM ₁₀ , PM _{2.5}	Gravimetría	TISCH, TISCH	24 horas	2006-2007
	PM ₁₀ , PM _{2.5} , PM ₁	Espectrometría laser	GRIMM 1107	10 min	2006-2007
Bailén	Dióxido de azufre	Fluorescencia Ultravioleta	TECO 43A	10 min	2006-2007
	Óxidos de nitrógeno totales	Quimiluminiscencia	TECO 42C	10 min	2006-2007
	Dióxido de nitrógeno	Quimiluminiscencia	TECO 42C	10 min	2006-2007
	Monóxido de nitrógeno	Quimiluminiscencia	TECO 42C	10 min	2006-2007
Baileán	PM ₁₀	Absorción Beta	FAG 62IR	10 min	2006-2007
	PM ₁₀ , PM _{2.5}	Gravimetría	TISCH, TISCH	24 horas	2006-2007
	PM ₁₀ , PM _{2.5} , PM ₁	Espectrometría laser	GRIMM 1107	10 min	2006
	PM ₁₀	Gravimetría	TISCH	24 horas	2006-2007

Además cada estación dispone de un **equipo de atenuación Beta** con tubo muestreador calefactor (50 °C) equipado con un cabezal de PM₁₀ Graseby FA246 modelo EPA (Figura 3.7-D). Este equipo solamente registra niveles de PM₁₀ en µg/m³ y se fundamenta en la medida del coeficiente de atenuación de la radiación Beta (directamente relacionada con la masa retenida) al atravesar un filtro de fibra de vidrio antes y después de la toma de muestra del material particulado. El equipo es automático realizando un cambio de filtro cada hora y cálculo del coeficiente de absorción cada 10 minutos.

Los **captadores de alto volumen** empleados en este estudio son MCV PM1025-CAV y Graseby-Andersen. El muestreo con estos equipos se realizó durante 24h cada ocho días de manera sincrónica en todas las estaciones entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

El captador de alto volumen MCV PM1025-CAV opera a un caudal de aspiración de 30 m³/h y resolución diaria para la toma de muestras de PM₁₀ o PM_{2.5}. Estos captadores están equipados con un cabezal de corte de 10 ó 2.5µm. En la precámara las toberas seleccionan las partículas con el tamaño deseado antes de llegar al filtro que sirve como soporte de la muestra. Las partículas de tamaño superior al diámetro de corte (2.5 o 10 µm) se adhieren a una fina capa de vaselina que se renueva cada muestreo (Figura 3.7-B).

Este equipo fue empleado para el muestreo de MPA en las estaciones de El Arenosillo para las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5} y en la estación de Campus para el muestreo de PM_{2.5}.

El captador de alto volumen **Graseby-Andersen** es el equipo de muestreo de alto volumen de referencia para PM₁₀ según la Norma EN-1231-1 de acuerdo con la Directiva 1999/30/CE. Este captador opera a un caudal de funcionamiento de 68 m³/h (Figura 3.7-A). El principio de funcionamiento de este equipo es el mismo que el descrito para los captadores MCV.



Figura 3.7.-Resumen de los analizadores y equipos empleados en el muestreo de gases contaminantes y material particulado en este estudio A) Captador de alto volumen Graseby-Andersen, B) Captador de alto volumen MCV PM1025-CAV, C) Espectrómetro láser GRIMM, D) Equipo de atenuación Beta, E) Analizadores de CO, NO_x, SO₂ y O₃.

En la campaña de muestreo intensivo realizada durante el mes de octubre de 2007 se utilizó un equipo **Streaker** para el muestreo de las fracciones fina (PM_{2.5}) y gruesa (PM_{2.5-10}) a escala horaria (Figura 3.8).

El equipo se instaló en la estación de muestreo de Campus, entre el 16/10/2007 a las 13:00 horas y el 21/10/2007 a las 20:00 horas. La fracción fina se deposita en un filtro Nucleopore[®] de 0.4 mm de diámetro de poro y la fracción gruesa sobre un filtro Kapton[®] cubierto de parafina. El muestreo de ambas fracciones es simultáneo en el mismo equipo. El caudal, la velocidad de rotación del filtro y el tamaño de la toma de muestra se ajustaron para obtener una resolución horaria de la composición química de PM_{2.5} y PM_{2.5-10}.



Figura 3.8.- Equipo de muestreo Streaker (PIXE International Corporation)

3.1.1.- Intercomparación de equipos automáticos y manuales

La Directiva 2008/50/CE establece la necesidad de demostrar la equivalencia a un equipo de referencia recogido en la Norma EN-12341 cuando se utilicen equipos no considerados de referencia como los automáticos. Las diferencias existentes entre los equipos automáticos y gravimétricos se deben fundamentalmente a dos especificaciones del fundamento operativo de los equipos automáticos:

1.-La necesidad de calentar la muestra (Beta, 50°C y Espectrómetro láser calienta la muestra 5 °C sobre temperatura ambiente) previamente a su medición lo que puede provocar la volatilización de fases semivolátiles como el nitrato amónico o los compuestos orgánicos volátiles y por tanto una subestimación de la masa de material particulado.

2.-Aplicación de la densidad del material particulado en el cálculo indirecto de la masa utilizando un algoritmo de conversión de número de partículas a concentración de partículas. Dado que la densidad y las condiciones ambientales pueden variar con el tamaño temporalmente es necesario compararlos durante todo el periodo de estudio.

En cada estación de muestreo se ha realizado un estudio de intercomparación entre los equipos automáticos y gravimétricos. De esta forma se obtiene un factor de corrección para cada equipo automático con respecto a las medidas gravimétricas de referencia. Los estudios de intercomparación se realizaron siguiendo las pautas establecidas por el Grupo de Trabajo de Material Particulado en el documento “Guía para los Estados Miembros sobre medidas de PM₁₀ e Intercomparación con el método de referencia”. Cuando se realizaron las medidas aun no existían equipos de referencia para el muestreo de PM_{2.5}. Los niveles obtenidos por espectrometría láser se compararon con los obtenidos por gravimetría, siguiendo las mismas pautas que en PM₁₀. Los factores de corrección anuales (2006 y 2007) obtenidos para cada equipo automático se resumen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3.-Correlación entre los equipos automáticos y gravimétricos en las estaciones de Campus (Huelva), La Línea y Los Barrios (Campo de Gibraltar) y Bailén. Para cada equipo automático se muestra el Factor de Corrección, Ecuación de Correlación y R² y número de muestras diarias sincrónicas (n) en 2006 y 2007.

Campus	PM	Equipo Automático (y)	Equipo Gravimétrico (x)	2006			2007				
				Factor	R ²	Ecuación	n	Factor	R ²	Ecuación	n
Campus	PM ₁₀	GRIMM	ANDERSEN	1.1	0.75	y = 0.9101x	39	1.07	0.8	y = 0.9375x	32
		BETA	ANDERSEN	0.99	0.87	y = 1.0107x	48	1.11	0.81	y = 0.9024x	46
	PM _{2,5}	GRIMM	MCV	0.97	0.62	y = 1.0301x	44	1.16	0.4	y = 0.8647x	36
La Línea	PM ₁₀	GRIMM	ANDERSEN	1.72	0.71	y = 0.5816x	34	-	-	-	-
		BETA	ANDERSEN	0.9	0.76	y = 1.1158x	39	0.82	0.76	y = 1.2125x	22
	PM _{2,5}	GRIMM	ANDERSEN	1.25	0.59	y = 0.8002x	26	-	-	-	-
Los Barrios	PM ₁₀	GRIMM	ANDERSEN	1.35	0.36	y = 0.7393x	20	1.45	0.45	y = 0.688x	15
		BETA	ANDERSEN	1.21	0.35	y = 0.8241x	27	0.97	0.76	y = 0.268x	14
	PM _{2,5}	GRIMM	ANDERSEN	1.33	0.68	y = 0.7475x	36	1.61	0.13	y = 0.6112x	16
Bailén	PM ₁₀	GRIMM	ANDERSEN	-	-	-	-	1.08	0.89	y = 0.9275x	33
		BETA	ANDERSEN	0.93	0.92	y = 0.7475x	29	2.05	0.67	y = 0.4883x	35
	PM _{2,5}	GRIMM	ANDERSEN	-	-	-	-	1.87	0.67	y = 0.536x	39

3.2 Meteorología y masas de aire

3.2.1 Parámetros Meteorológicos

El estudio de la dinámica atmosférica a escala local incluye una interpretación de series temporales de datos meteorológicos tales como velocidad y dirección del viento, precipitación, temperatura y humedad relativa, suministrados por estaciones meteorológicas representativas de cada zona de estudio. Se han seleccionado estaciones que disponían de series con alto rendimiento en la obtención de datos y con mantenimiento técnico periódico.

Las estaciones elegidas han sido las siguientes:

- Huelva: en el entorno de la Ría de Huelva se ha seleccionado la estación meteorológica de la **Autoridad Portuaria de Huelva** (APH) ubicada en las instalaciones del Puerto Exterior a una altura de 40 m. Los criterios de selección fueron la representatividad de los datos respecto a las estaciones de muestreo y la calidad de los datos.
- Campo de Gibraltar: La situación estratégica y el interés meteorológico del Estrecho de Gibraltar han permitido la creación de distintas redes de estaciones meteorológicas mantenidas por administraciones públicas (Met-Office, AEMET y Consejería de Medio Ambiente) y empresas privadas. En estudios e informes previos realizados para la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía (CSIC 2004, Informe 2, Plan de Calidad Ambiental del Campo de Gibraltar) se eligió como estación representativa de esta región la existente en la torre meteorológica **Central Térmica de Los Barrios** situada en el centro de la Bahía de Algeciras en la desembocadura del Río Palmones a una altura de 15 metros (CTLB-15).
- Bailén: En la ciudad de Bailén, se ha elegido la Cabina de Control de la Calidad del Aire de la red de Vigilancia de la Calidad del aire de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, la cual dispone de una torre meteorológica.

Los datos estudiados poseen una resolución diezminutal (Bailén y APH) y quinceminutal (CTLB-15). Todos los datos se convirtieron en medias vectoriales horarias para el estudio de frecuencias y rosas de viento.

3.2.2. Orígenes de Masas de aire

La identificación del origen de las masas de aire que afectan a una escala regional a la zona de estudio en los diferentes días del periodo de estudio (enero 2006 – diciembre 2007) se ha basado en el cálculo de retrotrayectorias y en la interpretación de mapas de pronóstico de aerosoles e imágenes satélite. También se ha tenido en cuenta los niveles medio diarios de PM₁₀ registrados en las estaciones de muestreo seleccionadas, de tal forma que si se registran de forma sincrónicas máximos de MPA junto con evidencias de retrotrayectorias saharianas y polvo de origen sahariano en los modelos y pronósticos, en ese momento se asigna un origen de masas de aire Norte Africano. A continuación se muestran las herramientas utilizadas (Figura 3.9).

3.2.2.1.-Cálculo de retrotrayectorias de masas de aire: Modelo HYSPLIT

El cálculo de retrotrayectorias de masas de aire se ha realizado vía web (<http://ww.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>) con el modelo HYSPLIT versión 4 (Draxler, 1995), Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories, (Draxler y Rolph, 2003). Este modelo fue diseñado para el estudio de la evolución temporal de la concentración de contaminantes atmosféricos (trayectorias, dispersión y deposición). Es un modelo Lagrangiano que permite estimar la trayectoria que ha seguido una partícula considerando un sistema de coordenadas móvil (op.cit). El cálculo de las trayectorias se basa en el cálculo de las velocidades de las masas de aire.

El modelo HYSPLIT 4 utiliza en el cálculo ficheros de datos meteorológicos. En este estudio, las bases de datos empleadas han sido FNL y GDAS, este último a partir del año 2006, ambas suministradas por el National Climatic Center de EE.UU.

Las retrotrayectorias fueron calculadas para cada día a las 12:00h UTC y tomando el transporte realizado los 5 días anteriores. Las alturas de partida de las trayectorias seleccionadas son 750 m, 1500 m y 2500 m. Todas las trayectorias calculadas son de tipo isentrópico, según la cual, el movimiento de las masas de aire se produce en superficies de presión o temperatura potencial constante. Previamente a este estudio, se ha realizado una comparación de trayectorias con el modelo isentrópico y movimiento vertical, siendo los resultados obtenidos bastantes similares. Hay autores que defienden que las trayectorias isentrópicas representan mejor los flujos de aire que las isobáricas (e.g. Harris, 1992).

Una limitación de este modelo es su baja resolución espacial, 90 Km (Draxler y Rolph, 2003). Por lo que es una herramienta adecuada para identificar los episodios de transporte a largas distancias y no para episodios de carácter local o regional. En este estudio se han considerado dos estaciones de muestreo “virtuales” para el cálculo de las retrotrayectorias:

- *Andalucía Occidental* (Lat: 37°N y Long: -6°W).
- *Andalucía Oriental* (Lat: 37°N y Long: -3°W).

Estos puntos fueron elegidos como representativos de la región de Andalucía al explicar una mayor distribución geográfica de la Red de estaciones empleada en el muestreo del MPA. Las retrotrayectorias de la ubicación Andalucía Occidental son representativas de la región de Huelva y Campo de Gibraltar, mientras que las obtenidas en Andalucía Oriental son características de Bailén.

Una vez calculadas las retrotrayectorias, se clasifican en los siguientes sectores de origen: Atlántico Norte (AN), Atlántico Noroeste (ANW), Atlántico Oeste (AW), Atlántico Suroeste (ASW), Norte de Africa (NAF), Mediterráneo (MED), Europeo (EU) y de recirculación regional (REG).

3.2.2.2.-Mapas de pronóstico de aerosoles e imágenes satélite

Los mapas de pronóstico e imágenes satélite empleados son:

- **NAAPS** (www.nrlmry.navy.mil/aerosol). Los mapas NAAPS son pronósticos obtenidos por un modelo de la Marine Meteorology Division del Naval Research Laboratory, USA (NRL). Incluyen mapas de espesor óptico de sulfato, de polvo mineral y de materia carbonosa (hollín) procedente de la quema de biomasa. En ambos casos los cálculos se obtienen para intervalos de 6 horas.
- **SKIRON** (<http://www.forecast.uoa.gr>). Los mapas de aerosoles generados por el modelo SKIRON (Kallos et al., 1997), son proporcionados por el Servicio Helénico Nacional de Meteorología (HNMS) y la Universidad de Atenas. Este sistema proporciona mapas de pronóstico de concentración de polvo mineral cada 12 horas para Europa y Norte de África.

- **DREAM** (<http://www.bsc.es/projects/earthscience/DREAM>). Este modelo (DREAM, Dust Regional Atmospheric Model) del Euro-Mediterranean Centre on Insular Coastal Dynamics (ICoD) se limita a Europa y Norte de África. Este sistema fue instalado en el Centro de Supercomputación de Barcelona (BSC). A diferencia del modelo HYSPLIT, en este caso se emplea un cálculo euleriano.

- **MODIS** (<http://rapidfire.sci.gsfc.nasa.gov>). Las imágenes satélite MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) son proporcionadas por los satélites Terra (EOS PM) y Aqua (EOS PM). Estos satélites cubren toda la superficie terrestre al tratarse de satélites polares. Las imágenes generadas cada 1 o 2 días en 36 bandas espectrales, proporcionan información sobre la dinámica general y los procesos que ocurren en los continentes, océanos y la Atmósfera baja.

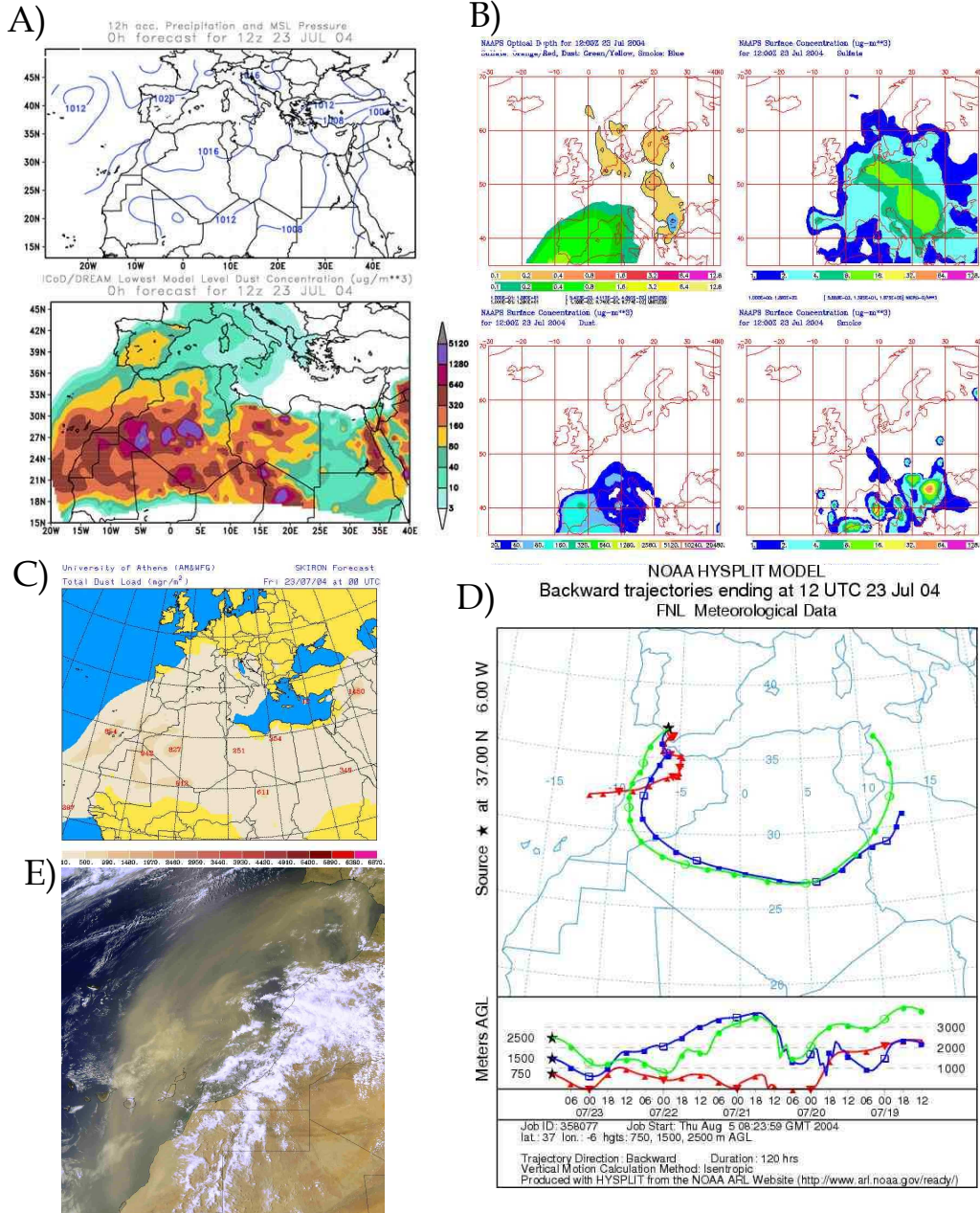


Figura 3.9.-Imágenes satélite y modelos utilizados en la determinación del origen de masas de aire. A) DREAM, B) NAAPS, C) SKIRON, D) HYSPLIT, E) MODIS.

3.3.- Estudio de superaciones del valor límite diario de PM₁₀

Desde la entrada en vigor de la Directiva de Calidad de Aire, 1999/30/CE, transpuesta en el REAL DECRETO 1073/2002, la concentración de PM₁₀ es el parámetro utilizado en el control y evaluación de la calidad del aire. Esta Directiva establece un valor límite anual de PM₁₀ de 40 µg/m³ y un valor límite diario de 50 µg/m³ que no debe sobrepasarse en más de 35 ocasiones al año. Además, desde la entrada en vigor de la Directiva 2008/50/CE se ha establecido un límite objetivo anual de 25 µg/m³ de PM_{2.5}.

Estos valores límite son aplicables a todo tipo de zona de estudio, rurales, urbanas o industriales. Como es de esperar, los niveles de PM₁₀ y número de superaciones son mayores en las estaciones en las que la presencia de fuentes antrópicas incrementa la concentración de partículas. Sin embargo hay otras fuentes de origen natural que influyen en la calidad del aire en todas las estaciones de muestreo independientemente de su grado de contaminación antrópica.

Estas fuentes de origen natural están definidas en el artículo 2.15 de la Directiva 1999/30/CE donde se describe como fenómeno natural: *“las erupciones volcánicas, las actividades sísmicas, actividades geotérmicas, o los incendios de zonas silvestres, los fuertes vientos, o la resuspensión atmosférica o el transporte de partículas naturales procedentes de regiones áridas”*. Recientemente esta definición ha sido ampliada en el borrador de octubre de 2006 de la nueva Directiva de Calidad de Aire, donde se aclara las aportaciones procedentes de fuentes naturales: *“emisiones de agentes contaminantes no causadas directa ni indirectamente por actividades humanas, lo que incluye los fenómenos naturales tales como erupciones volcánicas, actividades sísmicas, actividades geotérmicas o incendios de zonas silvestres, fuertes vientos, aerosoles marinos o resuspensión atmosférica o transporte de partículas naturales procedentes de regiones áridas”*. Como novedad se incluye el aerosol marino y una descripción más general de los aportes naturales.

En España y más concretamente en Andalucía, los episodios naturales con mayor repercusión en los niveles de MPA son los episodios de polvo africano (Rodríguez et al., 2001). La Directivas 1999/30/CE y 2008/50/CE reconocen que las excedencias de los valores límite pueden ser parcialmente debidas a la contribución de fuentes naturales, como las intrusiones saharianas. En estas directivas se establece que, al evaluar el cumplimiento de los valores límite de calidad del aire, las contribuciones naturales se podrían substraer de los valores de concentración ambiental de MPA cuando se pueda determinar con la certeza suficiente que las superaciones sean debidas en todo o en parte a esas contribuciones naturales.

Inicialmente, en el caso las intrusiones Saharianas, se aplicaba una **metodología cualitativa**, basada en la estimación de presencia de polvo de origen norteafricano a partir del cálculo de retrotrayectorias, imágenes de satélite, pronóstico de polvo y estudio de series de niveles diarios. Una vez identificados los episodios de intrusión de masas de aire de origen africano con altos niveles de partículas se descontaban las superaciones para esos días independientemente de la contribución natural en PM₁₀. Pero, tal como se indica en la Directiva 2008/50/CE, los Estados miembros deberán facilitar información acerca de las concentraciones y las fuentes y las pruebas que demuestren que dichas superaciones son atribuibles a fuentes naturales. Por tanto, es necesario cuantificar la contribución natural a los niveles de MPA. No obstante, no se explicitaba como debía llevarse a cabo la substracción de las contribuciones naturales.

Por ello, el Ministerio de Medio Ambiente Rural y Marino (MARM), junto con el Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Desenvolvimento Regional de Portugal y la colaboración de las comunidades autónomas, elaboró una metodología para la identificación de los episodios de aportes naturales y la cuantificación de los aportes naturales a los niveles de MPA. Esta metodología fue aceptada por la D.G. de Medio Ambiente de la Comisión Europea en el documento “Guía a los Estados Miembros sobre medidas de PM₁₀ e intercomparación con el método de Referencia” y se ha incluido en las directrices elaboradas por la Comisión Europea para la demostración y sustracción de las superaciones atribuibles a fuentes naturales (EC Working Paper 6771/11, 2011). La metodología se describe detalladamente en Querol et al. (2006) y se basa en el documento “Recomendaciones para la demostración y substracción de los excedentes atribuibles a fuentes naturales en el marco de la Directiva 2008/50/CE sobre Calidad del aire ambiente y una atmósfera más limpia en Europa”.

3.3.1.- *Cálculo de la carga neta de polvo norteafricano*

La aplicación de una **metodología cuantitativa** es de especial interés en las zonas objeto de estudio, caracterizadas por la influencia de numerosas fuentes antrópicas principalmente industriales en el MPA. La aplicación de la anterior metodología cualitativa en estas zonas puede sobrevalorar las superaciones naturales frente a las antropogénicas al contabilizar como superaciones naturales días en los que la carga antropogénica ya supera el valor límite.

La metodología descrita en Escudero et al. (2007) permite discriminar el aporte crustal de origen local y africano. De este modo, es posible asignar un origen antrópico o natural a las

superaciones del valor límite diario de PM₁₀ una vez cuantificada y descontada la concentración de partículas que han sido aportadas desde el continente africano.

Para poder cuantificar el aporte de carga neta procedente del Norte de África al valor diario de PM₁₀ se precisa conocer previamente el nivel de PM₁₀ que existe en el propio fondo regional de la zona de estudio. La concentración de fondo de la zona de estudio se calcula a partir de los datos diarios de PM₁₀ registrados en las estaciones de fondo regional de referencia. Con este fin se han seleccionado dos estaciones de fondo regional pertenecientes a la Red EMEP (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air pollutants in Europe) de calidad del aire en España. Para las estaciones de muestreo situadas en Andalucía Occidental (Huelva y Campo de Gibraltar) se ha tomado como referencia la estación de Barcarrota (Badajoz; 38°28'33"N, 6°55'22"W) y para la zona de Andalucía Oriental (Bailén) la estación de Víznar (Granada; 37°14'00"N, 03°32'00"W).

Para cuantificar los niveles de PM₁₀ aportados por el fondo regional de la zona de estudio para un día de influencia africana, en cada serie de la estación de fondo regional correspondiente (Barcarrota o Víznar) se procederá a determinar el percentil 30 medio móvil mensual tomando el día en evaluación en la posición 15. Estudios realizados sobre los niveles de PM₁₀ registrados en estaciones EMEP de España durante episodios de advección atlántica (con bajos aportes de MPA sobre la Península Ibérica) muestran que el percentil 30 reproduce de forma bastante precisa el fondo regional registrado en procesos advectivos (Escudero et al., 2007). El valor obtenido con este percentil se sustrae de la media diaria de PM₁₀ determinada en la estación de fondo regional para cada día afectado por el aporte africano para obtener la carga neta de polvo norteafricano para cada día según la expresión:

$$\text{Carga neta de polvo africano} = \text{Valor de PM}_{10} - \text{Percentil 30 mensual}$$

En algunas ocasiones puede ocurrir que la carga neta de polvo norteafricano en la estación de referencia (Barcarrota o Víznar) es mayor al valor promedio de PM₁₀ en la estación interés. Esto se debe a la localización de las estaciones de fondo regional a una altura superior que las estaciones de muestreo de forma que el aporte de polvo africano sea diferente según la altura de la masa de aire que transporta el material particulado desde el Norte de África.

3.3.2.- Asignación del origen antropogénico o natural de la superación del VLD de PM₁₀

Para el estudio de superaciones se han utilizado las series temporales de PM₁₀ (2006-2007) en las dos estaciones de referencia seleccionadas en Andalucía Occidental (Barcarrota) y Andalucía Oriental (Víznar) y las series temporales de PM₁₀ registradas con los monitores de atenuación de la radiación Beta en las estaciones de Campus, La Línea, Los Barrios y Bailén, una vez corregidas tomando como referencia las medidas gravimétricas. La instrumentación y la intercomparación de equipos ha sido descrita en el Apartado 3.2. El estudio de superaciones se ha realizado en todas las estaciones de La Línea y Los Barrios, Campus y Bailén. En Puente Mayorga y El Arenosillo no se ha realizado este estudio al no disponer de datos automáticos de resolución diaria.

Los pasos a seguir para asignar un origen antropogénico o natural a las superaciones del valor límite diario de PM₁₀ son los descritos a continuación:

1. Para cada día del periodo de estudio (2006-2007) se debe determinar si la estación en cuestión está siendo afectada por la llegada de material en suspensión procedente del Norte de África. Para ello se emplean las herramientas descritas en el apartado anterior, para identificar el origen de las masas de aire que llegan ese día a la zona de estudio.
2. En aquellos días en los que exista intrusión sahariana se procederá a determinar la carga neta de polvo a partir de los niveles de PM₁₀ de la estación de referencia que le corresponda. De esta forma se obtiene una cuantificación del aporte al valor de PM₁₀ debido al transporte de masas de aire norteafricanas.
3. Para aquellos días en que se supere el valor límite diario y se haya identificado un episodio de aporte de partículas de origen norteafricano, se substraen la carga neta diaria de polvo africano al valor de PM₁₀. Si una vez restada esta carga a la concentración promedio diaria de PM₁₀ es inferior al VLD (50 µg/m³) se puede considerar que dicha superación es atribuible al aporte natural a esta estación ese día. Por lo tanto esta superación puede descontarse del cómputo total de superaciones anuales. Si por el contrario el valor sigue siendo superior al VLD, la superación se debe a causas antropogénicas.

En la Figura 3.10 se muestran dos ejemplos de superación del VLD de PM₁₀ en la estación de Bailén aplicando la metodología cuantitativa (Escudero et al., 2007). La superación

del VLD registrada en la estación de Bailén el 18/08/2007 se debe al aporte de MPA desde el Norte de África. Una vez descontado el valor del percentil 30, el promedio de PM_{10} es inferior al límite de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Por el contrario la superación del VLD observada el 28/07/2007 se debe a causas antrópicas ya que una vez descontado el percentil 30, el promedio sigue siendo superior al límite de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

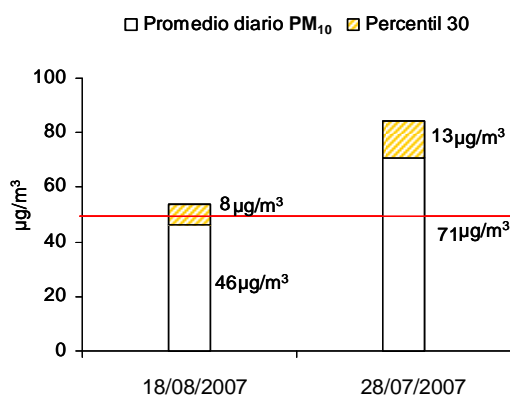


Figura 3.10.- Ejemplo de superación del VLD de PM_{10} en la estación de Bailén debido a causas naturales y antropogénicas aplicando la metodología cuantitativa (Escudero et al., 2007).

3.3.3.- Cálculo de la media anual de PM_{10} con y sin influencia de episodios africanos

Una vez calculada la carga neta de polvo africano para todos los días del periodo de estudio (2006-2007) en que se ha identificado episodios africanos, se ha calculado el promedio anual con y sin influencia de este fenómeno natural.

Para este cálculo se ha restado la carga neta de polvo africano al valor diario de PM_{10} en todos aquellos días en los que ha existido la influencia de masas de aire africanas, con independencia de que se haya superado o no el valor límite diario de PM_{10} . De esta forma el valor que se obtiene representa sólo la concentración de PM_{10} debido a causas antropogénicas. Una vez realizados estos cálculos se puede obtener el aporte promedio anual de polvo africano a la fracción PM_{10} para cada estación de muestreo restando ambos promedios anuales con y sin influencia de episodios africanos.

3.4.- Caracterización Química de PM₁₀ y PM_{2.5}

Las muestras tomadas mediante captadores de alto volumen fueron sometidas a un tratamiento para su estudio gravimétrico y posterior caracterización química del material particulado. La metodología empleada comprende las fases ilustradas en la Figura 3.11.

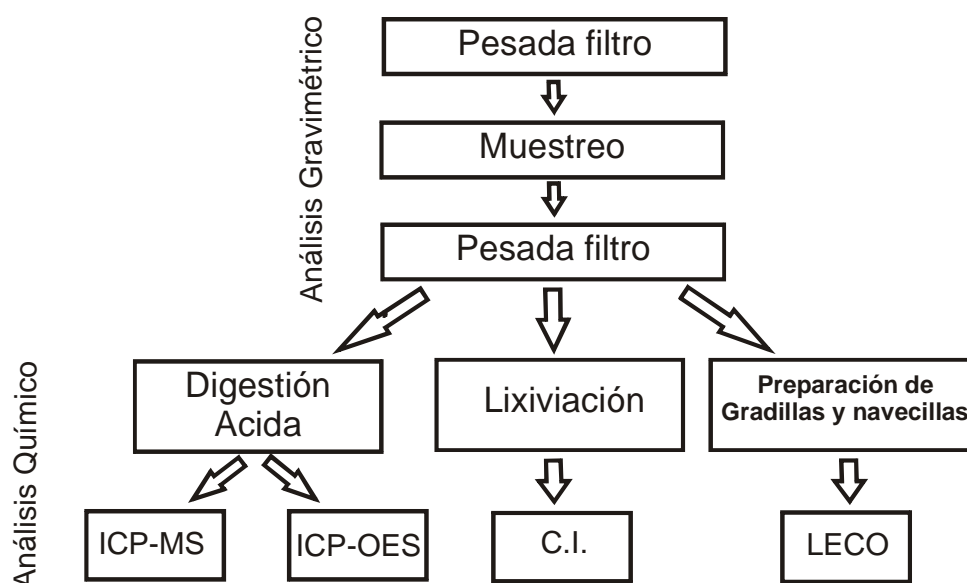


Figura 3.11.-Esquema de la metodología empleada en es estudio gravimétrico y caracterización química del material particulado de las muestras recogidas mediante equipos manuales.

3.4.1.- Análisis Gravimétrico

En los muestreos de PM₁₀ y PM_{2.5}, se utilizaron filtros de fibra de cuarzo (Schleicher and Schuel QF20, ALBET y MUNKEL), circulares de 15cm de diámetro para los equipos MCV y rectangulares de 20.3x25.4 cm² para el equipo ANDERSEN.

El primer paso en el acondicionamiento de los filtros de fibra de cuarzo consiste en un choque térmico a 200 °C de temperatura en estufa durante 4 horas con el fin de volatilizar las especies orgánicas semivolátiles que puedan contener. Posteriormente son pesados en una balanza de plato ancho SARTORIUS LA-130-F en condiciones controladas de humedad y temperatura (50%, 20°C), siguiendo los procedimientos estándar. Los filtros son acondicionados en armarios desecadores a aproximadamente un 20 % de humedad durante los 5 días en los que diariamente se pesa el filtro, con el objetivo de eliminar la mayor cantidad de humedad contenida en el filtro.

Igualmente una vez muestreados se vuelven a pesar bajo las mismas condiciones. La diferencia en masa del filtro blanco y muestreado, dividido por el volumen de aire capturado por el equipo, nos proporciona la concentración en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de material particulado en suspensión.

Todos los filtros fueron acondicionados, tratados y pesados antes y después del muestreo en los Laboratorios de la Unidad Asociada CSIC-UHU "Contaminación Atmosférica".

3.4.2.- Preparación de muestras para análisis químico total

Una vez obtenidas las concentraciones de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, se realiza el tratamiento previo al análisis basado en el método desarrollado por Querol et al. (2001).

Una fracción de cada filtro fue digerida en medio ácido para determinar las concentraciones de elementos mayores y traza (Ca, S, Al, Fe, V, K, Ti, Na, Mg, Mn, Pb, Sr, Ba, Zn, Cu, Cr, As, P, Ni, Co). La fracción de filtro, la mitad del filtro en caso de los circulares y aproximadamente 150 cm^2 en el caso de los rectangulares, se introduce en una bomba SAVILLEX de PFA de 60 ml (75 psi). Se añade 5 ml de HF y 2.5ml (Merck Suprapur 40%) de HNO_3 (Merck Suprapur 65%) y se cierra.

Posteriormente se introducen en una estufa convencional de laboratorio durante 8 horas (mínimo 4) a una temperatura de 90°C . Transcurrido este tiempo se saca la bomba de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Una vez enfriadas las bombas se abren y se añade 2.5 ml de HClO_4 con el fin de digerir la materia orgánica más resistente. La solución formada se evapora en una placa calefactora a 250°C .

Al evaporarse se obtiene un residuo seco o "perla". Este se disuelve al añadir 2.5 ml de HNO_3 y se enrasa hasta 50 ml con agua MiliQ en un matraz aforado para obtener una disolución al 5% en HNO_3 que se analiza mediante ICP-OES e ICP-MS.

Este procedimiento permite la total disolución de la muestra. El HNO_3 tiene la función de disolver la materia orgánica y carbonatos, mientras que HF disuelve los aluminosilicatos y el propio filtro (fibra de cuarzo). También se digieren blancos de filtros (cuyos contenidos en elementos analizados se substraen de las concentraciones de las digestiones de las muestras) y

patrones de referencia certificados de cenizas volantes (fly ash, NBS1633b) siguiendo las mismas pautas que Querol et al. (2001) para asegurar la calidad de los resultados analíticos.

Una vez obtenidas las soluciones, se etiquetan con su referencia y datos de localización y se almacenan en frío a una temperatura inferior a 5 °C.

Otra porción de filtro se somete a un proceso de **lixiviación** con agua de-ionizada grado mili-Q para la determinación de las fases solubles en agua (B^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , F^- , PO_4^{3-} y NH_4^+). En el caso de los filtros redondos, una cuarta parte del filtro y para los rectangulares un área de unos 75 cm². Esta fracción se introduce en un frasco KARTELL® de PE (polietileno) de doble tapón y se añade 30 o 50 ml de agua MiliQ, dependiendo de las dimensiones del filtro (redondo o rectangular, respectivamente). Las muestras se introducen en un baño de ultrasonidos durante 20 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente se dejan en estufa a 60 °C un mínimo de 6 horas. Transcurrido este tiempo el lixiviado se enfría a temperatura ambiente y se filtra con filtros de celulosa Whatman N°5. Como control, todo este proceso también se lleva a cabo con un filtro blanco.

Para el **análisis de Ctotal** se toma con un sacabocados un área de filtro muestreada de 4,9 cm². Seguidamente se dobla adecuadamente y se coloca en gradillas IWAKI® hasta su posterior análisis

3.4.3.- Instrumentación empleada en el análisis químico total

Se han empleado cuatro técnicas analíticas principales en la determinación de la composición química total del MPA (Figura 3.12):

- Espectrometría de masas (ICPMS)
- Espectrometría óptica (ICPOES)
- Cromatografía Iónica (CI)
- Análisis de Ctotal mediante LECO

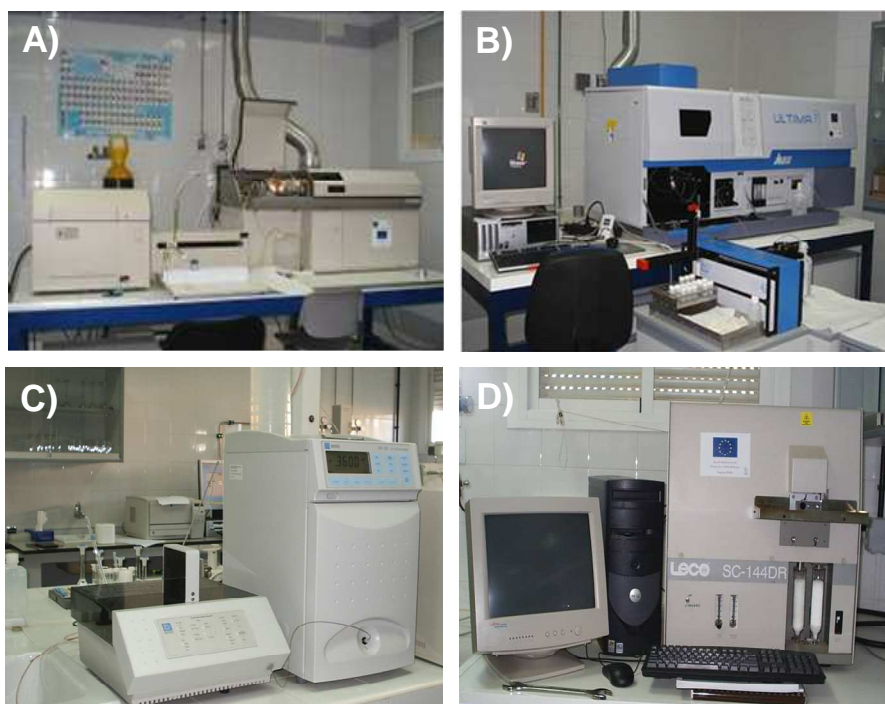


Figura 3.12.-Resumen de la instrumentación empleada en la determinación de la composición química total del MPA. A) ICPMS, B) ICPOES, C) Cromatógrafo iónico, D) Analizador LECO.

Mediante **ICP-MS** fueron analizados los siguientes elementos: Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn, As, Co, Li, Be, Sc, Ga, Ge, Se, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, S, Sn, Sb, Cs, Hf, Ta, Bi, Hg, Tl, W, Tierras Raras (La aLu), U y Th. La sintonía de ICP-MS se realiza con una solución constituida por 10 ppb de ^7Li , ^{89}Y y ^{205}Tl , obteniendo una sensibilidad inferior al 5% RSD (Relative Estándar Deviation) para cada masa de la solución de sintonía. Se empleó una calibración externa, utilizándose para ello un blanco y standards de 1, 10, 50 y 100 ppb, 5% en HNO_3 . Los standards de calibración utilizados son las soluciones multielementales Spec 1 (REE), Spec 2 (alcalinos, alcalinotérreos y metales) y Spec 4 (Nb, Y, Ta y Zr). La precisión y exactitud medida de la mayoría de los elementos se encuentra en el rango de 5-10% y fueron determinadas mediante el análisis repetido del estándar internacional NBS1663b (cenizas volantes). El límite de detección para la mayoría de los elementos es 0.01 ppb.

Mediante Espectroscopía de Emisión Atómica con Fuente de Plasma Acoplado por Inducción (**ICP- OES**, ULTIMA2 JOBIN IBON) se obtuvieron las concentraciones de los elementos: Ca, S, Al, Fe, V, K, Ti, Na, Mg, Mn, Pb, Sr, Ba, Zn, Cu, Cr, Ni y P. Varios de estos elementos (Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr y Zn) se determinan por ambas técnicas analíticas, dependiendo de su concentración se escogerá el equipo con el límite de detección más adecuado.

Las soluciones resultantes de la lixiviación de los filtros fueron analizados mediante **Cromatografía Iónica** para la cuantificación de aniones y cationes solubles. El equipo utilizado fue un Cromatógrafo Iónico DX-120 DIONEX con columna separadora de aniones IonPac AS9-HC 4x250mm y membrana supresora ASRS-ULTRA II (4-mm). Se utilizó carbonato de sodio suprapur 9mM como eluyente en régimen isocrático a un flujo de 1mL/min.

Se establecieron distintos rangos en función de la concentración de las muestras. Para la preparación de los estándares de calibración se utilizaron patrones para cromatografía de 1000 ppm de Merck. Los límites de detección del método para los distintos aniones son: 0.1 ppm para fluoruros, bromuros y nitritos, 0.3 ppm para nitratos y 0.5 ppm para cloruros y sulfatos.

La concentración de C_{total} se ha determinado mediante un Analizador **Elemental LECO® SC-144DR**. Durante el proceso de análisis la muestra se combustiona completamente con O_2 puro a una temperatura de aproximadamente 1300 °C. En este caso se utilizó un estándar LECO® de 1 % en C y filtros blancos para el control del análisis. Las navetas portamuestras fueron sometidas previamente a un choque térmico de 1200°C con objeto de reducir la presencia de cualquier compuesto de C. La secuencia de análisis consistió en el análisis de 2 blancos, 2 standard 1%, 8 muestras, 2 standard 1%, 8 muestras, etc. La precisión y exactitud de la medida fue contrastada con el análisis repetido del Standard LECO® de 1%, siendo inferior al 2%.

Además de estas determinaciones directas, se realizaron otras indirectas a partir de los datos analíticos: $SO_4^{2-}{}_{marino}$, SiO_2 , CO_3^{2-} y OC + EC.

El $SO_4^{2-}{}_{marino}$ se ha determinado a partir de la concentración de Na^+ (de origen mayoritariamente marino) según el ratio molar SO_4^{2-}/Na^+ en agua marina (8.33 eq/eq, Drever, 1982). El $SO_4^{2-}{}_{no\ marino}$ se obtiene de la substracción del $SO_4^{2-}{}_{marino}$ del SO_4^{2-} total analizado.

Las concentraciones de SiO_2 y CO_3^{2-} , fueron determinadas a partir de ecuaciones experimentales desarrolladas en estudios previos (Querol et al., 2001), donde $SiO_2=3*Al_2O_3$ y $CO_3^{2-}=1.5*Ca+2.5*Mg$.

Los niveles de carbono total incluyen carbono no mineral (C_{nm}) y carbono mineral (C_m). El C_{nm} equivale a la suma de OC+EC y se obtuvo sustrayendo del carbono total el carbono contenido en los carbonatos.

Para el cálculo del C_m se supone que el Ca se encuentran formando $CaCO_3$, sin embargo el Ca puede estar también asociado al sulfato (yeso primario o secundario), a silicatos o nitratos. Luego es posible que haya una ligera sobrestimación del C_m que origina una ligera subestimación de los niveles de OC+EC.

3.4.4.- Análisis de Especies de Arsénico

En la determinación de las especies de As se ha empleado una porción de filtro de área igual a 1.2 cm² según la metodología descrita por Oliveira, (2006). Se ha utilizado como solución extractante 100 m mol l-1 NH₂O·HCl. La extracción fue asistida con radiaciones microondas (100W) durante 4 minutos. El extracto líquido resultante se filtra utilizando filtros de jeringa de 0.45 µm. El tiempo transcurrido entre la extracción y el análisis es siempre inferior a una hora. Este procedimiento de extracción de especies de As en muestras de material particulado ha sido aplicado satisfactoriamente en muestras de TSP (Oliveira et al., 2005), PM₁₀ (Sánchez-Rodas et al., 2007) y PM_{2.5} (Sánchez de la Campa et al., 2008).

La determinación individual de las especies de As se llevó a cabo mediante el acoplamiento instrumental de Cromatografía Líquida de Alta resolución, Generación de Hidruros y Espectrometría de Fluorescencia Atómica (HPLC-HG-AFS) (Gómez-Ariza et al., 2000). Esta técnica permite la separación mediante un procedimiento cromatográfico de las especies As (III) y As (V) en un tiempo de análisis de 10 minutos alcanzándose unos límites de detección de 0.1 ng/m³ para As(III) y 0.4 ng/m³ para As (V). Para la validación y control del método, se empleó el material de referencia RSM-1633b Cenizas Volantes (NIST, Gaithersburg, MD, USA).



Figura 3.13.- Acoplamiento instrumental de Cromatografía Líquida de Alta Resolución, Generación de Hidruros y Espectrometría de Fluorescencia Atómica (HPLC-HG-AFS) para la determinación de las especies As (III) y As (V).

3.4.5.- Análisis de metales mediante PIXE

Las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5-10} tomadas con el captador Streaker han sido analizadas con la técnica PIXE (Particle Induced X-ray Emission) mediante el empleo de un acelerador 3 MV Tandem en los laboratorios LABEC del INFN- Universidad de Florencia, Italia. El trabajo

ha sido realizado en colaboración con la Dra. Isabel García Orellana del Centro Nacional de Aceleradores de la Universidad de Sevilla-CSIC-Junta de Andalucía y la Dra. Silvia Nava, Investigadora del Istituto Nazionale di Fisica Nucleare INFN-Sezione di Firenze. Esta técnica ha sido previamente aplicada al análisis de aerosoles en ambientes industriales (Chiari et al., 2006a) y urbanos (Chiari et al., 2006b).

Se han analizado un total de 300 muestras horarias de PM_{2.5-10} y PM_{2.5}. Estas muestras corresponden a una semana de muestreo (16-21/10/2007). Mediante esta técnica PIXE se han determinado las concentraciones horarias de los elementos traza (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr y Pb) y mayoritarios (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca) en ambas fracciones.

El haz de protones con una energía de 3 MeV e intensidad entre 20–30 nA, escanea las diferentes bandas correspondientes a cada hora de muestreo. Cada una de ellas es irradiada durante 200 segundos aproximadamente. El espectro resultante es ajustado mediante el software GUPIX. Las concentraciones se han obtenido mediante una curva de calibración a partir del análisis de una serie de standards de densidad de área conocida. La incertidumbre fue aproximadamente del 5% debido principalmente a las incertidumbres de los standards (Chiari et al., 2006a). Los límites de detección mediante esta técnica ascienden a 10 ng/m³ para elementos de bajo número atómico (*Z*) y aproximadamente 1 ng/m³ para elementos con valores de *Z* intermedios.

3.5.- Campañas intensivas de muestreo de focos industriales

Desde el año 2001 el grupo formado por la Unidad Asociada CSIC-UHU “Contaminación Atmosférica”, el Instituto Jaume Almera (IJA-CSIC, Barcelona) y el Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM, Valencia) han realizado diez campañas intensivas de muestreo en las tres zonas industriales de Andalucía (Huelva, Campo de Gibraltar y Bailén) dentro de los Planes de Calidad Ambiental desarrollados por la Junta de Andalucía. La realización de campañas intensivas de muestreo en las zonas de estudio permite la caracterización granulométrica y química de los focos de emisión de los polígonos industriales. Esta base de datos junto a las campañas de muestreo realizadas en los años 2006 y 2007 en la provincia de Huelva (septiembre 2006 y Febrero y Octubre 2007) son de gran utilidad en la identificación del perfil geoquímico de los principales focos industriales muestreados, facilitando la asignación de fuentes. Esta metodología ya ha sido empleada en otros trabajos (e.g. Alastuey et al., 2006; Sánchez de la Campa et al., 2007)

El último fin es identificar los elementos trazadores de cada foco industrial, para así evaluar su impacto en la composición química del material particulado atmosférico en las estaciones de muestreo seleccionadas. El muestreo en la proximidad del foco, y no en chimenea, nos permite detectar la formación de partículas secundarias a partir de los precursores gaseosos. La instrumentación y metodología empleada en las campañas de muestreo se describe a continuación:

- Dos *captadores de alto volumen (MCV)* equipados con cabezales de corte PM_{10} y $PM_{2.5}$. Estas muestras serán utilizadas para la caracterización química de los focos industriales además de obtener la concentración de partículas por el método gravimétrico. (Figura 3.14.A)
- Un *espectrómetro láser GRIMM* modelo 1107 para el registro en tiempo real los niveles de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 con resolución minutal. Los datos registrados con este equipo aportan información sobre la concentración y granulometría de las partículas. (Figura 3.14-A).
- Una unidad móvil del CEAM (Centro de Estudio Atmosféricos del Mediterráneo) se desplaza a la zona de estudio para cada campaña de muestreo. Esta unidad está equipada con un *monitor automático de medida de SO_2* convencional

(ThermoEnvironment) con toma de muestra en superficie y un *sistema de teledetección espectroscópico (COSPEC V)* para la detección de la concentración de SO₂ sobre la vertical del vehículo, complementados con los registradores e instrumental complementario necesario para la operación en movimiento. (Figura 3.14-B)

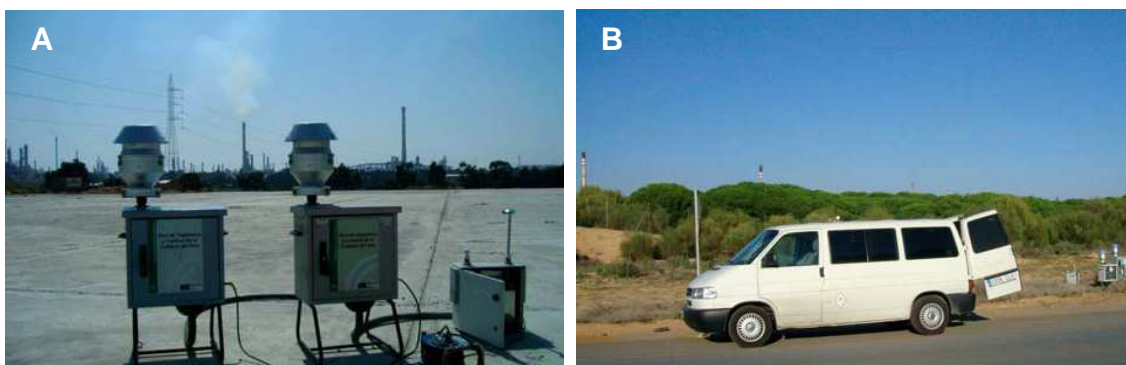


Figura 3.14. Instrumentación utilizada en las campañas intensivas de muestreo. A) Captadores de alto volumen (PM₁₀ y PM_{2.5}) y Espectrómetro láser GRIMM. B) Unidad Móvil (CEAM). Las fotografías corresponden a la campaña realizada en Huelva en marzo de 2007.

La identificación de las zonas de impacto del penacho en el entorno de la industria se realiza con la medición en tiempo real de gases (SO₂ en superficie y altura) con los equipos de la Unidad Móvil y los niveles de partículas registrados con el espectrómetro láser GRIMM. Se realizan diferentes cortes para identificar la trayectoria de los penachos en altura y su posible impacto en superficie. Una vez se detectan niveles anormalmente altos de estos parámetros se ponen en funcionamiento los captadores de alto volumen para el muestreo sincrónico de ambas fracciones, PM₁₀ y PM_{2.5}. EL muestreo se mantiene durante el periodo en que tiene lugar el impacto en superficie de modo que no se diluya la muestra.

En la Tabla 3.4 se resumen las campañas de muestreo realizadas en las tres zonas de estudio. En cada campaña se detalla las fuentes antropogénicas muestreadas, fracción de material particulado (PM₁₀, PM_{2.5}) y la fecha de muestreo. Los filtros recogidos se han analizado de acuerdo a la metodología descrita en los Apartados 3.4.2. y 3.4.3.

Como se observa en la Tabla 3.4, hay industrias cuyo perfil geoquímico se ha caracterizado en varias ocasiones con objeto de conocer si existen variaciones en la composición a lo largo del tiempo. Se ha elegido el muestreo más representativo en cuanto a niveles de material particulado, especies químicas y escenario meteorológico más favorable para el impacto del penacho en superficie.

Tabla 3.4.- Campañas de muestreo intensivas realizadas en la provincia de Huelva, Campo de Gibraltar y Bailén entre los años 2001 y 2007. Se indica las emisiones industriales muestreadas en cada campaña y la fracción granulométrica de MPA.

	Campaña	Fuente Antropogénica	PM	Fecha
Huelva	Marzo 2001 (Sánchez de la Campa, 2003)	Tioxide + Petroquímica	-	25/03/2001
		Descarga Puerto	-	26/03/2001
		Fertiberia Sulfúrico	PM ₁₀	27/03/2001
		Fertiberia Sulfúrico	PM ₁₀	29/03/2001
	Julio 2001 (Sánchez de la Campa, 2003)	Fertiberia Sulfúrico + Resuspensión pirita	PM ₁₀ PM _{2.5}	09/07/2001
		Atlantic Copper	PM ₁₀ PM _{2.5}	09/07/2001
		Fertibera Fosfórico + Rhodia	PM ₁₀ PM _{2.5}	10/07/2001
		Balsa Fosfoyesos	PM ₁₀ PM _{2.5}	11/07/2001
		Petroquímica + Tioxide	PM ₁₀ PM _{2.5}	11/07/2001
		FMC Foret	PM ₁₀ PM _{2.5}	12/07/2001
	Septiembre 2006	Aurecan	PM ₁₀ PM _{2.5}	05/09/2006
		Atlantic Copper	PM ₁₀ PM _{2.5}	05/09/2006
		Fertiberia + Foret	PM ₁₀ PM _{2.5}	05/09/2006
		Tioxide1	PM ₁₀ PM _{2.5}	06/09/2006
		Tioxide 2	PM ₁₀ PM _{2.5}	07/09/2006
		Fosfórico + Atlantic Copper	PM ₁₀ PM _{2.5}	07/09/2006
	Marzo 2007	Atlantic Copper	PM ₁₀ PM _{2.5}	14/03/2007
		Fertiberia	PM ₁₀ PM _{2.5}	15/03/2007
		Rhodia + Foret	PM ₁₀ PM _{2.5}	15/03/2007
		Atlantic Copper (horno)	PM ₁₀ PM _{2.5}	15/03/2007
Refinería CEPESA		PM ₁₀ PM _{2.5}	16/03/2007	
Octubre 2007	Atlantic Copper 1	PM ₁₀ PM _{2.5}	17/10/2007	
	Atlantic Copper 2	PM ₁₀ PM _{2.5}	17/10/2007	
	Refinería CEPESA	PM ₁₀ PM _{2.5}	18/10/2007	
	Fertiberia	PM ₁₀ PM _{2.5}	18/10/2007	
Bailén	Septiembre 2003	Alfarería Rusilló (M)	PM ₁₀ PM _{2.5}	09/09/2003
		Cerámica Pradas (L)	PM ₁₀ PM _{2.5}	10/09/2003
		Cerámica Alcobón (L)	PM ₁₀ PM _{2.5}	10/09/2003
		Cerámica Alameda (L)	PM ₁₀ PM _{2.5}	11/09/2003
		Cerámica Odisea (M)	PM ₁₀ PM _{2.5}	11/09/2003
	Febrero 2004	Cerámica Pradas (L)	PM ₁₀ PM _{2.5}	17/02/2004
		Camiones Transporte	PM ₁₀ PM _{2.5}	17/02/2004
		Cerámica Gayga (L)	PM ₁₀ PM _{2.5}	17/02/2004
		Alf San Cristobal (M)	PM ₁₀ PM _{2.5}	17/02/2004
		Cerámica Hnos Núñez (L)	PM ₁₀ PM _{2.5}	17/02/2004
		Cerámica Hnos Núñez (L)	PM ₁₀ PM _{2.5}	18/02/2004
		Alfarería Maysa (M)	PM ₁₀ PM _{2.5}	18/02/2004
	Cerámica Gral Castaños (L)	PM ₁₀ PM _{2.5}	19/02/2004	
	Julio 2004	Cerámica Merino y Troyano (M)	PM ₁₀ PM _{2.5}	05/07/2004
		Cerámica Europa (L)	PM ₁₀ PM _{2.5}	05/07/2004
Camiones Transporte		PM ₁₀ PM _{2.5}	06/07/2004	
Alfarería Núñez (M)		PM ₁₀ PM _{2.5}	06/07/2004	
Alfarería Rusilló (M)		PM ₁₀ PM _{2.5}	06/07/2004	
Dolores García Bazategui (L)		PM ₁₀ PM _{2.5}	06/07/2004	
Cerámica Bailén (L)	PM ₁₀ PM _{2.5}	07/07/2004		
Campo de Gibraltar	Agosto 2003	ACERINOX	PM _{2.5}	20/08/2003
		Petroquímica	PM ₁₀	20/08/2003
	Enero 2004	Desvío Puente Mayorga	PM ₁₀ PM _{2.5}	26/01/2004
		Barriada CEPESA	PM ₁₀ PM _{2.5}	27/01/2004
Enero 2004	Acerinox (entrada CTLB)	PM ₁₀ PM _{2.5}	27/01/2004	
	Interquisa	PM ₁₀ PM _{2.5}	28/01/2004	

3.6.- Análisis de Contribución de Fuentes

Una vez obtenidas las series de concentraciones de PM₁₀ y PM_{2.5} y composición química del material particulado atmosférico entre enero de 2006 y diciembre de 2007 se ha realizado un análisis de identificación y contribución de fuentes en cada zona industrial.

Existen diferentes modelos receptores (Viana et al., 2008). Tradicionalmente en la zona de estudio se ha aplicado el Análisis de Componentes Principales (ACP). En esta Tesis se ha aplicado el modelo receptor Positive Matrix Factorization (PMF, Paatero and Tapper, 1994) para el cálculo de la contribución y los perfiles químicos de las fuentes de MPA en las tres áreas industriales de Andalucía. El PMF es una técnica de optimización por mínimos cuadrados en la cual el modelo de ajuste está basado en el balance de materia. Una descripción del método está disponible en Amato et al., 2009a. En este estudio se ha aplicado la versión PMF2, Bilinear Positive Matrix Factorization (Paatero, 1997), basado en el modelo PMF, que resuelve la siguiente ecuación:

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

En la ecuación, x_{ij} representa la concentración media de la especie j en la muestra i , f_{kj} es la fracción másica de la especie j en la fuente k (perfil de cada una de las fuentes), g_{ik} es la concentración con la que la fuente k contribuye a la muestra i (contribución de cada una de las fuentes) y e_{ij} es la parte de las medidas que no puede ser explicada por el modelo, llamada residual.

A diferencia del ACP aplicado hasta ahora en la zona de estudio, el modelo PMF utiliza una matriz de concentración de los elementos analizados en el MPA y una matriz de incertidumbre de la medida, de forma que cada dato experimental es pesado por su incertidumbre analítica.

Las incertidumbres de cada medida se han calculado a partir de la desviación estándar de las concentraciones de las especies en los filtros blancos y las incertidumbres analíticas. En la matriz de datos, las concentraciones no disponibles fueron sustituidas por la media geométrica de las concentraciones de dichas especies en el total de muestras siendo la incertidumbre cuatro veces la media geométrica de las concentraciones determinadas para cada especie. Las concentraciones de las especies cuya concentración se situó por debajo del límite de detección se le asignó una incertidumbre de 10 veces la media geométrica.

Aplicando este modelo a los datos de composición química del MPA en las estaciones de muestreo, se han identificado una serie de factores que corresponde a diferentes fuentes de MPA. Se han determinado su perfil químico característico y calculado la varianza explicada de cada especie en cada factor. Finalmente se ha cuantificado el aporte promedio de estos factores a los niveles medios diarios y anuales de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en cada estación de muestreo.

4.- NIVELES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MPA EN EL ENTORNO DE LA RÍA DE HUELVA

En este capítulo se realiza una descripción de los niveles y composición química del MPA en las estaciones de muestreo Campus (fondo urbano con influencia industrial) y El Arenosillo (fondo rural), las cuales son representativas del Entorno de la Ría de Huelva. Se realizará un estudio de la variación de los niveles de gases contaminantes y un estudio de parámetros meteorológicos. También se interpretará la variabilidad y evolución temporal de los niveles de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 registrados en la ciudad de Huelva, a distintas escalas temporales (diaria, mensual y anual). En cuanto a los resultados de composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$, se compararán con los obtenidos en otras estaciones de España, se estudiarán en función del origen de las masas de aire y por último se realizará una contribución de fuentes de MPA en la provincia de Huelva en el periodo 2006-2007.

4.1.-. Estudio de parámetros meteorológicos

Las concentraciones de MPA están influenciadas por la dinámica atmosférica regional, sinóptica y local. Para su interpretación a una mayor escala se han empleado las herramientas descritas en el Apartado 3.3, tales como imágenes satélite, modelos y mapas pronóstico. A escala local se han estudiado variables meteorológicas como la temperatura, humedad relativa, precipitación y dirección del viento medidas en la estación meteorológica de la Autoridad

Portuaria de Huelva (APH) ubicada en las instalaciones del Puerto Exterior de Huelva al SE de la ciudad a una altura de 40 m.

La temperatura media anual durante los años 2006 y 2007 fue 18.0 °C y 17.5 °C respectivamente. En la Figura 4.1, se muestra la evolución estacional de los parámetros meteorológicos registrados en Huelva entre enero 2006 y diciembre 2007. La temperatura registrada en Huelva tiene una marcada estacionalidad con máximos estivales y mínimos observados en los meses de diciembre y enero de 2006 y 2007. El mes más caluroso fue julio tanto en el año 2006 como en 2007, superándose los 40 °C en varias ocasiones en verano. El mes más frío fue enero, cuando las mínimas rondan los 7 °C y las máximas los 17 °C.

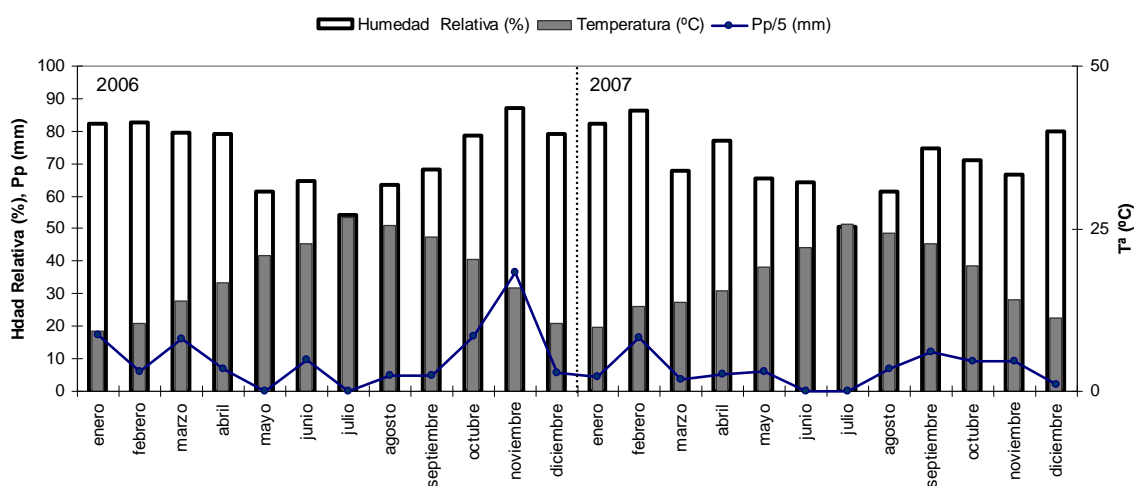


Figura 4.1.- Datos de temperatura (°C) y humedad relativa (%) media y precipitación acumulada (mm) mensual registrada durante el periodo enero 2006 a diciembre 2007 en la estación meteorológica de la Autoridad Portuaria de Huelva (APH).

La humedad relativa media mensual registrada varía entre el 50% en los meses de verano, con mínimos en el mes de julio, y los máximos valores del 80% de humedad relativa obtenidos en los meses invernales, desde noviembre a febrero.

Los dos años que comprenden el periodo de estudio en Huelva presentan una meteorología bien diferenciada. El año 2006 fue especialmente caluroso de carácter extremadamente cálido y de carácter húmedo desde el punto de vista pluviométrico con una precipitación anual acumulada de 627 mm. Por otra parte el año 2007 según los datos de temperatura y precipitación registrados puede considerarse de carácter frío y seco con una pluviometría anual acumulada de 378 mm.

En la Figura 4.2, se muestra un diagrama de rosa de vientos (% frecuencia) a partir de datos diezminutales. Se han observado patrones que se repiten en los dos años de estudio por lo

que se presenta en conjunto el periodo 2006-2007. Además, en la Tabla 4.1, Figura 4.3 y Figura 4.4 se detalla la frecuencia de dirección de viento registrada en cada mes entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

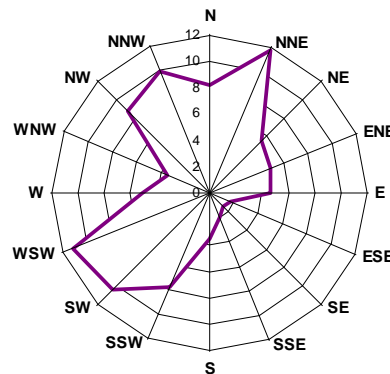


Figura 4.2- Diagramas de frecuencia de dirección (%) del viento en los años 2006 y 2007 en la Estación Meteorológica de la Autoridad Portuaria de Huelva.

La dirección del viento en la zona de estudio está claramente condicionada por la orografía de las cuencas de los Ríos Tinto y Odiel (Mantilla E; V Informe dentro de Plan Calidad del Aire de Huelva). Hay que destacar la ausencia de vientos de componentes del segundo cuadrante, con una frecuencia muy baja del 8.6% en el periodo de estudio. De este modo se han identificado tres componentes principales:

- 1) Los vientos del primer cuadrante ($0-90^{\circ}$) presentan una frecuencia del 26.8% durante el periodo de estudio. Destacan los vientos de origen NNE con una frecuencia de 11.7%. Esta componente se identifica como el derrame en la cuenca del Río Tinto. Esta dirección se aprecia de forma predominante en los meses de enero, febrero y diciembre de 2006 y enero, octubre y diciembre de 2007.
- 2) Los vientos del tercer cuadrante ($180-270^{\circ}$) los cuales corresponden en parte al régimen diurno del ciclo de brisas con una frecuencia del 34.2%. En este cuadrante destaca los vientos de componentes SW y WSW con una incidencia en el periodo de estudio del 10.2 y 11.2%, respectivamente. Esta dirección preferencial se observa en todos los meses a excepción de enero, noviembre y diciembre de 2006 y enero, febrero, noviembre y diciembre de 2007.
- 3) Los vientos del cuarto cuadrante ($270-360^{\circ}$) presenta una frecuencia del 30.3% con una dirección predominante NW-NNW (8.8% y 9.9%). Esta dirección se interpreta como el retorno de la brisa como resultado de la canalización en la cuenca del Río Odiel.

Estos patrones de viento son muy similares a los descritos por otros autores en la zona de estudio (Sánchez de la Campa et al. 2007; Adame et al. 2009).

Tabla 4.1- Tabla de frecuencia mensual (%) de dirección del viento para los años 2006 y 2007 en la Estación Meteorológica de la APH (Autoridad Portuaria de Huelva).

% FREC.	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	2006
N	13.3	13.2	4.8	7.1	10.7	4.0	8.5	6.3	8.2	4.0	6.2	9.6	8.1
NNE	22.1	22.5	5.5	7.4	4.9	4.0	7.0	5.9	7.5	7.5	10.6	23.9	10.9
NE	9.7	10.2	1.8	4.0	2.2	3.4	3.7	2.7	2.5	5.1	6.9	11.2	5.4
ENE	10.1	10.7	1.6	3.1	2.2	2.4	1.0	0.9	0.5	3.9	9.2	13.7	5.0
E	9.0	9.5	2.2	4.1	2.0	1.7	1.2	0.7	1.2	5.6	12.1	8.0	4.8
ESE	2.2	2.4	2.8	1.6	0.9	1.2	1.5	0.5	0.7	2.1	5.9	2.0	1.9
SE	2.0	1.9	1.2	1.7	0.6	1.2	0.8	0.5	0.7	3.0	5.3	1.3	1.7
SSE	0.8	0.5	3.5	3.6	1.6	5.3	0.8	1.1	1.1	5.9	8.3	1.1	2.8
S	1.1	1.1	5.2	5.0	3.3	11.3	2.3	6.1	3.4	10.2	3.3	0.3	4.4
SSW	2.7	2.7	13.4	11.9	10.9	12.5	6.4	11.2	10.5	14.4	6.9	0.9	8.6
SW	1.9	1.8	16.0	13.0	12.9	15.9	14.8	18.8	13.0	13.2	6.6	2.1	10.7
WSW	2.0	1.8	18.8	11.6	11.5	13.3	18.6	17.7	16.6	8.3	2.3	3.0	10.2
W	3.0	2.9	6.6	6.6	6.3	4.2	6.5	6.8	7.5	3.7	2.2	2.6	4.9
WNW	3.0	2.3	4.2	3.1	3.0	2.3	2.9	4.6	4.2	2.5	4.4	4.4	3.4
NW	8.0	7.5	5.7	9.5	9.8	9.0	10.4	8.2	11.9	5.8	5.6	8.7	8.4
NNW	9.2	9.1	6.9	6.7	17.2	8.2	13.7	7.9	10.5	4.8	4.1	7.1	8.9
% FREC.	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	2007
N	11.0	5.8	11.0	6.3	7.2	7.7	6.9	8.3	6.4	11.3	8.6	9.5	8.2
NNE	31.3	8.0	12.0	10.4	8.1	5.2	4.5	6.6	8.3	16.3	22.3	20.2	12.6
NE	10.7	5.3	3.9	5.6	3.0	1.3	0.9	3.3	5.5	7.1	12.1	10.8	5.7
ENE	7.1	3.6	4.6	4.0	2.1	1.3	0.4	1.2	2.8	4.0	14.2	12.1	4.8
E	5.1	2.0	3.3	6.9	1.9	0.5	0.3	2.7	3.6	5.7	8.3	12.9	4.3
ESE	1.6	1.6	0.8	2.0	0.3	0.2	0.2	1.3	2.6	1.6	1.2	4.0	1.4
SE	1.3	2.2	0.5	1.3	0.5	0.4	0.3	1.0	2.1	0.9	0.8	2.4	1.2
SSE	1.7	0.7	0.7	2.6	1.7	0.6	0.5	1.4	3.5	1.2	0.7	1.4	1.4
S	1.4	1.4	1.2	2.1	2.7	2.5	2.0	3.2	6.7	6.4	1.8	0.7	2.5
SSW	2.2	4.3	4.8	8.4	6.8	10.9	9.3	9.2	12.0	11.4	5.9	1.4	6.9
SW	3.1	12.4	7.5	9.2	11.4	19.6	12.1	11.6	14.4	10.5	5.2	2.1	9.9
WSW	2.8	17.5	9.7	9.6	17.6	21.7	19.4	17.4	13.7	4.9	3.9	2.7	12.2
W	3.1	6.0	5.5	4.9	6.8	7.4	7.1	5.9	6.3	3.6	2.9	1.7	5.2
WNW	4.0	5.0	5.3	5.0	4.1	2.5	3.0	2.2	3.2	3.7	2.6	2.2	3.5
NW	6.9	12.9	12.8	11.8	14.5	7.7	10.1	8.6	4.9	6.7	5.7	7.2	9.2
NNW	6.6	11.3	16.2	9.8	11.4	10.2	23.1	16.2	4.1	4.7	3.9	8.6	11.0

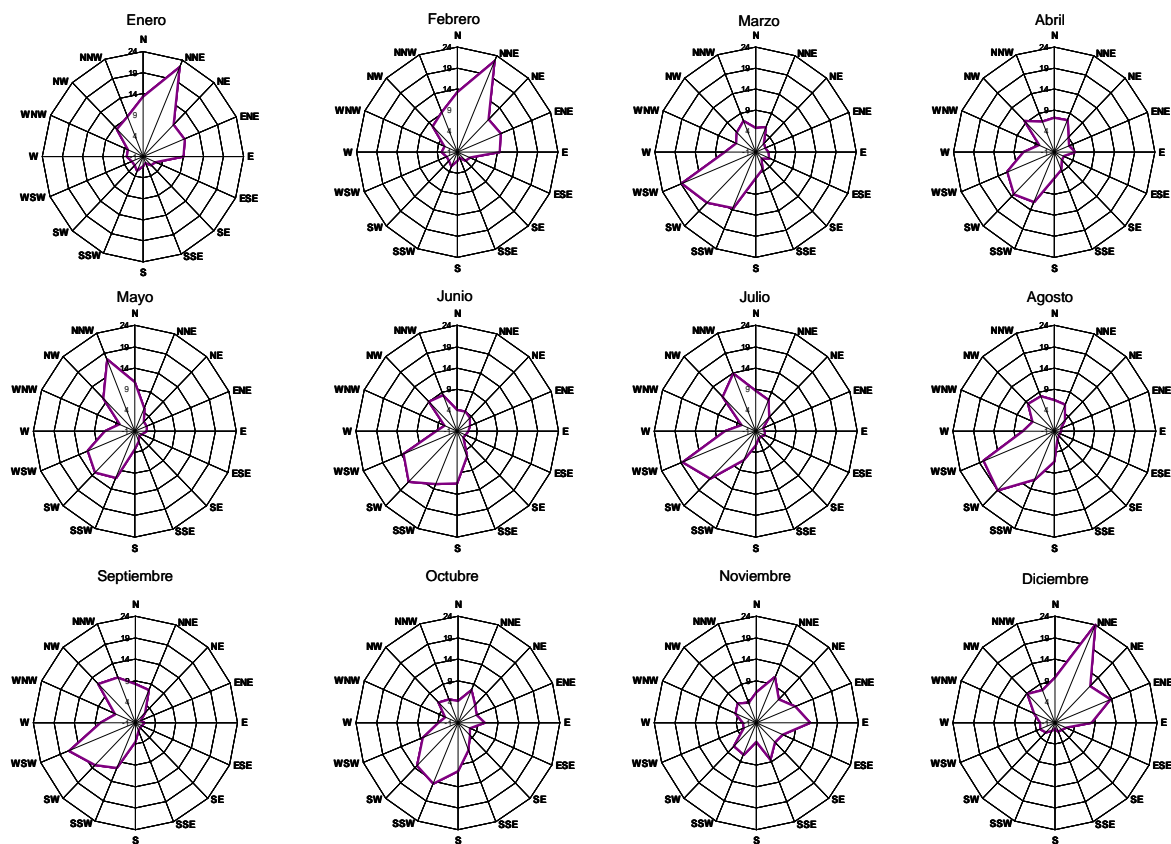


Figura 4.3- Diagramas mensuales de dirección del viento (%) registrados en la Estación Meteorológica de la APH entre enero de 2006 y diciembre de 2006.

Al tratarse de una zona costera, las brisas juegan un papel importante en el transporte y dispersión de los contaminantes en el Entorno de la Ría de Huelva. Las brisas ocurren con mayor frecuencia durante los meses de verano (Adame et al., 2005). Estas componentes están bien representadas durante los meses de mayo a septiembre del el periodo de estudio (Figura 4.3_A y Figura 4.3_B). En los meses de invierno y otoño las brisas son menos intensas ya que se solapan con las direcciones predominantes.

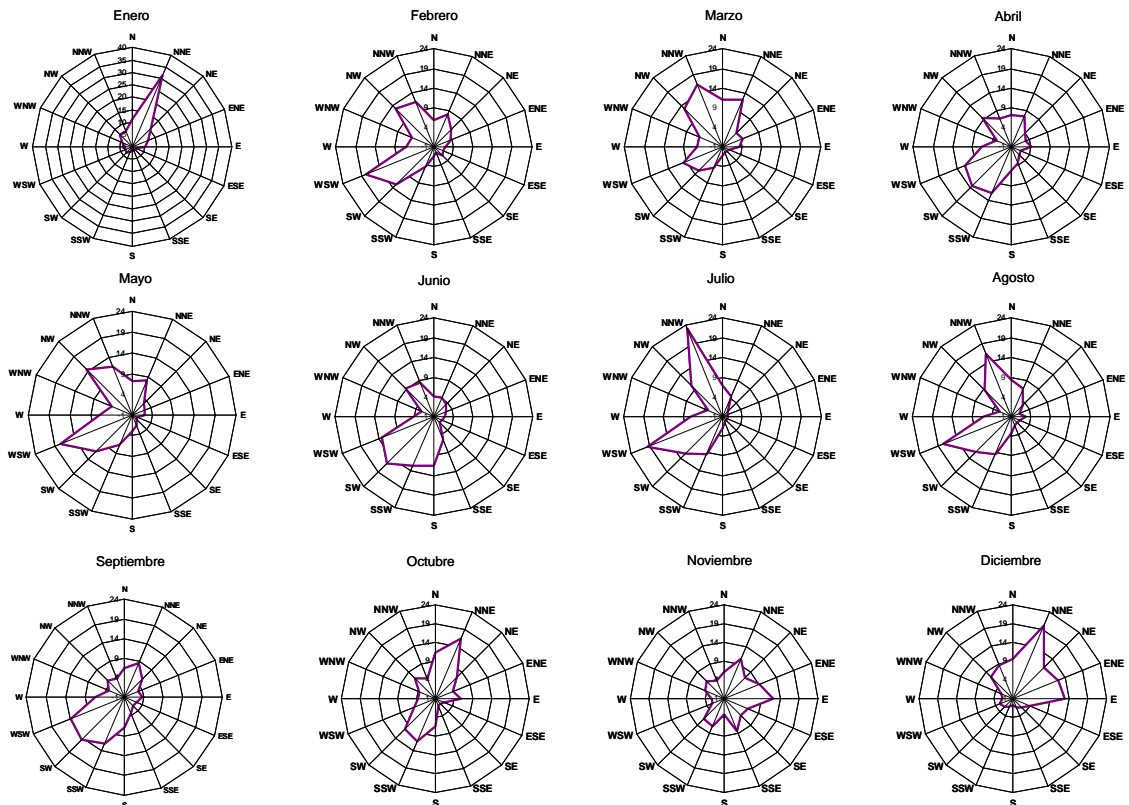


Figura 4.4- Diagramas mensuales de dirección del viento (%) registrados en la Estación Meteorológica de la APH entre enero de 2007 y diciembre de 2007.

En la Figura 4.5 se ha representado la dirección y velocidad del viento entre los días 10 y 13 de junio de 2007. En este periodo se observan los ciclos diarios típicos de brisas. El viento sopla de componente SW-WSW durante el día (de 12 a 24h) y cambia a dirección NW-NNW durante la noche (de 24h a 12h del día siguiente). Simultáneamente se observa como la velocidad del viento aumenta durante el día hasta alcanzar valores máximos a las 20:00 horas aproximadamente. El ciclo de la brisa, con entrada de la brisa del mar durante el día y retorno durante la noche, tiene una gran influencia en la dispersión de contaminantes.

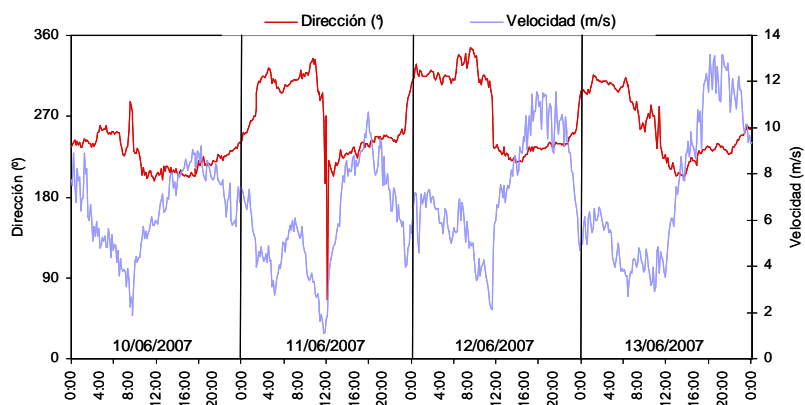


Figura 4.5.- Ciclos diarios de dirección y velocidad del viento entre el 10/06/2007 a las 00:00 y el 13/06/2007 a las 00:00 registrados en la estación meteorológica de la APH.

4.2.- Niveles y Evolución estacional de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ y contaminantes gaseosos

4.2.1.- Medidas en tiempo real de los niveles de contaminantes gaseosos

En este apartado se describe las concentraciones promedio anuales y mensuales de NO₂, SO₂ y O₃ registradas en la estación de Campus en la ciudad de Huelva entre enero de 2006 y diciembre de 2007 (Tabla 4.2). Estos gases están considerados como contaminantes atmosféricos y están regulados en el RD1073/2002 y la directiva 2008/50/CE.

Con objeto de contextualizar los dos años de muestreo y caracterizar la posible evolución temporal de estos gases, se ha estudiado un periodo más amplio en la estación de Campus comprendido entre enero de 2001 y diciembre de 2007. En este intervalo está incluido el periodo de muestreo objeto de este trabajo.

Tabla 4.2.- Valores medios mensuales y anuales de, NO₂, SO₂, y O₃ registrados en la estación de Campus durante los años 2006 y 2007.

μg/m ³	2006			2007			2006-2007		
	NO ₂	SO ₂	O ₃	NO ₂	SO ₂	O ₃	NO ₂	SO ₂	O ₃
Enero	11	5	50	23	5	40	17	5	45
Febrero	21	6	51	14	4	62	18	5	56
Marzo	13	6	49	14	4	78	14	5	64
Abril	19	5	67	14	5	86	16	5	76
Mayo	11	9	79	13	5	83	12	7	81
Junio	16	4	69	11	5	80	14	4	75
Julio	11	6	62	10	7	83	10	7	72
Agosto	13	6	86	3	6	82	8	6	84
Septiembre	12	8	68	5	5	75	9	6	71
Octubre	14	7	43	15	5	63	15	6	53
Noviembre	18	7	50	23	6	54	21	6	52
Diciembre	21	7	48	16	4	47	19	6	47
Promedio	15	6	60	14	5	69	14	6	65

En 2006 y 2007, los valores promedio anuales de dióxido de nitrógeno (NO_2) son muy similares (14 y $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente). Estos valores no superan el nivel de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ que entró en vigor en el año 2010 según el RD 2008/50/CE. El valor obtenido en el periodo 2006-2007 es similar al descrito en otros años en esta estación (Figura 4.6). El valor promedio para el periodo 2001-2007 asciende a $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Este gas presenta una estacionalidad muy marcada, observándose las máximas concentraciones en los meses de invierno.

La concentración de ozono troposférico (O_3) obtenida en 2006 y 2007 en la estación de Campus es elevada ($60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $69 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente). Según el gráfico de evolución estacional, las máximas concentraciones de este gas se registra en los meses de verano, debido fundamentalmente a la mayor incidencia de la radiación solar que favorece su formación (Figura 4.3) (Adame et al. 2009).

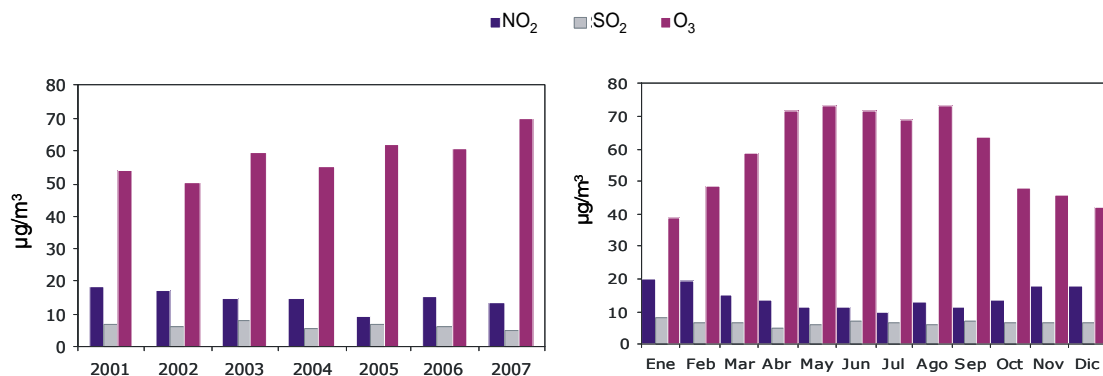


Figura 4.6.- Evolución de los promedios anuales y mensuales de O_3 , NO_2 y SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) registrados entre Enero de 2001 y Diciembre de 2007 en la estación de Campus.

El valor promedio anual de dióxido de azufre (SO_2) no es muy elevado, ascendiendo a $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2006 y 2007 respectivamente. No se observa un patrón de estacionalidad claro mensual o anual para este gas contaminante en la estación de Campus (Figura 4.6).

Aunque no existe límite anual, el RD 1073/2002 contempla un valor límite horario ($350 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y diario ($125 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para este contaminante. Estos límites horarios y diarios no han sido superados durante el periodo 2006-2007 en la estación de Campus. No obstante aunque no se superan los valores límite de SO_2 , uno de los hechos más relevantes que demuestran el impacto de las emisiones industriales en la ciudad de Huelva, son los altos niveles horarios de SO_2 que pueden alcanzarse.

En la Figura 4.7 se muestra un ejemplo de elevadas concentraciones de SO₂ durante el día 23 de junio de 2007. En este día, el mapa de frente muestra un centro de bajas presiones relativas de 1011 mbar en Andalucía. Se observa polvo de origen sahariano en las imágenes MODIS y pronóstico SKIRON. Además, las retrotrayectorias obtenidas con el modelo HYSPLIT, indican un origen norteafricano para las mismas. Entre 15:30h y 18:30h se observan altas concentraciones de SO₂ en la estación de muestreo de Campus, alcanzando un valor máximo horario de 150 µg/m³. En este caso las emisiones de SO₂ procedían del Polígono Industrial Punta del Sebo.

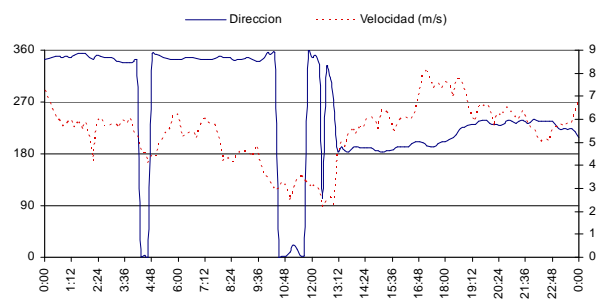
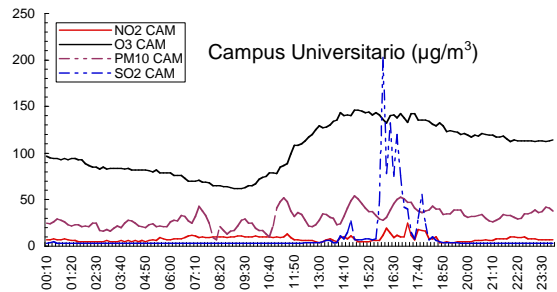
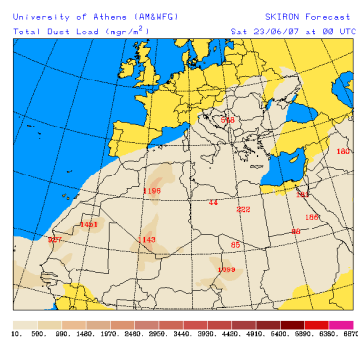
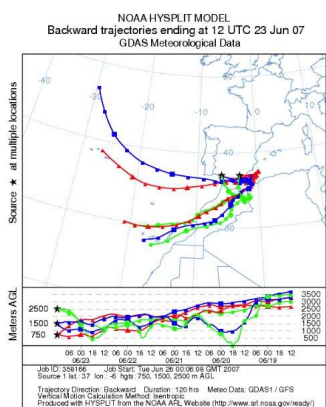
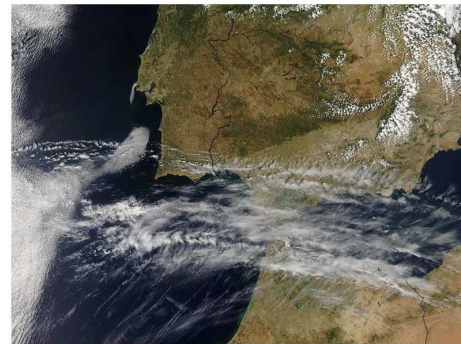
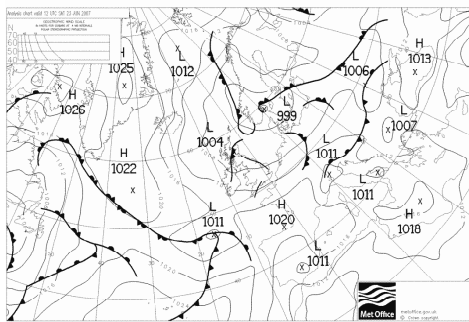


Figura 4.7.- Mapa de isobaras (Met-office), imágenes satélite (MODIS), retrotrayectorias (HYSPLIT), mapas de pronóstico de partículas (SKIRON) y diagramas de variación de la dirección y velocidad del viento y gases contaminantes y PM₁₀ en la estación de Campus de Huelva, mostrando un evento de altas concentraciones de SO₂ en el día 23 de junio de 2007.

4.2.2.- Medida en tiempo real de los niveles de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 .

En la estación de Campus se realizaron medidas en continuo de los niveles de MPA con un espectrómetro láser GRIMM 1107 (PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1) y un monitor de atenuación de la radiación Beta (PM_{10}) desde enero de 2006 a diciembre de 2007. La eficacia de muestreo de estos equipos ha sido muy alta (entre 91% y 96%). Durante el muestreo con el espectrómetro láser GRIMM 1107 se produjeron fallos en el suministro eléctrico y trabajos de mantenimiento que impidieron la continuidad de la serie de datos promedio horarios

Los niveles registrados con los equipos automáticos fueron corregidos aplicando el factor obtenido a partir de la comparación con equipos gravimétricos tal como se describe en el Capítulo 3. Durante los periodos sin datos de GRIMM, las series de PM_{10} fueron completadas con los datos horarios registrados con el equipo de atenuación Beta una vez corregida con el factor de intercomparación.

Los niveles medios anuales de MPA obtenidos por el equipo GRIMM 1107 fueron $37 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$, $20 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$ y $14 \mu\text{g}PM_1/\text{m}^3$ en el año 2006, y $40 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$, $20 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$ y $14 \mu\text{g}PM_1/\text{m}^3$ en el año 2007. Por otro lado las concentraciones de PM_{10} obtenidas en estos dos años con el equipo de atenuación Beta han sido $38 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ y $42 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$, respectivamente (Tabla 4.3). Los niveles medios anuales obtenidos con ambos equipos automáticos son similares a los obtenidos mediante los equipos gravimétricos en PM_{10} ($37 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ y $43 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ en 2006 y 2007, respectivamente) y en $PM_{2.5}$ ($18 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$ y $21 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$, en 2006 y 2007 respectivamente).

Tabla 4.3.- Medias mensuales y anuales de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ (µg/m³) registradas con los equipos automáticos (espectrómetro láser GRIMM 1107 y equipo de atenuación Beta entre enero de 2006 y diciembre de 2007 en la estación Campus en Huelva. n: número de superaciones del valor límite diario (VLD) de 50 µgPM₁₀/m³ a partir de los datos registrados con el espectrómetro láser GRIMM durante episodios saharianos y antrópicos.

	Campus 2006-2007						
	BETA	GRIMM			Superaciones VLD		
	PM ₁₀	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁	n(PM ₁₀ >50µg/m ³)	n (Saharinas)	n (Antrópicas)
Enero	32	43	24	18	8	0	8
Febrero	40	40	24	18	11	4	7
Marzo	33	30	17	11	1	0	1
Abril	37	38	22	16	8	4	4
Mayo	43	41	18	12	7	6	1
Junio	42	35	20	14	2	1	1
Julio	43	37	18	13	3	3	0
Agosto	47	47	25	19	7	3	4
Septiembre	38	36	13	8	0	0	0
Octubre	37	24	14	9	1	1	0
Noviembre	33	33	21	15	3	1	2
Diciembre	35	39	21	15	7	2	5
2006	38	37	20	14	58	25	33
Enero	50	52	27	21	14	6	8
Febrero	30	28	24	18	1	0	1
Marzo	36	36	17	11	6	2	4
Abril	33	33	22	16	2	2	0
Mayo	35	38	17	12	6	0	6
Junio	35	32	15	9	2	1	1
Julio	49	45	15	9	11	4	7
Agosto	53	40	20	14	6	2	4
Septiembre	46	37	25	18	2	2	0
Octubre	38	37	17	12	5	1	4
Noviembre	57	63	21	15	17	4	13
Diciembre	49	44	24	16	8	3	5
2007	42	40	20	14	80	27	53
2006-2007	40	39	20	14	69	26	43

En la Figura 4.8 se muestra la evolución mensual de los rangos PM₁, PM_{1-2.5} y PM_{2.5-10} registrados en la estación de muestreo de Campus en el periodo enero 2006 a diciembre de 2007.

Los niveles de partículas en la estación de Campus tienden a incrementar en los meses de verano (junio, julio y agosto) con concentraciones promedio mensuales máximas de PM₁₀ que ascienden a 47µg/m³ en agosto de 2006 y 45 µg/m³ en julio de 2007, de las que el 46 y 67% respectivamente, son partículas gruesas del rango PM_{2.5-10}. Esta tendencia coincide con la mayor frecuencia de llegada de masas de aire desde el Norte de África, cargadas de partículas mayoritariamente gruesas, en la época estival.

También se observan concentraciones elevadas durante todo el año, especialmente en los meses de enero y noviembre de 2007 (52 y 63 µgPM₁₀/m³, respectivamente) con una proporción de partículas gruesas PM_{2.5-10} igual a 48% y 66%.

La concentración media mensual de partículas PM₁ es más o menos constante durante todo el periodo variando entre valores de 8 µg/m³ y 21 µg/m³. Destaca la elevada proporción

de partículas finas PM_{10} registrada en los meses de noviembre de 2006 (46%) y febrero y septiembre de 2007 (67% y 49%, respectivamente). Estas partículas finas se relacionan con actividades antrópicas como puede ser el tráfico o la industria.

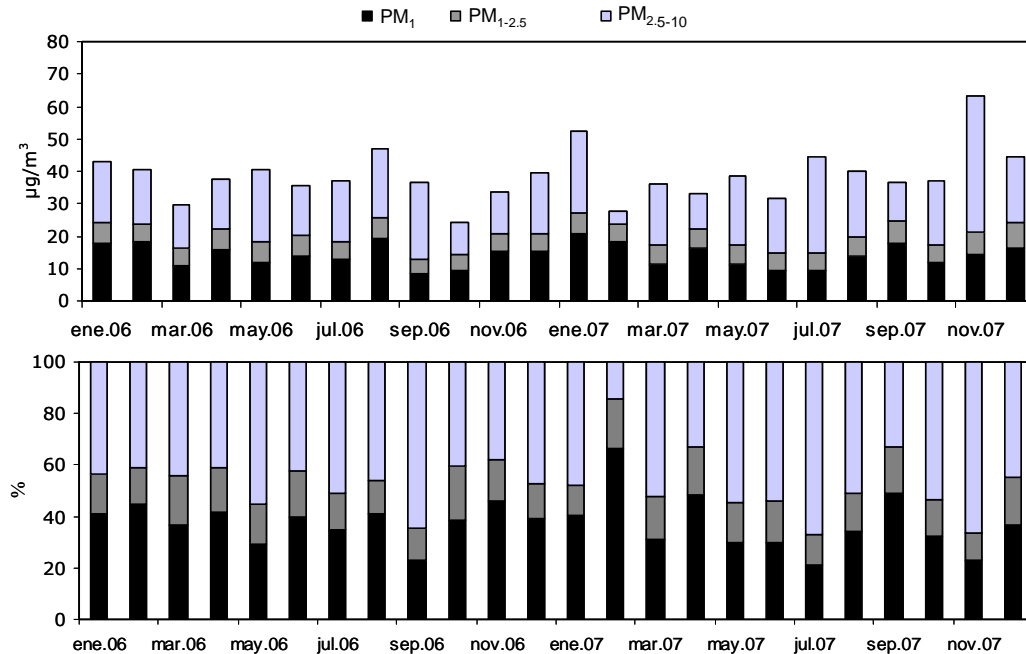


Figura 4.8.-Evolución estacional de los niveles ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, %) de PM_{10} , $PM_{1-2.5}$ y $PM_{2.5-10}$ registrados con el espectrómetro láser GRIMM 1107 entre enero de 2006 y diciembre de 2007 en la estación de muestreo de Campus en Huelva.

La Figura 4.9 muestra la evolución temporal de las concentraciones promedio diarias de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_{10} registradas con el espectrómetro láser GRIMM. En la estación de Campus se han registrado concentraciones máximas diarias igual a $149 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$, $137 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$ y $132 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ el día 1 de febrero de 2006 y $151 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$, $65 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$ y $54 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ durante el año 2007. Se observa un incremento de la concentración de partículas en los meses de verano y episodios esporádicos de altas concentraciones de partículas durante todo el periodo de estudio. El origen de estos episodios de elevadas concentraciones de MPA se describe más detalladamente a continuación.

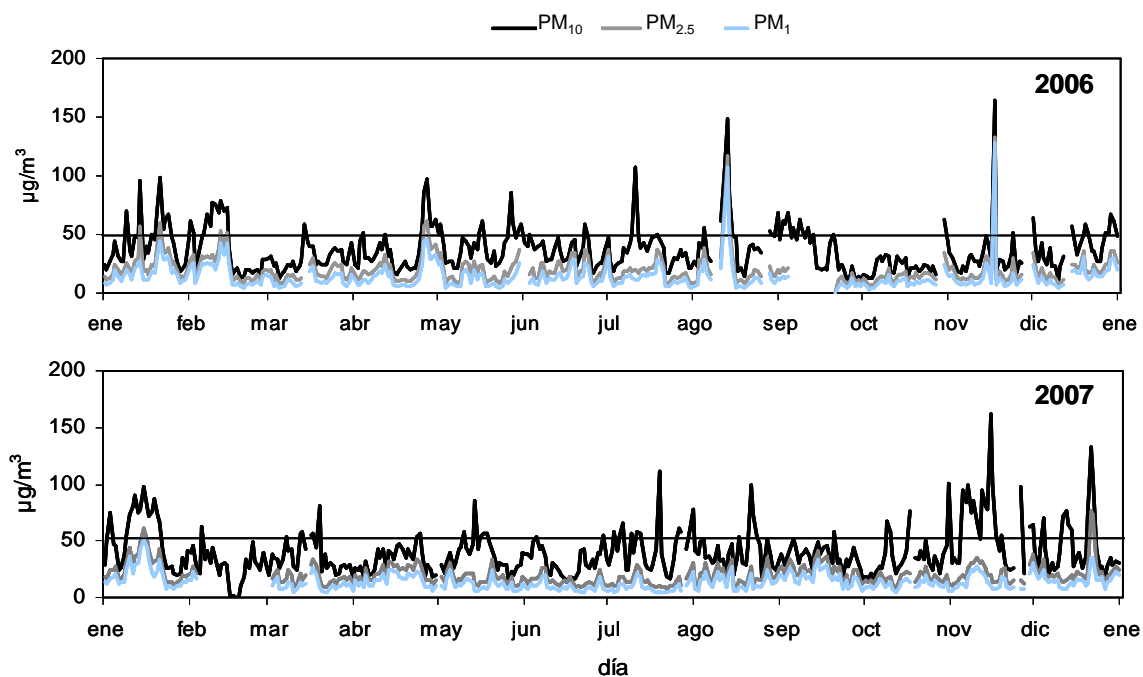


Figura 4.9.- Variación estacional de los niveles medio diarios de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 en los años 2006 y 2007 en la estación de muestreo Campus. Las flechas negras indican superaciones del valor límite diario ($50 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$) atribuibles a causas antropogénicas. Las flechas grises indican las superaciones del citado límite diario atribuibles a causas saharianas. La flecha roja indica incendio forestal.

Finalmente, se ha realizado un estudio detallado de las series temporales de medias horarias de las fracciones del material particulado y de los contaminantes gaseosos permitiendo identificar varios tipos de eventos con niveles elevados de MPA en Huelva. En la Figura 4.10 se presenta la interpretación de los niveles horarios de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 registrados con el monitor GRIMM durante los meses de agosto de 2006 y noviembre y diciembre de 2007. La interpretación detallada del periodo enero 2006 a diciembre de 2007 se adjunta en el Anexo 1.

Se han identificado periodos con niveles horarios de PM_1 muy elevados. En la Figura 4.10 se muestra un ejemplo de este tipo de episodios registrado el día 14 de enero de 2007 con un máximo de partículas PM_1 igual a $93 \mu\text{g}PM_1/\text{m}^3$ a las 21:00h acompañado con altos niveles de SO_2 , debido al impacto de penachos de origen industrial procedente del Polígono Industrial Punta del Sebo.

Los episodios de intrusión sahariana se caracterizan por elevados niveles de PM_{10} , y en menor proporción $PM_{2.5}$ y PM_1 . En la Figura 4.10 se muestra un episodio tipo de intrusión sahariana ocurrido entre los días 21 y 22 de diciembre de 2007 durante el cual se registraron concentraciones máximas horarias igual a $210 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$, $140 \mu\text{g}PM_{2.5}$ y $54 \mu\text{g}PM_1/\text{m}^3$.

Estos episodios pueden ocurrir de forma simultánea con episodios de carácter antrópico como ocurrió entre los días 21 y 24 de agosto de 2006, durante los cuales se registraron máximos de $63.2 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, $32.0 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y $21.3 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ el día 23 de agosto de 2006 a las 8:00h. Las elevadas concentraciones de MPA se registraron simultáneamente a picos horarios de SO_2 y NO_x de hasta $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $138 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

También se ha identificado episodios de elevada concentración PM_{10} debido a resuspensiones locales como por ejemplo los episodios registrados entre los días 13 y 16 de noviembre de 2007 (Figura 4.10).

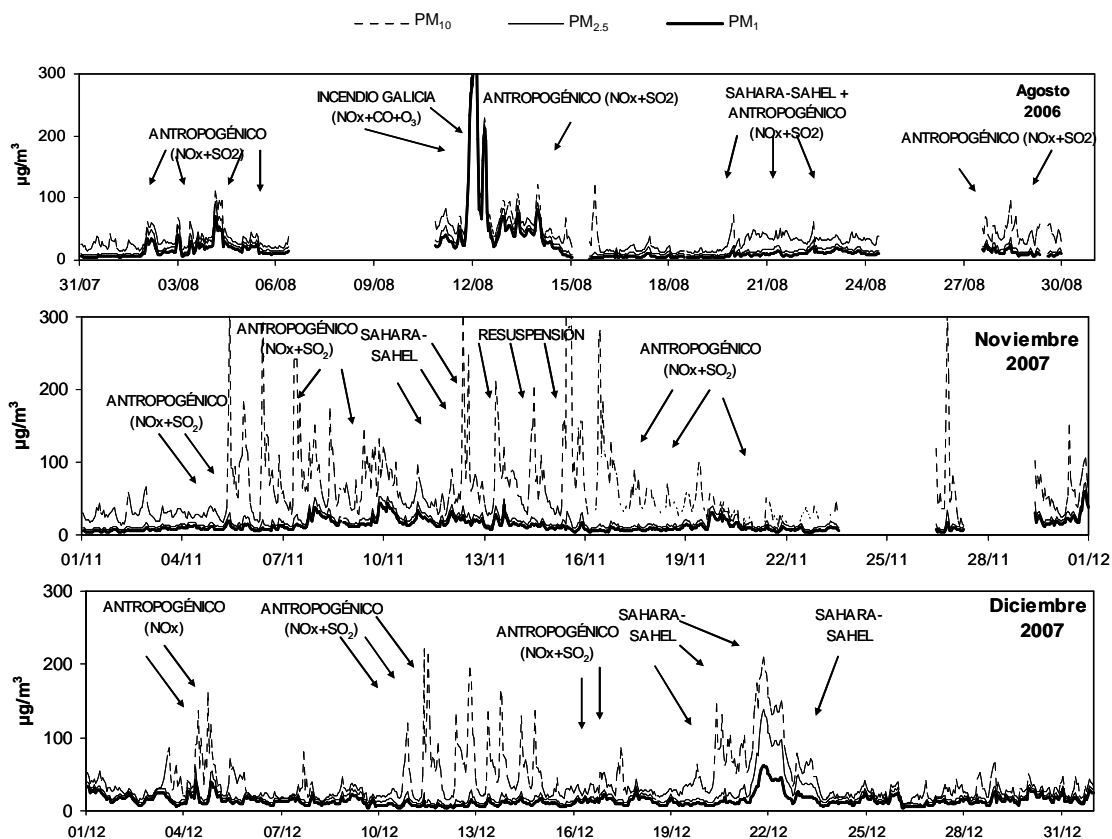


Figura 4.10.- Series temporales de valores medios horarios de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 en los meses de agosto de 2006 y noviembre y diciembre de 2007 en la estación Campus en Huelva. Se indican los eventos antropogénicos y las intrusiones saharianas (Sahara-Sahel). Entre paréntesis se indica si los episodios antropogénicos están relacionados con incrementos de los niveles de SO_2 , y NO_2 .

Durante el mes de agosto de 2006 se identificó un episodio de alta concentración de partículas debido a intensos incendios forestales producidos en Galicia. Los contaminantes fueron transportados hacia el Suroeste de la Península Ibérica por vientos dominantes de componente N-NE, debido a la localización entre los días 10 y 13 de agosto de un centro de altas presiones al W de Gran Bretaña y un sistema de bajas presiones al Norte de África.

Durante los días 12 y 13 de agosto de 2006, altas concentraciones de partículas PM₁ y gases contaminantes como O₃ y CO fueron registradas en la estación de Campus y otras estaciones de la Red de Control de Calidad del Aire de Andalucía en la provincia de Huelva y Cádiz. El 12 de agosto de 2006 se registraron máximos histórico de concentración de O₃ en las estaciones de la provincia de Huelva: La Rábida (191 µg/m³), Campus (210 µg/m³), Doñana (160 µg/m³), Valverde del Camino (176 µg/m³), Cartaya (201 µg/m³), Mazagón (266 µg/m³) y El Arenosillo (275 µg/m³). En la estación de Campus se registraron simultáneamente altas concentraciones de CO (1932 µg/m³) y partículas con máximos horarios de 404.1 µgPM₁₀/m³, 382 µgPM_{2.5}/m³ y 362 µgPM₁ m³ registrados el día 13 de agosto de 2006 a las 14:00h. El 90% de las partículas son de diámetro inferior a 1 µm (Figura 4.10).

Se ha realizado el estudio de superaciones del valor límite anual de 40 µg/m³ de PM₁₀ y del límite de 35 superaciones del valor límite diario (VLD) al año propuestos por la Directiva 2008/50/CE. La legislación permite descontar aquellas superaciones que son debidas a eventos naturales, así pues se ha realizado una distinción entre las superaciones interpretadas como antropogénicas y superaciones debidas a aportes de material particulado procedente del Norte de África (NAF).

El método cualitativo empleado tradicionalmente para discriminar el origen antrópico o natural de las superaciones del VLD, sobrevaloraba el número de superaciones atribuidas a intrusiones saharianas. Por este motivo, en el estudio de superaciones del VLD se ha aplicado la metodología cuantitativa descrita por Escudero et al., 2007 que permite cuantificar el aporte sahariano a los niveles de PM₁₀. Este aporte ha sido descontado del promedio diario y anual registrado en la estación de Campus.

Para una mejor contextualización de los resultados se ha estudiado el número y evolución estacional de las superaciones antropogénicas y saharianas registradas en Campus en un periodo más amplio entre enero de 2004 y diciembre de 2007. Este análisis se ha realizado a partir de las series de datos de PM₁₀ registrados con el espectrómetro láser GRIMM. Esta serie ha sido completada con los datos del equipo Beta aquellos días en que el espectrómetro estaba inoperativo o en mantenimiento. La eficacia de muestreo con los dos equipos ha sido superior al 90% durante todos los años de estudio (Tabla 4.4).

Tabla 4.4.- Promedio anual de PM₁₀, contribución anual sahariana (PM_{sahariano}) cuantificada según la metodología descrita por Escudero et al., 2007 y promedio anual de PM₁₀ una vez descontado el aporte sahariano (PM_{10-sahariano}). Se indica el número de superaciones (n) antrópicas y saharianas del VLD identificadas en la estación de Campus entre los años 2004 y 2007 y la eficacia de muestreo (%).

	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM ₁₀	PM _{sahariano}	PM ₁₀ -PM _{sahariano}	Eficacia (%)	n(PM ₁₀ >50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n (Saharianas)	n (Antrópicas)
Campus	2004	41	5	36	99	102	28	74
	2005	37	3	34	98	74	25	49
	2006	37	3	34	97	65	19	46
	2007	40	4	36	98	78	13	65

El límite anual de 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM₁₀ establecido por la Directiva 2008/50/CE, no se supera una vez descontado el aporte de polvo norteafricano al promedio anual de PM₁₀ (Tabla 4.4). El aporte de polvo sahariano en esta estación varía entre 3 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en 2005 y 2006, y 5 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en 2004, lo que supone entre un 8 y 12 % del valor promedio anual de PM₁₀.

Destaca el elevado número de superaciones del VLD de 50 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ contabilizadas en 2004 (102 días) con respecto a los demás años de estudio (74, 65, 68 superaciones en 2005, 2006 y 2007, respectivamente). Aplicando la metodología cuantitativa, el límite de 35 superaciones antrópicas anuales del VLD contemplado en la normativa es superado en todos los años con un número de superaciones igual a 74, 49, 46 y 65 para los años 2004 a 2007, respectivamente. (Tabla 4.4). Entre el 66% (año 2005) y el 83% (año 2007) de las superaciones anuales de VLD producidas en la estación de Campus tienen un origen antrópico. No se observa una tendencia clara en la frecuencia media mensual de superaciones antrópicas registrada en la estación de Campus (Figura 4.11).

Durante el periodo 2004 a 2007 el número de superaciones saharianas ha descendido paulatinamente (Figura 4.11). El número de superaciones saharianas varía entre los 13 episodios registrados en 2007 y los 28 contabilizados en 2004. Las intrusiones saharianas son la causa del 17% de las superaciones del valor límite diario de 50 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ producidas en la estación de Campus en 2007 y el 34% en 2005.

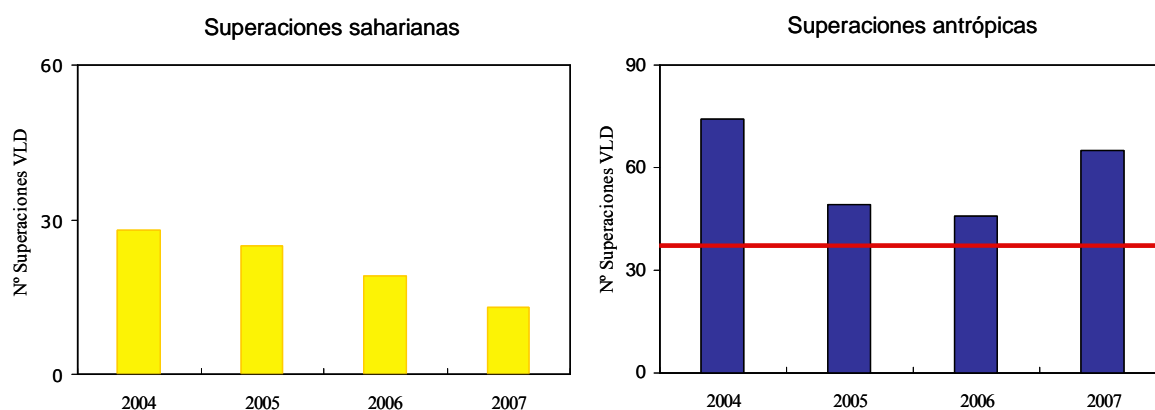


Figura 4.11.- Número de superaciones del VLD de PM_{10} registrado entre los años 2004 y 2007 en la estación de Campus, según su origen antrópico sahariano.

En la Figura 4.12 se ha representado los promedios mensuales de VLD en los años 2004 a 2007, con objeto de estudiar la estacionalidad del VLD de origen sahariano y antrópico. La frecuencia mensual de superaciones tanto saharianas como antrópicas es muy variable.

Las superaciones saharianas se concentran principalmente en el mes de marzo con un promedio de 5 superaciones, y entre julio y septiembre con una media de 3 superaciones. En los demás meses el promedio varía entre ninguna y 2 superaciones saharianas. Hay que tener en cuenta la gran variabilidad interanual de la frecuencia de estos episodios. En el mes de marzo durante el año 2005 se registró un máximo de 9 superaciones saharianas, mientras que en el año 2006 no se registró ninguna (Figura 4.12).

La frecuencia mensual de superaciones antrópicas en la estación de Campus presenta un marcado incremento en los meses de verano (junio a septiembre). Sin embargo, el máximo número de superaciones se ha registrado en el mes de enero, con un promedio mensual igual a 8 superaciones. También destacan los meses de febrero y noviembre con promedios mensuales elevados igual a 7 y 8 superaciones respectivamente. La frecuencia mensual de superaciones antrópicas es muy variable de unos años a otros. En el mes de noviembre de 2007 se registraron 15 superaciones, mientras que en el año 2005 no se identificó ninguna superación debido a esta causa (Figura 4.12).

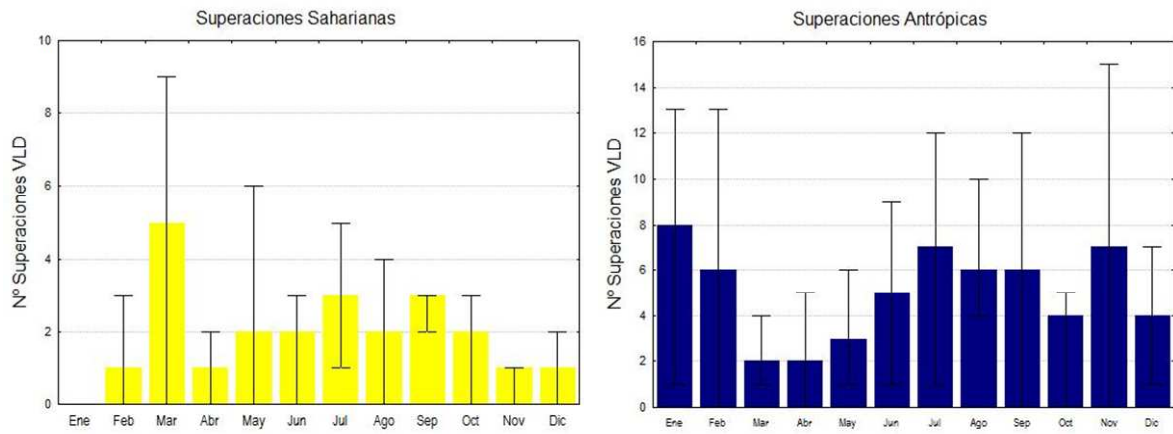


Figura 4.12.- Evolución estacional del promedio mensual de superaciones saharianas y antrópicas del VLD de PM_{10} registradas en la estación de Campus en el periodo 2004-2007. Se indica máximo y mínimo mensual.

4.3.- Composición química de PM₁₀ y PM_{2.5}

La composición química del material particulado en el entorno de la Ría de Huelva se ha determinado en dos estaciones de muestreo: Campus (78 muestras de PM₁₀ y 70 muestras de PM_{2.5}) y El Arenosillo (79 muestras de PM₁₀ y 65 muestras de PM_{2.5}) entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

En las Tablas 4.5 y 4.6 se resumen las concentraciones medias y máximas y mínimas diarias de los componentes mayoritarios ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y elementos traza (ng/m^3) obtenidos en ambas estaciones.

4.3.1 Componentes Mayoritarios

Los elementos mayoritarios ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) se han agrupado en cuatro componentes principales denominados Materia Mineral (SiO_2 , CO_3^{2-} , Al_2O_3 , Ca, Fe, K y P), Aerosol Marino (Na, Cl y Mg), Carbono no mineral (OC+EC) y Compuestos Inorgánicos Secundarios (CIS, SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+). Aunque el Mg ha sido incluido en el Aerosol Marino, parte de la concentración de este elemento tiene un origen cristal. Además de estos componentes se indica la concentración de material particulado que no ha sido determinada. En las Figuras 4.13 y 4.14 se ha representado la contribución en % de estos componentes en comparación con el peso total de PM₁₀ y PM_{2.5} en dichas estaciones durante el periodo de estudio.

4.3.1.1. Fracción PM₁₀

En la estación de fondo urbano de Campus, el nivel promedio anual (años 2006-2007) de PM₁₀ obtenido mediante captadores de alto volumen y posterior análisis gravimétrico ha sido $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, siendo superior al promedio obtenido en la estación rural de El Arenosillo ($31 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$).

La concentración de Materia Mineral registrada en la estación de Campus ($14.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 20%) también es superior a la obtenida en El Arenosillo ($8.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 26%) (Figura 4.13). Esta diferencia se debe a los aportes antrópicos de materia mineral que en la estación de Campus se caracteriza por aportes urbanos como actividades de construcción-demolición el tráfico rodado tal como ha sido estudiado por Amato et al. (2009b) en otras ciudades. En El Arenosillo, la

concentración de materia mineral tiene un origen fundamentalmente natural, debido a la resuspensión del suelo y al transporte de material particulado procedente del Norte de África.

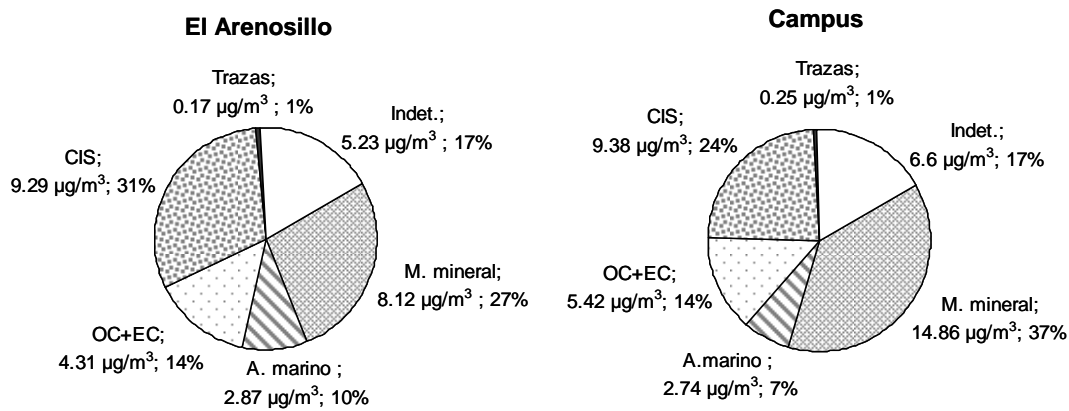


Figura 4.13.- Composición media de los componentes mayoritarios en PM_{10} en las estaciones Campus y Arenosillo. Indet: masa indeterminada, M. mineral: materia mineral.

Hay que destacar la similitud en las concentraciones de Aerosol Marino en PM_{10} obtenidas en las dos estaciones, en Campus ($2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 7%) y El Arenosillo ($2.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 9%). La composición química del material particulados en ambas estaciones está claramente influenciada por el aerosol marino debido a su ubicación cercana a la costa atlántica. Los ratios medios Cl/Na obtenidos en Arenosillo (0.82) y Campus (0.94) indican un exceso de Na^+ con respecto al Cl^- , respecto al ratio marino ($\text{Cl}/\text{Na} = 1.79$, Mészáros, 1999). Esta diferencia se debe principalmente a la pérdida de Cl^- más frecuentemente en los meses de verano, como consecuencia de su volatilización en forma de HCl durante la formación de NaNO_3 por reacción entre HNO_3 gaseoso y NaCl (Harrison y Pio, 1983; Querol et al. 2008).

Los niveles de Carbono no mineral (OC+EC) presentan diferentes concentraciones en la estación urbana y rural. En la estación de Campus, la concentración media de Carbono no mineral asciende a $5.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y en El Arenosillo a $4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ suponiendo un 14% de la masa de PM_{10} en ambos emplazamientos. Los compuestos carbonosos se asocian a emisiones de procesos de combustión, entre los que se encuentran el tráfico rodado y actividades industriales. La diferencia de concentración entre la estación urbana y rural se debe principalmente a una mayor influencia del tráfico en la estación de Campus ubicada en la ciudad de Huelva.

Los CIS presentan una concentración muy parecida en ambas estaciones, $9.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $9.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en El Arenosillo y Campus respectivamente. Tanto en el fondo urbano como rural, destaca la elevada concentración de SO_4^{2-} con respecto a la de NO_3^- y NH_4^+ . La concentración media anual de SO_4^{2-} asciende a $4.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Campus y $4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Arenosillo.

Se ha registrado un elevado porcentaje de MPA de origen antrópico tanto en El Arenosillo como en Campus. El 45% y 38% de la masa de PM_{10} está compuesto por componentes mayoritarios de origen antrópico (CIS y OC+EC).

Las contribuciones medias de NO_3^- y NH_4^+ a la masa de PM_{10} son similares en el fondo urbano y rural de Huelva durante el periodo de estudio. Las concentraciones de NO_3^- son elevadas, con valores absolutos entre $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en El Arenosillo y $3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Campus. Igualmente destacan las concentraciones máximas diarias obtenidas en estas estaciones, con valores máximos diarios de hasta $9.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $13.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en El Arenosillo y Campus respectivamente. Los elevados niveles diarios de NO_3^- observados en El Arenosillo con respecto a la estación de fondo urbano Campus, se debe principalmente a las elevadas emisiones de NO_x (precursores del NO_3^-) derivadas en gran medida de la actividad industrial y tráfico, que bajo un escenario meteorológico favorable impactaría en el fondo rural. Las principales fuentes de estos compuestos son el tráfico rodado y la actividad industrial.

La concentración media de NH_4^+ varía ligeramente en la zona de estudio (1.37 - $1.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Aunque esta concentración media anual podría considerarse como valor representativo de una zona urbana (0.8 - $1.5 \mu\text{gNH}_4^+/\text{m}^3$; Querol et al., 2007), hay que resaltar las concentraciones máximas diarias registradas tanto en el fondo urbano ($10.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) como en el fondo rural ($5.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

La fracción indeterminada varía entre $5.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Arenosillo) y $6.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Campus) suponiendo entre un 17% y 16.5% de la masa de PM_{10} . La masa MPA no determinada corresponde principalmente a agua no eliminada durante el periodo de acondicionamiento de los filtros, pudiendo verse incrementada debido a la presencia de compuestos hidrofílicos como los CIS, muy abundantes en la zona de estudio.

Tabla 4.5.- Concentraciones medias anuales, máximas y mínimas diarias ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los elementos mayores analizados en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en las estaciones El Arenosillo y Campus entre enero de 2006 y diciembre de 2007. Indet.: fracción indeterminada, n: número de muestras.

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Arenosillo 2006-2007						Campus 2006-2007						
	PM_{10}		$\text{PM}_{2.5}$		$\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$		PM_{10}		$\text{PM}_{2.5}$		$\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$		
	Media	Max	Min	Media	Max	Min	Media	Max	Min	Media	Max	Min	Media
n	78			70			79			65			65
PM	31	148	11	18	33	6	40	134	14	20	49	7	20
C_{total}	4.67	16.1	0.73	3.90	8.98	0.88	6.03	18.0	0.65	4.17	13.3	0.01	4.17
$\text{OC}+\text{EC}$	4.31	15.3	0.57	3.82	8.94	0.74	5.42	16.4	0.36	4.06	13.2	0.01	4.06
CO_3	1.81	20.3	0.16	0.42	3.32	0.02	3.12	16.9	0.45	0.57	2.58	0.01	0.57
SO_2	3.61	64.4	0.01	0.81	11.6	0.01	6.54	54.1	0.79	1.23	9.12	0.15	1.23
Al_2O_3	1.20	21.5	0.01	0.27	3.88	0.01	2.18	18.0	0.26	0.41	3.04	0.05	0.41
Ca	0.70	9.24	0.06	0.14	1.44	0.01	1.50	7.75	0.17	0.26	1.15	0.01	0.26
K	0.37	3.76	0.01	0.21	1.17	0.01	0.53	3.33	0.12	0.22	0.92	0.01	0.22
Na	1.40	5.69	0.05	0.36	1.70	0.01	1.23	5.12	0.02	0.30	1.21	0.01	0.30
Mg	0.31	2.56	0.02	0.09	0.46	<0.01	0.35	2.12	0.04	0.07	0.34	0.01	0.07
Fe	0.39	6.06	0.01	0.10	1.15	0.01	0.88	5.19	0.17	0.18	0.94	0.01	0.18
P	0.04	0.23	<0.01	0.02	0.08	<0.01	0.10	0.82	<0.01	0.02	0.18	<0.01	0.02
SO_4^{2-} total	4.92	13.7	1.14	4.12	12.5	0.61	4.63	30.2	0.72	3.46	23.9	0.32	3.46
SO_4^{2-} nm	4.57	13.2	0.71	4.03	12.4	0.51	4.32	29.9	0.23	3.39	23.8	0.22	3.39
NO_3^-	3.01	9.15	0.18	1.35	7.62	0.06	3.33	13.3	0.61	1.56	11.1	0.22	1.56
Cl	1.16	9.05	0.01	0.20	2.22	0.01	1.16	6.71	0.11	0.35	2.45	0.01	0.35
NH_4^+	1.37	5.91	0.01	1.43	4.25	0.01	1.45	10.7	0.05	1.26	6.26	0.01	1.26
M. mineral	8.12	125	0.43	1.96	22.3	0.12	14.9	105	2.51	2.88	17.8	0.65	2.88
A. marino	2.87	15.7	0.08	0.65	4.16	0.07	2.74	12.6	0.22	0.73	2.94	0.09	0.73
C/S	9.29	27.5	2.32	6.90	17.7	1.10	9.38	47.8	1.48	6.29	32.8	0.73	6.29
Trazas	0.17	0.84	0.03	0.11	0.55	0.01	0.25	0.74	0.06	0.13	0.44	0.03	0.13
Indet.	5.23	13.3	<0.01	4.14	12.0	<0.01	6.60	26.3	<0.01	4.73	13.7	<0.01	4.73

4.3.1.2.-Fracción PM_{2.5}

El nivel promedio de PM_{2.5} registrado en el periodo de estudio (enero 2006- diciembre 2007) en la estación de fondo urbano de Campus asciende a 20 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$. Esta concentración media anual es ligeramente superior al promedio obtenido en la estación rural de El Arenosillo (18 $\mu\text{g PM}_{2.5}/\text{m}^3$). Este valor es inferior al límite objetivo de 25 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ de la Directiva 2008/50/CE.

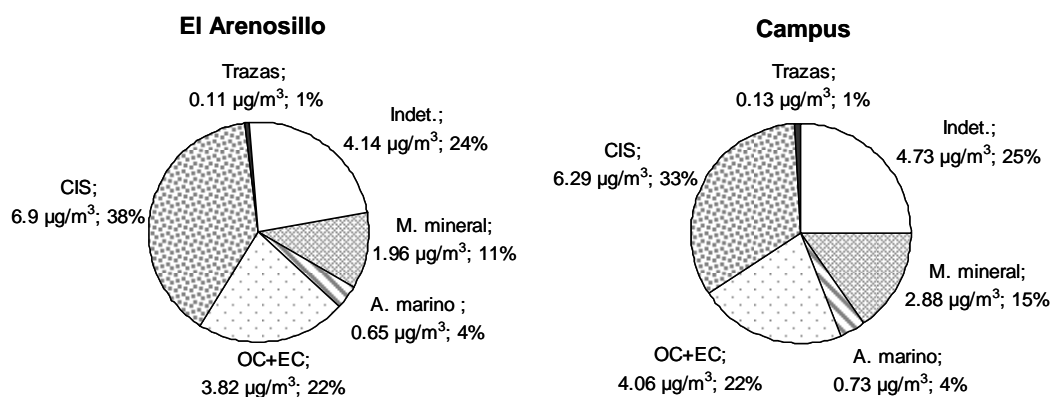


Figura 4.14. Composición media de los componentes mayoritarios en PM_{2.5} en las estaciones de Arenosillo y Campus. Indet: fracción indeterminada, m. mineral: materia mineral.

La contribución de los diferentes componentes a la media de la concentración másica de PM_{2.5} es diferente a lo descrito en PM₁₀ (Figura 4.14). Los componentes Materia Mineral y Marino disminuyen drásticamente con respecto al aporte de CIS y OC+EC, los cuales, por el contrario, aumentan considerablemente su contribución en %. El aporte mineral en esta fracción asciende a 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Arenosillo y 2.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en la estación de muestreo de Campus. Este componente representa solamente el 11% y 15% de la masa de PM_{2.5}, en el fondo urbano y rural respectivamente.

El aporte de aerosol marino es inferior a 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en ambas estaciones (0.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Arenosillo y 0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Campus) lo que supone un 3.6% de la concentración media de PM_{2.5}. Tanto el aerosol marino como la materia mineral tienen una granulometría fundamentalmente gruesa con ratios PM_{2.5}/PM₁₀ iguales a 0.2 en Arenosillo y 0.2 (materia mineral) y 0.3 (aerosol marino) en Campus.

Al igual que PM_{10} , el componente más importante en ambas estaciones es CIS con un aporte promedio de $6.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Arenosillo y $6.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Campus. Este aporte supone el 37% de la masa de $PM_{2.5}$ en Arenosillo y el 31% en Campus. Aunque la concentración en masa ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de este componente en la fracción fina es menor que en la gruesa, porcentualmente representan una mayor contribución.

Como en el caso de los CIS, la contribución de OC+EC en % es mayor en PM_{10} que en $PM_{2.5}$. La concentración media de carbono no mineral durante el periodo de estudio asciende a $3.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Arenosillo y $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Campus, suponiendo un 22% de la masa de $PM_{2.5}$ en ambos emplazamientos. Tal como se observa en la Tabla 4.6, en la estación de Arenosillo se han registrado niveles máximos diarios de hasta $17.6 \mu\text{gCIS}/\text{m}^3$ y $16.4 \mu\text{g OC+EC}/\text{m}^3$. En la estación de Campus se han registrado niveles máximos diarios de hasta $32.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de CIS y $15.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de OC+EC.

La granulometría de los CIS y carbono no mineral es fundamentalmente fina. Los ratios $PM_{2.5}/PM_{10}$ obtenidos en Huelva para el componente OC+EC son 0.75 en Campus y 0.9 en Arenosillo, lo que implica que el 75% y 90% del aporte promedio del Cnm tiene un diámetro inferior a $2.5 \mu\text{m}$. Según los ratios $PM_{2.5}/PM_{10}$ obtenidos para los CIS, domina una granulometría fina del aporte de SO_4^{2-} (ratio igual a 0.8 en Arenosillo y Campus) y entre el 90 y 100% del aporte de NH_4^+ (ratio igual a 1 en El Arenosillo y 0.9 en Campus). La granulometría de estos compuestos nos indica que la especie más abundante es el NH_4SO_4 . Sin embargo, el NO_3^- se concentra fundamentalmente en la fracción gruesa, con un ratio $PM_{2.5}/PM_{10}$ promedio de 0.4 en El Arenosillo y 0.5 en Campus. Este hecho indica la existencia de compuestos secundarios tales como NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Querol et al., 1998) en comparación a NH_4NO_3 más abundante en la fracción $PM_{2.5}$.

La fracción en $PM_{2.5}$ no determinada de material particulado es mayor en $PM_{2.5}$ que en PM_{10} . Como media esta fracción supone el 23 % ($4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de la masa de $PM_{2.5}$ en Arenosillo y el 24% ($4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en Campus. Esto se debe a la granulometría fundamentalmente fina de la fracción indeterminada y al agua contenida en el filtro cuyo porcentaje relativo a la masa de MPA es mayor en $PM_{2.5}$ que en PM_{10} .

4.3.2 Elementos traza

En la Tabla 4.6 se resumen las concentraciones medias, máximas y mínimas de los elementos traza analizados en PM₁₀ y PM_{2.5} durante el periodo enero de 2006 a diciembre de 2007. Además se ha añadido para cada elemento la relación PM_{2.5}/PM₁₀.

La concentración en PM₁₀ de algunos elementos traza analizados se encuentran actualmente regulados por Directivas Europeas. Estos elementos son Ni, As, Cd (2004/107/EC) y Pb (2008/50/EC).

Las concentraciones medias de Ni obtenidas para el periodo enero 2006-diciembre 2007 en las estaciones de El Arenosillo (3 ng/m³) y Campus (3.7 ng/m³) en PM₁₀ son muy parecidas, y pueden definirse como bajas tomando como referencia el límite objetivo anual definido por la Directiva 2008/50/CE (20 ngNi/m³ en PM₁₀). Sin embargo destacan las concentraciones medias diarias máximas obtenidas en ambas estaciones con valores que ascienden a 9.6 ng/m³ en el fondo rural y 12 ng/m³ en el urbano. Las concentraciones promedio de Ni en PM_{2.5} durante el periodo de estudio son 2.98 ng/m³ y 3.72 ng/m³ en El Arenosillo y Campus respectivamente. La granulometría de este elemento en ambas estaciones es fundamentalmente fina con una relación PM_{2.5}/PM₁₀ igual a 0.76 y 0.57 en la estación de fondo rural y urbano respectivamente.

Los niveles medios de As obtenidos en Campus (7.69 ng/m³) en el periodo de estudio son claramente superiores al límite objetivo anual propuesto por la UE (6 ng/m³). En El Arenosillo la concentración media anual 4.88 ng/m³ es alta y próxima al límite objetivo.

Además se han obtenido concentraciones medias diarias muy elevadas con valores máximos igual a 37.4 ng/m³ en El Arenosillo y 60.6 ng/m³ en Campus. Igualmente las concentraciones de As en PM_{2.5} son elevadas con valores promedio de 4.4 ng/m³ en el fondo rural y 5.7 ng/m³ en la estación de fondo urbano. El As se encuentra principalmente en la fracción fina, con relaciones PM_{2.5}/PM₁₀ cercana a la unidad en el Arenosillo (0.90) y algo inferiores en Campus (0.74).

Las concentraciones promedio en PM₁₀ de Cd (0.45 y 0.9 ng/m³) y Pb (11.8 y 15.7 ng/m³) en El Arenosillo y Campus respectivamente, son muy inferiores al valor objetivo de 5 ngCd/m³ y al valor límite de 500 ngPb/m³ en PM₁₀. Sin embargo hay que destacar las elevadas concentraciones diarias registradas de estos elementos, con máximos de 64.2 y 134 ngPb/m³ y 3.4 y 14.1 ngCd/m³ en las estaciones de muestreo de El Arenosillo y Campus respectivamente.

Los niveles promedio de Pb analizados en PM_{2.5} en ambas estaciones son muy similares a las obtenidas en la fracción gruesa (11.3 y 15.7 ng/m³ en El Arenosillo y Campus respectivamente), debido a que este elemento se concentra en la fracción fina, con ratios muy próximos a la unidad (0.96 y 0.95, Tabla 4.6). Las concentraciones de Cd en PM_{2.5} en el fondo rural y urbano ascienden a 0.43 ng/m³ y 0.73 ng/m³, concentrándose también en la fracción fina. El ratio PM_{2.5}/PM₁₀ es igual a 0.97 y 0.78 en El Arenosillo y Campus respectivamente.

No existen valores límite u objetivo para la mayoría de los elementos traza según la UE. Por este motivo, las concentraciones medias obtenidas se han comparado con los rangos habituales de otras zonas de España. En el próximo apartado 4.3.4., los resultados obtenidos se compararán con los rangos de concentración típicos de estaciones de fondo rural y urbano descritos por Querol et al. (2007b) con el fin de evaluar el grado de contaminación de los elementos analizados.

Entre los elementos traza analizados los típicamente asociados a la materia mineral como son Li, Ti, Mn, Ga, Rb, Ba y La, presentan una granulometría fundamentalmente gruesa con ratios inferiores o próximos a 0.5 a excepción del Ba en la estación de El Arenosillo donde presenta una granulometría más fina con un ratio igual a 0.7, lo que podría indicar un origen antropógeno. Destacan con granulometría fundamentalmente fina en ambas estaciones las concentraciones de V, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Tl, Pb y Bi, elementos relacionados principalmente con las fuentes industriales.

Se observan algunas diferencias granulométricas entre las dos estaciones de muestreo. Entre ellas destacan Be, Cr, Ge, Mo, Sn, Sb y Ba cuya granulometría en la estación rural es más fina que en la estación urbana de lo que se podría deducir un doble origen para estos elementos en el entorno de la Ría de Huelva.

Figura 4.15.- Ratios medios PM_{2.5}/PM₁₀ obtenidos para diferentes elementos traza en las estaciones de El Arenosillo y Campus.

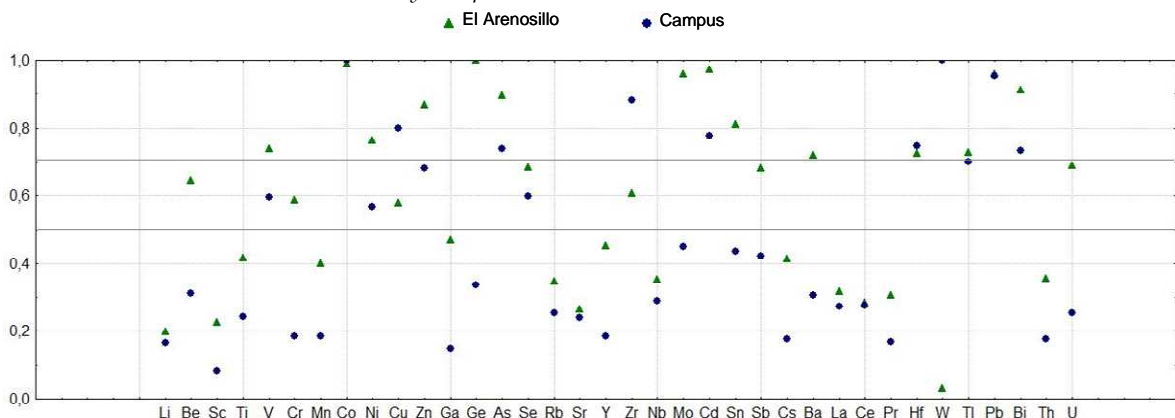


Tabla 4.6.-Concentraciones medias anuales y máximas y mínimas diarias de los elementos traza en PM₁₀ y PM_{2.5} en El Arenosillo y Campus en la provincia de Huelva entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

Elemento	n/m ³	El Arenosillo						Campus						
		PM ₁₀		PM _{2.5}		PM _{2.5} /PM ₁₀		PM ₁₀		PM _{2.5}		PM _{2.5} /PM ₁₀		
		Media	Max	Min	Media	Max	Min	Media	Max	Min	Media	Max	Min	
Li		0.47	8.20	0.01	0.09	1.01	0.2	0.86	5.91	0.01	0.14	0.76	0.01	0.2
Be		0.02	0.25	<0.01	0.01	0.23	0.6	0.03	0.28	<0.01	0.01	0.13	<0.01	0.3
Sc		0.07	1.77	<0.01	0.02	0.31	0.4	0.16	1.71	0.01	0.01	0.18	<0.01	0.1
Ti		53.7	592	0.01	22.4	369	0.4	62.5	233	0.01	15.2	74.5	0.01	0.2
V		7.23	21.0	1.53	5.35	18.0	0.7	6.34	26.9	0.01	3.77	17.3	0.57	0.6
Cr		2.08	40.2	0.01	1.22	29.0	0.6	4.10	40.0	0.01	0.76	6.56	0.01	0.2
Mn		5.74	35.5	0.01	2.30	11.1	0.4	12.8	45.5	0.01	2.38	9.41	0.01	0.2
Co		0.35	8.09	0.01	0.34	8.50	1.0	0.36	2.20	0.01	0.48	8.55	<0.01	1.3
Ni		2.98	9.57	0.01	2.27	7.56	0.8	3.72	12.0	0.01	2.11	7.37	0.01	0.6
Cu		14.9	90.7	0.01	8.59	29.4	0.6	49.7	201	12.2	39.7	341	1.36	0.8
Zn		38.3	170	0.08	33.2	127	0.9	41.0	221	0.01	0.19	169	0.01	0.7
Ga		0.40	4.58	0.01	0.19	1.48	0.5	1.24	4.14	0.01	0.07	1.19	<0.01	0.1
Ge		0.05	0.51	0.01	0.06	1.15	1.2	0.22	1.75	0.01	0.07	1.69	0.01	0.3
As		4.88	37.4	0.15	4.37	31.8	0.9	7.69	60.6	0.28	5.68	39.9	0.01	0.7
Se		1.27	7.11	0.01	0.87	3.58	0.7	1.80	16.5	0.08	1.08	10.7	0.01	0.6
Rb		1.04	12.9	0.04	0.36	2.47	0.3	1.85	11.4	0.22	0.47	2.09	0.07	0.3
Sr		3.37	26.5	0.20	0.89	5.90	0.4	4.73	20.6	0.01	1.14	4.59	0.07	0.2
Y		0.24	3.10	<0.01	0.11	0.70	0.5	0.43	2.36	0.01	0.08	1.00	<0.01	0.2
Zr		1.21	14.8	0.01	0.74	10.3	0.6	2.08	10.4	0.01	1.83	9.45	0.01	0.9
Nb		0.21	3.26	<0.01	0.08	1.47	1.0	1.72	13.2	0.01	0.77	33.6	0.01	0.5
Mo		1.53	13.0	0.01	1.47	23.0	1.0	0.93	14.1	0.01	0.73	10.6	0.01	0.8
Cd		0.45	3.39	0.01	0.43	2.87	0.3	1.95	13.5	0.01	0.85	4.44	<0.01	0.4
Sb		0.64	1.84	0.01	0.44	1.40	0.7	1.61	9.52	0.01	0.68	6.29	0.01	0.4
Ba		0.03	0.43	<0.01	0.01	0.33	0.4	0.11	2.65	<0.01	0.02	0.18	<0.01	0.2
La		8.17	73.6	0.01	5.88	41.8	0.4	20.3	95.6	0.01	6.21	58.6	0.01	0.3
Ce		0.49	6.04	0.01	0.15	1.07	0.3	0.68	4.99	0.01	0.19	0.76	0.01	0.3
Pr		0.76	12.1	0.01	0.22	2.68	0.3	1.17	9.60	0.01	0.32	2.09	0.01	0.3
Hf		0.05	1.10	<0.01	0.02	0.35	0.7	0.11	1.27	<0.01	0.02	0.19	<0.01	0.2
W		0.08	0.74	<0.01	0.05	0.46	0.7	0.12	0.49	0.01	0.09	0.46	0.01	0.7
Tl		1.03	78.1	<0.01	0.03	0.85	0.0	0.16	1.15	<0.01	0.23	4.36	<0.01	1.4
Pb		11.8	64.2	0.01	11.3	54.8	1.0	15.7	134	0.01	15.0	95.7	0.30	1.0
Bi		0.52	3.30	0.01	0.48	2.97	0.9	1.00	10.1	0.01	0.73	7.60	0.01	0.7
Th		0.11	1.62	<0.01	0.04	0.35	0.4	0.18	1.34	0.01	0.03	0.18	<0.01	0.2
U		0.08	0.39	<0.01	0.05	0.30	0.7	0.15	0.51	<0.01	0.04	0.43	<0.01	0.3

4.3.3.-Contribución regional y urbana de diferentes componentes en PM₁₀ y PM_{2.5}

La caracterización química de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenida de forma sincrónica en una estación de fondo rural (El Arenosillo) y una estación de fondo urbano (Campus) en el Entorno de la Ría de Huelva ha permitido estimar los aportes urbanos de los diferentes compuestos y elementos químicos analizados, teniendo en cuenta algunas consideraciones. Esta metodología no tiene en cuenta el aporte industrial el cual varía en función de los elementos y de las estaciones. Si suponemos que la influencia industrial es la misma en ambas estaciones, ya que como se verá en el apartado 4.3.6. el aporte de la fuente industrial identificado con el modelo PMF es muy similar, se puede realizar una estimación de la contribución relativa urbana/regional. No obstante, esto no es posible para todas las especies químicas.

En las Figuras 4.16 y 4.17 se muestra la contribución media regional y urbana de los compuestos mayores y elementos traza en PM₁₀ y PM_{2.5}. La composición química se ha determinado a partir de 71 y 59 filtros sincrónicos de PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. La contribución urbana se calcula restando del valor promedio obtenido en Campus (FU) la concentración de El Arenosillo (FR). Este valor se ha expresado en % de la contribución total calculada a partir de la suma de contribución urbana (FU-FR) y regional (FR).

Las concentraciones de Ca y Fe en la estación de Campus tienen una contribución urbana entorno al 50% tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5}. Otros compuestos de origen mineral como Al₂O₃ y K presentan una contribución urbana algo menor. El 43 y 35% en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente, de la concentración de Al₂O₃ y 30% y 15%, en PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente, de la concentración de K tiene un origen local. Estos compuestos están relacionados con la materia mineral de origen urbano principalmente producida por las actividades de construcción y la resuspensión por acción del viento y del tráfico rodado (road dust). Además, el Fe puede relacionarse con las emisiones del tráfico rodado debido al desgaste de los frenos. La contribución urbana del K, trazador típico de la combustión de biomasa, puede estar relacionado con la combustión de madera en la calefacción doméstica como se detallará en la contribución de fuentes. Igualmente los elementos traza asociados a la materia mineral (Li, Ga, Ge, Rb) presenta una importante contribución urbana con valores comprendidos entre el 40 y 70% en PM₁₀.

Otros compuestos como C_{total} y NO₃⁻ presentan una contribución urbana de 25% y 10% en PM₁₀ y 8% y 16% en PM_{2.5}. Ambos están relacionados con el tráfico rodado y la combustión

de biomasa aunque el C_{total} también puede tener un origen industrial. Se deduce que una fracción del NO_3^- se forma rápidamente a partir de los precursores gaseosos (NO_x) emitidos por el tráfico rodado en la misma atmósfera urbana.

Los niveles de Cl, Na y Mg tiene un origen predominantemente regional tanto en PM_{10} como en $PM_{2.5}$ (Figura 4.16). Estos elementos están relacionados con el aerosol marino que alcanzan ambas estaciones. Hay que destacar una pequeña contribución urbana de Mg (11%) en PM_{10} probablemente relacionada, al igual que otros compuestos crustales, con la resuspensión de materia mineral producida por el tráfico. También se ha cuantificado un aporte local de Cl de granulometría fina (29% en $PM_{2.5}$) cuyo origen podría ser industrial.

En el caso del fosfato no existe una fuente local urbana La contribución urbana de PO_4^{3-} (62% y 22% en PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente) puede explicarse debido a la mayor cercanía de las plantas de producción de fertilizantes (Fetiberia y Foret) con un mayor impacto en Campus que en El Arenosillo. Igualmente la contribución urbana de As, Se, Cd, Bi y Ti (sin fuente local urbana) los mayores niveles registrados en Huelva se deben al mayor impacto de las emisiones del Polígono Industrial Punta del Sebo donde destacan las emisiones de las industrias Atlántic Copper y Tioxide. Para algunos elementos como Cu, Pb y Zn, cabe esperar un mayor impacto de las emisiones de Atlantic cooper en Huelva pero en este caso si que podría existir un aporte local urbano relacionado con el trafico debido al desgaste de frenos y neumáticos.

El sulfato es emitido en gran proporción por la actividad industrial de la zona. Este contaminante es dispersado por las circulaciones de la brisa y puede retornar a Huelva mezclado con otros sulfatos emitidos en otras zonas (como Sevilla). En el caso del sulfato no existen fuentes urbanas importantes. Las concentraciones de sulfato son muy similares en los dos entornos por lo que no se ha cuantificado un aporte de contribución urbana para este compuesto (Figura 4.16) debido a su origen regional. Además de las fuentes industriales locales, el sulfato también puede atribuirse al transporte a larga o media distancia de sulfatos emitidos en otras zonas.

Igualmente las concentraciones de NH_4^+ registrada en la zona presentan una contribución claramente regional (Figura 4.16) aunque no se descarta que también pueda ser emitido por industrias locales como refinería cuyas emisiones impactan en ambas estaciones de muestro. De este modo elementos traza asociados a las emisiones de refinería y la combustión de fuel oil como V y Ni también presentan un origen regional debido a la influencia de esta industria tanto en el fondo urbano como rural.

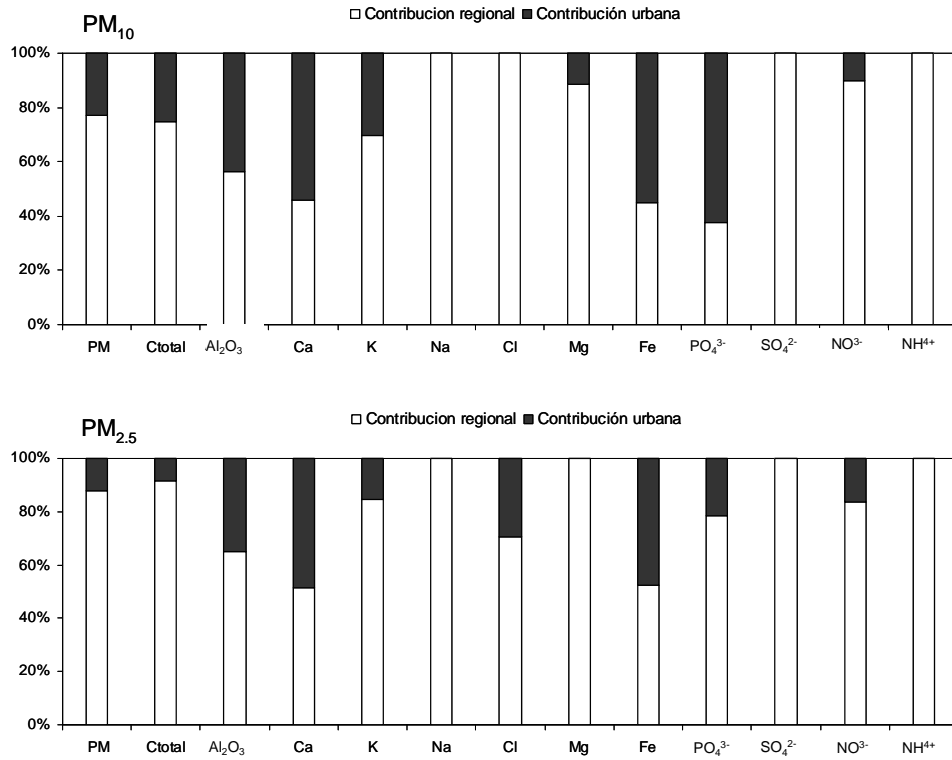


Figura 4.16.-Contribución media regional y urbana de los elementos y compuestos mayores en PM₁₀ y PM_{2.5}.

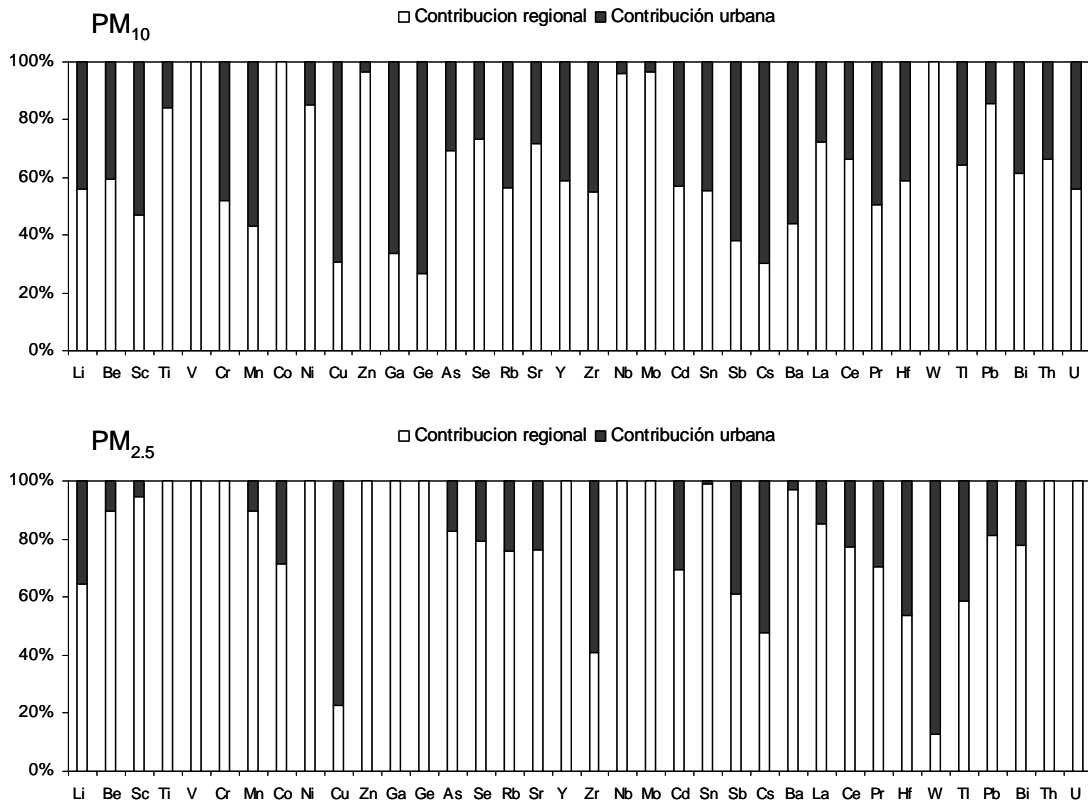


Figura 4.17.-Contribución media regional y urbana de los elementos traza en PM₁₀ y PM_{2.5}.

4.3.4.-Comparación de la composición química de MPA con otras zonas de España

La comparación de la composición química del MPA de las estaciones de la provincia de Huelva estudiadas en este trabajo y otras estaciones representativas de España, permitirá identificar y cuantificar las principales anomalías geoquímicas existentes en la zona de estudio y el grado de contaminación de cada uno de los elementos y compuestos analizados (Tabla 4.7). Para ello se ha tomado como referencia los rangos definidos para zonas de fondo urbano y rural según Querol et al. (2007).

Las concentraciones se han normalizado en función de la masa de MPA (PM_{10} o $PM_{2.5}$) obteniendo valores expresados en $\mu\text{g/g}$. De este modo podemos comparar las diferentes estaciones evitando el artefacto que puede producir la diferencia de niveles de PM_{10} o $PM_{2.5}$ sin tener en cuenta el volumen muestreado. A partir de las concentraciones medias ($\mu\text{g/g}$) se ha calculado el índice de geoacumulación (Igeo, Muller, 1969) para cada elemento y compuesto. Este índice permite cuantificar el grado de enriquecimiento o contaminación de estos elementos traza en las estaciones de Arenosillo y Campus, tomando como referencia las concentraciones promedio máximas en estaciones de fondo rural y urbano españolas. Los valores de Igeo se han clasificado en siete categorías (Muller, 1969; Yaqin et al., 2008) en un rango de enriquecimiento desde prácticamente no contaminado (Igeo < 0) a extremadamente contaminado (Igeo > 5).

La concentración media anual de PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenida en Campus se encuentra en el rango de concentraciones de MPA representativo de estaciones de fondo urbano españolas ($32-44\mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$, $18-25\mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$; Querol et al., 2007b).

Se ha observado un enriquecimiento de materia mineral y CIS en PM_{10} y $PM_{2.5}$ (Figura 4.18). Los aportes de aerosol marino y OC+EC registrados en Campus son típicos de estaciones urbanas sin influencia industrial.

Según el índice de geoacumulación calculado para estos componentes, todos podrían definirse como no contaminado a moderadamente contaminado (Figura 4.18). El enriquecimiento en sulfato no marino, nitrato y amonio es más importante en la fracción fina mientras que el Igeo calculado para la materia mineral en PM_{10} (0.7) es superior al obtenido en $PM_{2.5}$ (0.3).

Tabla 4.7.- Comparación entre las concentraciones medias ($\mu\text{g/g}$) de elementos mayores analizados en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en las estaciones de El Arenosillo y Campus y los rangos de concentración observados en estaciones de fondo urbano y rural españolas por Querol et al., 2007b.

		Fondo rural		El Arenosillo	Fondo urbano		Campus
		Min	Max	Media	Min	Max	Media
PM_{10}	OC+EC	0.10	0.22	0.14	0.14	0.27	0.13
	m. mineral	0.13	0.28	0.26	0.26	0.28	0.37
	marino	0.03	0.14	0.09	0.04	0.26	0.07
	CIS	0.27	0.36	0.30	0.11	0.20	0.23
	SO_4^{2-} nm	0.14	0.18	0.15	0.06	0.09	0.11
	NO_3^-	0.05	0.12	0.10	0.04	0.06	0.08
	NH_4^+	0.06	0.07	0.04	0.02	0.05	0.04
$\text{PM}_{2.5}$	OC+EC	0.25	0.27	0.21	0.28	0.37	0.21
	m. mineral	0.11	0.12	0.11	0.11	0.17	0.15
	marino	0.02	0.07	0.04	0.02	0.09	0.04
	CIS	0.31	0.34	0.38	0.17	0.21	0.32
	SO_4^{2-} nm	0.16	0.21	0.22	0.10	0.11	0.17
	NO_3^-	0.03	0.11	0.07	0.02	0.05	0.08
	NH_4^+	0.08	0.09	0.08	0.04	0.06	0.06

Los niveles de MPA obtenidos en El Arenosillo, tanto de PM_{10} como de $\text{PM}_{2.5}$, superan el límite superior del rango típico de estaciones de fondo rural en España ($19\text{-}21 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $12\text{-}17 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$) (Querol et al. 2007b).

Según los Igeo calculados, la materia mineral está más enriquecida en la fracción PM_{10} en comparación con la fracción $\text{PM}_{2.5}$. Entre los CIS, el enriquecimiento de SO_4^{2-} nm en $\text{PM}_{2.5}$ es mayor que en la fracción gruesa. En cuanto al NH_4^+ sólo se observa enriquecimiento en $\text{PM}_{2.5}$ y de NO_3^- sólo en PM_{10} . Por lo tanto el exceso de NH_4^+ registrado en El Arenosillo tiene granulometría fundamentalmente fina mientras que el NO_3^- es de granulometría fundamentalmente gruesa.

El aporte de aerosol marino en esta estación, se encuentra dentro del rango observado en estaciones de fondo rural sin influencia industrial. Igualmente los valores de OC+EC son típicos de áreas rurales. Solamente se ha registrado un ligero enriquecimiento de este componente en la fracción $\text{PM}_{2.5}$.

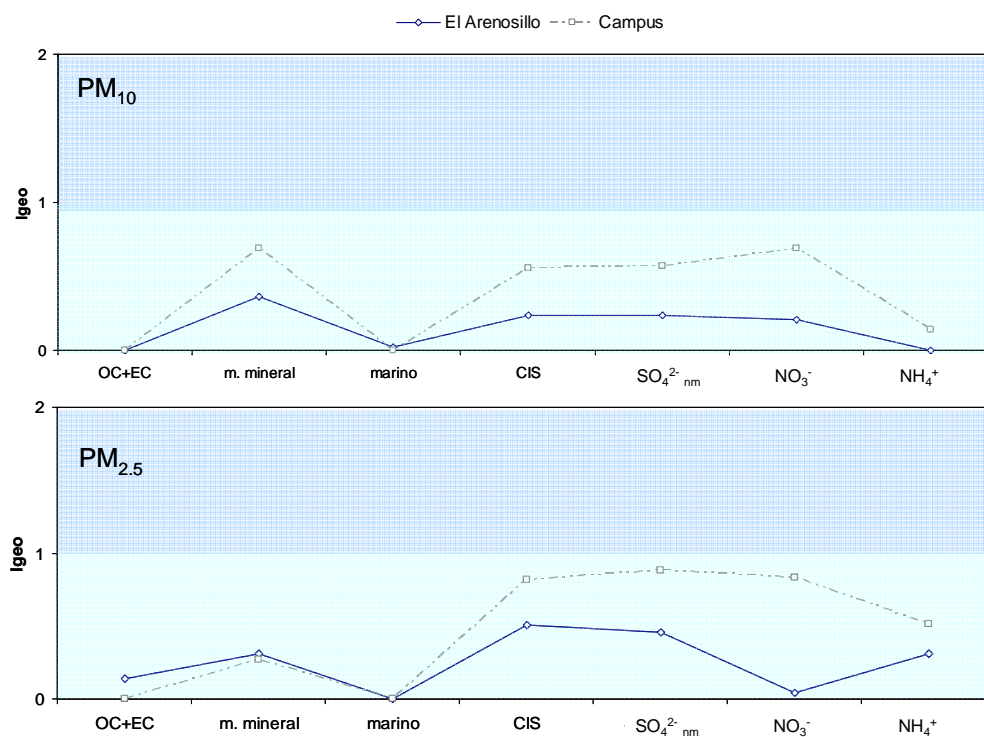


Figura 4.18.-Comparación entre los Igeo de elementos mayores analizados en El Arenosillo y Campus en PM₁₀ y PM_{2.5}.

En la estación de El Arenosillo, las concentraciones de un gran número de elementos traza (Be, Sc, V, Cr, Mn, Ni, Ge, Rb, Y, Zr, Mo, Sn, Sb, Cs, Ba, Ce, Pr, Hf, Tl, Pb, Th y U) en la fracción PM₁₀ son típicas de estaciones rurales (Tabla 4.8; Figura 4.19). Sin embargo, las concentraciones de algunos elementos traza analizados superan el límite superior de dicho rango, con valores más propios de ambientes urbanos (Li, Co, Cu, Zn, Sr y Bi). Además, hay elementos que exceden dicho rango (fondo urbano) como son Ti, Ga, As, Se, Nb, Cd, La y W. Estos elementos están enriquecidos en la estación de fondo rural y se asocian principalmente a actividades antrópicas ubicadas en la zona de estudio.

Los elementos traza Li, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Se, Rb, Sr, Y, Nb, Cd, La, Ce y Pb en PM₁₀ pueden catalogarse como elementos no contaminados a moderadamente contaminados en la estación de fondo rural de Arenosillo. Entre ellos destacan las elevadas concentraciones medias de Ti (1741 µg/g), Se (41.1 µg/g), Cd (14.4 µg/g) y La (15.7 µg/g) con valores de Igeo igual a 0.9. Estos elementos se asocian principalmente a la actividad industrial ubicada en la zona de estudio.

Entre los elementos más enriquecidos se encuentran Nb (6.90 $\mu\text{g/g}$), Co (11.2 $\mu\text{g/g}$) y Bi (16.9 $\mu\text{g/g}$) como moderadamente contaminados, As (158 $\mu\text{g/g}$) como moderado a fuertemente contaminado y W (33.3 $\mu\text{g/g}$) fuertemente contaminado.

En la fracción $\text{PM}_{2.5}$ (Tabla 4.8) se observa una mayor concentración de Ge (3.30 $\mu\text{g/g}$), Mo (80.2 $\mu\text{g/g}$) y Ba (320 $\mu\text{g/g}$) con respecto a PM_{10} . Según el Igeo calculado para la concentración promedio anual de Ge y Mo se catalogan como prácticamente no contaminados y Ba como no contaminados a moderadamente enriquecido. También se observa un mayor enriquecimiento de Ti y Cd. Estos elementos están moderadamente contaminados en $\text{PM}_{2.5}$ en la estación de Arenosillo. Todos ellos son de granulometría fina con ratio $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ superior a 0.7 a excepción de Ti (0.42). Este enriquecimiento en la fracción fina podría indicarnos un doble origen de este elemento:

- 1) Un origen natural relacionado con la materia mineral y de granulometría gruesa.
- 2) Un aporte de origen antrópico de granulometría más fina. El mayor aporte de estos elementos de origen natural en la estación de muestreo daría como resultado un ratio promedio bajo para el periodo de estudio.

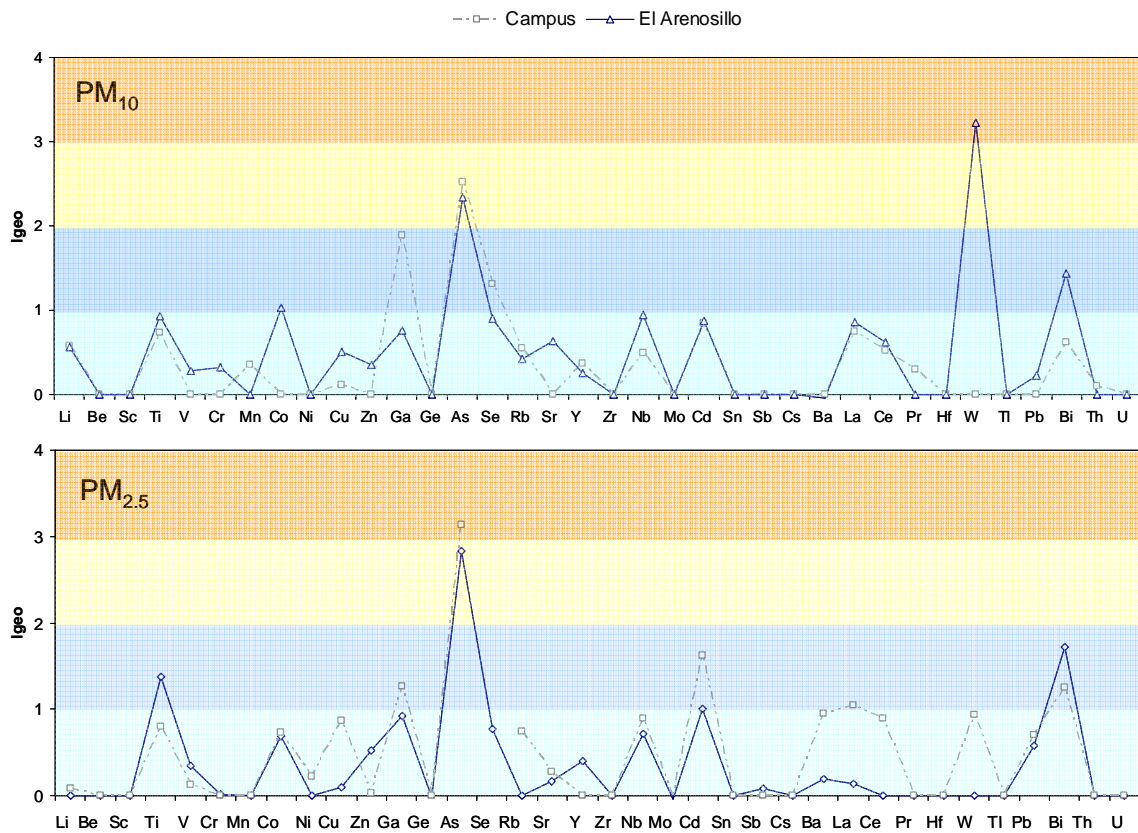


Figura 4.19.- Comparación entre los Igeo de elementos traza analizados en El Arenosillo y Campus en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$.

Los elementos más contaminados en PM_{2.5} en El Arenosillo son Ti (1221 µg/g), Co (18.7 µg/g), Cd (23.6 µg/g) y Bi (25.9 µg/g) que se encuentran moderadamente enriquecidos y As (238 µg/g) que con un Igeo igual a 2.8 está moderado a fuertemente enriquecido, con respecto a las concentración máxima de referencia de estaciones rurales representativas.

En la estación de Campus la concentración media en PM₁₀ de Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Zn, Sr, Zr, Mo, Ge, Sn, Sb, Cs, Ba, Hf, W, Tl, Pb y U son típicas de estaciones urbanas. El resto de elementos traza analizados están enriquecidos respecto a las concentraciones habituales obtenidas por Querol et al., 2007b en ambientes urbanos.

Según el índice de geoacumulación (Igeo) calculado, los elementos Li, Ti, Mn, Cu, Ge, Rb, Y, Nb, Cd, Ba, La, Ce, Pr, Bi y Th en la fracción PM₁₀ se clasifican como no contaminados a moderadamente contaminados en la estación de Campus con valores de Igeo entre 0 y 1. Entre ellos destacan las concentraciones medias de Ti (1551 µg/g), Cd (23.1 µg/g) y La (17.0 µg/g) con valores de Igeo igual a 0.7. Los elementos Ga y Se están moderadamente enriquecidos. Las concentraciones medias de estos elementos son muy superiores (Ga, 30.9 µg/g y Se, 44.6 µg/g) a las concentraciones máximas habituales en estaciones urbanas. Sin embargo, el elemento más enriquecido es As catalogado como moderado a fuertemente contaminado en la estación de Campus con un Igeo igual a 2.5 y una concentración media anual igual a 191 µg/g.

Algunos elementos que en PM₁₀ presentaban concentraciones habituales de fondo urbano, en PM_{2.5} están enriquecidos (V, Co, Sr, Ba, W y Pb). En esta fracción el Li, Ti, V, Ni, Cu, Ge, Rb, Sr, Nb, Ba, Ce y Pb se catalogan como no contaminados a moderadamente contaminados. Entre ellos destacan las elevadas concentraciones de Ti (773 µg/g), Cu (2020 µg/g), Rb (23.9 µg/g), Nb (3.24 µg/g), Ba (316 µg/g) y Pb (763. µg/g). Los elementos Ga, Cd, La y Bi están moderadamente contaminados con valores de Igeo entre 1 y 2. Al igual que en PM₁₀ el elemento más enriquecido es As con una concentración promedio de 289 µg/g.

Por el contrario, elementos que en la fracción gruesa estaban fuera del rango habitual de fondo urbano, en la fracción PM_{2.5} presentan concentraciones típicas de este tipo de ambientes (Se, Y, Pr y Th).

En la Tabla 4.9 se muestra la clasificación de los elementos traza analizados en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de muestreo de la provincia de Huelva, según los siete criterios descritos por Yaquin et al, 2007 utilizando el Igeo. En resumen, se comprueba para ambas estaciones, como para la mayoría de los elementos analizados (e.g. Be, Sc, Mn, Ge, Zr, Mo, Sn, Sb, Cs, Ba, Pr, H, Tl, Th, U en PM₁₀), no existen anomalías (prácticamente no contaminado) con respecto a otras zonas rurales ó urbanas de España. Los elementos más enriquecidos (Igeo > 0.7) en cada estación en orden de mayor a menor enriquecimiento son (Tabla 4.8):

Campus (PM₁₀): As, Ga, Se, Cd, La y Ti.

Campus (PM_{2.5}): As, Cd, Ga, Bi, La, Ba, W, Ce, Nb, Cu, Ti, Rb, Co y Pb.

El Arenosillo (PM₁₀): W, As, Bi, Co, Nb, Ti, Se, Cd, La y Ga.

El Arenosillo (PM_{2.5}): As, Bi, Ti, Cd, Ga, Se, Nb y Co.

Tabla 4.8. Clasificación de los elementos traza en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de Campus y Arenosillo según el grado de enriquecimiento.

		Arenosillo		Campus	
		PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
Prácticamente no contaminado	Igeo(MAX) < 0	Be, Sc, Mn, Ni Ge, Zr, Mo, Sn, Sb, Cs, Ba, Pr, Hf, Tl, Th, U	Li, Be, Sc, Cr, Mn, Ni, Co, Rb, Zr, Ge, Mo Sn, Sb, Cs, Ce, Pr, Hf, W, Tl, Th, U	Be, Sc, V, Cr, Ni Co, Zn, Sr, Zr, Ge Mo, Sn, Sb, Cs, Hf, W, Tl, Pb, U	Be, Sc, Cr, Mn, Zn, Se, Y, Zr, Mo, Sn, Sb, Cs, Pr, Hf, Tl, Th, U
No contaminado a moderadamente contaminado	0 < Igeo(MAX) < 1	Li, Ti, V, Cr Cu, Zn, Ga Se, Rb, Sr, Y, Nb, Cd, La, Ce Pb	V, Cu, Zn, Ga, Se, Sr, Y, Nb, Ba, La, Pb	Li, Ti, Mn, Cu, Rb, Y, Nb, Cd, La, Ce, Pr, Bi, Th	Li, Ti, V, Ni, Cu, Co, Ge, Rb, Sr, Nb, Ba, Ce, Pb, W
Moderadamente contaminado	1 < Igeo(MAX) < 2	Nb, Co, Bi	Ti, Cd, Bi	Ga, Se	Ga, Cd, La, Bi
Moderado a fuertemente contaminado	2 < Igeo(MAX) < 3	As	As	As	-
Fuertemente contaminado	3 < Igeo(MAX) < 4	W	-	-	As
Fuerte a extremadamente contaminado	4 < Igeo(MAX) < 5	-	-	-	-
Extremadamente contaminado	Igeo(MAX) > 5	-	-	-	-

Tabla 4.9 Comparación entre las concentraciones medias ($\mu\text{g/g}$) de elementos traza analizados en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en las estaciones de El Arenosillo y los rangos de concentración observados en estaciones de fondo urbano y rural españolas por Querol et al., 2007b.

$\mu\text{g/g}$	PM_{10}						$\text{PM}_{2.5}$					
	Fondo rural		EL Arenosillo	Fondo urbano		Campus	Fondo rural		Arenosillo	Fondo urbano		Campus
	Min	Max	Media	Min	Max	Media	Min	Max	Media	Min	Max	Media
Li	6	13	15.2	9	18	21.3	6	10	5.12	7	10	7.22
Be	2	2	0.54	0.3	1.4	0.73	1	3	0.58	0	1	0.46
Sc	6	8	2.39	2	9	4.07	1	14	0.91	2	2	0.70
Ti	381	1028	1741	632	1124	1551	160	463	1221	352	521	773
V	114	267	234	68	254	158	160	308	292	81	253	192
Cr	58	73	67.3	52	184	102	75	98	66.6	73	130	38.6
Mn	245	280	186	140	338	318	169	236	125	87	276	121
Co	6	6	11.2	6	17	8.99	5	14	18.7	6	18	24.7
Ni	93	145	96.5	58	143	92.5	113	307	124	55	129	108
Cu	102	437	482	165	1645	1235	251	641	469	183	1281	2020
Zn	668	1309	1241	499	10741	1018	1245	1621	1811	592	2074	1421
Ga	8	9	12.8	5	7	30.9	4	6	10.1	4	4	9.47
Ge	6	17	1.69	1	9	5.36	1	5	3.30	3	6	3.69
As	16	23	158	14	23	191	16	21	238	18	19	289
Se	18	25	41.1	13	18	44.6	11	33	47.3	16	16	54.8
Rb	25	33	33.8	18	40	45.9	13	37	19.8	13	17	23.9
Sr	70	87	109	94	212	118	39	62	48.6	47	66	57.9
Y	6	9	7.78	3	11	10.6	4	6	5.93	4	8	3.99
Zr	185	186	39.4	36	344	51.6	138	320	40.1	160	215	93.4
Nb	3	4	6.90	2	5	5.45	2	3	4.11	1	2	3.24
Mo	140	196	49.7	35	168	42.6	105	125	80.2	48	60	39.4
Cd	9	9	14.4	4	15	23.1	12	13	23.6	8	11	36.9
Sn	41	57	35.7	34	116	48.5	42	97	48.7	27	82	43.3
Sb	32	34	20.9	25	161	40.0	30	33	23.9	29	88	34.6
Cs	2	2	1.05	1	5	2.68	0.0	2	0.73	0	4	0.97
Ba	263	416	265	136	816	504	332	396	320	93	184	316
La	8	10	15.7	7	12	17.0	6	11	8.38	5	5	9.54
Ce	13	20	24.8	13	26	29.1	11	19	11.79	8	10	16.4
Pr	4	4	1.70	2	3	2.69	2	2	0.87	2	2	0.93
Hf	9	10	2.44	3	13	3.03	10	13	2.97	6	16	4.64
W	1	2	33.3	1	13	4.04	1	10	1.72	1	7	11.8
Tl	5	6	1.38	2	9	1.95	6	6	1.69	2	11	2.80
Pb	274	457	383	199	635	390	370	518	618	301	571	763
Bi	4	6	16.9	2	20	24.8	5	7	25.9	2	16	37.2
Th	4	10	3.68	2	6	4.42	2	15	2.21	2	3	1.59
U	4	9	2.55	2	8	3.80	2	16	2.96	2	9	1.97

4.3.5.-Evolución temporal de diferentes componentes en PM_{10} y $PM_{2.5}$

La composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$ de las muestras obtenidas en las estaciones de muestreo de Campus y El Arenosillo ha sido representada en diagramas de variación temporal con objeto de caracterizar la evolución estacional de los elementos y compuestos analizados por grupos principales: materia mineral (Al_2O_3 , Fe, K, Ca), compuestos inorgánicos secundarios (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+), aerosol marino (Na, Cl, Mg), carbono no mineral (OC+EC) y Sb y dos asociaciones de metales de origen industrial (As, Cu, Zn, Pb y V, Ni). De esta forma se describirán las tendencias temporales y estacionales y posibles influencias de las variables meteorológicas propias de cada época en la concentración de partículas. Esto es posible ya que se dispone de datos de un periodo de dos años completos (enero 2006-diciembre 2007).

La tendencia anual de un componente va a depender de las fuentes que lo emiten, las características termodinámicas y de la dinámica atmosférica de la zona de estudio. Además se obtendrá información sobre el origen local o externo de la fuente que emite los compuestos y elementos en función del impacto sincrónico o no de las emisiones en las estaciones de estudio. También se discriminarán grupos de elementos con evoluciones temporales similares y que están relacionados con potenciales fuentes de material particulado en la zona de estudio.

El Aerosol Marino (Na, Cl y Mg) presenta una evolución muy similar en El Arenosillo y Campus tanto en PM_{10} como $PM_{2.5}$, debido a la proximidad de la línea de costa con respecto a las estaciones de muestreo (Figura 4.20).

No se observa una tendencia estacional clara, caracterizándose por picos máximos de frecuencia irregular durante todo el periodo de estudio y condicionada por la entrada de frentes atlánticos. En los dos emplazamientos se observan niveles diarios de Na superiores a los de Cl en la época estival. Esto puede deberse a la volatilización de HCl debido a la reacción entre de HNO_3 y NaCl en la atmósfera (Pio y Lopes, 1998) o en el filtro. Esta reacción se ve favorecida en la época estival debido a la presencia de HNO_3 en la atmósfera tras la desestabilización del nitrato amónico a temperaturas relativamente altas. Así en la evolución estacional de este componente marino, se observará como los niveles de Na maximizan en verano debido a la mayor intensidad de las circulaciones de brisa marina, mientras que los niveles de Cl⁻ presentan un descenso debido a su volatilización.

Aunque son poco relevantes, se observan máximos de Mg que no van acompañados de un incremento proporcional de Na y Cl. Estos días se corresponden con días de intrusión sahariana donde el ratio Na/Mg, presentes en la materia mineral, fue 0,3 en comparación con el

ratio Na/Mg del resto de días (8.3) interpretados claramente como días con influencia de aerosol marino. Este valor es similar a la relación Na/Mg del aerosol marino (Chester, 2003). Durante estos episodios llegan desde el norte de África altas concentraciones de partículas ricas en Mg entre otros elementos de origen crustal. Estos máximos se observan de forma paralela en ambas estaciones (por ejemplo el día 21 de diciembre de 2007).

El componente marino se encuentra muy poco representado en $PM_{2.5}$, no observándose patrones claros de estacionalidad.

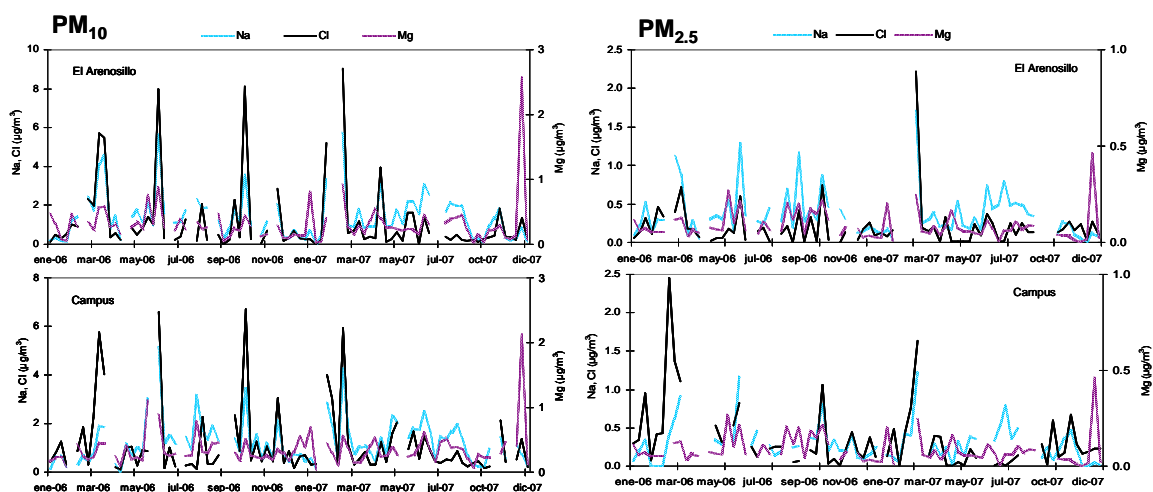


Figura 4.20.-Series temporales de los elementos considerados en el aerosol marino (Na, Mg y Cl) en PM_{10} y $PM_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en El Arenosillo y Campus en el periodo enero de 2006-diciembre de 2007.

En la Figura 4.21 se muestra la variación de la concentración de elementos representativos de la material mineral (Al_2O_3 , Fe, Ca y Sr) en PM_{10} y $PM_{2.5}$. Se observan máximos muy acusados coincidentes con la llegada de masas de aire procedentes del Norte de África a la Península Ibérica como por ejemplo el día 21 de diciembre de 2007. Estos episodios son más frecuentes en la época estival y en los meses de febrero y marzo.

En $PM_{2.5}$, el aporte de este componente se ve reducido considerablemente en las dos estaciones (El Arenosillo y Campus), debido a que los elementos de origen crustal se concentran fundamentalmente en la fracción gruesa. Al igual que en la fracción PM_{10} , se observan picos esporádicos de forma paralela en ambos emplazamientos, durante todo el periodo de estudio. La mayoría de las concentraciones máximas de materia mineral en $PM_{2.5}$, coinciden con la llegada de masas de aire cargadas de partículas desde el Norte de África.

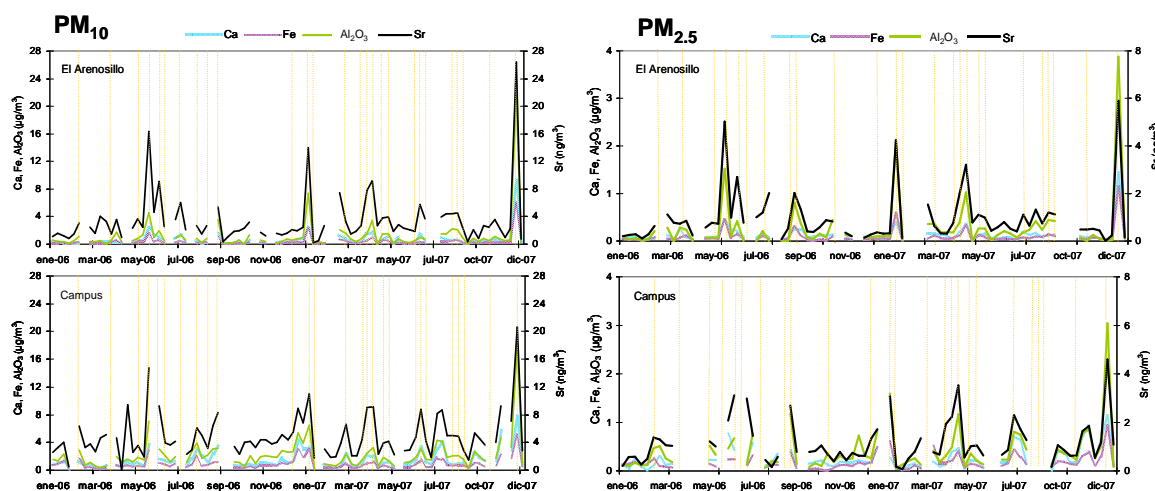


Figura 4.21.-Series temporales de los elementos mayores considerados en la materia mineral (Al_2O_3 , Fe, K y Ca) en PM_{10} y $PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$) en las estaciones de Campus y Arenosillo en el periodo enero de 2006-diciembre de 2007.

La variación de las concentraciones de CIS (SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+) en PM_{10} y $PM_{2.5}$ está representada en la Figura 4.18. Las fuentes de sus precursores gaseosos (SO_2 , NO_x y NH_3) son principalmente antropogénicas (actividades industriales, tráfico, combustión o agricultura). Estos compuestos pueden presentar diversas formas particuladas resultado de la interacción entre ellos (sulfato o nitrato amónico) o con otros elementos presentes en la Atmósfera, como el Ca (materia mineral) o el Na (aerosol marino), dando lugar a sulfato cálcico o sódico. Tanto en PM_{10} como en $PM_{2.5}$, los CIS presentan una evolución temporal muy similar.

La evolución temporal de SO_4^{2-} se caracteriza por presentar concentraciones más elevadas en verano-otoño, aunque se han registrado picos de alta concentración de este compuesto durante todo el periodo. Esta tendencia se debe a las mejores condiciones oxidantes del SO_2 y a la recirculación regional durante la época estival.

Los niveles de NO_3^- no presentan una tendencia estacional definida a diferencia de lo usualmente registrado en estaciones de fondo urbano de España (Querol et al., 2008), con máximos invernales y mínimos estivales. El NO_3^- se presenta comúnmente como NH_4NO_3 . Este compuesto es inestable termodinámicamente en forma sólida a altas temperaturas superiores a los $30^\circ C$ (Stelson and Seinfeld, 1982; Harrison & Msibi, 1994; Park et al., 2005) siendo estable en ambientes más fríos. Por otro lado la elevada disponibilidad de NaCl en la zona de estudio favorece la formación de $NaNO_3$ en verano. Estas reacciones explican la falta de estacionalidad de este compuesto en las estaciones de muestreo, con predominio de NH_4NO_3 durante los periodos fríos y $NaNO_3$ en los periodos cálidos.

Igualmente, el NH_4^+ no presenta una estacionalidad definida ya que este compuesto está asociado a SO_4^{2-} y NO_3^- . En verano debido a la mayor formación de SO_4^{2-} por oxidación del SO_2 este compuesto se presenta en la forma $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. En invierno debido a la mayor estabilidad del NH_4NO_3 se reduce la presencia de las formas sulfato ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NH_4HSO_4).

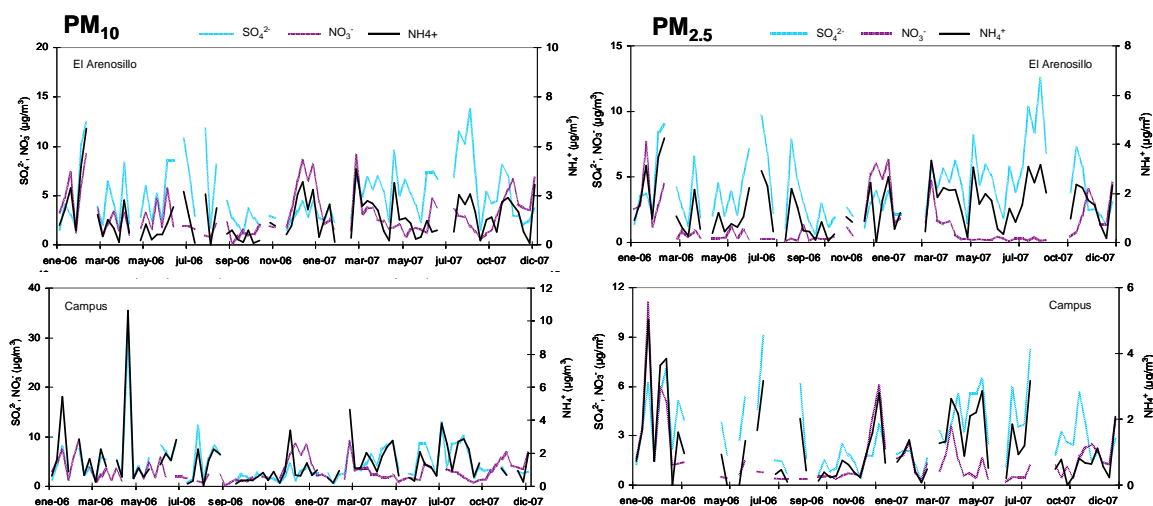


Figura 4.22.-Series temporales de las concentraciones de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ en $\text{PM}_{2.5}$ en las estaciones de El Arenosillo y Campus durante el periodo enero de 2006-diciembre de 2007.

El componente OC+EC en entornos urbanos se relaciona fundamentalmente con las emisiones del tráfico rodado. Además de los niveles de este compuesto también se han representado los niveles Sb. Este elemento es emitido por los vehículos debido al desgaste de los frenos principalmente (Amato et al., 2009a,b). Ambos presentan una evolución sincrónica y una distribución temporal muy similar en las dos estaciones de muestreo. En ocasiones se observan picos paralelos de OC+EC y Sb en Campus y el Arenosillo como por ejemplo el día 3 de enero de 2007, debido probablemente al transporte de las emisiones de la ciudad al entorno rural. (Figura 4.23).

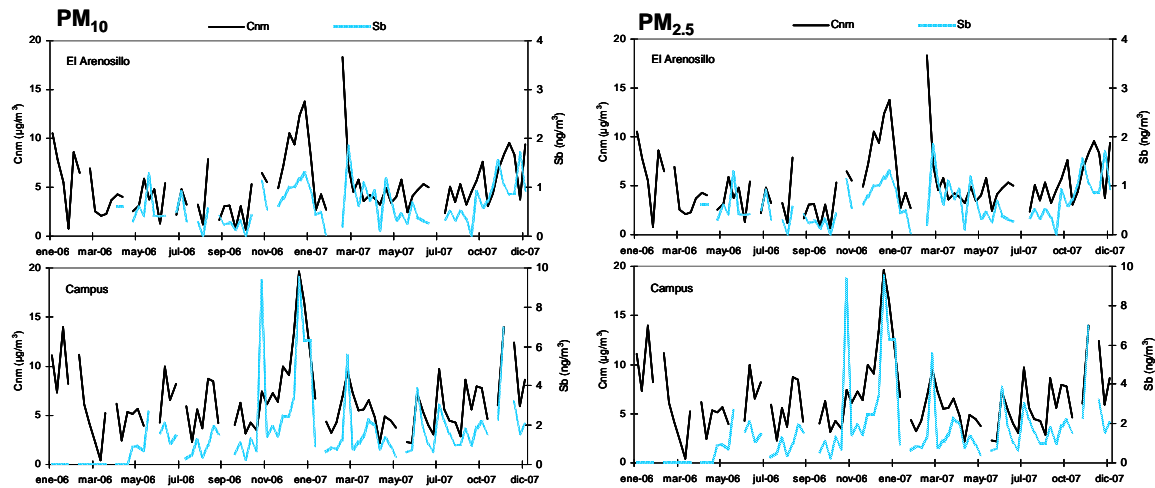


Figura 4.23.-Series temporales de las concentraciones de OC+EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y Sb (ng/m^3) en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en las estaciones de Campus y El Arenosillo entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

Se han representado dos agrupaciones de metales de interés según las actividades industriales presentes en la zona de estudio (Querol et al. 2002, Alastuey et al. 2006, Sánchez de la Campa et al. 2007, Fernández-Camacho et al. 2010):

- a) As, Cu, Zn y Pb: Son elementos representativos de las actividades desarrolladas en el Polígono industrial Punta del Sebo
- b) V, Ni y La: Se trata de elementos relacionados con la actividades de combustión de fuel oil y las emisiones de la Refinería de Petróleo CEPSA La Rábida ubicada en el Polígono industrial de Nuevo Puerto.

En las dos estaciones de muestreo se observa una evolución sincrónica de la concentración de As, Cu, Zn y Pb marcando un origen común para estos elementos. Como se observa en las Figura 4.24, la variación de concentración de estos elementos en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ se caracteriza por máximos esporádicos en forma de diente de sierra que se registran durante todo el periodo de estudio. Aunque no se observa de forma generalizada, si se han registrado episodios de elevada concentración de estos elementos de forma paralela en ambas estaciones como por ejemplo del día 19 de noviembre de 2007. En este día se registró una concentración promedio de $11\mu\text{g}/\text{m}^3$ y $26\mu\text{g}/\text{m}^3$ de As, elemento trazador de las emisiones de Punta del Sebo, en las estaciones de Campus y El Arenosillo respectivamente.

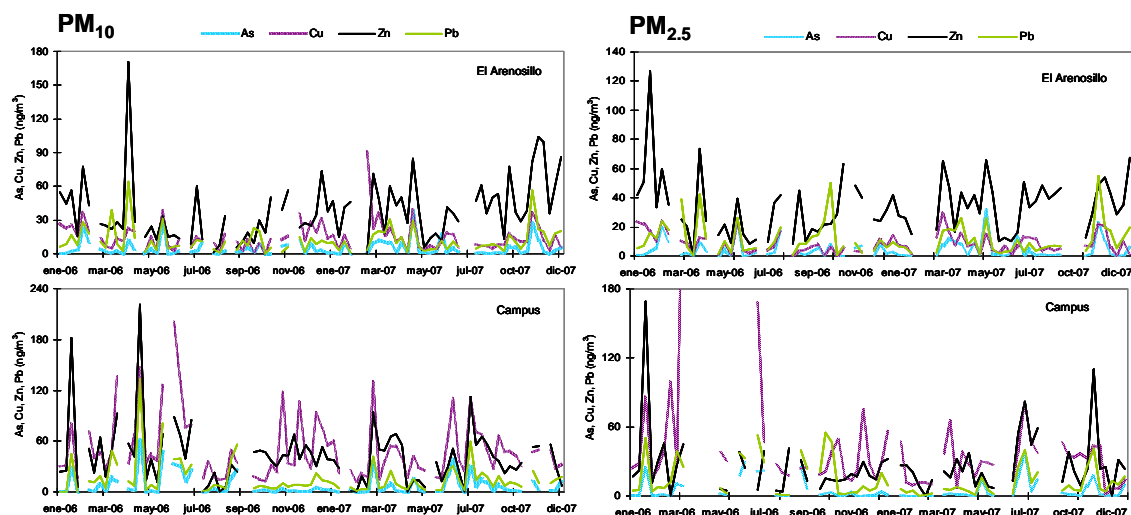


Figura 4.24.-Series temporales de las concentraciones de As, Cu, Zn y Pb en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de El Arenosillo y Campus durante el periodo enero de 2006-diciembre de 2007.

En la Figura 4.25 se ha representado la variación de concentración de V, Ni y La en PM₁₀ y PM_{2.5} durante el periodo de estudio. En la mayoría de los días de muestreo las concentraciones de estos elementos varían de forma simultánea en las dos estaciones, indicando una fuente común. Sin embargo durante el periodo de estudio destacan episodios de altas concentraciones de La. Como se observa en el diagrama de variación temporal, las concentraciones más elevadas de este elemento se han detectado en días con intrusión sahariana (e.g. 21 de diciembre de 2007).

Esto es lógico ya que la fuente que aporta mayor concentración de lantánidos, entre ellos el más abundante el La, es el aporte de origen natural (Moreno et al., 2008a). También se observan concentraciones elevadas de La, acompañadas en ocasiones de un aumento de las concentraciones de V y Ni, en días sin influencia de polvo desde el Norte de África. Como se verá en el apartado 7.2.1, mediante la aplicación de una metodología específica que engloba el empleo de diagramas triangulares y relaciones entre elementos, las concentraciones de V, Ni y La están relacionados con las emisiones de la refinería ubicada en la zona de estudio.

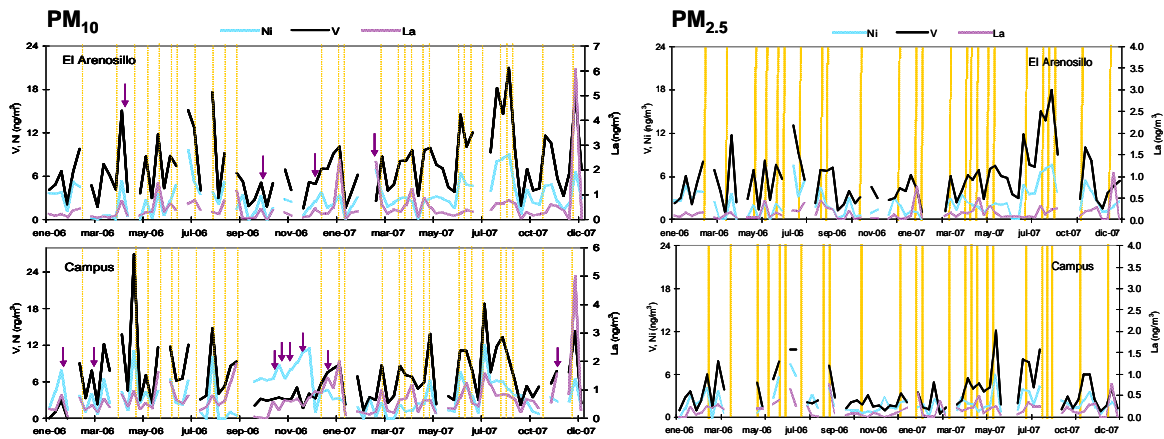


Figura 4.25.-Series temporales de las concentraciones de V, Ni y La (ng/m^3) en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en las estaciones de Campus y El Arenosillo durante el periodo enero de 2006-diciembre de 2007.

4.3.6. Caracterización Química de los focos de emisión

En la provincia de Huelva se han realizado cinco campañas intensivas de muestreo de focos de emisión. Estas campañas se realizaron en los meses de julio y marzo de 2001 (Sánchez de la Campa, 2004) en septiembre de 2006 y en marzo y octubre de 2007. Estas campañas consisten básicamente en el seguimiento de la dispersión de los penachos y la caracterización de los niveles de fracciones granulométricas de MPA mediante el muestreo de $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} para la posterior caracterización química de los diferentes focos industriales. La metodología de estas campañas ya ha sido descrita en detalle en el apartado 3.6. Hay que tener en cuenta que en ocasiones se han muestreado penachos mezclados debido a la cercanía de los focos de emisión de las industrias en los Polígonos de Punta del Sebo y Nuevo Puerto.

En la Tabla 4.10 se detalla la concentración de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ y la caracterización química de los cinco muestreos seleccionados como representativos de las industrias ubicadas en el Entorno de la Ría de Huelva: Tioxide, Atlantic Copper, Refinería, Fertiberia y Foret.

Aurecan

El muestreo del foco industrial AURECAN dedicada al reciclado de aceite se realizó entre las 12:00 y 13:30 h del día 6 de septiembre de 2006. Los captadores se cambiaron de ubicación en tres ocasiones debido a la dirección del viento variable.

Se alcanzaron máximos de hasta $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$, siendo el valor medio de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{1} durante el muestreo de $117 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. La relación $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ es baja (0.38).

Tabla 4.10.- Caracterización química de los focos de emisión de las industrias representativas de los Polígonos Industriales del entorno de la Ría de Huelva.

Foco Industrial	AURECAN		Tioxide		Fertiberia+Foret		A. Copper		Refinería	
Fecha	06/09/2010	06/09/2010	07/09/2010	07/09/2010	15/03/2007	15/03/2007	15/03/2007	15/03/2007	16/03/2007	16/03/2007
PM	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
Hora inicial	12:00	12:00	18:18	18:18	17:20	17:20	19:16	19:16	14:18	14:18
Hora final	13:30	13:30	19:15	19:15	18:41	18:40	20:39	20:39	16:15	16:15
Volumen (m ³)	38	33	31	37	45	42	46	33	61	63
µg/m ³	197	167	90	119	138	114	220	139	108	98
Ctotal	50.9	67.8	6.71	5.31	0.15	0.04	0.18	0.08	0.41	0.17
CO ₃ ⁺	10.9	10.4	11.1	8.24	17.0	14.6	11.0	13.3	5.47	4.58
SiO ₂	10.4	3.43	16.4	4.59	15.1	12.1	13.5	12.0	11.1	9.88
Al ₂ O ₃	3.48	1.14	5.48	1.53	5.03	4.04	4.51	4.00	3.71	3.29
Ca	6.05	5.76	5.48	3.78	9.58	8.36	5.68	7.31	2.64	2.40
K	1.13	0.76	1.65	1.11	2.29	<0.01	<0.01	<0.01	2.13	1.24
Na	4.47	4.55	4.52	2.70	6.67	1.19	0.87	<0.01	1.64	0.95
Mg	0.74	0.70	1.13	1.03	1.06	0.83	1.00	0.93	0.60	0.39
Fe	2.39	1.55	6.16	7.32	4.58	2.53	10.4	4.13	1.00	0.73
PO ₄ ³⁻	8.47	8.27	2.67	1.82	18.8	7.76	4.08	1.51	<0.01	0.01
SO ₄ ²⁻	15.5	16.4	20.1	14.3	2.83	2.23	52.3	36.2	30.8	25.5
F	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
SO ₄ ²⁻ antrop.	14.4	15.3	19.0	13.6	1.16	1.93	52.1	36.6	30.4	25.2
SO ₄ ²⁻ marino	1.12	1.14	1.13	0.68	1.67	0.30	0.22	<0.01	0.41	0.24
NO ₃ ⁻	5.59	0.87	4.95	0.81	4.16	2.03	0.44	<0.01	5.04	2.80
Cl	<0.01	<0.01	0.39	<0.01	6.51	6.14	0.37	3.24	<0.01	1.37
ng/m ³										
Li	1.56	0.38	5.23	3.91	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Be	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.07	0.02	0.02	0.02	0.04	0.01
Sc	0.10	<0.01	0.44	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ti	211	90.9	9581	3973	144	83.3	141	106	123	55.6
V	191	140	17.2	10.1	27.2	14.2	13.2	9.75	30.2	18.8
Cr	18.5	6.08	6.89	0.27	37.8	17.4	22.6	21.3	11.2	5.21
Mn	26.3	30.3	64.5	27.0	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Co	5.43	3.70	111	115	1.17	<0.01	4.47	0.34	16.9	0.20
Ni	113	63.4	<0.01	<0.01	7.64	13.4	27.8	14.9	28.3	27.9
Cu	541	607	317	483	552	422	8650	1580	152	232
Zn	1392	1319	297	415	93.2	<0.01	947	416	13.7	<0.01
Ga	<0.01	<0.01	12.9	10.3	<0.01	<0.01	6.15	<0.01	<0.01	<0.01
Ge	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.38	2.22	0.32	0.32
As	5.83	6.98	125	106	34.3	18.4	972	721	20.0	16.9
Se	1.30	0.82	8.47	7.03	3.25	2.23	212	205	2.46	1.65
Rb	2.73	0.82	5.25	3.06	2.56	1.59	2.82	1.78	2.26	0.68
Sr	7.07	7.02	47.0	35.0	25.4	15.2	22.7	15.5	7.21	4.08
Y	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	5.97	4.36	3.97	3.36	2.13	0.94
Zr	8.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	12.6	<0.01
Nb	0.34	<0.01	32.3	14.4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mo	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	17.2	36.0	33.0	45.3	37.7	20.5
Cd	1.38	0.82	38.6	35.7	1.71	0.48	46.5	26.7	0.91	0.71
Sn	7.68	7.69	11.5	8.20	4.52	8.66	102	50.4	7.56	4.63
Sb	<0.01	<0.01	7.47	8.66	2.47	2.01	25.8	15.4	2.08	2.41
Cs	0.01	<0.01	0.09	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ba	<0.01	<0.01	349	283	<0.01	<0.01	149	<0.01	<0.01	<0.01
La	0.99	<0.01	1.23	<0.01	4.08	2.06	2.19	3.68	16.9	8.24
Ce	2.24	0.08	6.65	4.14	4.82	1.83	2.45	4.47	2.74	1.08
Pr	0.07	<0.01	0.26	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Nd	<0.01	<0.01	0.26	<0.01	2.09	1.15	1.21	0.89	1.10	0.43
Sm	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.42	0.31	0.32	0.19	0.26	0.14
Eu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Gd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.44	0.45	0.33	0.35	0.27	0.12
Tb	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Dy	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.41	0.39	0.32	0.22	0.17	0.03
Ho	<0.01	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Er	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.35	0.29	0.25	0.11	0.09	0.04
Tm	<0.01	<0.01	0.08	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Yb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.34	0.21	0.23	0.02	0.07	0.01
Lu	<0.01	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Hf	1.44	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ta	0.10	<0.01	0.75	0.30	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
W	<0.01	<0.01	0.28	0.57	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Tl	<0.01	<0.01	0.80	0.92	<0.01	<0.01	4.43	1.90	<0.01	<0.01
Pb	60.8	54.5	323	308	80.4	52.8	635	446	36.4	32.1
Bi	0.55	0.61	14.8	141	1.16	<0.01	69.4	41.7	<0.01	<0.01
Th	<0.01	<0.01	0.30	<0.01	<0.01	0.25	0.21	<0.01	0.41	0.06
U	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	5.05	2.83	3.40	2.15	0.78	0.51

El perfil químico de PM₁₀ y PM_{2.5} muestreado en los alrededores de la empresa AURECAN se caracteriza por altas concentraciones de Ctotal (50.9 µg/m³ en PM₁₀ y 67.8 µg/m³ en PM_{2.5}), sulfato (15.5 µg/m³ en PM₁₀ y 16.4 µg/m³ en PM_{2.5}), V (191 ng/m³ en PM₁₀ y 140 ng/m³ en PM_{2.5}), Ni (113 ng/m³ en PM₁₀ y 63.4 ng/m³ en PM_{2.5}), Cu (541 ng/m³ en PM₁₀ y 607 ng/m³ en PM_{2.5}), Zn (1392 ng/m³ en PM₁₀ y 1319 ng/m³ en PM_{2.5}) y Pb (60.8 ng/m³ en PM₁₀ y 54.5 ng/m³ en PM_{2.5}).

Huttsman Tioxide

La empresa Huttsman Tioxide se dedica a la fabricación de pigmentos de titanio mediante el ataque con ácido sulfúrico a ilmenita. El muestreo se realizó el día 7 de septiembre de 2006 entre las 18:18 y 19:15 h. Las concentraciones medias de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ registradas fueron 92 µg/m³, 25 µg/m³ y 15 µg/m³ respectivamente, siendo la relación PM_{2.5}/PM₁₀ 0,27.

En la composición química del foco de la empresa Tioxide destacan sobre todo las altas concentraciones en Ti (9581 ng/m³ en PM₁₀ y 3973 ng/m³ en PM_{2.5}), Cu (317 ng/m³ en PM₁₀ y 483 ng/m³ en PM_{2.5}), Zn (297 ng/m³ en PM₁₀ y 415 ng/m³ en PM_{2.5}), As (125 ng/m³ en PM₁₀ y 106 ng/m³ en PM_{2.5}), Ba (349 ng/m³ en PM₁₀ y 283 ng/m³ en PM_{2.5}), y Pb (323 ng/m³ en PM₁₀ y 308 ng/m³ en PM_{2.5})

Atlantic Copper

Atlantic Copper es la segunda fundición de Cu más importante de Europa con una producción anual de 320.000 t. También es un referente en la producción de ácido sulfúrico, empleado por otras industrias del polo químico. El muestreo de la empresa Atlantic Copper se realizó el día 15 de marzo de 2007 de 19:16 h a 20:39 h donde se registró una concentración minatural máxima de 1631 µgPM₁₀/m³ y 1021 µgPM_{2.5}/m³ entre las 20:05 h y 20:07. . En este momento el máximo de SO₂ fue 2793 µg/m³ y el valor medio en 90 minutos 748 µg/m³, duplicando el nivel medio horario de inmisión según la directiva 1999/30/CE (350 µg/m³). La concentración media de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ fue de 124 µg/m³, 38 µg/m³ y 27 µg/m³ respectivamente, con un ratio PM_{2.5}/PM₁₀ de 0.30

Las mayores concentraciones se obtuvieron en sulfato (52.3 µg/m³ en PM₁₀ y 36.2 µg/m³ en PM_{2.5}), Cu (8650 ng/m³ en PM₁₀ y 1580 ng/m³ en PM_{2.5}), Zn (947 ng/m³ en PM₁₀ y 416 ng/m³ en PM_{2.5}), As (972 ng/m³ en PM₁₀ y 721 ng/m³ en PM_{2.5}), Se (212 ng/m³ en PM₁₀ y 205 ng/m³ en PM_{2.5}), Cd (46.5 ng/m³ en PM₁₀ y 26.7 ng/m³ en PM_{2.5}), Pb (635 ng/m³ en PM₁₀ y 446 ng/m³ en PM_{2.5}), y Bi (69.4 ng/m³ en PM₁₀ y 41.7 ng/m³ en PM_{2.5}).

Refinería CEPSA

CEPSA Refinería "La Rábida" produce combustibles y materias primas para la industria petroquímica, asfaltos, azufre, etc. El muestreo del impacto de las emisiones de la Refinería CEPSA en superficie se inicia a las 14:18 h y finaliza a las 16:15h del día 16 de marzo de 2007. Durante el muestreo se alcanzaron 190 µg/m³ de SO₂ en superficie. La concentración

media de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ fue 53, 27 y 21 µg/m³ respectivamente, siendo la relación PM_{2.5}/PM₁₀ 0.51.

La composición química en PM₁₀ y PM_{2.5} del foco de la Refinería CEPSA de La Rábida se caracteriza por las altas concentraciones en sulfato (30.8 µg/m³ en PM₁₀ y 25.5 µg/m³ en PM_{2.5}), Ti (123 ng/m³ en PM₁₀ y 55.6 ng/m³ en PM_{2.5}), Cu (152 ng/m³ en PM₁₀ y 232 ng/m³ en PM_{2.5}), V (30.2 ng/m³ en PM₁₀ y 18.8 ng/m³ en PM_{2.5}), Ni (28.3 ng/m³ en PM₁₀ y 27.9 ng/m³ en PM_{2.5}), As (20.2 ng/m³ en PM₁₀ y 16.9 ng/m³ en PM_{2.5}), Suma REE (21.6 ng/m³ en PM₁₀ y 10.1 ng/m³ en PM_{2.5}) entre las que destaca la concentración de La (16.9 ng/m³ en PM₁₀ y 8.24 ng/m³ en PM_{2.5}), y Pb (36.40 ng/m³ en PM₁₀ y 32.09 ng/m³ en PM_{2.5}).

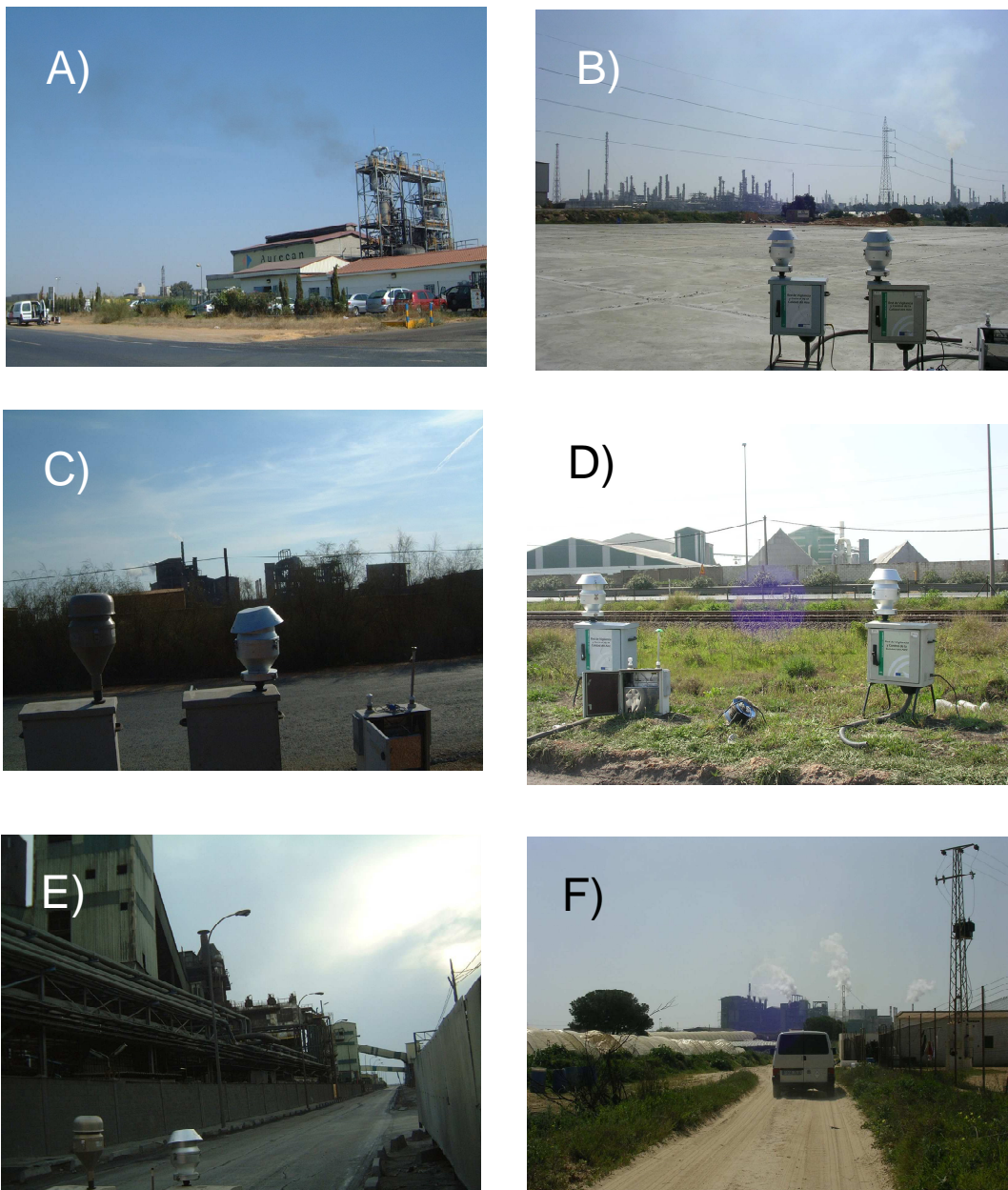
Fertiberia+Foret

El muestreo de forma individual de estos focos fue imposible debido a su proximidad, por lo que se muestra una mezcla de ambos. La similitud de los procesos industriales desarrollados en cada una de estas plantas, como es la producción de fosfatos, hace que los resultados obtenidos sean muy similares en ambos muestreos y por tanto representativos para este tipo de actividad industrial. Fertiberia produce fosfato monoamónico y diamónico, ácido fosfórico y abonos complejos, utilizando roca fosfórica como principal materia prima y ácido sulfúrico como reactivo. La industria Foret produce ácido fosfórico, tripolifosfato sódico y diversos tipos de fosfatos cálcicos.

El muestreo se realizó entre las 20:09 y 21:01 h del día 5 de Septiembre de 2006. La concentración media obtenida de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ fue 362, 222 y 187 µg/m³. La relación PM_{2.5}/PM₁₀ es 0.61, dominando las partículas de tamaño fino.

No se pudo discriminar independientemente la composición química de las emisiones procedentes de Fertiberia y Foret, debido al acoplamiento de los penachos. Conjuntamente, las emisiones de ambas empresas se caracterizan por altas concentraciones de Ca (20.3 µg/m³ en PM₁₀ y 14.8 µg/m³ en PM_{2.5}), Na (64.6 µg/m³ en PM₁₀ y 38.5 µg/m³ en PM_{2.5}), PO₄³⁻ (163 µg/m³ en PM₁₀ y 101.6 µg/m³ en PM_{2.5}), Cu (697 ng/m³ en PM₁₀ y 447 ng/m³ en PM_{2.5}), Zn (166 ng/m³ en PM₁₀ y 91.8 ng/m³ en PM_{2.5}), Ba (54.9 ng/m³ en PM₁₀) y U (1.33 ng/m³ en PM₁₀ y 0.51 ng/m³ en PM_{2.5}).

Figura 4.26.- Detalle del muestreo de los focos industriales en el entorno de la Ría de Huelva. A) AURECAN, B) Refinería CEPSA, C) Tioxide, D) Fertiberia, E) Atlantic Copper, F) Unidad Móvil en el Polígono Industrial Nuevo Puerto.



En resumen, de los muestreos realizados en las inmediaciones de las empresas representativas de los Polígonos Industriales del Entorno de la Ría de Huelva se ha obtenido el siguiente perfil químico:

- Tioxide: Ti+Cu+Zn+As+Ba+Pb.

- Atlantic Copper: sulfato + Cu + Zn + As + Se + Cd + Pb + Bi.
- Refinería CEPSA: sulfato + Ti + Cu + V + Ni + As + Suma REE (La) + Pb
- Fertiberia +Foret: PO_4^{3-} + Ca +Cu + Na + Zn.

Hay que destacar como la mayoría de las empresas estudiadas emiten partículas en suspensión con metales considerados en las directivas 2004/107/CE (Ni, Cd y As) y 2008/50/CE (Pb). Las concentraciones más altas en As, Cd y Pb se obtuvieron en la empresa Atlantic Copper. Refinería CEPSA también emite Ni, As y Pb, aunque se han registraron menores concentraciones que en el caso de Atlantic Copper. También se ha detectado Arsénico en el muestreo conjunto del penacho de Fertiberia y Forey, aunque en concentración mucho menor que en el penacho de Atlantic Copper.

El Ni se concentra en la fracción fina en el caso del foco de la Refinería CEPSA, mientras que en el caso de Atlantic Copper, la mayor concentración se observa en la fracción gruesa. El As en ambos casos se concentra en la fracción fina (70-85% de $\text{PM}_{2.5}$ en PM_{10}), aunque la mayor concentración se ha observado en la muestra de Atlantic Copper.

4.3.7. Contribución de fuentes de MPA en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$

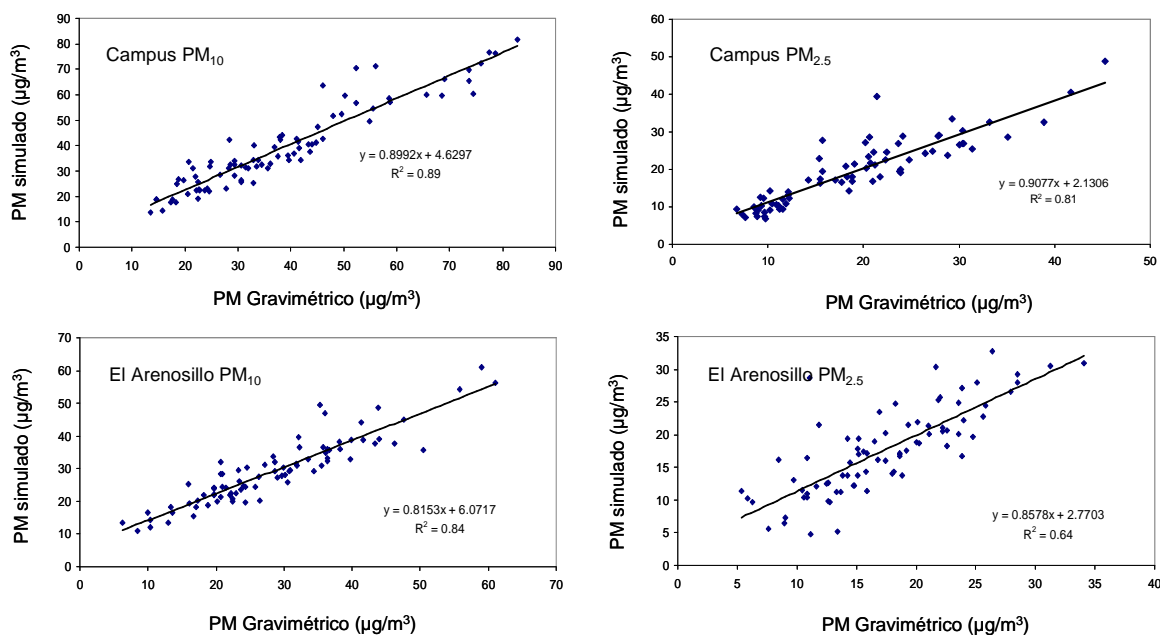
Mediante la aplicación del modelo receptor PMF (Positive Matriz Factorization) se han identificado los perfiles geoquímicos de las principales fuentes de material particulado atmosférico a la fracciones PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en la estaciones de Campus y El Arenosillo, entre enero de 2006 y diciembre de 2007. A diferencia de otros trabajos realizados en esta zona de estudio (Querol et al., 2002; Alastuey et al., 2006; Sánchez de la Campa et al., 2007; Fernández-Camacho et al., 2010), se presenta por primera vez la aplicación del modelo PMF a series químicas de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en la provincia de Huelva.

En la aplicación del modelo receptor PMF en las estaciones de la Provincia de Huelva, se han considerado 29 variables: todos los elementos mayoritarios analizados directamente (C total, Al, Ca, K, Na, Mg, Fe, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl, P y NH_4^+) y elementos traza representativos (Li, Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Cd, Sn, Sb, La y Pb) entre los que se encuentran aquellos elementos con elevado Igeo, entre ellos As, Se, Cd y Bi. En la estación de Campus las matrices de datos están compuestas por 84 muestras diarias de especiación química de PM_{10} y 74

muestras de PM_{2.5}. En la estación de El Arenosillo se dispone de 82 muestras de PM₁₀ y 79 muestras de PM_{2.5}.

En conjunto la concentración de MPA estimada por el modelo PMF es muy similar a la obtenida empíricamente. Los coeficientes de correlación obtenidos entre ambas concentraciones diarias son elevados ($R^2=0.64-0.89$; Figura 4.27).

Figura 4.27.- Comparación entre la concentración de MPA analizado y simulado en las estaciones de Campus y El Arenosillo entre enero de 2006 y diciembre de 2007.



La aplicación del modelo PMF a las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} ha permitido discriminar 5 factores o fuentes de MPA en la provincia de Huelva. En la Tabla 4.11 se resumen los perfiles geoquímicos de los factores obtenidos en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de Campus y El Arenosillo.

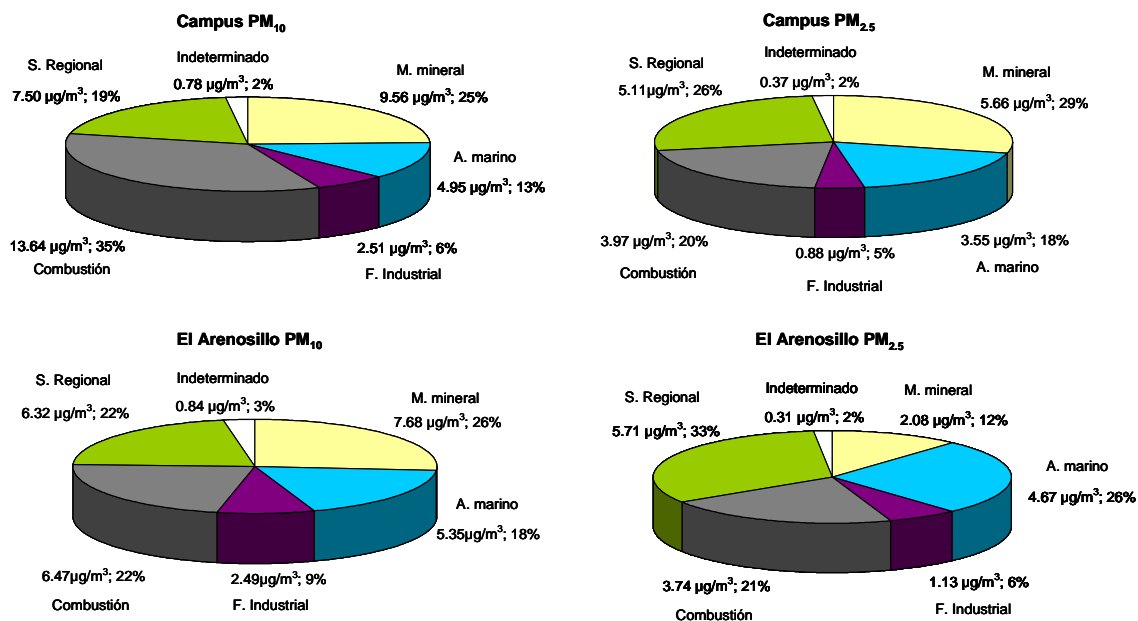
Según los perfiles químicos asociados a las fuentes identificadas se han definido como: 1) Materia mineral, 2) Aerosol Marino, 3) Combustión, 4) Fuente Industrial y 5) aporte Secundario Regional. Estas cinco fuentes han sido identificadas en las dos estaciones, tanto en la estación de fondo urbano de Campus como en la estación rural de El Arenosillo, en ambas fracciones granulométricas (PM₁₀ y PM_{2.5}). En las Figuras 4.29-4.32, se muestra la varianza explicada y el aporte de cada elemento a cada fuente ($\mu\text{g}/\text{g}$) identificada en cada estación.

Tabla 4.11.- Especies identificadas en cada fuente de MPA en las estaciones de Campus y El Arenosillo entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

		Materia Mineral	F. Industrial	Combustión	A. Marino	S. Regional
Campus	PM ₁₀	Ct, Al, Ca, K, Fe, Li, Ti, Mn, Rb, Sr, La	SO ₄ ²⁻ , P, Ti, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Pb	Ct, K, NO ₃ ⁻ , Sb	Na, Mg, Cl	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , V, Ni
	PM _{2.5}	Al, Ca, K, Mg, Fe, Li, Ti	Na, P, V, Mn, Co, Ni, Zn, As, Se, Sr, Cd, Sn, Sb, La, Pb	Ct, K, NO ₃ ⁻	Na, Mg, Cl	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V
El Arenosillo	PM ₁₀	Al, Ca, Fe, Li, Mn, Rb, Sr, La	Ct, P, Ti, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Sb, Pb	Ct, K, NO ₃ ⁻ , Sb	Na, Mg, Cl	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V, Ni
	PM _{2.5}	Al, K, Mg, Fe, Li, Ti, Mn, Rb, Sr, La	P, Co, Ni, Cu, As, Se, Cd, Sn, Sb	C, K, NO ₃ ⁻ , Zn, Pb	Na, Mg, Cl, Ca	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V

Esta técnica estadística ha permitido cuantificar el aporte diario y anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de cada fuente a los niveles de MPA en las estaciones de muestreo de la provincia de Huelva (Figura 4.28). A partir de los aportes diarios de cada factor se ha estudiado la evolución temporal de las fuentes obtenidas en PM₁₀ y PM_{2.5} en Campus y El Arenosillo entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

Figura 4.28.-Aporte medio anual en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de Campus y el Arenosillo entre enero de 2006 y diciembre de 2007.



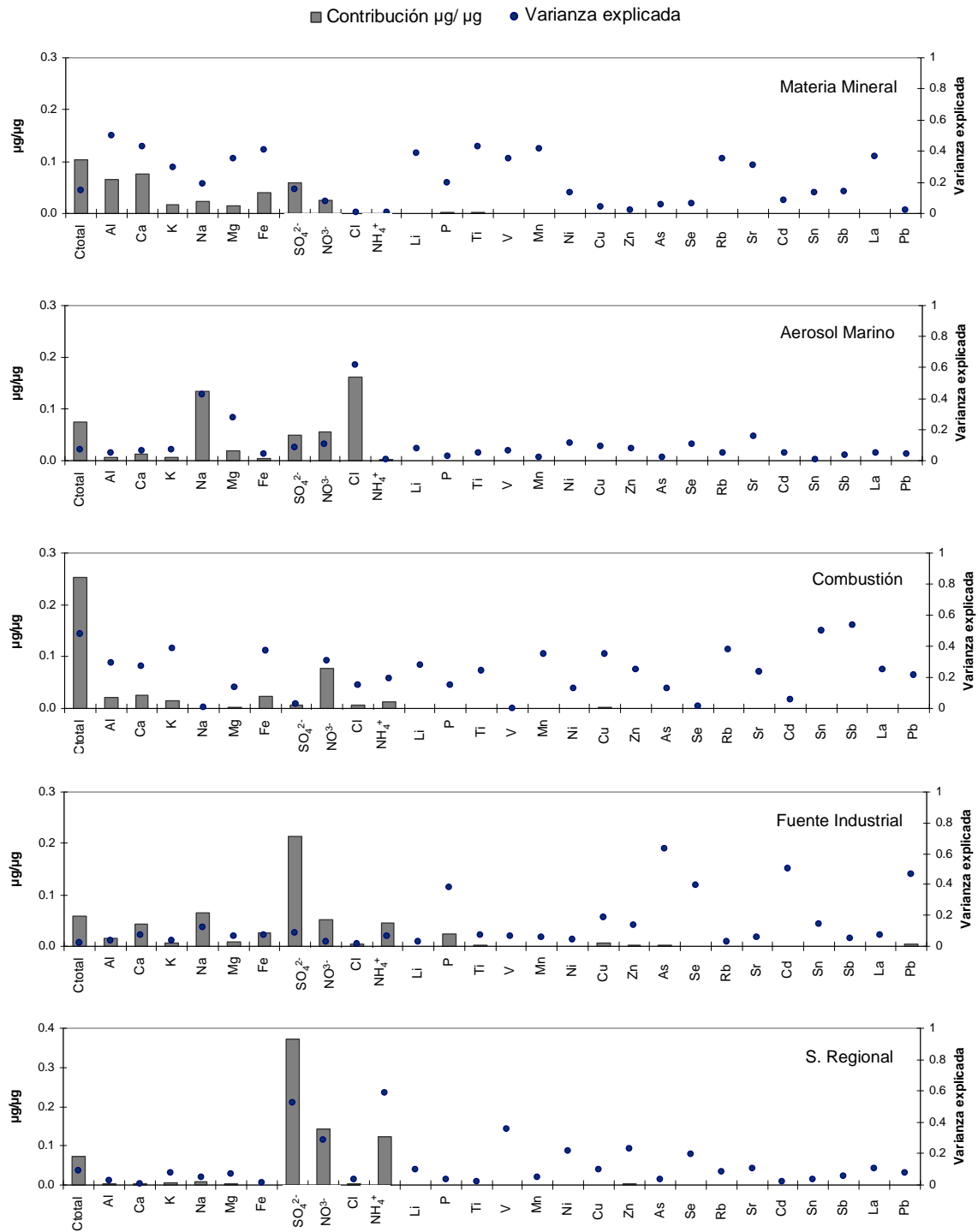


Figura 4.29.-Perfiles geoquímicos de los factores obtenidos de la aplicación del modelo PMF a las muestras de PM_{10} en la estación de Campus

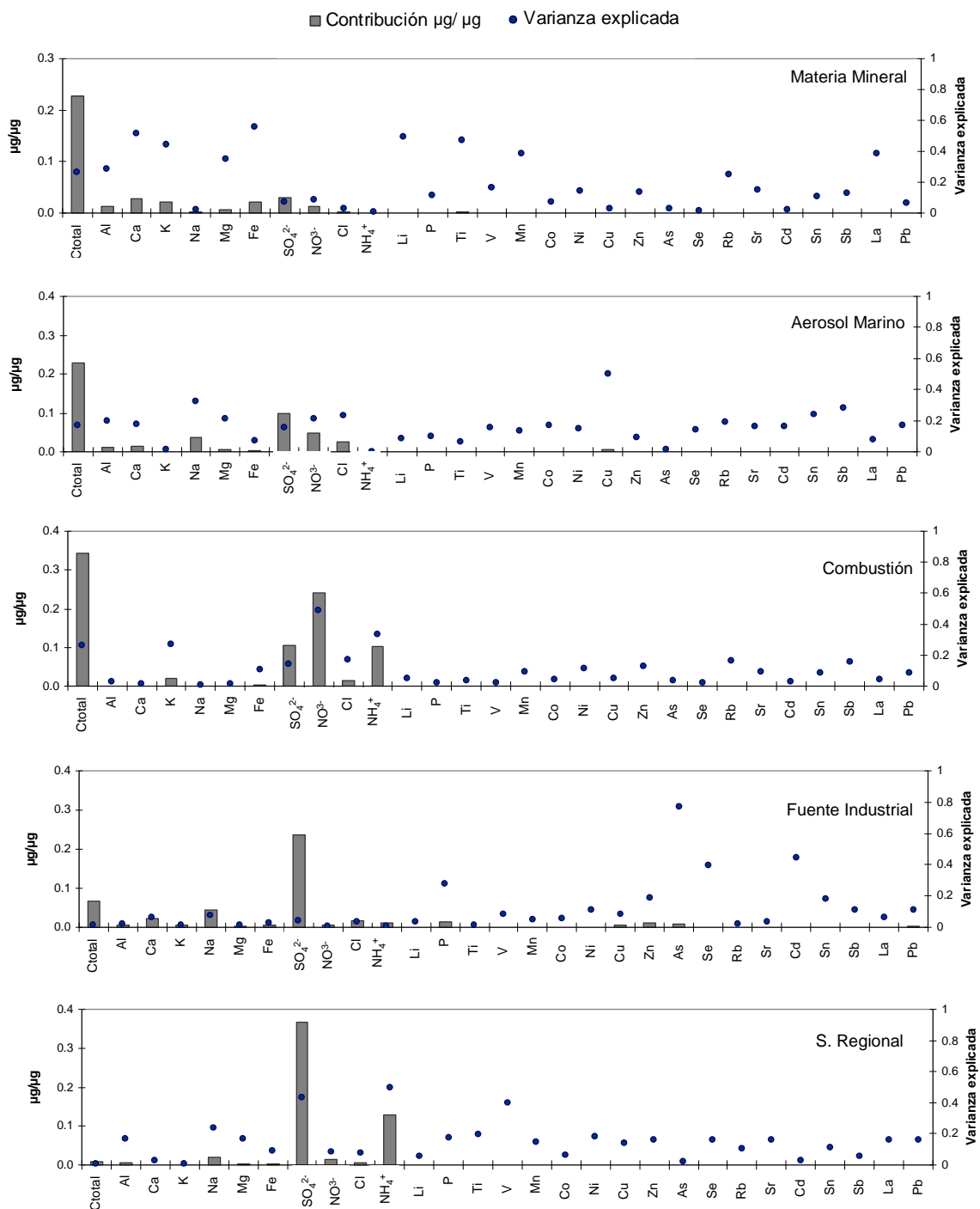


Figura 4.30.-Perfiles geoquímicos de los factores obtenidos de la aplicación del modelo PMF a las muestras de PM_{2.5} en la estación de Campus

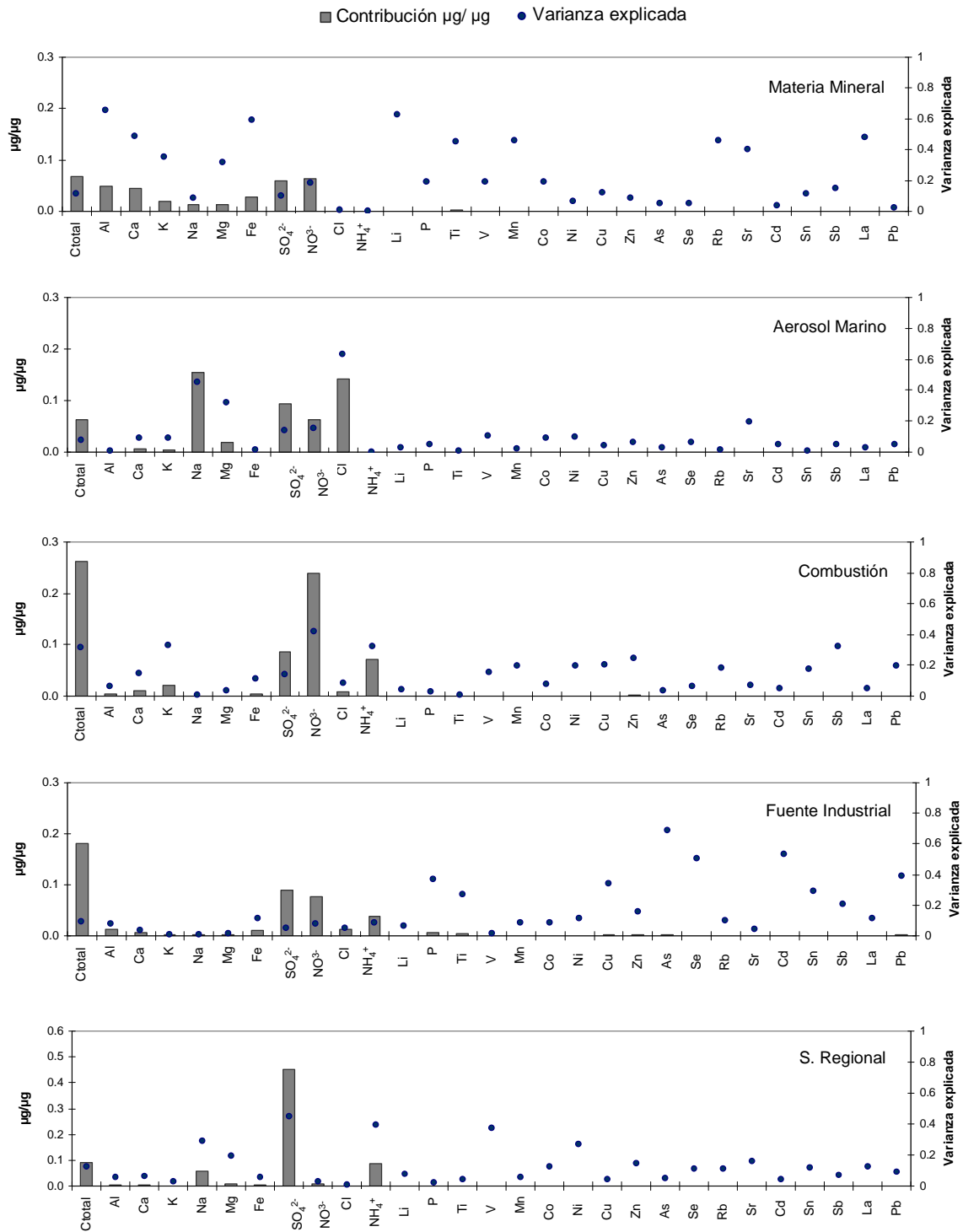


Figura 4.31.-Perfiles geoquímicos de los factores obtenidos de la aplicación del modelo PMF a las muestras de PM₁₀ en la estación de El Arenosillo.

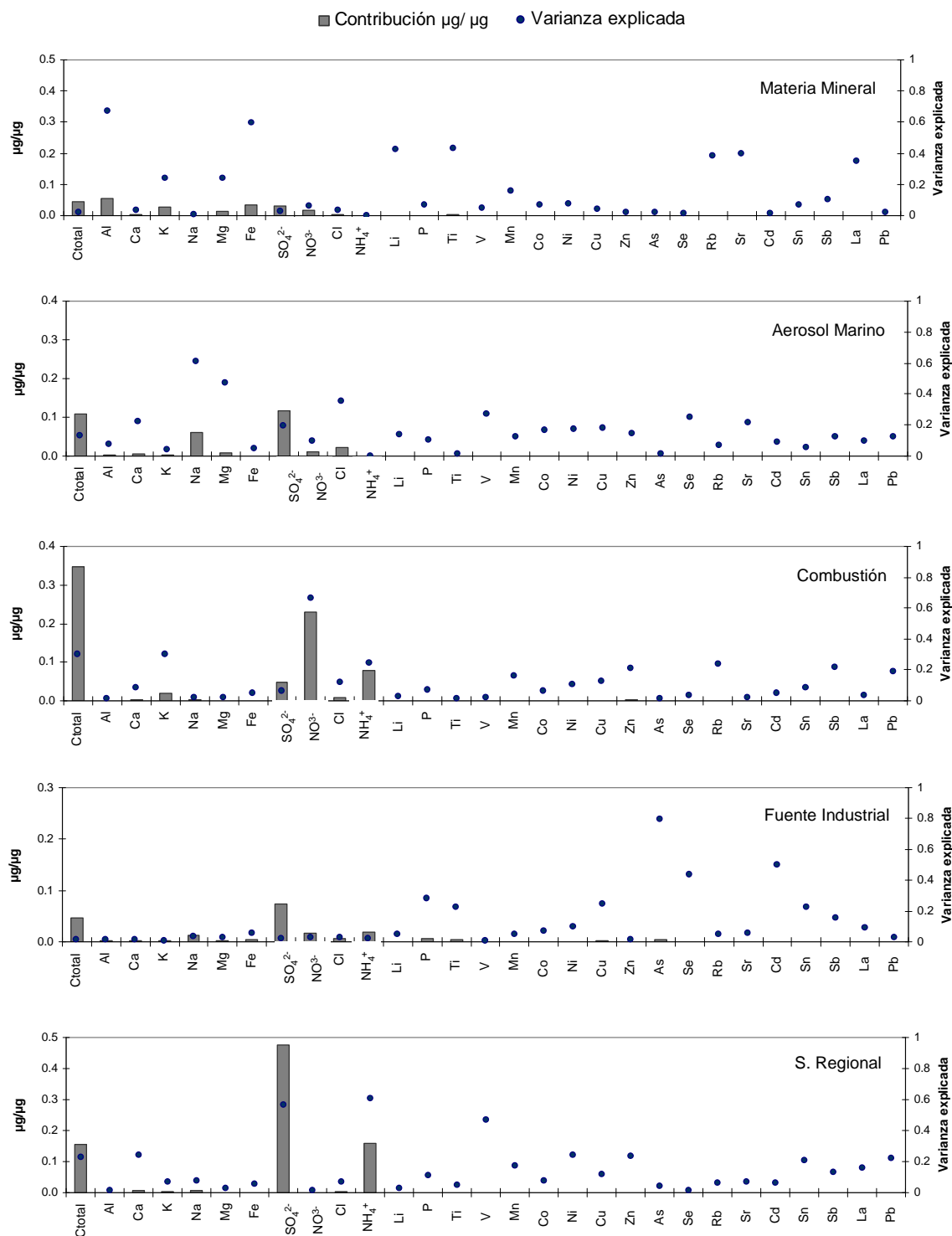


Figura 4.32.-Perfiles geoquímicos de los factores obtenidos de la aplicación del modelo PMF a las muestras de PM_{2.5} en la estación de El Arenosillo.

El aporte de *Materia Mineral* definido por la presencia de trazadores de origen crustal como Al_2O_3 , Fe, Li, Ti, Rb, Sr y La, entre otros, ha sido identificado tanto en PM_{10} como en $\text{PM}_{2.5}$ en las estaciones de Campus y El Arenosillo.

En la estación de Campus este factor ha aportado un promedio anual de $9.56 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ (25% de la masa de PM_{10}) y $5.66 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ (29% de la masa de $\text{PM}_{2.5}$). En la estación de El Arenosillo el aporte de esta fuente es inferior siendo dominante en la fracción PM_{10} , con un promedio anual de $7.68 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ (26% de la concentración promedio anual de PM_{10}). Sin embargo, en $\text{PM}_{2.5}$ se ha registrado el menor aporte de materia mineral con un valor promedio anual igual a $2.08 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$. Hay que destacar como el aporte de materia mineral es más importante en la fracción PM_{10} . Esta diferencia de concentración de materia mineral entre ambas fracciones es muy significativa en la estación de El Arenosillo.

El perfil geoquímico de esta fuente se asocia principalmente al aporte de materia mineral de origen natural procedente del Norte de África, la resuspensión de los suelos y al aporte relacionado con actividades antrópicas como la resuspensión provocada por el tráfico rodado, actividades de construcción y demolición...etc. La ubicación de las estaciones en el Sur de la Península Ibérica y su cercanía al continente africano, se refleja en el aumento de niveles de MPA con un aporte promedio de 3 y $4 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ (en los años 2006 y 2007 respectivamente) como se comentó en el Apartado 4.2.2. Este aporte de MPA de composición fundamentalmente crustal se traduce en un aporte significativo de materia mineral en las estaciones de la provincia de Huelva.

Como se observa en la Figura 4.33, la fuente de Materia Mineral presenta una estacionalidad caracterizada por máximos niveles en verano y mínimos en las dos estaciones de muestreo, y de manera más significativa en la fracción PM_{10} . Esta estacionalidad se debe a una mayor resuspensión local debido a la menor precipitación y por tanto mayor aridez y a la elevada frecuencia de episodios africanos durante la época estival. Durante todo el periodo de estudio se han observado elevadas concentraciones de materia mineral coincidentes con la llegada de masas de aire de origen africano.

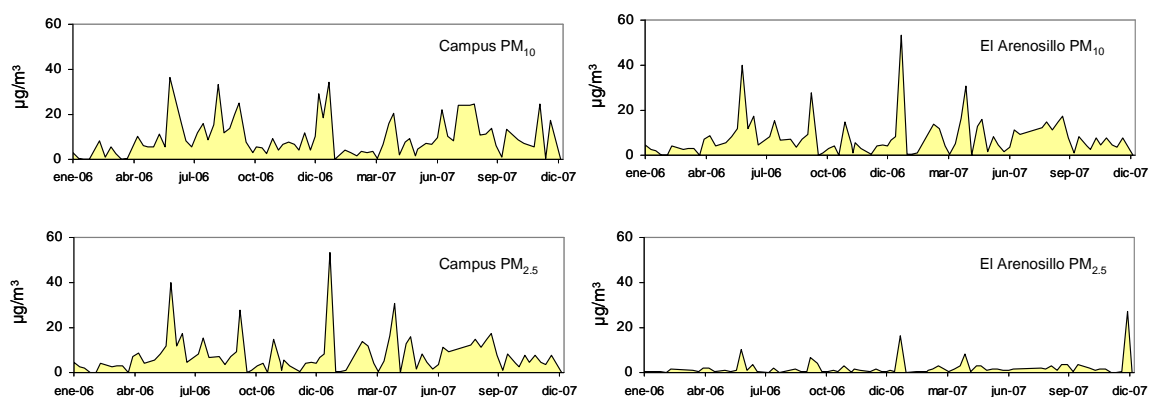


Figura 4.33.-Evolución temporal de la contribución media diaria de Materia Mineral en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de Campus y El Arenosillo entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

La segunda fuente de MPA que ha sido identificada en las estaciones de la Provincia de Huelva es el Aerosol Marino. Este factor está formado principalmente por Na, Cl y Mg, elementos considerados como mayoritarios en la composición química del agua marina (Chester, 2003). En la estación de El Arenosillo, Ca está parcialmente asociado a esta fuente junto a la materia mineral en PM_{2.5}.

La presencia de estos elementos asociados al aerosol marino en la composición química del MPA en la Provincia de Huelva está claramente justificada por la cercanía de las estaciones a la Costa Atlántica. El aporte de aerosol marino en la estación de El Arenosillo ($5.35 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $4.67 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$) es ligeramente superior al registrado en la estación de Campus ($4.95 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $3.55 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$) en ambas fracciones granulométricas. La contribución promedio de aerosol marino en PM₁₀ es cuantitativamente más importante que en PM_{2.5} tanto en la estación de El Arenosillo como en Campus. Tal como se observa en la Figura 4.34, el aporte de aerosol marino no presenta estacionalidad durante el periodo de estudio. Sin embargo, sí se ha registrado elevadas concentraciones de esta fuente natural en los meses de verano durante los cuales el efecto de las brisas transporta las masas de aire desde el Océano Atlántico. En los meses de invierno también se observan días con elevado aporte de aerosol marino que coinciden con la frecuente llegada de masas de aire de origen AW (Atlántico Oeste) en esta época del año.

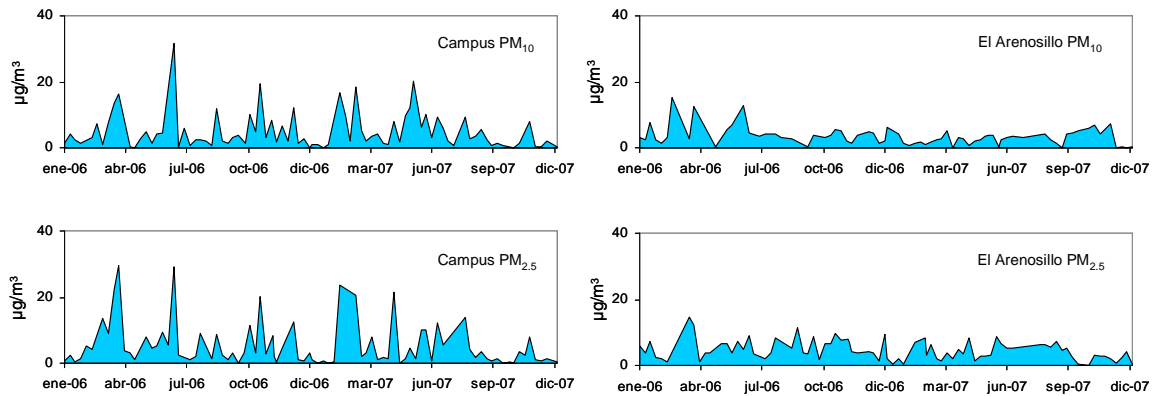


Figura 4.34.-Evolución temporal de la contribución media diaria de Aerosol Marino en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de Campus y El Arenosillo entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

El tercer factor de origen antrópico se ha interpretado como una fuente de Combustión. Esta fuente está definida por las especies Ct, K y NO₃⁻ en PM₁₀ y PM_{2.5} en ambas estaciones (Campus y El Arenosillo). La presencia de K como trazador de esta fuente de MPA la relaciona con procesos de combustión de biomasa y el Sb se relaciona con el tráfico ya que es emitido como consecuencia del desgaste mecánico de los frenos (Amato et al., 2009b). El aporte de este factor en PM₁₀ en la estación de Campus (13.64 µg/m³) es superior al registrado en la estación de El Arenosillo (6.47 µg/m³). En la fracción PM_{2.5} el aporte de la fuente de combustión es similar en ambas estaciones: 3.97 µg/m³ en Campus y 3.74 µg/m³ en El Arenosillo.

De este modo los compuestos NO₃⁻ y C total en la provincia de Huelva tienen un doble origen, la emisión de las fuentes domésticas y las emisiones del tráfico: emisiones primarias y NO₃⁻ como partículas secundarias formadas a partir de los precursores gaseosos primarios (NO_x), generados por el tráfico. En la estación de Campus, el aporte de la fuente de combustión se obtiene a partir de la suma del aporte de la combustión de madera principalmente de emisiones domésticas y las emisiones del tráfico rodado, mientras que en la estación rural de El Arenosillo el aporte se debe principalmente a la combustión de biomasa aunque tampoco se descarta el aporte de las emisiones de tráfico procedentes fundamentalmente de la ciudad de Huelva.

El análisis detallado de las especies de Carbono orgánico y elemental en las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} recogidas en las estaciones de El Arenosillo y Campus confirman la existencia de una fuente de combustión de biomasa en Huelva (Sánchez de la Campa et al., 2009). El ratio OC/EC promedio obtenido en las estaciones de El Arenosillo y Campus asciende a 4.4 y 2.2 en PM₁₀ y 4.6 y 2.5 en PM_{2.5}, respectivamente. El elevado ratio OC/EC observado en la estación de

El Arenosillo se debe a los bajos niveles de EC comúnmente registrados en estaciones rurales (Lonati et al., 2007) y la presencia de fuentes de emisión con un elevado ratio OC/EC como puede ser la combustión de biomasa (Na et al., 2004; Cachier et al., 1989; Park et al., 2003; Yang et al., 2005; Husain et al., 2007). En la estación de Campus este ratio es menor debido probablemente al aporte de EC producido en la combustión del tráfico.

El aporte de MPA procedente de procesos de combustión presenta una marcada estacionalidad en PM₁₀ y PM_{2.5} en ambas estaciones aumentando durante los meses de invierno (Figura 4.35). En esta época del año, las emisiones domésticas se intensifican debido a su uso como calefacción. Los niveles de OC relacionado con la combustión de biomasa alcanza sus valores máximos durante los meses de invierno en ambas estaciones, mientras que las concentraciones de EC (relacionadas con el tráfico) no presentan estacionalidad siendo inferiores en la estación de El Arenosillo, donde la fuente tráfico no ha sido identificada mediante la contribución de fuentes.

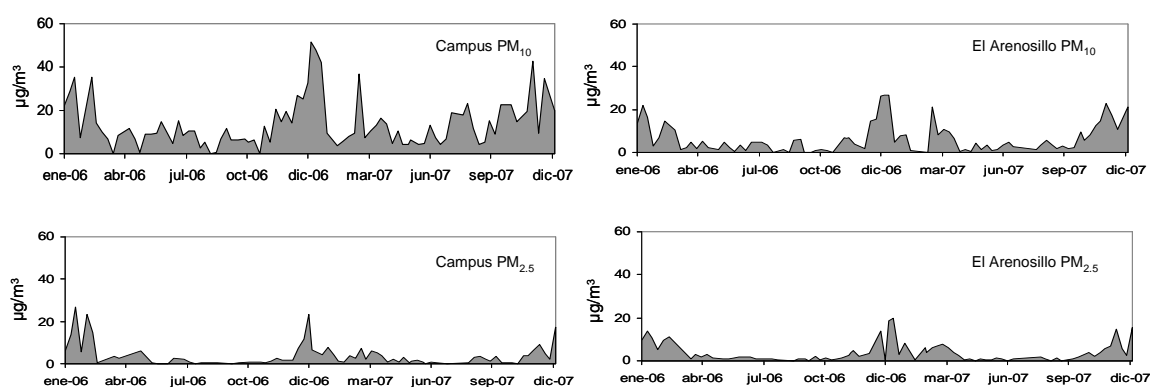


Figura 4.35.-Evolución temporal de la contribución media diaria del factor Combustión en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de Campus y El Arenosillo entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

La cuarta fuente de MPA identificada en las estaciones de la Provincia de Huelva es la Fuente Industrial. Los elementos asociados a esta fuente son principalmente metales de emisiones industriales primarias (As, Se, Cd, Cu, Pb, Zn) y compuestos como PO₄³⁻, procedentes de los Polígonos Industriales del entorno de la Ría de Huelva.

Esta fuente ha aportado una concentración promedio anual de 2.51 µg PM₁₀/m³ y 0.88 µg PM_{2.5}/m³ en la estación de Campus, suponiendo un 5 y 6% de la masa de PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente. El aporte registrado en la estación de El Arenosillo en la fracción PM₁₀ es muy similar (2.49 µg/m³) y ligeramente superior en la fracción PM_{2.5} (1.13 µg/m³). El aporte de esta fuente representa el 9% y 6% de la concentración promedio de PM₁₀ y PM_{2.5} registrada en El Arenosillo entre enero de 2006 y diciembre de 2007. Como se observa en la Figura 4.36, la

variación de concentración de la Fuente Industrial en PM_{10} y $PM_{2.5}$ se caracteriza por máximos esporádicos en forma de diente de sierra que se registran durante todo el periodo de estudio.

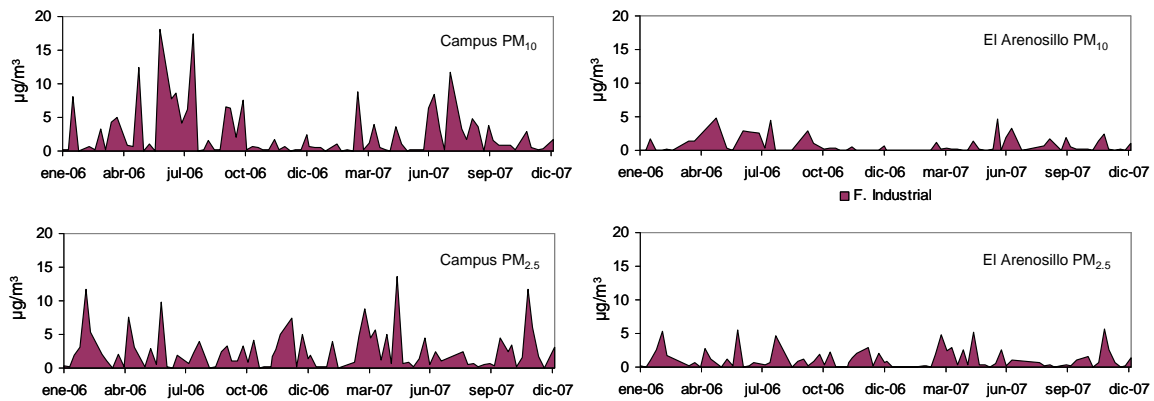


Figura 4.36.-Evolución temporal de la contribución media diaria de la Fuente Industrial en PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las estaciones de Campus y El Arenosillo entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

La quinta fuente de MPA identificada en Huelva ha sido denominado aporte Secundario Regional. Este factor está definido por SO_4^{2-} , NH_4^+ , V y Ni en ambas fracciones granulométricas en las dos estaciones de muestreo. En la estación de muestreo de Campus el compuesto NO_3^- en $PM_{2.5}$ también aparece relacionado con este factor. Hay que destacar la elevada concentración de esta fuente regional registrada en la estación rural de El Arenosillo: $6.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $5.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente. La contribución de la fuente regional es mucho mayor que el aporte de las emisiones de las industrias locales. Estos resultados evidencian la importancia del transporte de contaminantes y su influencia en los niveles y composición química del MPA en el fondo regional, tal como se describe en Pey et al., 2008.

El sulfato amónico va acompañado de elementos típicamente relacionados con la combustión de fuel oil, derivado en gran parte de la industria de refino de petróleo ubicada en el Polígono de Nuevo Puerto. Como se observa en la Figura 4.37, los niveles de este factor regional aumentan en los meses de verano. Esta estacionalidad es típica del sulfato amónico en las estaciones del Península Ibérica (Querol et al., 2008) debido a la mayor insolación y consecuentemente la mayor tasa de oxidación de SO_2 a SO_4^{2-} .

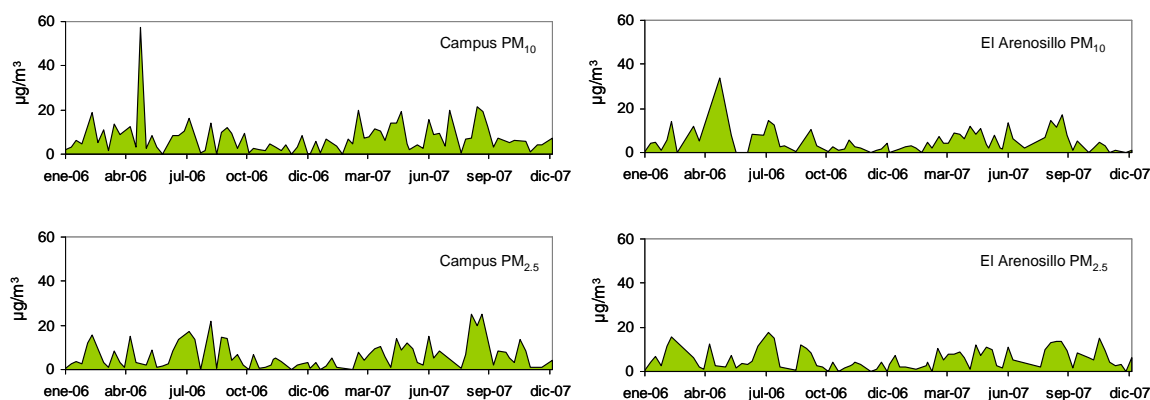


Figura 4.37.-Evolución temporal de la contribución media diaria del aporte Secundario Regional en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de Campus y El Arenosillo entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

En la Tabla 4.12 se muestra la contribución de fuentes obtenida en la ciudad de Huelva desde julio de 1999 hasta el periodo 2006-2007 en este estudio. Durante los primeros años, el MPA fue muestreado en la estación Manuel Lois situada en el centro de la ciudad cerca del hospital del mismo nombre (1999-2002, Alastuey et al., 2006, Sánchez de la Campa, 2007). A partir del año 2003 esta cabina fue trasladada al Campus Universitario de El Carmen (2003-2007, Fernández Camacho et al., 2010) en el NW de la ciudad.

Las fuentes de MPA descritas en este estudio en la provincia de Huelva en el periodo 2006-2007, son similares a las identificadas por otros autores.

Desde el comienzo de los estudios de contribución de fuentes en la ciudad de Huelva, la fuente denominada Crustal o Materia Mineral siempre ha sido identificada. Aunque su perfil geoquímico cambia de unos periodos a otros, entre sus trazadores siempre se encuentran Al₂O₃, Ca o Fe.

El aporte de Materia Mineral cuantificado en PM₁₀ en la estación de Campus en el periodo 2006-2007 (9.56 µg/m³) es menor al obtenido en esta misma estación en el periodo 2004-2005 (14.08 µg/m³) y en la estación Manuel Lois en el periodo 2001-2002 (12.9 µg/m³). En la fracción PM_{2.5} el aporte de este factor en 2006-2007 (5.66 µg/m³) es menor que el obtenido en 2001-2002 (6.9 µg/m³) pero mayor que el obtenido en 2004-2005 (4.1 µg/m³).

Igualmente el Aerosol Marino se ha identificado durante todos los periodos de estudio. Debido a su origen natural, su perfil geoquímico es poco variable definido siempre por Na, Cl y Mg. Su contribución durante el periodo 2006-2007 en PM₁₀ y PM_{2.5} es mayor al obtenido en años anteriores. Este factor no fue identificado en la fracción PM_{2.5} durante el periodo 2001-2002 debido probablemente a su granulometría fundamentalmente gruesa.

En cuanto a la fuente Industrial destaca una importante diferencia entre las fuentes registradas en la estación Manuel Lois y la obtenida en Campus. Durante el muestreo llevado a

cabo en la estación Manuel Lois se identificaron dos fuentes industriales relacionadas con los Polígonos Industriales Punta del Sebo y Nuevo Puerto. Sin embargo, en la estación de Campus esta fuentes aparecen como un único factor definida por la mezcla de trazadores típicos de las actividades industriales ubicadas en Punta del Sebo (As, PO_4^{3-} , Cd, Zn y Cu) y Nuevo Puerto (Ni, V, Co). Durante el periodo 2006-2007 se observa una disminución del aporte de la Fuente Industrial ($2.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $0.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$) con respecto a años anteriores: $3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2004-2005) y $9.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2001-2002).

El perfil geoquímico de la Fuente Regional está definido siempre por la presencia de SO_4^{2-} , NH_4^+ , V, Ni, aunque durante los años 2001-2005 aparece NO_3^- como trazador en la fracción PM_{10} . Durante el periodo 2001-2002 en PM_{10} esta fuente aparece mezclada con el aporte de Nuevo Puerto, lo que explicaría su elevada concentración.

La contribución de la fuente Regional depende del periodo de estudio. En PM_{10} la concentración de este factor en el periodo 2006-2007 es menor que el registrado en el periodo 2004-2005 ($11.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Por el contrario, en la fracción $\text{PM}_{2.5}$, el aporte de la Fuente Regional en el periodo 2004-2005 ($6.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es ligeramente superior que el obtenido en 2006-2007 ($5.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

La fuente tráfico presenta una elevada variabilidad en el perfil geoquímico identificado en la contribución de fuentes de cada periodo de estudio. Sus principales trazadores son el Ct, NO_3^- , Sb y Mn.

Las fuentes cuantificadas en EL Arenosillo durante el periodo 2006-2007 se han comparado con las obtenidas por Sánchez de la Campa et al., 2007 en dos estaciones rurales ubicadas en la provincia de Huelva durante el periodo 2001-2002.

Las fuentes identificadas en PM_{10} la estación de El Arenosillo son las mismas que las identificadas en las estaciones de Paterna y Trigueros. El aporte de materia mineral registrado en las estaciones estudiadas por Sánchez de la Campa et al., 2007 ($11.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Paterna y $15.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Trigueros) es superior al obtenido en El Arenosillo ($7.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

El aporte de Aerosol Marino es mucho mayor en la estación de El Arenosillo ubicada cerca de la costa ($5.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$) que en las estaciones rurales del interior de la provincia ($1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Paterna y $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Trigueros).

En todas las estaciones rurales estudiadas, las emisiones de los dos Polígonos Industriales (Punta del Sebo y Nuevo Puerto) aparecen representadas en un único factor Industrial. El aporte de la Fuente Industrial durante el periodo 2001-2002 en las estaciones de

Paterna ($5.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y Trigueros ($5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es mayor que el registrado en El Arenosillo ($2.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

En todas las estaciones rurales se ha identificado una fuente definida por Ct, K y NO_3^- . En las estaciones de Paterna y Trigueros en el perfil también se ha identificado NH_4^+ . El aporte de este factor está relacionado con la combustión de biomasa en El Arenosillo ($6.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es inferior al registrado en las estaciones de Paterna ($11.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y Trigueros ($9.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabla 4.12.- Comparación del aporte de las fuentes identificadas en la provincia de Huelva en 2006-2007 con las obtenidas por otros autores en las estaciones urbanas de Campus y Manuel Lois y las estaciones rurales de Trigueros y Paterna.

Método	Estación	Período	PM	Cristal	Aerosol Marino	Nuevo Puerto	Punta del Sebo	Tráfico	Regional	Combustión
Querolet al., 2002	PCA	Manuel Lois	Julio 1999-enero 2001	TSP	Al, Mn, Rb, K, Fe, Ca Sr, Mg, Ba, Ti, C, Co, Ti, V, Pb	Na, Cl, Mg,	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Ni, V	Sn, As, Cd, Pb, Se, Zn	Sb, NO ₃ , C	
					47%	15%	10%	6%	5%	
					Al ₂ O ₃ , Mn, Fe, Ca, La, Rb, Cs, Mg, K, Co, Sr, Ti	Na, Cl, Mg,	Ni, Co, V, Ti, SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺	Cd, As, PO ₄ ³⁻ , Pb, Zn, Cu, Na, SO ₄ ²⁻ , Cr	NO ₃ , OM+EC, K, Cr, Rb, V	
Alastuey et al., 2006	PCA+ regresión lineal	Manuel Lois	2001-2002	PM ₁₀	12.9	1.4	4.9	4.4	12.3	
					Al ₂ O ₃ , Mn, Fe, Ca, Sr, Mn, Rb, Ba, K	Na, Cl, Mg,	Co, Ti, Ni, Mg, V	Cd, As, Pb, Zn, PO ₄ ³⁻ , Cu, Cl, Na, Mn	NO ₃ , K, OM+EC, Cr, Rb, V	NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , V
					6.9	1.7	1.7	2.4	6.2	3.6
Fernández-Camacho et al., 2010	PCA+ regresión lineal	Campus	2004-2005	PM ₁₀	14.08	2.43	3.2	3.2	6.58	11.83
					Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Ge, Sc, Li, Rb, La, Fe, Sr, Mg, Ga, Co, K, CO ₃ ²⁻ , Ba, Ca, Cr	Na, Cl	Bi, As, Pb, Cd, PO ₄ ³⁻ , Cu, Zn, Se	Mn, Ti, Cl	NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ , Ni, V	
					4.1	0.3	1.3	1.3	10.1	6.3
En este estudio	PMF	Campus	2006-2007	PM ₁₀	9.56	4.95	2.51	2.51	7.5	13.64
					Ct, Al, Ca, K, Fe, Li, Ti, Mn, Rb, Sr, La	Na, Mg, Cl	SO ₄ ²⁻ , P, Ti, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Pb		SO ₄ ²⁻ , NO ₃ , NH ₄ ⁺ , V, Ni	Ct, K, NO ₃ , Sb
					4.1	0.3	1.3	1.3	10.1	6.3
Sanchez de la Campa et al., 2007	PCA+ regresión lineal	Paterna	Junio 2001-Julio 2002	PM ₁₀	11.6	1.4	5.5	5.5	11.2	11.2
					Al ₂ O ₃ , Fe, Ti, Sr, Ca, Mn, Ba, Cr, Mg, Co, K	Na, Cl, Mg	Ni, As, V, Cd, Cu, Pb, SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , Co		NO ₃ , NH ₄ ⁺ , OM+EC	NO ₃ , NH ₄ ⁺ , OM+EC
					15.4	1.5	5.8	5.8	9.8	9.8
En este estudio	PMF	El Arenosillo	2006-2007	PM ₁₀	7.68	5.35	2.49	2.49	6.32	6.47
					Al, Ca, Fe, Li, Mn Rb, Sr, La	Na, Mg, Cl	Cu, P, Ti, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Sb, Pb		SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V, Ni	Cl, K, NO ₃
					2.08	4.67	1.13	1.13	5.71	3.74
En este estudio	PMF	El Arenosillo	2006-2007	PM _{2.5}	7.68	5.35	2.49	2.49	6.32	6.47
					Al, K, Mg, Fe, Li, Ti, Mn, Rb, Sr, La	Na, Mg, Cl, Ca	P, Co, Ni, Cu, As, Se, Cd, Sn, Sb		SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V	C, K, NO ₃ , Zn, Pb
					2.08	4.67	1.13	1.13	5.71	3.74

En comparación con la contribución de fuentes de MPA obtenida por otros autores en otras zonas de la Península Ibérica, la contribución del tráfico a los niveles de MPA obtenida en la estación de Campus (13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 35% en PM_{10} y 6.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 22% en $\text{PM}_{2.5}$) es elevada aunque puede considerarse típica de estaciones de fondo urbano. La contribución del tráfico oscila entre 21-34% (6-15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de la masa de PM_{10} (MMA., 2006). Además hay que tener en cuenta que esta contribución en la estación de Campus también está relacionada con la combustión de biomasa, no solamente al tráfico. En la estación de El Arenosillo no se ha identificado la influencia del tráfico en la composición química del MPA.

En ambas estaciones, especialmente en la estación rural de El Arenosillo (26% en PM_{10} y 33% en $\text{PM}_{2.5}$), destaca la elevada contribución de la fuente Secundario Regional. Sin embargo, el aporte en PM_{10} es similar al obtenido en otras estaciones rurales de la Península Ibérica como Monagrera (26%) o Bemantes (24%) e inferior al obtenido en Montseny (58%). En la estación de Campus, el aporte de esta fuente (19 y 22%) es similar al obtenido en otras estaciones de tipo urbana-industrial como Llodio (19%) y Cartagena (17%).

El aporte de la Fuente Industrial registrado en la estación de Campus con un promedio anual de 2.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} (6%) y 0.88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en $\text{PM}_{2.5}$ (9%), no es muy elevado si comparamos con el rango de contribución observado para estaciones urbanas con influencia industrial de la Península Ibérica, el cual varía entre 9-20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ lo que representa entre el 20 y 44% de la masa de PM_{10} .

Esta fuente también se ha cuantificado en El Arenosillo con un promedio anual de 2.49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} y 1.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en $\text{PM}_{2.5}$ (5% y 6% respectivamente). De las tres estaciones rurales consideradas, solamente en la estación de Bemantes se ha cuantificado la fuente industrial con un aporte del 17% de la masa de PM_{10} . En las estaciones de Montseny y Monagrera no se han identificado fuentes industriales locales.

En cuanto a las fuentes naturales, el aporte de aerosol marino en las estaciones de El Arenosillo y Campus (3.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 4.95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10}) es ligeramente superior al obtenido en otras estaciones costeras de la Península Ibérica donde la contribución de este factor varía entre 2-3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en la fracción PM_{10} .

En % la contribución mineral en El Arenosillo ($9.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 29% de la masa de PM_{10}) es similar a la obtenida en Montseny (23% y Monagrera (26%) pero superior a la de Bemantes (12%,). En valores absolutos la concentración de materia mineral es claramente mayor en El Arenosillo. En este caso la diferencia es atribuible a la contribución sahariana. La contribución promedio se ha estimado en $3\text{-}5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el periodo 2004-2007 (Apartado 4.2.2).

La comparación entre el aporte de materia mineral observado en la estación de Campus y otras estaciones urbanas con influencia industrial no es sencillo, debido a que las fuentes de este componente se presentan con diferente intensidad en estas estaciones, por ejemplo el tráfico o incluso el aporte desde el Norte de África depende de la cercanía de la zona de estudio al Continente Africano. Teniendo en cuenta estas consideraciones, el aporte promedio de materia mineral en Campus ($9.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (25%) y $5.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (29%) está dentro del rango obtenido para estaciones urbanas en la Península Ibérica (16-36% de la masa de PM_{10}).

4.3.8. Estudio detallado del enriquecimiento de As en la provincia de Huelva

La legislación tanto estatal como comunitaria limita la concentración de partículas en aire según su diámetro aerodinámico PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ (1990/30/CE y 2008/50/CE). Sin embargo, el MPA puede estar constituido por multitud de elementos químicos en función de su origen tanto natural como industrial. Algunos de estos elementos están actualmente legislados debido a su incidencia en la salud humana, entre ellos el Arsénico. Este elemento es uno de los más tóxicos y es considerado carcinogénico para el hombre (WHO, 2001).

La exposición a altas concentraciones de arsénico puede producir un efecto tóxico agudo sobre el hombre siendo su diagnóstico y tratamiento rápido. Sin embargo, en el caso de dosis bajas, la toxicidad no se refleja inmediatamente, generando un proceso cancerígeno con el paso del tiempo (Hayes, 1997; Roy y Saha, 2002). No existen estudios de toxicología que relacionen las altas concentraciones puntuales de este elemento y posibles efectos tóxicos ó mutantes. La actual normativa europea (2004/107/CE) no tiene en cuenta estas consideraciones, estableciendo un límite de obligado cumplimiento de $6 \text{ ng}/\text{m}^3$ de As como media anual.

Las principales fuentes antropogénicas que emiten este elemento son las fundiciones de metal, la quema de combustible fósiles y el uso de pesticidas.

Diversos estudios en laboratorio con animales han demostrado que la toxicidad del arsénico depende de la forma química, estado de oxidación, estado físico (gas o solución), tasa de absorción en las células, tasa de eliminación y naturaleza de la matriz que incluye al arsénico

(Pershagen et al., 1982; Viraraghavan et al., 1992). En cuanto a las posibles formas químicas en que se puede encontrar el As en el MPA, las especies inorgánicas son más tóxicas que las orgánicas. En las especies inorgánicas el As puede encontrarse en diferentes estados de oxidación: As(0) o formando iones como al arsenato As(V), arsenito As(III), arsina (AsH₃) o trióxido de arsénico (As₂O₃). Las especies inorgánicas de As(III) son más tóxicas que las de As(V) (Duker et al., 2005). Estudios realizados en muestras de material particulado han demostrado que el arsénico se encuentra en forma inorgánica, principalmente como arsenato, a veces acompañado de arsenito (Thomaidis et al., 2003).

En la actual directiva europea sobre la calidad del aire, se considera la concentración de As_{total} y no las especies respectivas. Existen pocos trabajos sobre la especiación de arsénico en el MPA (Slejkovec et al., 2000; Farinha et al. 2004), mostrando como las concentraciones principales más elevadas se detectan alrededor de los núcleos urbanos próximos a la industria metalúrgica del cobre.

Como se ha descrito en apartados anteriores, el As está claramente enriquecido en las estaciones ubicadas en la provincia de Huelva (Campus y El Arenosillo) con respecto a otras estaciones urbanas y rurales de España (Querol et al., 2006). Desde el año 2002 numerosos estudios llevados a cabo en la zona han demostrado que el origen de este elemento en el MPA está relacionado con las emisiones de la metalurgia del cobre (Querol et al., 2002; Alastuey et al., 2006; Sánchez de la Campa et al., 2007; Fernández-Camacho et al. 2010) ubicada en la zona. Esta factoría es una de las principales fundiciones del mundo con una producción de 3.2 millones de toneladas de cobre al año, considerándose la segunda mas importante de Europa (Khokar et al., 2008). En este capítulo se abordan dos cuestiones relativas a los niveles de As observados en la estación de Campus en el periodo 2006-2007:

- 1.-Conocer el estado de oxidación (especies química) en el que se encuentra el As muestreado en el MPA en la ciudad de Huelva.
- 2.-Conocer el comportamiento de los niveles de As en el MPA a escala horaria.

4.3.8.1.-Estudio de especies de As en PM₁₀ y PM_{2.5}

Con objeto de determinar la toxicidad de las concentraciones de As total registradas en la ciudad de Huelva se ha realizado un estudio sobre las especies de As(III) y As(V) presentes en muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} recogidas en la estación de Campus durante los años 2006-2007, los cuales se compararán con los obtenidos por Sánchez-Rodas et al., (2007) en muestras de PM₁₀ y

Sánchez de la Campa et al., (2008) en $PM_{2.5}$ en el periodo 2001-2002. Los elevados niveles de este elemento detectado en esta zona de estudio, facilitan el análisis detallado de la composición química en especies.

En la Figura 4.38 se observa como la evolución temporal de la concentración de Arsénico en la estación de Campus alcanzan máximos diarios de hasta 60.6 ng/m^3 en PM_{10} y 56.4 ng/m^3 en $PM_{2.5}$. Los impactos de As en la estación de muestreo dependen tanto del régimen de emisión y actividad de la industria como de las condiciones meteorológicas. Un total de 36 muestras diarias de PM_{10} y 27 muestras de $PM_{2.5}$, han sido seleccionados para su especiación (As(III), As(V)), en un rango de concentración de As (total) promedio diario entre 2 y 60 ng/m^3 en PM_{10} y 3 y 56 ng/m^3 en $PM_{2.5}$.

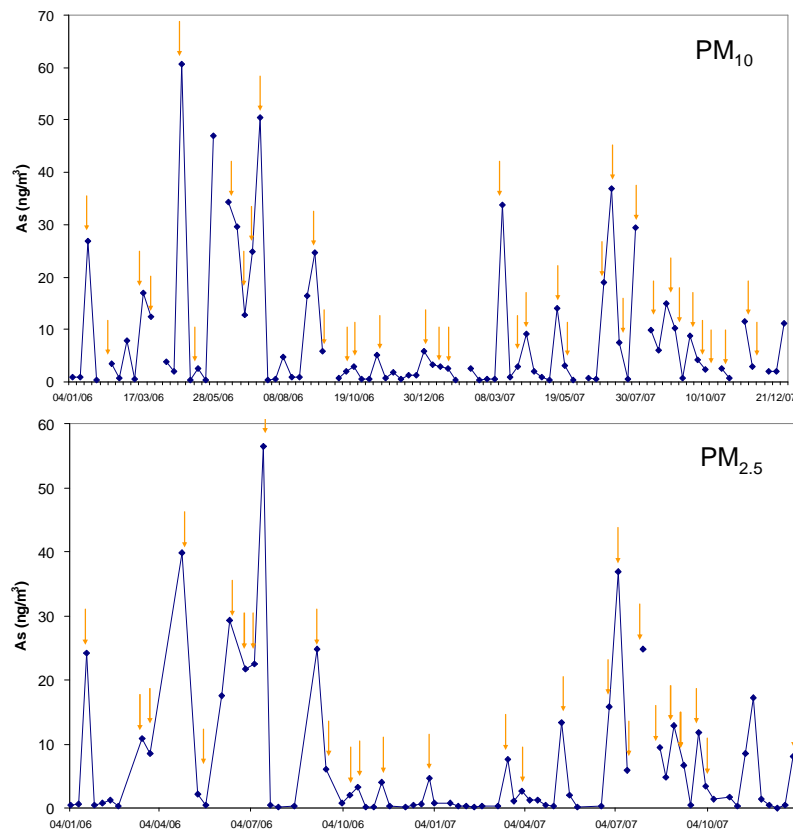


Figura 4.38. Evolución estacional de la concentración de As (total) registrada en la estación de Campus entre enero de 2006 y diciembre de 2007. Se indican los días de muestreo en los que se ha analizado las especies de As.

Durante el periodo de estudio se ha registrado un promedio anual de 7.7 ng/m^3 en PM_{10} , superior al valor objetivo, y 5.7 ng/m^3 en $PM_{2.5}$ en la estación de Campus. Sin embargo la concentración promedio de este elemento para las muestras seleccionadas para el estudio de especiación es mucho más elevada, 18 ng/m^3 en PM_{10} y 15.1 ng/m^3 en $PM_{2.5}$.

La extracción promedio de la suma de las especies (As(III)+As(V)) ha sido del 83% en PM₁₀ y 85% en PM_{2.5}. La concentración promedio de As(III), especie más tóxica, asciende a 0.66 ng/m³ en PM₁₀ y 0.56 en PM_{2.5} (Tabla 4.13). La concentración de As(V) es mayor, con un valor promedio de 12.46 ng/m³ en PM₁₀ y 12.34 ng/m³ en PM_{2.5}. El As(V) es claramente la especie más abundante representado el 95% y 96% del As total analizado en PM₁₀ y PM_{2.5}. El As(III) está presente en una proporción mucho menor en ambas fracciones, 5% y 4.3% del As total en PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente. Esto es una diferencia muy importante en comparación a trabajos anteriores (Sánchez de la Campa et al., 2008, Sánchez-Rodas et al., 2007).

La granulometría de las especies de As analizadas en la estación de Campus es fundamentalmente fina, con ratios PM_{2.5}/PM₁₀ igual a 0.70 (As (III)) y 0.81 (As (V)). Estos ratios han sido calculados a partir de 26 muestras sincrónicas de PM₁₀ y PM_{2.5}.

Tabla 4.13. Concentraciones promedio de As (III) y As (V) analizadas en PM₁₀ y PM_{2.5} en la estación de Campus entre enero de 2006 y diciembre de 2007. Los datos analizados en 2001-2002 proceden de Sánchez-Rodas et al.,(2007) y Sánchez de la Campa et al.,(2008).

ng/m ³	2006-2007	2006			2007			2001			2002		
		Promedio	Max	Min	Promedio	Max	Min	Promedio	Max	Min	Promedio	Max	Min
n	36	16			20			25			25		
PM ₁₀ As(III)	0.66	0.86	1.50	0.30	0.54	1.60	0.10	1.2	2.2	0.6	2.1	3.4	0.4
As(V)	12.46	16.03	57.20	2.00	9.61	36.10	0.90	6.5	25.7	0.01	7.8	77.2	0.01
n	27	14			13			24			22		
PM _{2.5} As(III)	0.56	0.71	1.50	0.20	0.42	0.90	0.10	0.9	1.6	0.01	1.4	2.7	0.1
As(V)	12.34	15.58	59.10	2.00	8.86	25.70	1.30	5	25.3	0.01	6.6	56.2	0.01

En la Tabla 4.13, se muestran los resultados del análisis de especiación de As en los dos años de muestreo (2006 y 2007). Se observa como las concentraciones de ambas especies, tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5}, son superiores en el año 2006. Esta diferencia es más acusada en la especie As (V). Esto se debe a que la concentración de As total durante los episodios ocurridos en el año 2006, es mayor a la obtenida en el año 2007, ya que a pesar de esta diferencia de concentración la proporción de las especies es muy similar en los dos años de estudio. En PM₁₀ la concentración de As total analizada por espectroscopía de masas (ICP-MS) asciende a 18.3 ng/m³ en 2006 y 11.45 ng/m³ en 2007. Igualmente, en PM_{2.5} la concentración en 2006 (17.15 ng/m³) es mayor que la registrada en 2007 (12.28 ng/m³).

La concentración de las especies As(III) y As(V) puede variar en función de la concentración total de As. Por este motivo hemos comparado la proporción de estas especies obtenida en la estación de Campus (2006-2007) con las publicadas por otros autores (Sánchez-Rodas et al., 2007; Sánchez de la Campa et al., 2008) para muestras procedentes de la estación

Manuel Lois en el periodo 2001-2002 (Tabla 4.16). La proporción entre ellas o ratio As(III)/As(V) es la clave para identificar su origen.

Como se observa en la Tabla 4.14, el porcentaje de As (III) ha disminuido considerablemente en los años 2006-2007 con respecto al periodo 2001-2002. Mientras que durante estos años esta especie representaba entre el 16-21% del As total en PM₁₀ y 15-18% en PM_{2.5}, en el periodo 2006-2007 su contribución es mucho menor (4-5%). Consecuentemente la proporción de As (V) ha aumentado considerablemente entorno a un 10%.

Tabla 4.14.-Porcentaje promedio de As(III) y As(V) en PM₁₀ y PM_{2.5} en Huelva.

		%			
		2006	2007	2001	2002
PM ₁₀	As(III)	5	5	16	21
	As(V)	95	95	84	79
PM _{2.5}	As(III)	4	5	15	18
	As(V)	96	95	85	83

A partir de los datos mostrados anteriormente, 26 episodios (PM₁₀ y PM_{2.5} sincrónico) se han diferenciado en tres escenarios atmosféricos diferentes (Sánchez de la Campa et al., 2008): Antropogénico, Antropogénico + NAF y Advección Atlántica (Tabla 4.15, Figura 4.39). Para esta discriminación se han empleado variables como el origen de las masas de aire, dirección del viento, precipitación, niveles de PM₁₀ y PM_{2.5}, concentración de SO₂ y ratio As(III)/As(V).

Durante el escenario Antropogénico, los vientos de componente SW transportan las emisiones de la metalúrgica hasta la ciudad de Huelva. En el escenario Antropogénico+NAF, las emisiones industriales se mezclan con intrusiones saharianas, masas de aire cargadas de partículas procedentes del Norte de África. Y por último, en los días de Advección Atlántica, las masas tienen un origen Atlántico configurando el escenario con menos concentración de partículas.

Durante los días de advección atlántica la concentración media de As total ha sido baja (3 ng/m³ en PM₁₀ y 2.9 ng/m³ en PM_{2.5}). Durante estos episodios se ha registrado la concentración media mínima de As(III) (0.06 ng/m³ en PM₁₀ y 0.06 ng/m³ en PM_{2.5}) y As(V) (2.4 ng/m³ en PM₁₀ y 2.6 ng/m³ en PM_{2.5}) en ambas fracciones. Los ratios As(III)/As(V) en PM₁₀ y PM_{2.5} también han sido bajos (0.03 en PM₁₀ y 0.02 en PM_{2.5})

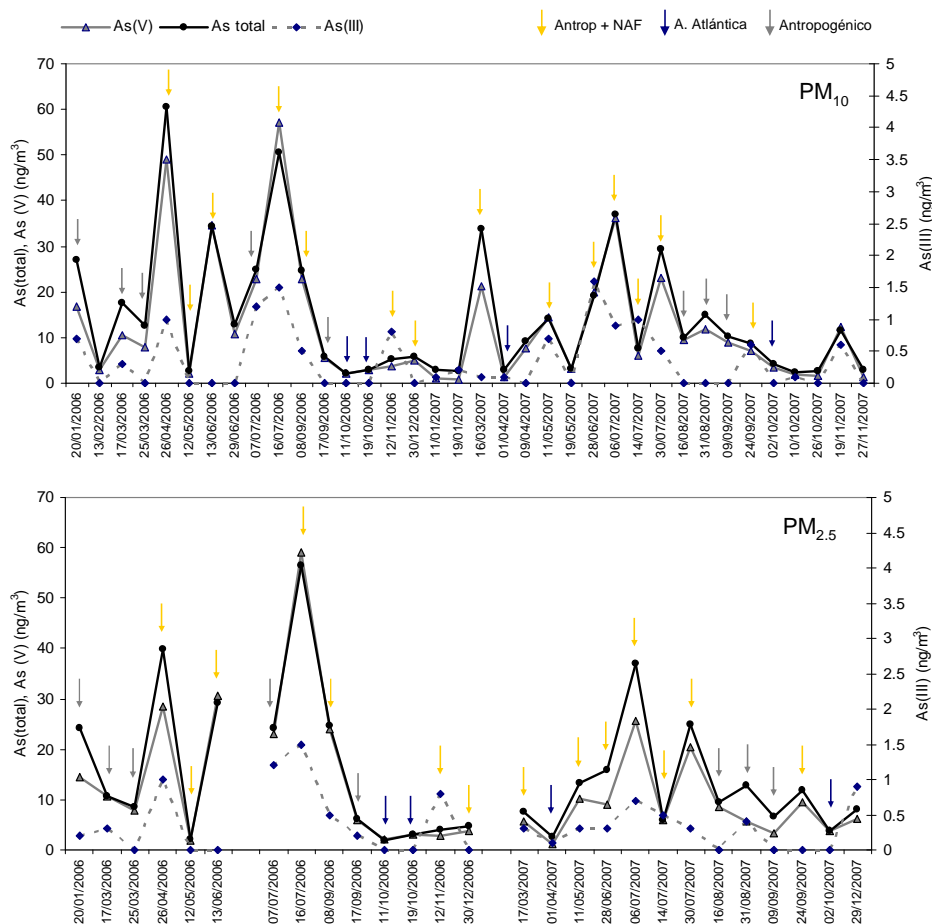


Figura 4.39.- Evolución temporal de la concentración media diaria de As total, As (III) y As(V) en PM₁₀ y PM_{2.5} en la estación de Campus entre enero de 2006 y diciembre de 2007. Se indican los episodios Antropogénico, Antropogénico + NAF y Advección atlántica identificados en el periodo de estudio.

Por el contrario, durante los días con escenario Antropogénico+NAF se ha registrado la concentración media más elevada de As total (23.8 ng/m³ en PM₁₀ y 19.8 ng/m³ en PM_{2.5}) y sus especies. La concentración media de As (III) registrada en este escenario ha ascendido a 0.67 ng/m³ en PM₁₀ y 0.46 ng/m³ en PM_{2.5}. Bajo este escenario se han analizado concentraciones máximas diarias de As (III) de hasta 1.6 ng/m³ en PM₁₀ y 1.5 ng/m³ en PM_{2.5}. La concentración media de la especie As(V), también es elevada con un promedio igual a 21.6 en PM₁₀ y 17 en PM_{2.5} con valores máximos diarios de 57.2 ng/m³ y 59.1 ng/m³, en PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente.

En los días con escenario Antropogénico las concentraciones de As y sus especies son algo inferiores a las registradas en días con intrusión sahariana. La concentración media de As total registrada ha sido elevada en ambas fracciones (26.8 ng/m³ en PM₁₀ y 12.8 ng/m³ en PM_{2.5}). La concentración media de las especies As (III) y As (V) ha ascendido a 0.31 ng/m³ y 11.7 ng/m³

en PM₁₀ y 0.31 ng/m³ y 9.9 ng/m³ en PM_{2.5}. Al igual que en los demás escenarios el ratio As(III)/As(V) es bajo (0.03).

Tabla 4.15.-Concentración media de As(III) y As (V) en los tres escenarios considerados: Antropogénico, Antropogénico+NAF y Advección Atlántica. n: número de muestras.

ng/m ³		2001-2002			2006-2007		
		Antropogénico	Antrop + NAF	A. Atlántica	Antropogénico	Antrop + NAF	A. Atlántica
PM ₁₀	n	9	8	31	8	14	4
	As(III)	1.4	1.7	1.8	0.31	0.67	0.06
	As(V)	23.7	8.6	1.5	11.7	21.6	2.4
	As(III)/As(V)	0.06	0.20	1.20	0.03	0.03	0.03
PM _{2.5}	n	8	8	29	7	15	4
	As(III)	1.1	1.3	1.1	0.31	0.46	0.06
	As(V)	21.5	7.7	1.1	9.9	17.0	2.6
	As(III)/As(V)	0.05	0.17	1.00	0.03	0.03	0.02

A diferencia de lo observado por Sánchez de la Campa et al., (2008), los ratios promedio As(III)/As(V) obtenidos en los diferentes escenarios son muy similares. No se observa diferencias en la proporción de las especies manteniendo una contribución de As (III) del 3% y de As (V) del 97% en todos los escenarios. Además en el periodo 2006-2007 hay que señalar la elevada proporción de días con episodios de elevada concentración de As que han coincidido con intrusión sahariana (NAF).

4.3.8.2 Composición química de PM₁₀ y PM_{2.5-10} a escala horaria

Con objeto de conocer la variabilidad de la composición química del MPA a escala horaria se realizó una campaña de muestreo intensiva en la estación de Campus entre el 16/10/2007 a las 13:00 horas y el 22/10/2007 a las 20:00.

Se tomaron muestras PM₁₀ con el equipo de alto volumen ANDERSEN con un periodo de muestreo que varía entre las 12 y 24 horas de muestreo con el objetivo de muestrear periodos diurnos, nocturnos y días completos. Estas muestras se han analizado mediante ICP-MS y ICP-OES (trazas) y Cromatografía Iónica (elementos y compuestos mayores). De forma sincrónica se ha muestreado PM_{2.5} y PM_{2.5-10} con un muestreador Streaker. Este equipo muestrea estas dos fracciones con resolución horaria y son analizadas mediante la técnica PIXE. Para poder comparar las concentraciones obtenidas con este instrumento se han sumado ambas fracciones para así poder comparar las diferentes concentraciones de los elementos en PM₁₀ durante el periodo de muestreo de las 10 muestras gravimétricas. Además de las concentraciones de As se han analizado otros elementos traza como (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr y Pb) y elementos mayores (Na, Mg, Al₂O₃, SiO₂, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Cl, K, Ca) obtenidas en PM₁₀ mediante

técnicas gravimétricas y automáticas entre el 16/10/2007 a las 13:00 y el 21/10/2007 a las 20:00 horas.

La concentración promedio de As durante la campaña de Octubre de 2007 ascendió a 4.47 ng/m³ (ANDERSEN) y 2.70 ng/m³ (Streaker), valores inferiores al valor objetivo. Sin embargo si estudiamos los niveles de este elemento a una menor escala temporal (12 o 24 horas) este límite es superado entre el 20 y 21 de Octubre de 2007 alcanzando niveles diurnos de 9.2 ng/m³ y 4 ng/m³ y nocturnos de 17.9 y 12.9 ng/m³ a partir de los valores obtenidos con el equipo ANDERSEN. La concentración promedio diaria de As durante la campaña ha variado entre 17.87 y 0.56 ng/m³.

En la Figura 4.40 se muestra la evolución horaria de los niveles de As. Destacan dos episodios de altas concentraciones de As durante los días 20 y 21/10/2007 con concentraciones máximas registradas de 17 y 100 ng/m³ en una hora, cada día respectivamente.

Si sumamos las concentraciones horarias de As registradas en la estación de Campus entre el 16 y 21 de Octubre de 2007 obtenemos una concentración acumulada de 482 ng/m³ d As, de los cuales 30 ng/m³ (6.2%) ha impactado en 2 horas el día 20/10/2007 entre las 18:00 y 20:00 y 253 ng /m³ (52.5%), más de la mitad del As en toda la campaña, se ha registrado en 4 horas el día 21/10/2007 entre las 16:00 y 20:00 horas.

La elevada concentración de As observada el día 21 de octubre de 2007 entre las 14:00 y las 20:00 horas va acompañada de elevadas concentraciones de otros compuestos como PO₄³⁻, SO₄²⁻, Se, Ti, Cu, Zn y Pb (Figura 4.41). Estos elementos se relacionan con las industrias ubicadas en el polígono industrial Punta del Sebo y marca un claro origen industrial para el As analizado en la estación de Campus. Este aumento de concentraciones coincide con un cambio brusco en la dirección del viento de E (90°) a (190-250°) SSW-WSW y un aumento de velocidad hasta alcanzar una velocidad máxima de 1.5 Km/h. (Figura 4.42). Se han registrado concentraciones máximas horarias de hasta 101 ngAs/m³, 513 ngZn/m³, 326 ngTi/m³, 11 ngSe/m³, 334 ngCu/m³, 255 ngPb/m³, 7899 ngSO₄²⁻/m³ y 2407 ngPO₄³⁻/m³. Todos estos máximos se han registrado a las 17:00 horas del día 21/10/2007 a excepción del Ti cuya concentración máxima se ha registrados a las 16:00 horas del mismo día.

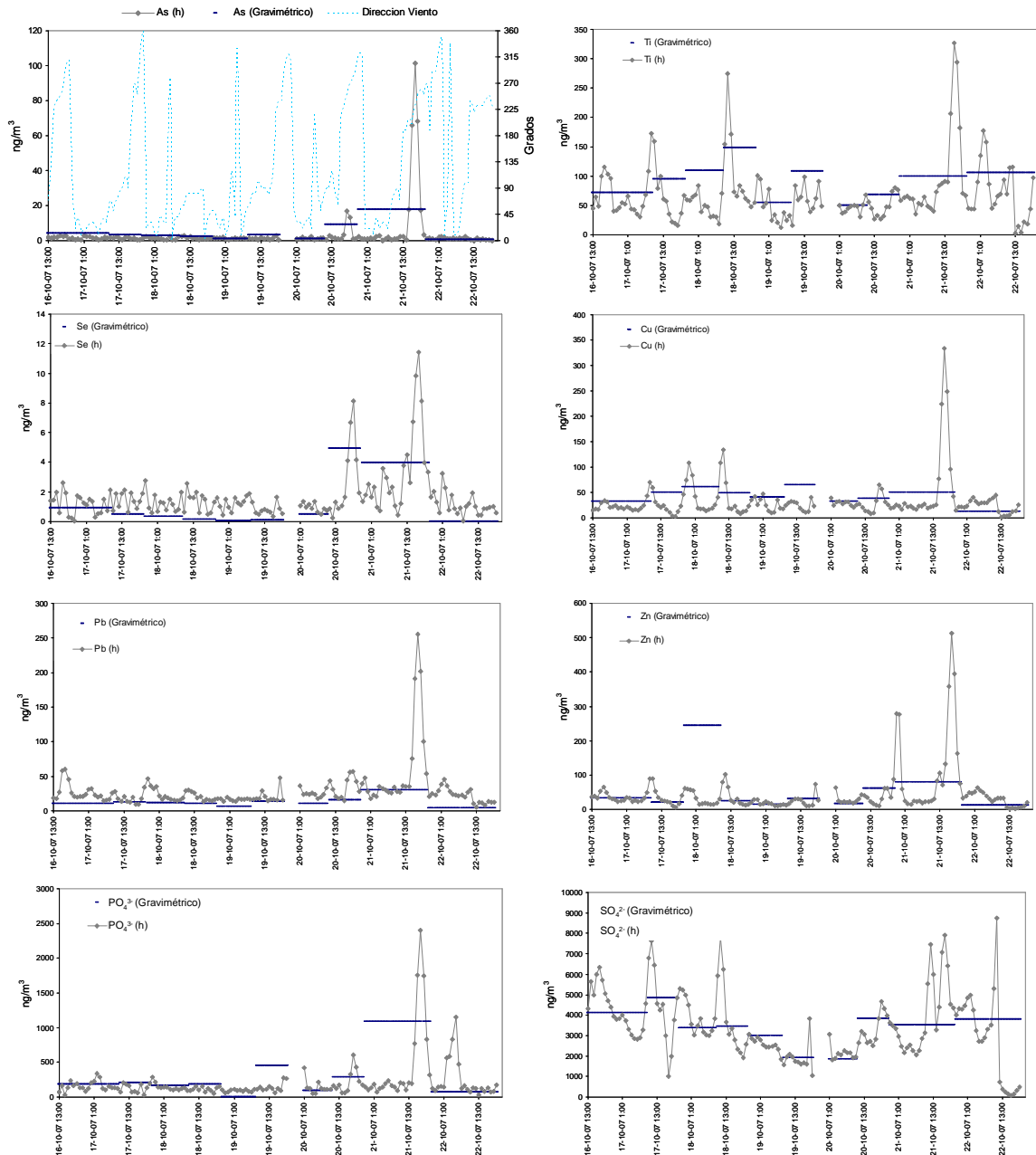


Figura 4.40.-Evolución temporal de la concentración promedio horaria (h) y diaria (gravimétrico) de As, Se, Pb, Ti, Cu, Zn, PO_4^{3-} y SO_4^{2-} en la estación de Campus entre el día 16/10/2007 a las 13:00 horas y el 22/10/2007 a las 20:00 horas.

Como se observa en la Figura 4.41, la concentración máxima de partículas registradas en el espectrómetro láser GRIIMM durante este episodio, también se ha registrado a las 14:00 horas con concentraciones horarias promedio de $99 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, $21 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y $15 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$. La concentración de las partículas más finas es muy elevada. En el gráfico se observa como las horas previas a este máximo el espectrómetro no ha registrado valores debido seguramente la saturación del equipo.

El estudio de intercomparación de niveles y composición química de material particulado a diferentes escalas temporales (diarias y horarias) realizado durante la campaña intensiva de muestreo, pone de manifiesto el efecto de dilución que puede ocasionar el considerar concentraciones medias diarias o anuales recogidas en las normativas vigentes (2008/50/CE). Además el estudio de la variabilidad de la composición química del MPA junto a datos de dirección de viento, demuestran claramente el origen industrial del As y otros compuestos (PO_4^{3-} y SO_4^{2-}) y elementos (Se, Ti, Cu, Zn y Pb) en el entorno de la Ría de Huelva. Aunque los valores medios no superan el valor objetivo, durante periodos cortos de tiempo la población puede estar sometida a valores muy elevados de un cóctel de metales y otros compuestos en el MPA emitido por las industrias ubicadas en Punta del Sebo.

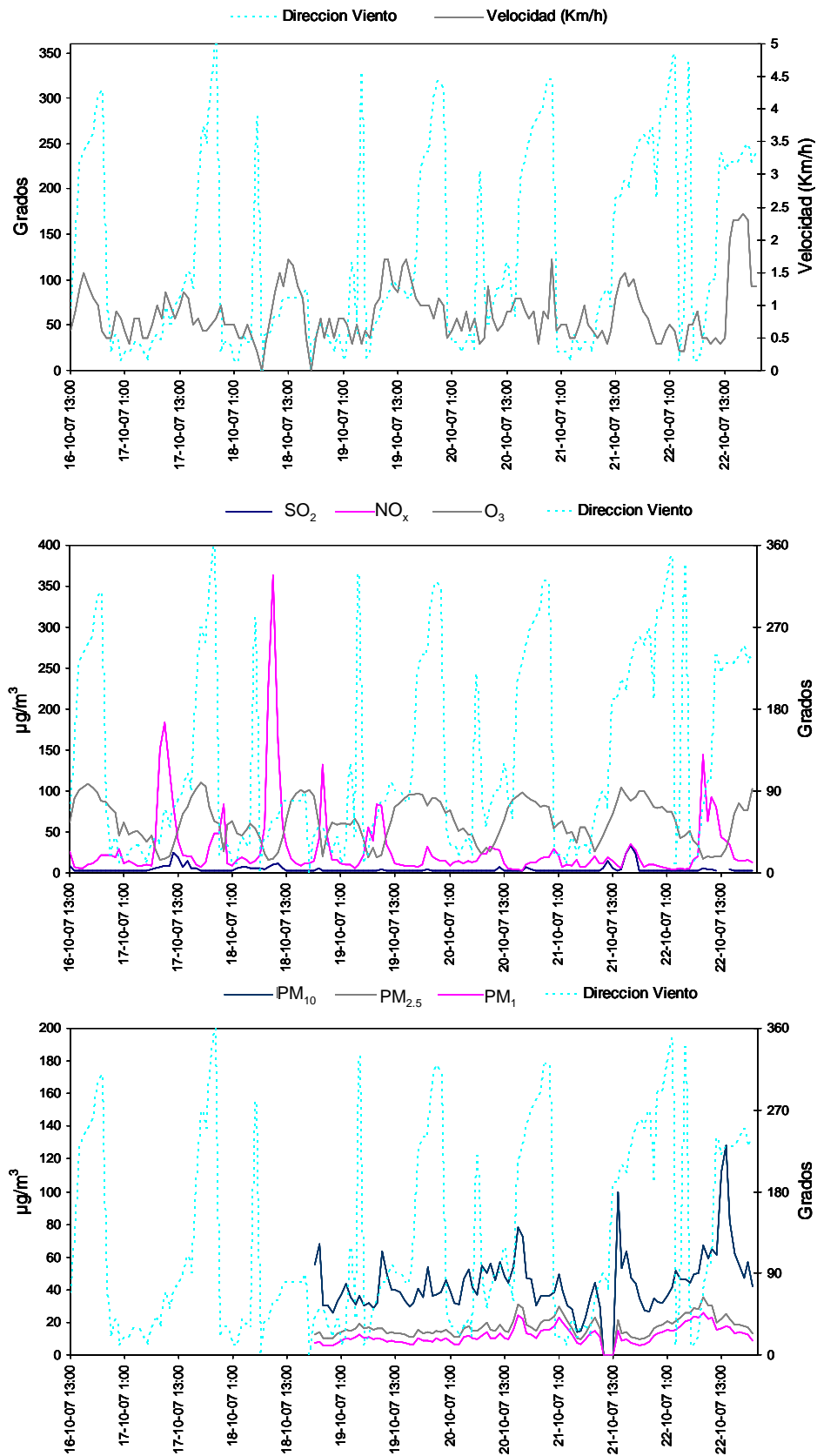


Figura 4.41.- Evolución temporal de la dirección y velocidad del viento, concentración de partículas PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ (GRIMM) y gases (SO₂, NO_x, O₃) en la estación de Campus entre el día 16/10/2007 a las 13:00 horas y el 22/10/2007 a las 20:00 horas.

4.4.-Conclusiones resumen

4.4.1.-Estudio de parámetros meteorológicos

- A partir de las series temporales de datos diezminutales de dirección de viento estudiados para el periodo 2006-2007 en Huelva, se han discriminado tres direcciones dominantes en el primer, tercer y cuarto cuadrante: NNE-ENE (26.8%), SSW-WSW (34.2%) y NW-NNW (30.3%). Estas direcciones están claramente condicionadas por la orografía de las cuencas del Río Tinto y Odiel. Las brisas juegan un papel importante en el transporte de contaminantes en El entorno de la Ría de Huelva, con una mayor intensidad durante los meses de verano. El año 2006 fue especialmente caluroso y de carácter húmedo. Sin embargo el año 2007 puede considerarse frío y seco.

4.4.2.-Niveles y evolución estacional de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1

- En cuanto a los niveles de gases contaminantes estudiados en los años 2006 y 2007 en la estación de Campus, la concentración de NO_2 , O_3 y SO_2 no supera los límites impuestos por la normativa (RD1073/2002, 2008/50/CE). Sin embargo destacan las elevadas concentraciones medias horarias de SO_2 registradas durante el impacto de las emisiones industriales en la ciudad con concentraciones máximas horaria de SO_2 de hasta $229 \mu\text{g}/\text{m}^3$ registrada el día 7 de octubre de 2007 a las 19:00h.
- Los niveles medios anuales de mpa obtenidos en la estación de Campus con el equipo láser GRIMM 1107 en la estación de Campus fueron $37 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$, $20 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$ y $14 \mu\text{g}PM_1/\text{m}^3$ en el año 2006, y $40 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$, $20 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$ y $14 \mu\text{g}PM_1/\text{m}^3$ en el año 2007. Las concentraciones medias anuales registradas con el equipo de atenuación Beta ascendieron a $38 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ y $42 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$). Los niveles medios anuales obtenidos con ambos equipos automáticos son similares a los obtenidos mediante los equipos gravimétricos en PM_{10} ($37 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ y $43 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ en 2006 y 2007, respectivamente) y en $PM_{2.5}$ ($18 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$ y $21 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$, en 2006 y 2007 respectivamente).
- Los niveles de partículas en la estación de Campus tienden a incrementar en los meses de verano con concentraciones promedio mensuales máximas de PM_{10} que ascienden a $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en agosto de 2006 y $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en julio de 2007, de las que el 46 y 67% son partículas gruesas del rango $PM_{2.5-10}$. Hay también que destacar como las concentraciones son elevadas durante todo el año, especialmente en los meses de enero

y noviembre de 2007 (52 y 63 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ respectivamente). La concentración media mensual de partículas PM_{10} es más o menos constante durante todo el periodo variando entre valores de 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Destaca la elevada proporción de partículas finas PM_{10} registrada en los meses de noviembre de 2006 (46%) y febrero y septiembre de 2007 (67% y 49%, respectivamente). Estas partículas finas se relacionan con actividades antrópicas como puede ser el tráfico o la industria.

- El estudio detallado de series temporales de medias horarias de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} registradas con el monitor láser GRIMM en la estación de Campus, muestra episodios de elevada concentración de partículas PM_{10} de hasta 93 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ debido al impacto de emisiones industriales acompañadas de altos niveles de SO_2 . También se han identificado episodios de elevada concentración de partículas, especialmente PM_{10} , coincidentes con la llegada de masas de aire desde el norte de África. También se ha identificado episodios de elevada concentración PM_{10} debido a resuspensiones locales. Durante el mes de agosto de 2006 se identificó un episodio de alta concentración de partículas debido a intensos incendios forestales producidos en Galicia. Los contaminantes fueron transportados hacia el Suroeste de la Península Ibérica por vientos dominantes de componente N-NE. Altas concentraciones de partículas PM_{10} y gases contaminantes como O_3 y CO fueron registradas en la estación de Campus y otras estaciones de la Red de Control de Calidad del Aire de Andalucía en la provincia de Huelva y Cádiz.
- El límite anual de 40 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ (2008/50/CE) no se incumple en la estación de Campus, una vez descontado el aporte de polvo norteafricano al promedio anual de PM_{10} . El aporte de polvo sahariano en esta estación varía entre 3 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en 2005 y 2006, y 5 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en 2004, lo que supone entre un 8 y 12 % del valor promedio anual de PM_{10} .
- En la estación de Campus se incumple el límite de 35 superaciones del VLD debido a causas antrópicas en todos los años de estudio (2004-2007) con un número de superaciones antrópicas que varía entre 46 (2006) y 74 (2004). Durante el periodo 2004 a 2007 el número de superaciones saharianas ha descendido paulatinamente. Las intrusiones saharianas son la causa del 17% de las superaciones del valor límite diario de 50 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ producidas en la estación de Campus en 2007 y el 34% en 2005.

- Las superaciones del VLD debido a intrusiones saharianas en la estación de Campus se concentran principalmente en los meses de marzo (5), y entre julio y septiembre con una media de 3 superaciones, aunque hay que tener en cuenta la gran variabilidad interanual de la frecuencia de estos episodios. La frecuencia de superaciones antrópicas presenta una marcada tendencia positiva en los meses de verano (junio a septiembre). Sin embargo el máximo número de superaciones se ha registrado en el mes de enero, con un promedio mensual igual a 8 superaciones. También destacan los meses de febrero y noviembre con promedios mensuales elevados igual a 7 y 8 superaciones respectivamente.

4.4.3.-Composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$

- El nivel promedio anual (años 2006-2007) de PM_{10} obtenido en Campus ($40 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$), es superior al promedio obtenido en la estación rural de El Arenosillo ($31 \mu\text{g} PM_{10}/\text{m}^3$).
- La concentración de Materia Mineral registrada en la estación de Campus ($14.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 20%) también es superior a la obtenida en El Arenosillo ($8.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 26%). Esta diferencia se debe a los aportes antrópicos de materia mineral que en la estación de Campus se caracteriza por aportes urbanos como actividades de construcción-demolición el tráfico rodado.
- El aporte de aerosol marino de granulometría fundamentalmente gruesa es similar en las estaciones de Campus y El Arenosillo, ambas ubicadas cerca del Océano Atlántico. con valores promedio de $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Campus y $2.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en El Arenosillo.
- Destaca la elevada concentración de CIS registrada en la estaciones del entorno de la Ría de Huelva, especialmente en la fracción $PM_{2.5}$. El aporte de CIS en $PM_{2.5}$ en la estación de fondo rural ($6.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es ligeramente superior al obtenido en la estación de Campus ($6.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Entre los CIS, destacan las concentraciones medias diarias máximas de SO_4^{2-} y NO_3 . ($12.5 \mu\text{g} \text{SO}_4^{2-}/\text{m}^3$ y $7.62 \mu\text{g} \text{NO}_3/\text{m}^3$ en El Arenosillo y $23.9 \mu\text{g} \text{SO}_4^{2-}/\text{m}^3$ y $11.1 \mu\text{g} \text{NO}_3/\text{m}^3$ en Campus).
- Solamente en PM_{10} la concentración promedio anual de OC+EC en Campus ($5.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es ligeramente superior a la registrada en El Arenosillo ($4.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La

granulometría del carbono no mineral (OC+EC) es fundamentalmente fina. Se han registrado concentraciones medias diarias de OC+EC de hasta 15.3 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 16.4 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 8.94 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y 13.2 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, en las estaciones de El Arenosillo y Campus, respectivamente.

- En cuanto a los elementos traza regulados en PM_{10} como son Ni, As, Cd (2004/107/CE) y Pb (2008/50/CE), las concentraciones medias anuales registradas en las estaciones de El Arenosillo y Campus son inferiores a los límites recogidos en la normativa, a excepción de As. La concentración media de As en PM_{10} obtenida en Campus durante el periodo de estudio (7.7 ng/m^3) es superior al límite de 6 ng/m^3 , mientras que la concentración promedio registrada en El Arenosillo (4.9 ng/m^3) es similar al límite objetivo. Destacan las elevadas concentraciones diarias de As registradas tanto en Campus como en El Arenosillo, con concentraciones máximas igual a 37.4 ng/m^3 y 60.6 ng/m^3 en PM_{10} y 31.8 ng/m^3 y 39.9 ng/m^3 en $\text{PM}_{2.5}$.
- Entre los elementos traza analizados los típicamente asociados a la materia mineral como son Li, Ti, Mn, Ga, Rb y La, presentan una granulometría fundamentalmente gruesa con ratios inferiores o próximos a 0.5. Destacan con granulometría fundamentalmente fina en ambas estaciones las concentraciones de V, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Tl, Pb y Bi, elementos relacionados principalmente con las fuentes industriales.
- La concentración media anual de PM_{10} (40 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) y $\text{PM}_{2.5}$ (20 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$) obtenida en Campus está dentro del rango de concentraciones de mpa representativo de estaciones de fondo urbano españolas (32-44 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, 18-25 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$; Querol et al., 2007b). Por el contrario, los niveles de mpa obtenidos en El Arenosillo, tanto de PM_{10} (31 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) como de $\text{PM}_{2.5}$ (18 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$), superan el límite superior del rango típico de estaciones de fondo rural en España (19-21 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 12-17 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$).
- Según los Igeo calculados, las concentraciones de aerosol marino y OC+EC en la estación de Campus son típicas de estaciones urbanas sin influencia industrial. Sin embargo se ha observado un enriquecimiento de materia mineral y CIS en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$. El enriquecimiento en SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ es mayor en la fracción fina mientras que el enriquecimiento de materia mineral es mayor en PM_{10} .

- La caracterización química de PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenida a partir de muestras sincrónicas en la estación de fondo rural (El Arenosillo) y la estación de fondo urbano (Campus) ha permitido realizar una estimación de la contribución relativa urbana/regional. Las concentraciones de Ca, Fe, Al_2O_3 y K presentan una contribución principalmente urbana. Estos compuestos están relacionados con la materia mineral de origen urbano principalmente producida por las actividades de construcción y la resuspensión por acción del viento y del tráfico rodado (road dust). Igualmente los elementos traza asociados a la materia mineral (Li, Ga, Ge, Rb) presenta una importante contribución urbana.
- Las concentraciones de C_{total} y NO_3^- presentan una contribución urbana de 25% y 10% en PM_{10} y 8% y 16% en $PM_{2.5}$. Ambos están relacionados con el tráfico rodado y la combustión de biomasa aunque el C_{total} también puede tener un origen industrial. Se deduce que una fracción del NO_3^- se forma rápidamente a partir de los precursores gaseosos (NO_x) emitidos por el tráfico rodado en la misma atmósfera urbana.
- Los niveles de Cl, Na y Mg relacionados con el aerosol marino tiene un origen predominantemente regional tanto en PM_{10} como en $PM_{2.5}$, aunque hay que destacar una pequeña contribución urbana de Mg (11%) en PM_{10} probablemente relacionada, al igual que otros compuestos crustales, con la resuspensión de materia mineral. También se ha cuantificado un aporte local de Cl de granulometría fina (29% en $PM_{2.5}$) cuyo origen podría ser industrial.
- La contribución urbana de PO_4^{3-} (62% y 22% en PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente) puede explicarse debido a la mayor cercanía de las plantas de producción de fertilizantes (Fetiberia y Foret) con un mayor impacto en Campus que en El Arenosillo. Igualmente la contribución urbana de As, Se, Cd, Bi y Ti (sin fuente local urbana) los mayores niveles registrados en Huelva se deben al mayor impacto de las emisiones del Polígono Industrial Punta del Sebo donde destacan las emisiones de las industrias Atlántic Copper y Tioxide. Para algunos elementos como Cu, Pb y Zn, cabe esperar un mayor impacto de las emisiones de Atlantic cooper en Huelva pero en este caso si que podría existir un aporte local urbano relacionado con el trafico debido al desgaste de frenos y neumáticos.

- En el caso del sulfato y amonio no existen fuentes urbanas importantes. Las concentraciones son muy similares en los dos entornos por lo que no se ha cuantificado un aporte de contribución urbana para este compuesto. Además de las fuentes industriales locales, las concentraciones de estos compuestos también pueden atribuirse al transporte a larga o media distancia desde otras zonas.
- Los niveles de MPA obtenidos en El Arenosillo, tanto de PM_{10} como de $PM_{2.5}$, superan el límite superior del rango típico de estaciones de fondo rural en España Según los Igeo obtenidos, en la estación de El Arenosillo destaca el enriquecimiento de CIS. El enriquecimiento de SO_4^{2-} es mayor en la fracción fina que en la gruesa. El enriquecimiento de NH_4^+ observado en El Arenosillo es fundamentalmente fino mientras que el enriquecimiento de NO_3^- se ha registrado solamente en PM_{10} . El aporte de aerosol marino y OC+EC en El Arenosillo es típico de estaciones de fondo rural sin influencia industrial. También se ha observado un enriquecimiento de materia mineral, especialmente en PM_{10} , pero menor al registrado en la estación urbana de Campus.
- La concentración media anual de PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenida en Campus se encuentra en el rango de concentraciones de MPA representativo de estaciones de fondo urbano españolas. Sin embargo, se ha observado un enriquecimiento de materia mineral y CIS en PM_{10} y $PM_{2.5}$ mientras que los aportes de aerosol marino y OC+EC registrados en Campus son típicos de estaciones urbanas sin influencia industrial.
- Según los Igeo obtenidos, para la mayoría de los elementos analizados (e.g. Be, Sc, Mn, Ge, Zr, Mo, Sn, Sb, Cs, Ba, Pr, H, Tl, Th, U en PM_{10}) no existen concentraciones anómalas (prácticamente no contaminado) con respecto a otras zonas rurales ó urbanas de España. Los elementos más enriquecidos (Igeo > 0.7) en cada estación en orden de mayor a menor enriquecimiento son:
Campus (PM_{10}): As, Ga, Se, Cd, La y Ti.
Campus ($PM_{2.5}$): As, Cd, Ga, Bi, La, Ba, W, Ce, Nb, Cu, Ti, Rb, Co y Pb.
El Arenosillo (PM_{10}): W, As, Bi, Co, Nb, Ti, Se, Cd, La y Ga.
El Arenosillo ($PM_{2.5}$): As, Bi, Ti, Cd, Ga, Se, Nb y Co.

- El perfil químico obtenido en el muestreo de PM₁₀ y PM_{2.5} en las inmediaciones de las principales fuentes industriales del entorno de la Ría de Huelva se resume a continuación:

Tioxide: Ti+Cu+Zn+As+Ba+Pb.

Atlantic Copper: SO₄²⁻ + Cu + Zn + As + Se + Cd + Pb + Bi.

Refinería CEPESA: SO₄²⁻ + Ti + Cu + V + Ni + As + Suma REE (La) + Pb

Fertiberia: PO₄³⁻ + Ca + Na+ Cu + Zn + Ba + U

- La aplicación del modelo PMF a las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de Campus y El Arenosillo ha permitido discriminar 5 fuentes de mpa en el entorno de la Ría de Huelva: Materia mineral (Al₂O₃, Fe, Li, Ti, Rb, Sr y La), Aerosol marino (Na, Cl y Mg), Combustión (Ct, K, NO₃⁻, Sb), Fuente industrial (As, Se, Cd, Cu, Pb, Zn, PO₄³⁻) y aporte Secundario regional (SO₄²⁻, NH₄⁺, V, Ni).
- En la estación de Campus la materia mineral supone el 25% y 29% de la concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} en el periodo 2006-2007. En la estación de El Arenosillo el aporte de esta fuente es inferior siendo dominante en la fracción PM₁₀ (26%) El perfil geoquímico de esta fuente se asocia principalmente al aporte de materia mineral de origen natural procedente del Norte de África, la resuspensión de los suelos y al aporte relacionado con actividades antrópicas como la resuspensión provocada por el tráfico rodado, actividades de construcción y demolición...etc. la fuente de materia mineral presenta una estacionalidad caracterizada por máximos niveles en verano y mínimos en invierno, debido a una mayor resuspensión local debido a la menor precipitación y por tanto mayor aridez y a la elevada frecuencia de episodios africanos durante la época estival. Esta tendencia se observa en las dos estaciones de muestreo y de manera más significativa en la fracción PM₁₀.
- El aporte de aerosol marino en la estación de El Arenosillo (18% en PM₁₀ Y 26% en PM_{2.5}) es ligeramente superior al registrado en la estación de Campus (13% en PM₁₀ y 18% en PM_{2.5}). La contribución promedio de aerosol marino en PM₁₀ es cuantitativamente más importante que en PM_{2.5} tanto en la estación de El Arenosillo

como en Campus. Esta fuente natural no presenta estacionalidad definida durante el periodo de estudio.

- La fuente denominada Combustión es la que aporta mayor concentración de PM_{10} (35%) en la estación de Campus. En esta estación el perfil químico de esta fuente se relaciona con las emisiones del tráfico rodado (Sb, Amato et al., 2009b) y con las combustiones domésticas. Esta fuente también ha sido identificada en la estación rural de El Arenosillo (22%), donde se relaciona principalmente con la combustión de biomasa, identificada con la presencia de K en el perfil químico. En $PM_{2.5}$, el aporte de la fuente de combustión es similar en ambas estaciones: 20% en Campus y 21% en El Arenosillo. El aporte de mpa procedente de procesos de combustión presenta una marcada estacionalidad en PM_{10} y $PM_{2.5}$ en ambas estaciones. El aporte de este factor aumenta durante los meses de invierno, cuando las emisiones domésticas se intensifican debido al uso de la calefacción.
- La fuente Industrial identificada en las estaciones del entorno de la Ría de Huelva es la que aporta una menor concentración de mpa. Esta fuente representa el 6% y 5% de la concentración promedio de PM_{10} y 9% y 6% de la masa de $PM_{2.5}$ en las estaciones del El Arenosillo y Campus, respectivamente. Sin embargo hay que destacar la elevada toxicidad de elementos como As, Cd y Pb identificados en el perfil químico. La evolución temporal de la fuente industrial se caracteriza por máximos esporádicos en forma de diente de sierra durante el periodo de estudio
- En la fuente denominada Secundario Regional, el sulfato amónico va acompañado de elementos típicamente relacionados con la combustión de fuel oil. En el entorno de la Ría de Huelva estos elementos se relacionan con la industria de refino de petróleo ubicada en el Polígono de Nuevo Puerto. Esta fuente contribuye en un 19% y 26% a los niveles promedio de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en Campus y un 22% y 33% de los niveles promedio de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en El Arenosillo. Los niveles de este factor regional aumentan en los meses de verano. Esta estacionalidad es típica del sulfato amónico en las estaciones del Península Ibérica debido a la mayor insolación y consecuentemente la mayor tasa de oxidación de SO_2 a SO_4^{2-} .

- Las fuentes de mpa descritas en este estudio en el periodo 2006-2007, son similares a las identificadas por otros autores en estaciones ubicadas en la ciudad de Huelva (Manuel Lois y Campus). En cuanto a la fuente industrial, durante el muestreo llevado a cabo en la estación Manuel Lois se diferenciaron dos fuentes industriales relacionadas con los Polígonos Industriales Punta del Sebo y Nuevo Puerto. Sin embargo, en la estación de Campus esta fuentes aparecen como un único factor definida por la mezcla de trazadores típicos de las actividades industriales ubicadas en Punta del Sebo (As, PO₄³⁻, Cd, Zn y Cu) y Nuevo Puerto (Ni, V, Co). Durante el periodo 2006-2007 se observa una disminución del aporte de la Fuente Industrial (2.51 µg/m³ y 0.88 µg/m³) con respecto a años anteriores: 3.2 µg/m³ y 1.3 µg/m³ (2004-2005) y 9.3 µg/m³ y 4.3 µg/m³ (2001-2002).
- En PM₁₀ el aporte de la fuente Regional en el periodo 2006-2007 es menor que el registrado en el periodo 2004-2005 (11.83 µg/m³). Por el contrario, en la fracción PM_{2.5}, el aporte de la Fuente Regional en el periodo 2004-2005 (6.3 µg/m³) es ligeramente superior que el obtenido en 2006-2007 (5.11 µg/m³). La fuente tráfico presenta una elevada variabilidad en el perfil geoquímico identificado en la contribución de fuentes de cada periodo de estudio.
- Las fuentes identificadas en PM₁₀ la estación de El Arenosillo son las mismas que las identificadas en las estaciones de Paterna y Trigueros. El aporte de materia mineral registrado en las estaciones estudiadas por Sánchez de la Campa et al., 2007 (11.6 µg/m³ en Paterna y 15.4 µg/m³ en Trigueros) es superior al obtenido en El Arenosillo (7.68 µg/m³). Esta diferencia se debe principalmente al aporte de actividades antrópicas en las poblaciones. El aporte de Aerosol Marino es mucho mayor en la estación de El Arenosillo ubicada cerca de la costa (5.35 µg/m³) que en las estaciones rurales del interior de la provincia (1.4 µg/m³ en Paterna y 1.5 µg/m³ en Trigueros). En todas las estaciones rurales estudiadas en la provincia de Huelva, las emisiones de los dos Polígonos Industriales (Punta del Sebo y Nuevo Puerto) aparecen representados en un único factor Industrial. El aporte de la Fuente Industrial durante el periodo 2001-2002 en las estaciones de Paterna (5.5 µg/m³) y Trigueros (5.8 µg/m³) es mayor que el registrado en El Arenosillo (2.49 µg/m³). El aporte del factor relacionado con la combustión de biomasa en El Arenosillo (6.47 µg/m³) es inferior al registrado en las estaciones de Paterna (11.2 µg/m³) y Trigueros (9.8 µg/m³).

- La extracción promedio de la suma de las especies (As(III)+As(V)) ha sido del 83% en PM₁₀ y 85% en PM_{2.5}. La especie As (V) es claramente la más abundante representando el 95% (12.46 ng/m³) y 96% (12.34 ng/m³) del As total analizado en PM₁₀ y PM_{2.5}. La proporción promedio de As (III), especie más tóxica, es mucho menor tanto en PM₁₀ (5%, 0.66 ng/m³) como en PM_{2.5} (4.3%, 0.56 ng/m³). Ambas especies son de granulometría fundamentalmente fina, con una relación PM_{2.5}/PM₁₀ igual a 0.70 (As (III)) y 0.81 (As (V)). La proporción de la especie As (III) en el periodo 2006-2007 ha disminuido con respecto al periodo 2001-2002 (16-21% en PM₁₀ y 15-18% en PM_{2.5}).
- El estudio de intercomparación de niveles y composición química de material particulado a diferentes escalas temporales (diarias y horarias) pone de manifiesto el efecto de dilución que puede ocasionar el considerar concentraciones medias diarias o anuales recogidas en las normativas vigentes (2008/50/CE). Durante la campaña intensiva de muestreo se han registrado concentraciones promedio horarias de hasta 101 ng/m³ de As. Además el estudio de la variabilidad de la composición química del MPA junto a datos de dirección de viento, demuestran claramente el origen industrial del As y otros compuestos (PO₄³⁻ y SO₄²⁻) y elementos (Se, Ti, Cu, Zn y Pb) en el Entorno de la Ría de Huelva.

5.- NIVELES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MPA EN EL CAMPO DE GIBRALTAR

En este capítulo se realiza una descripción de los niveles y composición química del MPA en las estaciones de muestreo de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga, las cuales son representativas del Campo de Gibraltar. Se incluye un estudio de gases contaminantes y de parámetros meteorológicos y la interpretación de la variabilidad y evolución temporal de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ a distinta escala temporal (diaria, mensual y anual). En cuanto a los resultados de composición química de PM₁₀ y PM_{2.5}, se han comparado con los obtenidos en otras estaciones de España y se han estudiado en función de la dirección del viento. Por último se ha realizado la contribución de fuentes de MPA en el periodo 2006-2007.

5.1.-Estudio de parámetros meteorológicos

Para realizar el estudio meteorológico en el Campo de Gibraltar se han analizado los parámetros registrados entre enero de 2006 y diciembre de 2007 en la estación meteorológica de la Central Térmica “Los Barrios” ubicada en la Bahía de Algeciras. Se han estudiado variables como la temperatura, humedad relativa, precipitación y dirección del viento.

La temperatura media anual registrada en el Campo de Gibraltar en este periodo (2006-2007) alcanzó 20 °C. El mes más caluroso fue julio con una temperatura media mensual de 27°C en 2006 y 2007. La temperatura máxima diaria fue 33°C. El mes más frío fue enero con mínimas que rondan los 7°C y temperatura media igual a 13°C en los dos años de estudio. La temperatura posee una marcada estacionalidad con máximos estivales durante los meses de

junio, julio, agosto y septiembre y mínimos observados en los meses de diciembre y enero (Figura 5.1).

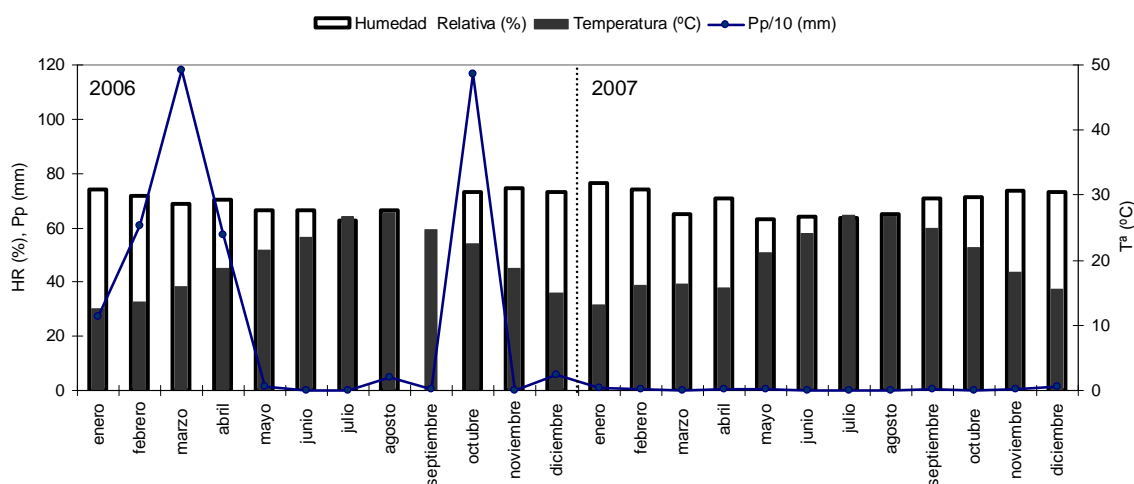


Figura 5.1.-Datos de temperatura (T^a , $^{\circ}C$),precipitación (Pp , mm) y humedad relativa media (HR ,%) mensual registrados durante el periodo enero 2006 a diciembre 2007 en la estación meteorológica de la Central Térmica Los Barrios.

La humedad relativa media mensual registrada es alta durante todo el periodo de estudio con un promedio del 70%. Los valores medios mensuales mínimos se han registrado en la época estival en el mes de julio (63% en 2006 y 64% en 2007) y los máximos en el mes de enero con valores igual al 74 y 76% de humedad relativa, en 2006 y 2007 respectivamente.

La precipitación media anual ascendió a 327 mm en 2006 y 5 mm en 2007. En 2006 los meses mas lluviosos fueron enero (274 mm), febrero (606 mm), marzo (1179 mm), abril (574mm) y octubre (1165mm).

De este modo, los dos años que comprenden este estudio presentan unas condiciones meteorológicas diferentes. Según el Resumen Anual Climatológico elaborado por el Instituto Nacional de Meteorología y en función del carácter térmico, los años de muestreo son calificados como extremadamente cálido en 2006 y cálido en 2007. El carácter pluviométrico fue denominado húmedo en 2006 y normal en el año 2007 (INM, 2007).

En la Figura 5.2 se muestra el diagrama de rosa de vientos del periodo 2006-2007 basado en valores diezminutales de dirección del viento. Se observaron patrones que se repiten en los dos años, por lo que se presenta en conjunto los resultados obtenidos en el periodo 2006-2007.

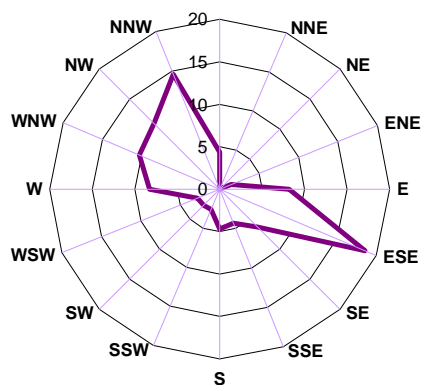


Figura 5.2. Rosa de los vientos registrada en los años 2006 y 2007 en la estación meteorológica ubicada en la Central Térmica Los Barrios.

En la Tabla 5.1 y las Figuras 5.3 y 5.4 se resumen la frecuencia mensual de dirección del viento registrada entre enero de 2006 y diciembre de 2007 distinguiéndose dos componentes dominantes denominados Levante y Poniente. El análisis de la dirección del viento en la zona de estudio tiene un gran interés en la dispersión de los contaminantes emitidos en la zona industrial.

La componente de Levante esta constituida por vientos principalmente de origen ESE con una frecuencia del 19% en el periodo de estudio aunque también destacan los vientos de origen E (8%) y SE (6%). La componente denominada Poniente, se caracteriza por vientos de origen WNW (10%), NW (11%) y NNW (15%). Ambos componentes se observan durante todos los meses entre enero de 2006 y diciembre de 2007 (Figura 5.3 y 5.4). No existe un régimen de viento característico de meses o estaciones del año.

Tabla 5.1- Tabla de frecuencias (%) de dirección del viento para los años 2006 y 2007 en la Estación Meteorológica de la Central Térmica Los Barrios.

% FREC.	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	2006
N	8.0	5.6	3.7	2.4	2.1	1.3	1.5	1.1	11.8	4.9	8.5	7.6	4.8
NNE	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NE	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ENE	1.9	0.7	0.6	0.7	0.9	0.8	1.5	0.8	0.0	4.4	3.8	1.6	1.6
E	7.5	6.3	2.4	5.1	9.3	10.3	5.3	7.1	0.3	16.8	14.7	11.8	8.4
ESE	18.7	16.9	9.4	15.5	31.6	24.3	22.4	20.5	2.6	16.0	16.2	22.2	18.5
SE	2.2	2.7	4.7	5.9	9.2	8.9	15.2	8.3	5.2	6.9	5.9	2.0	6.5
SSE	2.9	2.3	3.8	5.1	3.8	5.7	8.3	4.7	4.9	5.5	3.3	1.6	4.3
S	3.1	4.5	5.4	7.8	3.1	5.0	6.5	3.5	4.4	6.4	4.0	2.2	4.7
SSW	3.5	2.4	4.4	2.1	1.0	1.3	3.2	1.8	2.4	4.4	3.1	1.5	2.7
SW	3.1	2.6	4.6	2.1	0.7	1.0	1.7	2.1	2.7	5.8	3.3	1.9	2.7
WSW	2.1	3.0	4.0	2.9	1.3	2.8	1.5	2.0	4.7	4.9	1.8	2.1	2.7
W	5.2	8.5	11.5	11.0	7.3	10.8	7.9	11.7	17.0	5.7	3.4	4.1	8.3
WNW	7.8	10.8	15.3	11.5	9.1	9.9	8.4	14.3	14.5	5.6	4.5	6.5	9.5
NW	9.7	14.2	15.1	12.8	11.4	8.1	7.5	11.4	11.9	5.3	8.2	12.2	10.5
NNW	24.1	19.6	14.8	15.1	9.3	9.6	8.8	10.5	17.6	7.4	19.1	22.6	14.9
% FREC.	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	2007
N	8.9	1.2	0.7	0.8	1.6	0.4	0.1	0.7	0.8	0.8	2.5	3.5	1.9
NNE	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NE	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ENE	0.3	0.0	0.4	0.1	0.4	1.0	0.3	0.3	0.3	4.2	0.1	2.2	0.8
E	2.6	5.5	7.1	11.7	3.5	3.1	4.7	8.2	8.3	17.9	3.5	4.4	6.7
ESE	14.7	7.4	16.1	11.9	6.9	18.6	20.4	18.4	29.2	19.1	37.8	29.2	19.1
SE	4.0	0.7	2.0	0.8	3.6	7.8	12.9	8.5	10.2	5.4	3.7	4.3	5.3
SSE	3.4	1.0	3.6	2.9	4.3	4.6	7.5	9.7	5.5	3.6	2.0	3.9	4.4
S	2.8	1.8	3.4	3.1	5.9	4.0	8.7	6.5	6.3	3.1	5.3	3.6	4.5
SSW	1.7	2.4	2.3	2.6	3.5	1.9	2.6	2.8	3.5	1.6	2.2	1.1	2.4
SW	3.1	3.4	2.2	3.6	3.9	1.5	1.8	3.0	1.8	1.6	4.0	1.2	2.6
WSW	3.1	4.9	4.2	4.3	6.0	2.6	2.9	2.0	3.8	2.3	1.8	2.3	3.3
W	4.8	15.2	9.5	11.7	12.9	10.1	7.5	7.9	6.2	4.4	4.1	3.5	8.1
WNW	8.9	20.7	17.1	18.8	21.8	22.2	17.3	16.7	7.3	8.3	5.7	10.8	14.6
NW	13.3	21.1	19.5	16.3	15.3	14.6	9.3	10.2	8.8	10.2	7.6	12.4	13.2
NNW	28.4	14.6	12.0	11.4	10.3	7.5	4.0	5.2	8.1	17.5	19.8	17.7	13.0

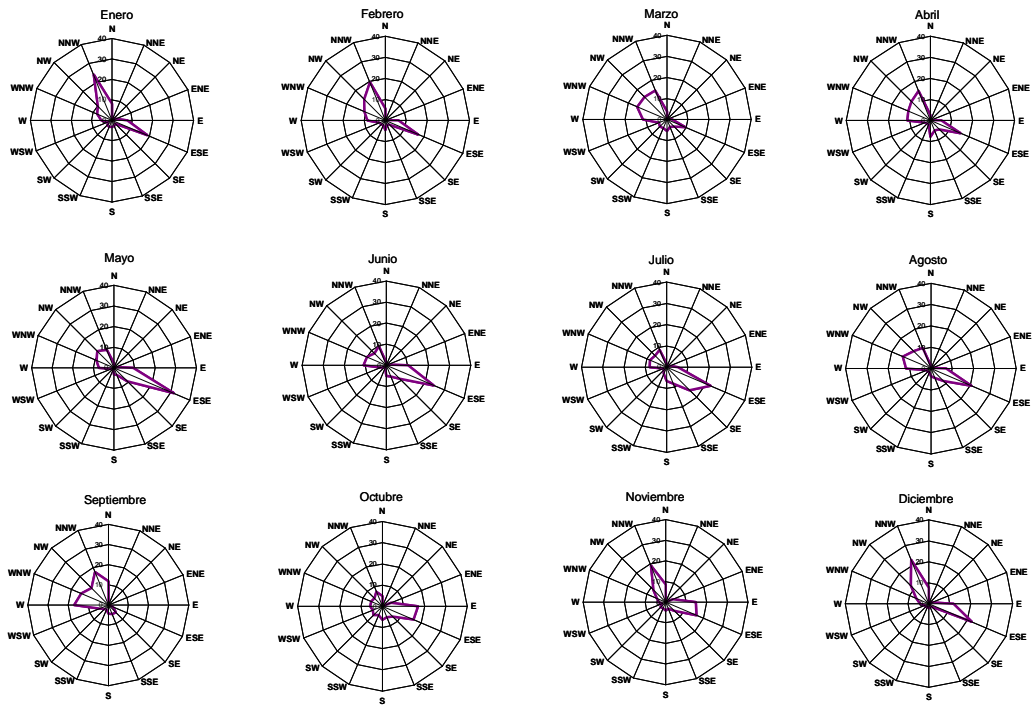


Figura 5.3- Diagramas mensuales de dirección del viento (%) registrados en la Estación Meteorológica de la Central Térmica Los Barrios entre enero de 2006 y diciembre de 2006.

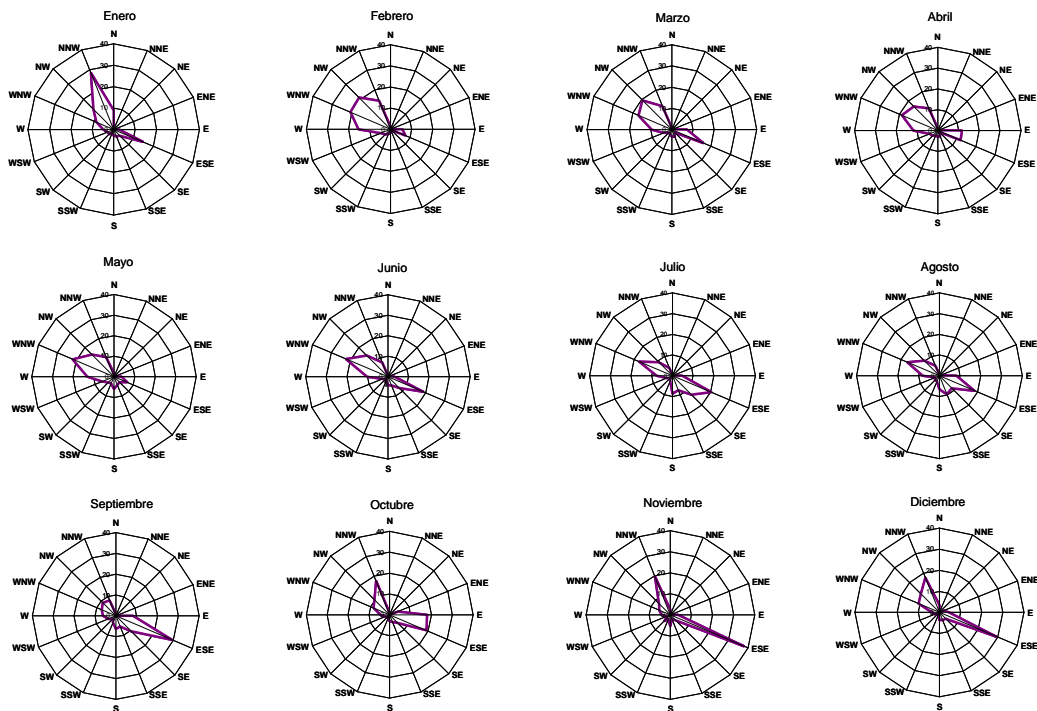


Figura 5.4- Diagramas mensuales de dirección del viento (%) registrados en la Estación Meteorológica de la Central Térmica Los Barrios entre enero de 2007 y diciembre de 2007

5.2.- Niveles y Evolución estacional de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ y gases contaminantes

5.2.1.- Medidas en tiempo real de los niveles de gases contaminantes

En este apartado se muestran las concentraciones promedio mensuales y anuales de NO, NO₂, NO_x y SO₂ registradas en la estaciones de La Línea y Los Barrios en El Campo de Gibraltar entre enero de 2006 y diciembre de 2007 (Tabla 5.2 y 5.3). Estos gases están considerados contaminantes atmosféricos y están regulados en el RD1073/2002 y la directiva 2008/50/CE. Para el estudio de la estacionalidad de estos gases se ha analizado la evolución de las concentraciones registradas en las estaciones de muestreo en un periodo más amplio, entre enero de 2003 y diciembre de 2007 (Figura 5.5). Como se observa en la Tabla 5.3, en la estación de Los Barrios no se dispone de valores de Ozono en la estación de Los Barrios en los dos años de muestreo.

Las concentraciones promedio anuales de NO registradas en la estación de La Línea durante el periodo 2003-2007 son muy constantes, con valores medios comprendidos entre 8 y 10 µg/m³. En la estación de Los Barrios la concentración anual de este gas disminuye en los últimos años (Figura 5.5). La concentración obtenida en 2006 (7µg/m³) es la mitad que la concentración promedio obtenida en 2003 (14 µg/m³). Como se observa en la Figura 5.5, este gas no muestra ninguna estacionalidad en las estaciones del Campo de Gibraltar.

Las concentraciones promedio anuales de NO₂ registradas en La Línea durante los dos años de estudio (29 y 28 µg/m³ en 2006 y 2007) son más elevadas que las obtenidas en la estación de Los Barrios durante el mismo periodo (20 y 17 µg/m³ en 2006 y 2007 respectivamente). Las concentraciones medias anuales de NO₂ registradas en el Campo de Gibraltar son elevadas, aunque no superan el nivel anual de 40 µg/m³, en vigor desde 2010 según el RD 1073/2002.

El NO₂ no presenta estacionalidad en ninguna de las estaciones del Campo de Gibraltar (Figura 5.5). Si se observa una disminución de la concentración promedio anual de NO₂ registrada en la estación de Los Barrios en los últimos años del periodo 2003-2007. La concentración promedio registrada en 2007 ha disminuido a la mitad (17 µg/m³) con respecto a

Tabla 5.2.-Valores medios mensuales y anuales de NO, NO₂, NO_x y SO₂ (µg/m³) registrados en las estaciones de muestreo de La Línea durante los años 2006 y 2007.

µg/m ³	2006				2007				2006-2007						
	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	O ₃	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	O ₃	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	O ₃
Enero	9	27	41	11	56	13	36	55	13	45	11	32	48	12	51
Febrero	30	40	41	10	65	7	27	37	12	55	8	28	39	11	60
Marzo	11	37	54	13	68	5	26	34	13	73	18	33	60	15	65
Abril	6	22	31	12	80	9	31	43	21	79	8	32	44	13	74
Mayo	10	25	39	10	78	8	21	32	16	65	7	26	37	16	73
Junio	13	34	50	13	67	10	28	43	16	65	11	31	46	15	71
Julio	9	28	40	12	70	11	32	49	20	68	10	30	45	16	66
Agosto	9	26	39	10	65	SD	27	39	15	70	9	27	39	13	68
Septiembre	10	29	44	9	62	7	25	36	16	70	9	27	40	13	66
Octubre	8	33	44	11	56	8	27	39	15	68	8	30	41	13	62
Noviembre	6	27	35	6	59	8	24	36	15	61	7	26	36	11	60
Diciembre	10	29	43	11	66	8	28	40	16	65	9	28	42	13	60
Promedio	10	29	43	11	66	8	28	40	16	65	9	28	42	13	65

Tabla 5.3.-Valores medios mensuales y anuales de NO, NO₂, NO_x y SO₂ (µg/m³) registrados en las estaciones de muestreo de Los Barrios durante los años 2006 y 2007.

µg/m ³	2006				2007				2006-2007						
	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	O ₃	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	O ₃	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	O ₃
Enero	5	16	21	16	SD	6	24	29	14	SD	6	20	25	15	SD
Febrero	6	17	24	17	SD	4	12	16	13	SD	5	15	20	15	SD
Marzo	8	19	28	20	SD	4	14	20	14	SD	6	17	24	17	SD
Abril	7	18	26	19	SD	4	13	19	14	SD	5	16	22	16	SD
Mayo	6	18	25	21	SD	5	15	21	15	SD	5	17	23	18	SD
Junio	8	19	27	22	SD	4	15	20	15	SD	6	17	24	19	SD
Julio	9	27	37	25	SD	6	20	29	17	SD	8	23	33	21	SD
Agosto	8	23	32	19	SD	6	22	31	18	SD	7	23	31	18	SD
Septiembre	5	16	22	16	SD	SD	20	27	16	SD	5	18	25	16	SD
Octubre	9	23	34	20	SD	5	18	25	16	SD	7	21	30	18	SD
Noviembre	6	24	31	15	SD	4	21	26	15	SD	5	22	28	15	SD
Diciembre	4	20	25	14	SD	3	18	22	13	SD	4	19	23	13	SD
Promedio	7	20	28	19	sd	5	17	46	15	SD	6	19	37	17	SD

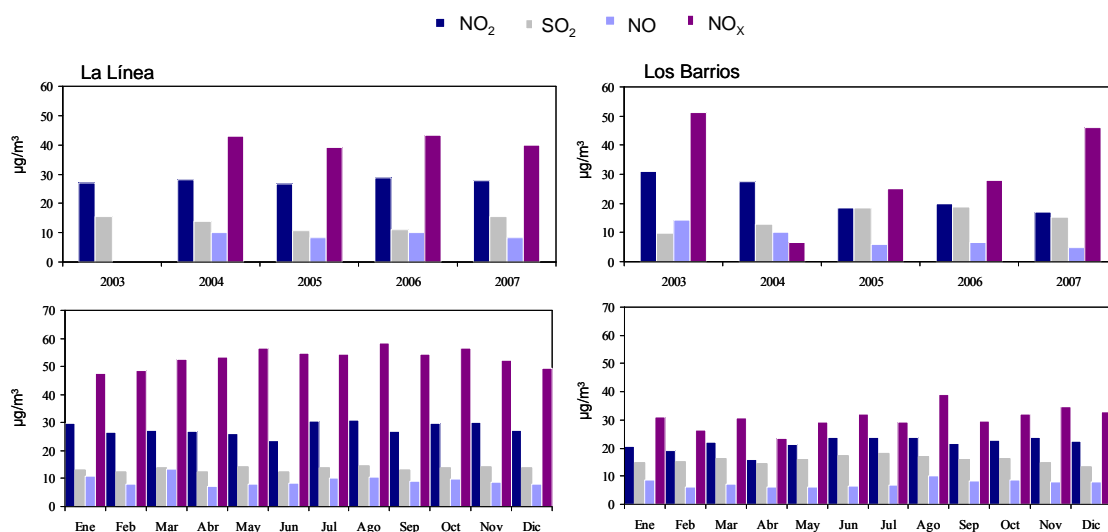
2003 ($31 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Por el contrario, la concentración anual de NO_2 registrada en La Línea es bastante estable durante el periodo 2003-2007, variando entre 27 y $29 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La mayor concentración de NO_x registrada en la estación de la Línea con respecto a la estación de Los Barrios, podría deberse al mayor impacto de las emisiones del tráfico rodado.

Los valores promedio anuales de SO_2 registrados en las estaciones del Campo de Gibraltar en los años 2006 y 2007, ascienden a 11 y $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en La Línea y 19 y $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Los Barrios. La mayor concentración de SO_2 registrada en la estación de Los Barrios respecto a la Línea podría deberse a una mayor influencia de las emisiones industriales en esta estación de muestreo.

Aunque no existe límite anual contemplado en normativa (RD 1073/2002), si existe un límite horario ($350 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y diario ($125 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para este contaminante, que claramente exceden las concentraciones obtenidas en las estaciones del Campo de Gibraltar a excepción de dos ocasiones en las que se han registrado en la estación de La Línea concentraciones horarias de SO_2 igual a 538 y $968 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a las 13:00 h y 17:00 h del día 23 de noviembre de 2006.

Las concentraciones promedio mensuales obtenidas en La Línea y Los Barrios para el periodo 2003-2007 no presentan ninguna estacionalidad. Las concentraciones promedio anuales de SO_2 registradas entre los años 2003 y 2007 varían entre los 11 y $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en La Línea y 10 y $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Los Barrios.

Figura 5.5.-Evolución de los promedios mensuales y anuales de NO_2 , NO , NO_x y SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) registrados en la estaciones de La Línea y Los Barrios entre enero de 2003 y diciembre de 2007.



6.2.2.-Medida en tiempo real de los niveles de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1

En la Tabla 5.4 se muestran los promedios mensuales y anuales de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 registrados en las estaciones de La Línea y Los Barrios entre enero de 2006 y diciembre de 2007. La fracción PM_{10} ha sido registrada con dos equipos automáticos: un espectrómetro láser GRIMM 1107 y un equipo de atenuación Beta. En la estación de La Línea solo se disponen de datos registrados con el espectrómetro en 2006 debido al traslado del equipo a la estación de muestreo de Bailén en 2007.

La eficacia de muestreo con estos equipos automáticos ha sido del 69 y 67% con el espectrómetro láser GRIMM y 93% y 69% con el equipo de atenuación Beta, en los años 2006 y 2007 respectivamente en la estación de Los Barrios. En la estación de muestreo de La Línea la eficacia de muestreo del espectrómetro fue del 82% en el año 2006, mientras que con el equipo de atenuación de la radiación Beta se obtuvo una disponibilidad de datos del 93% y 92%. Durante los muestreos con el espectrómetro láser GRIMM 1107 se produjeron fallos en el suministro eléctrico y trabajos de mantenimiento que impidieron la continuidad de la serie de datos promedio horarios. En este caso la serie de PM_{10} fue completada con los datos medios horarios registrados con el equipo de atenuación Beta una vez corregida con el factor de intercomparación según la metodología descrita en el apartado 3.1.1.

La concentración promedio anual de PM_{10} registrada en la estación de La Línea en los dos años de estudio con el equipo de atenuación Beta ha sido $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2006 y 2007. Por otro lado, los niveles medios anuales registrados por el espectrómetro durante el año 2006 ascendieron a $37 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$, $19 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$ y $14 \mu\text{g}PM_1/\text{m}^3$.

Los niveles medios anuales de PM_{10} y $PM_{2.5}$ medidos con los equipos automáticos en La Línea son ligeramente inferiores a los obtenidos los equipos gravimétricos en 2006 ($39 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ y $22 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$) y 2007 ($40 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ y $25 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$).

En la estación de Los Barrios las concentraciones medias anuales registradas con el equipo de atenuación Beta ($40 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ y $46 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ en 2006 y 2007 respectivamente) son superiores a los valores obtenidos con el espectrómetro láser GRIMM con valores de $35 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$, $24 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$ y $17 \mu\text{g}PM_1/\text{m}^3$ en 2006 y $31 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$, $23 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$ y $16 \mu\text{g}PM_1/\text{m}^3$ en 2007.

Tabla 5.4.-Medias mensuales y anuales de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ registradas con los equipos automáticos espectrómetro láser GRIMM 1107 y equipo de atenuación Beta (µg/m³) entre enero de 2006 y diciembre de 2007 en las estaciones de La Línea y Los Barrios ubicadas en el Campo de Gibraltar. sd: sin dato.

	La Línea				Los Barrios			
	BETA	GRIMM			BETA	GRIMM		
	PM ₁₀	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁	PM ₁₀	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁
Enero	26	24	12	8	51	21	18	12
Febrero	28	18	11	8	58	25	22	16
Marzo	31	28	15	10	35	21	14	9
Abril	37	37	20	14	35	33	sd	sd
Mayo	45	44	23	16	38	39	sd	sd
Junio	43	45	24	17	46	55	31	22
Julio	47	54	28	21	48	58	32	24
Agosto	47	48	26	19	47	44	30	23
Septiembre	36	35	18	13	33	35	22	15
Octubre	42	34	18	12	32	31	24	16
Noviembre	40	24	13	8	29	24	19	13
Diciembre	39	39	sd	sd	31	31	sd	sd
2006	38	37	19	14	40	35	24	17
Enero	41	SD	SD	SD	46	31	29	23
Febrero	40	SD	SD	SD	27	11	12	7
Marzo	36	SD	SD	SD	30	17	13	8
Abril	32	SD	SD	SD	28	28	sd	sd
Mayo	32	SD	SD	SD	31	34	21	13
Junio	30	SD	SD	SD	15	32	21	14
Julio	44	SD	SD	SD	20	42	25	17
Agosto	48	SD	SD	SD	19	45	30	20
Septiembre	47	SD	SD	SD	SD	32	28	20
Octubre	28	SD	SD	SD	19	25	23	16
Noviembre	31	SD	SD	SD	26	26	sd	sd
Diciembre	38	SD	SD	SD	19	19	sd	sd
2007	38	SD	SD	SD	28	31	23	16
2006-2007	38	SD	SD	SD	34	33	23	16

En la estación de Los Barrios, la diferencia de concentración de PM₁₀ obtenida mediante ambas técnicas es mayor que en La Línea. En 2006 el promedio anual de PM₁₀ muestreado con el equipo gravimétrico (41 µg/m³) es similar al registrado mediante el equipo de atenuación Beta (40 µg/m³), pero superior al medido con el espectrómetro láser GRIMM (35 µg/m³). En cuanto a la fracción PM_{2.5} se refiere, los valores son similares, 24 µg/m³ (espectrómetro láser GRIMM) y 25 µg/m³ (gravimétrico).

Por el contrario en el año 2007, el valor de PM₁₀ obtenido en esta estación de Los Barrios mediante captadores de alto volumen (30 µg/m³) es similar al registrado con el espectrómetro (31 µg/m³) y con el equipo de atenuación Beta (28 µg/m³). Los valores anuales de PM_{2.5} obtenidos en 2007 con ambos equipos son similares, con valores de 25 µg/m³ (gravimétrico) y 23 µg/m³ (automático).

En las Figuras 5.6 y 5.7 se muestra la evolución de los niveles medios mensuales de los rangos PM₁, PM_{1-2.5} y PM_{2.5-10} registrados en la estaciones de La Línea en 2006 y Los Barrios en 2006 y 2007.

Los niveles de partículas registrados en la estación de La Línea en 2006 tienden a incrementar en los meses de mayo a agosto, con promedio mensuales de PM_{10} comprendidos entre los 44 y 54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La proporción de partículas gruesas ($PM_{2.5-10}$), es prácticamente constante durante todo el año con valores entre el 45 y 50% de la fracción PM_{10} , a excepción del mes de febrero durante el cual la proporción es del 36%.

La contribución de partículas PM_1 es bastante constante en el año 2006 (32-40%), excepto en el mes de febrero cuando se ha registrado una proporción de partículas finas del 47%. La concentración media mensual varía entre 8-21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ con una tendencia a incrementar en los meses de verano (Figura 5.6).

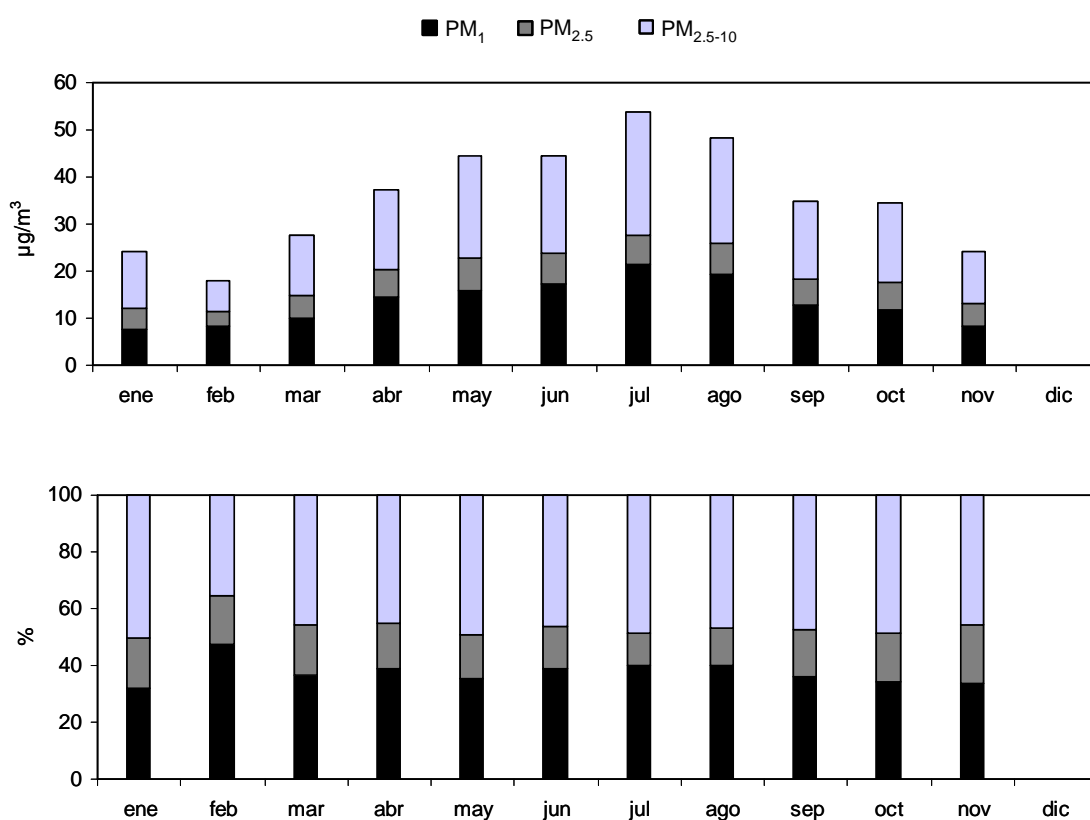


Figura 5.6.-Evolución estacional de los rangos PM_1 , $PM_1-PM_{2.5}$ y $PM_{2.5-10}$ registrados con el espectrómetro láser GRIMM entre enero de 2006 y diciembre de 2006 en la estación de muestreo de La Línea.

En la estación de Los Barrios también se observan elevadas concentraciones de partículas en los meses de verano, especialmente en junio, julio y agosto de 2006 (55, 58 y 44 $\mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$) y julio y agosto de 2007 (42 y 45 $\mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$, respectivamente). Las concentraciones registradas durante estos meses se caracterizan por una elevada proporción de partículas gruesas del rango $PM_{2.5-10}$, que varía entre el 31% y 45% del PM_{10} . Hay que destacar la elevada proporción de partículas finas PM_1 registrada en esta estación durante todo el periodo, con

aportes superiores al 40% en todos los meses con máximos mensuales del 64% en febrero de 2006 y 74% en enero de 2007.

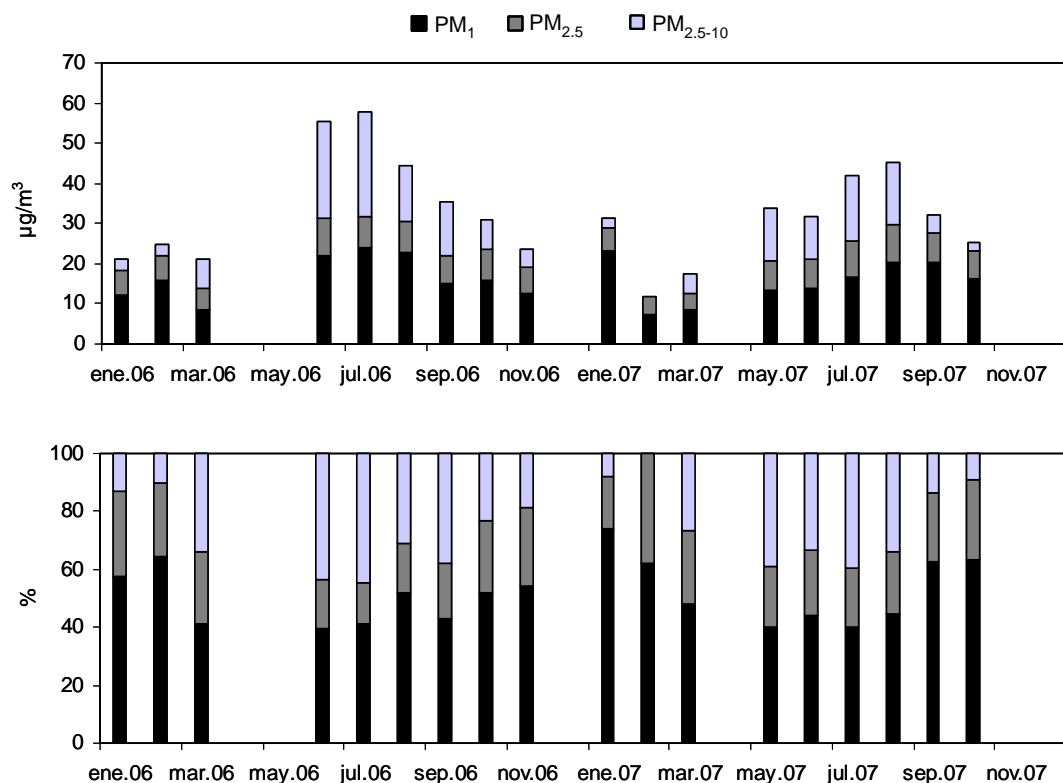


Figura 5.7.-Evolución estacional de los rangos PM_{10} , $\text{PM}_{10}-\text{PM}_{2.5}$ y $\text{PM}_{2.5}-\text{PM}_{10}$ registrados con el espectrómetro láser GRIMM entre enero de 2006 y diciembre de 2007 en la estación de muestreo de Los Barrios.

La Figura 5.8 muestra la evolución temporal de las concentraciones promedio diarias de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} registradas con el espectrómetro láser GRIMM. En la estación de La Línea se han registrado concentraciones promedio diarias de hasta $100 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, $64 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ $56 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ el día 13 de agosto de 2006. Como se detallará en los gráficos de promedios horarios de MPA, estas concentraciones máximas coinciden con los incendios forestales ocurridos en Galicia en agosto de 2006.

En la estación de Los Barrios las concentraciones máximas diarias registradas ascienden a $194 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ (24/07/2006) y $76 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y $67 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ (13/08/2006) en 2006 $133 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $56 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y $49 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ durante 2007. Las máximas concentraciones de PM_{10} coinciden con episodios de intrusión sahariana y las de PM_{10} se deben al impacto de las emisiones industriales en las estaciones de muestreo (Figura 5.8), aunque como se analizará posteriormente puede coincidir con la llegada de masas de aire desde el Norte de África.

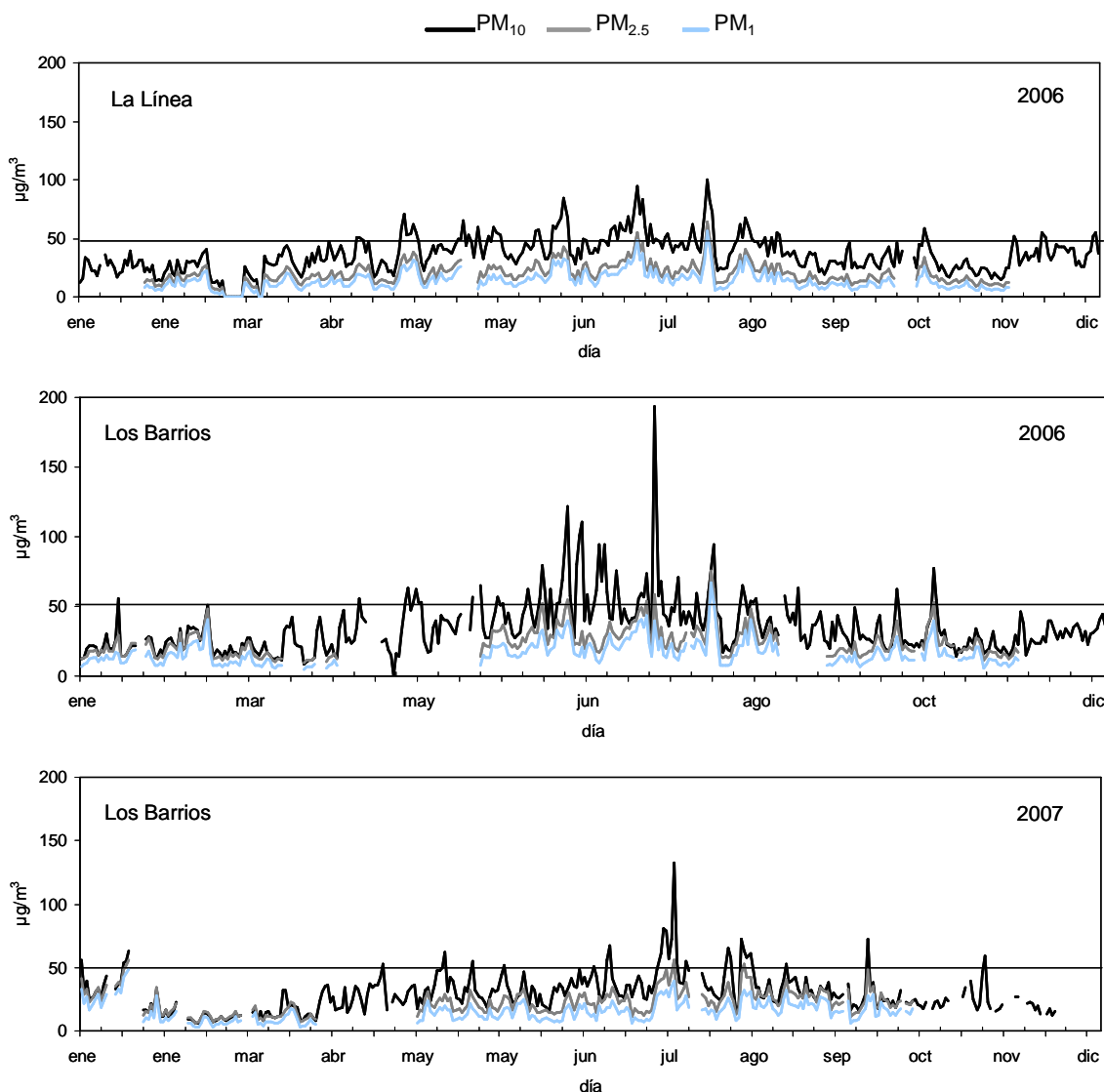


Figura 5.8.-Variación estacional de los niveles medios diarios de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 en el año 2006 en la estación de muestreo de La Línea. y en la estación de muestreo de Los Barrios durante los años 2006 y 2007.

Finalmente se ha realizado un estudio detallado de las series temporales de niveles horarios de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 de las fracciones del material particulado y contaminantes gaseosos, permitiendo identificar eventos con niveles elevados de MPA en las estaciones de La Línea y Los Barrios.

En la Figura 5.9 se han representando las medidas horarias de MPA registradas con el monitor GRIMM (PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1) en las estaciones de La Línea y Los Barrios durante los meses de junio, julio y agosto de 2006. La interpretación detallada del periodo enero de 2006 a diciembre de 2007 se adjunta en el Anexo 1.

Se ha identificado los eventos de intrusión de masas norteafricanas (NAF). Estos episodios se caracterizan por elevados niveles de PM_{10} , y en menor proporción $PM_{2.5}$ y PM_{1} , interpretados a través de la intrusión de masas de aire con importante carga de material particulado procedente del Norte de África (Figura 5.9).

Además se observan episodios de alta concentración de partículas asociados a máximos en la concentración de SO_2 . Estos episodios son de carácter antrópico y pueden ocurrir de forma simultánea con intrusiones saharianas como los identificados entre el 21 y 24 de junio de 2006 (Figura 5.9).

Durante el mes de agosto de 2006 se identificó un episodio de alta concentración de partículas debido a intensos incendios forestales producidos en Galicia (Figura 5.9). Este episodio se registró en todas las estaciones de Andalucía, entre ellas la estación de Campus en la provincia de Huelva y en las estaciones del Campo de Gibraltar. Durante los días 12 y 13 de agosto de 2006, se registraron concentraciones máximas de $104 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en La Línea y $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $94 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la estación de Los Barrios el día 13 de agosto de 2006 a las 11:00 horas, un día después del máximo registrado en Campus.

Los niveles de PM_{1} aumentan mucho durante los meses de verano debido a contaminación regional, relacionada fundamentalmente con sulfatos emitidos por barcos e industria. Su variación no depende de la dirección del viento pero sí de la velocidad. Por el contrario los picos de partículas gruesas son horarios y varían a lo largo del día, sus aportes en La Línea y Los Barrios dependen de la dirección del viento (Figura 5.9).

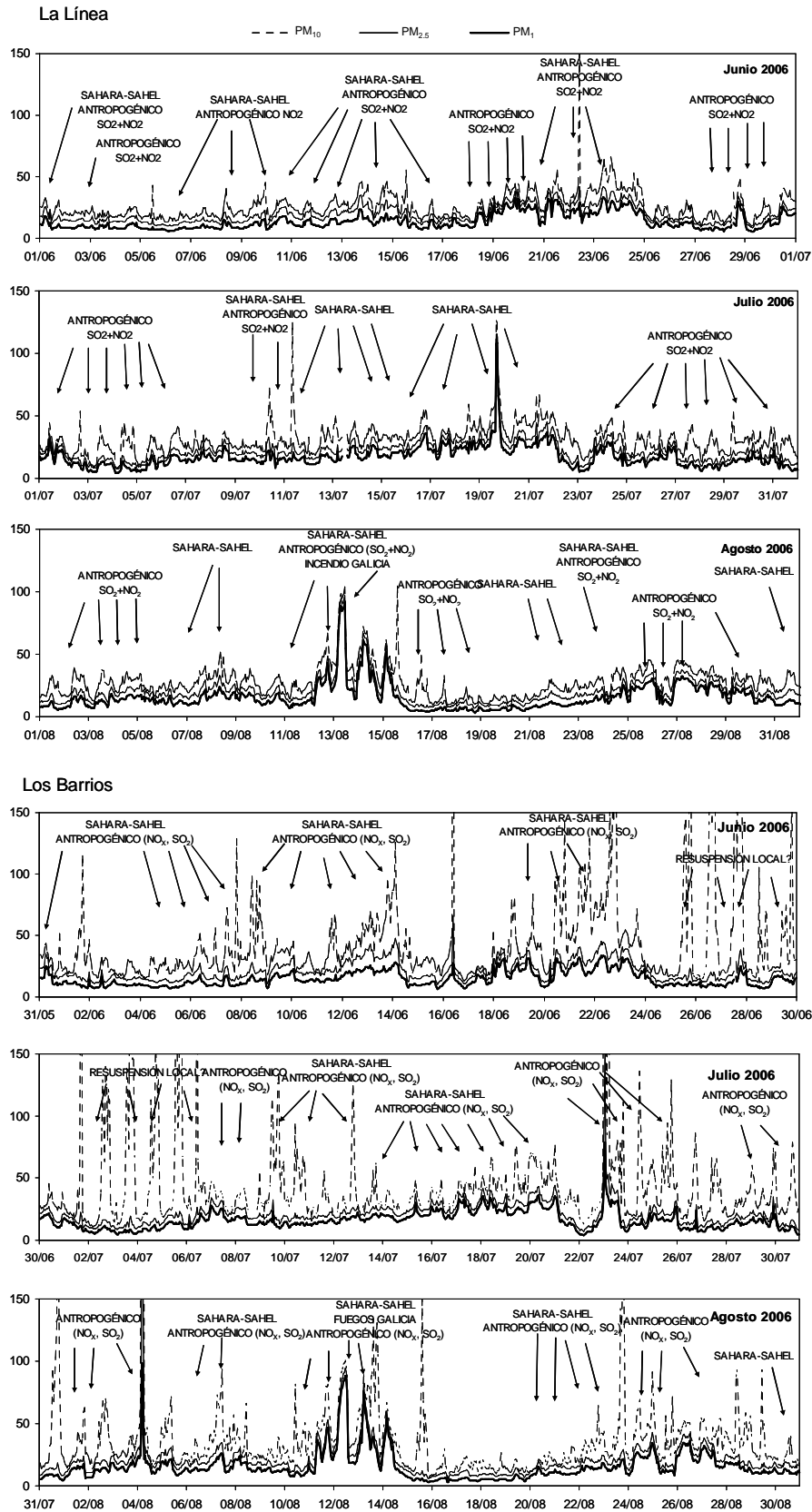


Figura 5.9.-Series temporales de valores medios horarios de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 en los meses de agosto de 2006, en las estaciones de La Línea y Los Barrios. Se indican los eventos antropogénicos y las intrusiones saharianas. Entre paréntesis se indica si los episodios antropogénicos están relacionados con de los niveles de SO_2 y NO_2 .

A partir de los datos diarios de PM₁₀ registrados automáticamente en las estaciones de La Línea y Los Barrios se ha realizado el estudio de superaciones del valor límite anual de 40 µgPM₁₀/m³ y del límite de 35 superaciones del valor límite diario (VLD) de 50 µg/m³ al año propuestos por la Directiva 2008/50/CE. La legislación permite descontar aquellas superaciones del VLD que se deban a eventos naturales. Así pues se ha distinguido entre superaciones debidas a causas antropogénicas y superaciones debidas a aportes de material particulado procedente del Norte de África. Este aporte ha sido cuantificado y descontado del promedio diario y anual según la metodología descrita por Escudero et al., (2007).

Para una mejor contextualización de los resultados se ha estudiado la evolución temporal del número de superaciones antropogénicas y saharianas identificadas en las estaciones de La Línea y Los Barrios entre enero de 2004 y diciembre de 2007.

Este análisis se ha realizado a partir de la serie de datos de PM₁₀ mediada en 2006 con el espectrómetro láser GRIMM. Esta serie fue completada con datos del equipo de atenuación Beta aquellos días en los que el equipo estaba inoperativo o en mantenimiento. En 2007, se han seleccionado los valores del equipo Beta en ambas estaciones: en La Línea ya que sólo se disponía de este equipo y en Los Barrios debido a que el coeficiente de correlación con el equipo gravimétrico es más elevado (R² = 0.76) que el obtenido con el espectrómetro (R² = 0.45). En ambos equipos la eficacia de muestreo ha sido superior al 70% (Tabla 5.5).

Tabla 5.5.-Promedio anual de PM₁₀, contribución anual sahariana (PM_{10-sahariano}) cuantificado según la metodología descrita por Escudero et al., 2007 y promedio anual de PM₁₀ una vez descontado el aporte sahariano (PM_{10-sahariano}). Se indica el número de superaciones antrópicas y saharianas del VLD identificadas en las estaciones de La Línea y Los Barrios entre los años 2004 y 2007 y la eficacia de muestreo (%).

	(µg/m ³)	PM ₁₀	PM _{10-sahariano}	PM ₁₀ -PM _{10-sahariano}	Eficacia (%)	n (PM ₁₀ >50µg/m ³)	n (Saharianas)	n (Antrópicas)
La Línea	2004	43	6	37	99	89	34	55
	2005	40	2	38	79	64	12	52
	2006	37	4	33	98	58	20	38
	2007	38	4	34	92	46	11	35
Los Barrios	2004	45	6	39	96	119	25	94
	2005	39	3	36	88	31	9	22
	2006	35	3	32	96	59	13	46
	2007	28	3	25	70	18	5	13

El límite anual de 40 µg/m³ de PM₁₀ establecido por la Directiva 2008/50/CE, no se supera en las estaciones de La Línea y Los Barrios durante los años de estudio considerados (2004-2007), una vez descontado el aporte de polvo norteafricano al promedio anual de PM₁₀ (Tabla 5.5). El aporte de polvo sahariano en La Línea varía entre los 6 µg/m³ en 2004 y los 2 µg/m³ en 2005, lo que supone entre un 5% y 14 % del valor promedio anual de PM₁₀. El aporte

promedio anual de origen norteafricano en Los Barrios varía entre los 3 y 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, lo que supone entre un 9 y 13% al promedio anual de PM_{10} .

En la Figura 5.10 se resume el número de superaciones del VLD de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ registrado en las estaciones de La Línea y Los Barrios durante el periodo 2004-2007 según su causa antrópica o sahariana.

En la estación de La Línea, el número total de superaciones del VLD de PM_{10} varía entre 46 y 89 días. El límite de 35 superaciones del VLD de 50 $\mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ es superado durante todos los años (2004, 2005 y 2006) a excepción de 2007, con un número de superaciones antrópicas de 55, 52 y 38 días respectivamente. A partir de los resultados obtenidos entre 2004 y 2007 podemos concluir que el 70% de los días en que se produce la superación del VLD es atribuible a causas antrópicas. El número de superaciones saharianas en esta estación de muestreo varía entre los 11 episodios registrados en 2007 y los 34 contabilizados en 2004. Las intrusiones saharianas suponen el 30% de las superaciones del VLD de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ producidas en la estación de la Línea entre 2004 y 2007.

En la estación de Los Barrios el número de superaciones totales del VLD varía entre 31 días (2005) y 119 días (2004). El límite anual de 35 superaciones es incumplido durante todos los años a excepción de los años 2005 y 2007. En esta estación el 77% de las superaciones del VLD registradas en el periodo 2004-2007 son atribuidas a causas antrópicas. El número de superaciones de origen norteafricano varía entre los 8 días contabilizados en 2007 y los 25 días en 2004. Los episodios africanos son la causa del 23% de las superaciones del VLD ocurridas en la estación de Los Barrios en el periodo 2004-2007.

Durante el periodo estudiado (enero de 2004 y diciembre de 2007) no se observa una tendencia clara en la frecuencia de superaciones saharianas registradas en la estaciones de La Línea y Los Barrios. Destaca el número de superaciones saharianas registradas en el año 2004 en ambas estaciones (34 y 25 días en La Línea y Los Barrios respectivamente), con respecto a los demás años de estudio (Figura 5.10).

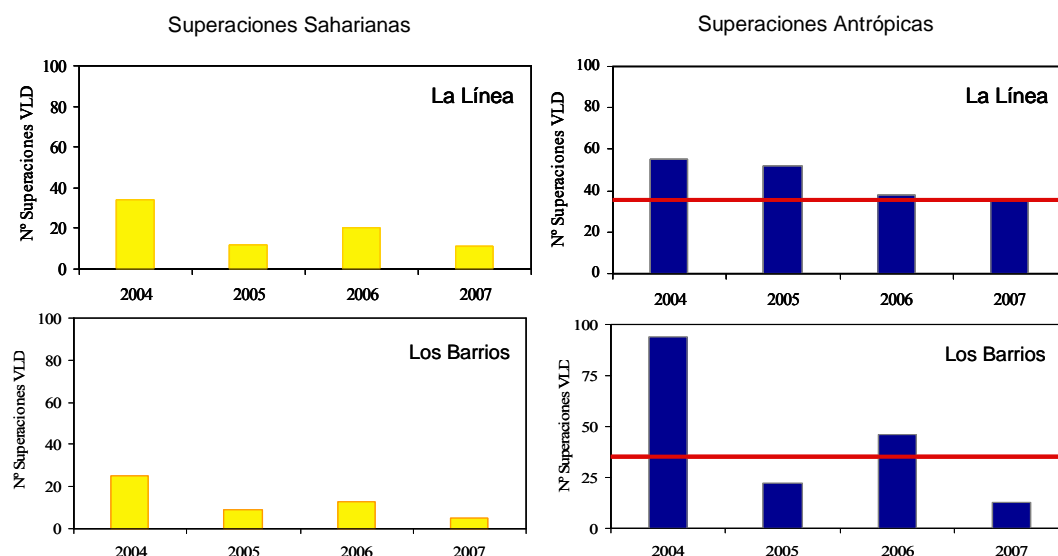


Figura 5.10.-Número de superaciones del VLD de PM₁₀ registrado entre los años 2004 y 2007 en las estaciones de La Línea y Los Barrios, según su causa antrópica o sahariana.

Las superaciones del VLD debido a causas antrópicas en la estación de La Línea, presentan una tendencia negativa. El número de superaciones antrópicas ha disminuido desde 55 días registrados en 2005 a 35 días en 2007. Sin embargo, en la estación de Los Barrios no se observa una tendencia clara. Igualmente el año 2004 destaca en ambas estaciones por el elevado número de superaciones antrópicas registradas, especialmente en Los Barrios el número de superaciones ascendió a 94 días del año.

Con objeto de estudiar la estacionalidad de las superaciones del VLD tanto de origen natural como antropogénico en el Campo de Gibraltar, se han representado las superaciones registradas mensualmente en las estaciones de La Línea y Los Barrios entre 2004 y 2007 en la Figura 5.11. La frecuencia mensual de superaciones tanto saharianas como antropogénicas en ambas estaciones es muy variable.

Las superaciones saharianas durante este periodo de estudio en la estación de La Línea se han concentrado principalmente en los meses de julio (5 superaciones) y septiembre (4 superaciones) principalmente. En el resto de los meses el promedio varía entre 0 y 2 superaciones del VLD. Sin embargo, hay que tener en cuenta la elevada variabilidad interanual de la frecuencia mensual de estos episodios. Por ejemplo en el mes de marzo de 2007 no se registró ninguna intrusión sahariana mientras que en el año 2004 se contabilizaron 9 días.

En la estación de Los Barrios los meses durante los cuales se han registrado más superaciones naturales han sido marzo y julio, con un promedio de 3 superaciones para el

periodo 2004-2007. En general no se observa ninguna tendencia, durante el resto del año se han registrado entre 0 y 2 superaciones mensuales

La frecuencia de superaciones antrópicas en la estación de La Línea presenta una marcada tendencia positiva en los meses de verano (junio, julio y agosto) durante los cuales se ha registrado el máximo promedio mensual igual a 8 días de superación del VLD. Según se observa en la Figura 5.11, las superaciones antrópicas en la estación de Los Barrios ocurren con mayor frecuencia en los meses de junio (7 superaciones) y julio (8 superaciones). Además hay que destacar como en esta estación de muestreo las superaciones antrópicas se registran en todos los meses del año con una frecuencia relativamente alta. Igualmente, la frecuencia de superaciones antrópicas identificadas varía mucho de un año a otro (Figura 5.11).

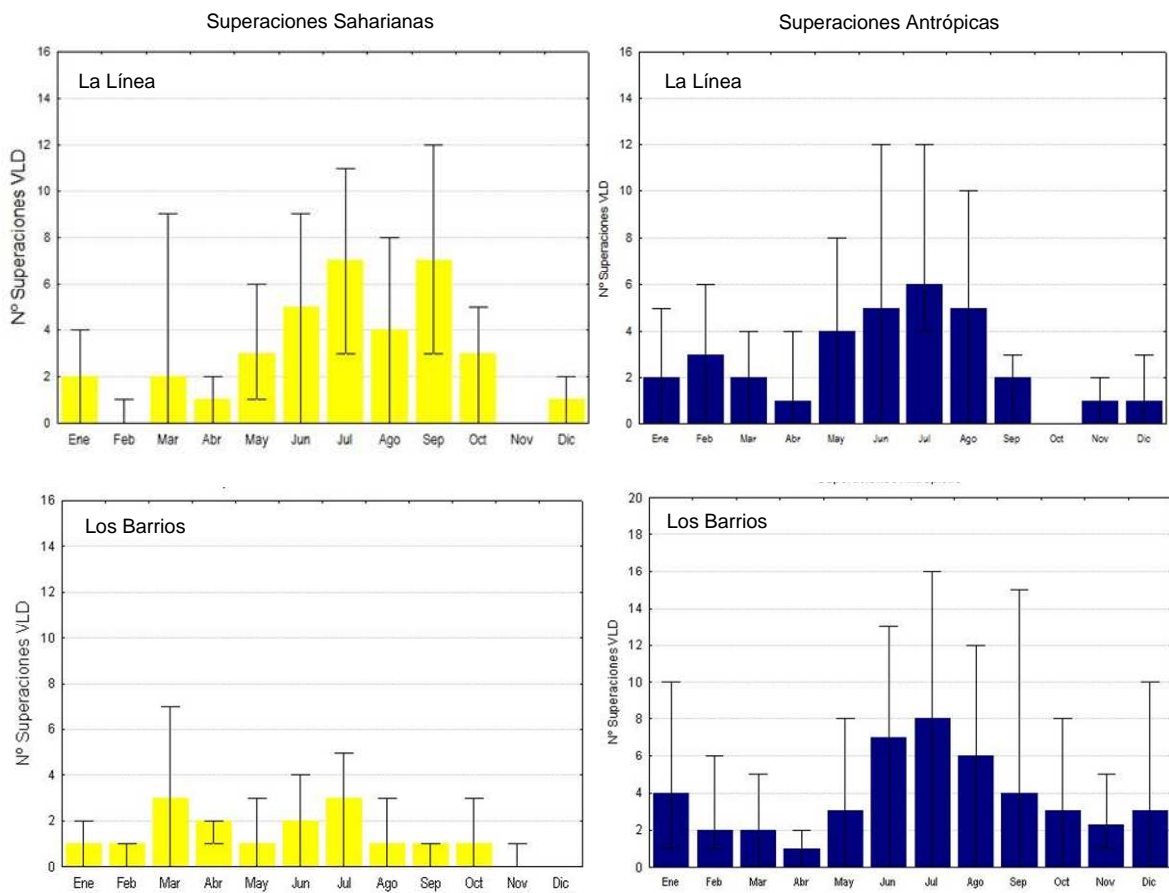


Figura 5.11.-Evolución estacional del promedio mensual de superaciones saharianas y antrópicas del VLD ($50\mu\text{g}/\text{m}^3$) de PM_{10} registradas en las estaciones de La Línea y Los Barrios en el periodo 2004-2007. Se indica máximo y mínimo mensual.

5.3.- Composición química de PM₁₀ y PM_{2.5}

La composición química del material particulado en El Campo de Gibraltar se ha determinado en tres estaciones de muestreo: La Línea (73 muestras de PM₁₀ y 68 muestras de PM_{2.5}), Los Barrios (70 muestras de PM₁₀ y 46 muestras de PM_{2.5}) y Puente Mayorga (74 muestras de PM₁₀) entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

En las Tablas 5.6 y 5.7 se resumen las concentraciones medias anuales y máximas y mínimas diarias de los componentes mayoritarios ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y elementos traza (ng/m^3) en PM₁₀ y PM_{2.5}.

5.3.1 Componentes Mayoritarios

Los elementos mayoritarios ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) se han agrupado en cuatro componentes principales denominados Materia Mineral (SiO_2 , CO_3^{2-} , Al_2O_3 , Ca, Fe, K y P), Aerosol Marino (Na, Cl y Mg), Carbono no mineral (OC+EC) y Compuestos Inorgánicos Secundarios (CIS, SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+). Aunque el Mg ha sido incluido en el Aerosol Marino, parte de este elemento tiene un origen crustal. Además de estos componentes se indica la concentración de material particulado que no ha sido determinada. En las Figuras 5.12 se ha representado la contribución (%) de estos componentes en comparación con el peso total de PM₁₀ y PM_{2.5}.

5.3.1.1.-Fracción PM₁₀

Los niveles de PM₁₀ registrados en las tres estaciones de muestreo son muy similares. La concentración media anual obtenida en La Línea y Puente Mayorga ($40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) es algo superior al obtenido en la estación de Los Barrios ($35 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$).

La concentración media anual de Materia Mineral en las estaciones de Los Barrios y Puente Mayorga ($10.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente) es ligeramente superior a la concentración obtenida en la estación de La Línea ($9.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Estas concentraciones representan el 24%, 26% y 30% de la masa de PM₁₀ en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga, respectivamente. Las principales fuentes de esta materia mineral son el tráfico rodado (Amato et al., 2009b), las actividades de construcción-demolición así como la resuspensión del suelo o los aportes de material particulado desde el Norte de África (Rodríguez et al, 2001, Escudero et al., 2007).

Destaca la importante contribución de Aerosol Marino en todas las estaciones de El Campo de Gibraltar, debido a su localización en el entorno de la Bahía de Algeciras en la confluencia entre el Océano Atlántico y el Mar Mediterráneo. El aporte de aerosol marino disminuye desde la estación más ventilada por su geografía casi insular (La Línea, 5.03 µg/m³), a la más alejada de la costa (Los Barrios, 3.17 µg/m³), siendo intermedio en la estación de Puente Mayorga (4.22 µg/m³). Este componente supone entre el 9%(Los Barrios) y 13% (La Línea) de la masa de PM₁₀.

Los ratios medios anuales de Cl/Na obtenidos en La Línea (0.99), Los Barrios (0.64) y Puente Mayorga (0.77) son inferiores al ratio Cl/Na típico del aerosol marino (1.79, Mészáros,1999). Estos valores pueden deberse a un exceso de Na⁺ emitido por otras fuentes o un defecto de Cl⁻ debido a la reacción del HNO₃ con el NaCl marino formando NaNO₃, resultando la volatilización de Cl⁻ en forma gaseosa (Harrison y Pio, 1983; Querol et al., 2008).

Los niveles de Carbono no mineral (OC+EC) no presentan variaciones importantes en las tres estaciones, contribuyendo un 9% de la masa de PM₁₀. Las concentraciones medias anuales registradas en las estaciones de Los Barrios, Puente Mayorga y La Línea han sido 3.20 µg/m³, 3.68 µg/m³ y 3.75 µg/m³, respectivamente.

Los Compuestos Inorgánicos Secundarios (CIS) representan el mayor porcentaje de la masa de PM₁₀ (28-30%) en las tres estaciones de muestreo. Su contribución en valores absolutos se maximiza en la estación de Puente Mayorga (12.4 µg/m³) con respecto a las estaciones de Los Barrios (9.99 µg/m³) y La Línea (11.6 µg/m³). La adición de los componentes antropogénicos (CIS y OC+EC) supone entre el 37-42 % de la masa PM₁₀. La concentración media de estos componentes en la estación de Los Barrios (13.2 µg/m³) es ligeramente inferior a la registrada en las estaciones de La Línea y Puente Mayorga (15.4 µg/m³ y 16.1 µg/m³).

Considerando individualmente las concentraciones medias anuales de los CIS se ha observado un mayor aporte de SO₄²⁻, con respecto al de NO₃⁻ y NH₄⁺. Se observa un incremento de las concentraciones desde la estación de Los Barrios (5.65 µg/m³) a la estación industrial de Puente Mayorga (7.32 µg/m³), siendo intermedia en La Línea (6.21 µg/m³). Los niveles más elevados en Puente Mayorga indican la importancia de los aportes locales.

El aporte de sulfato supone entre un 16% (Los Barrios y La Línea) y un 18% (Puente Mayorga) de la masa de PM₁₀. Este compuesto, en forma de sulfato amónico principalmente, se considera un buen trazador de transporte a larga distancia debido a su gran estabilidad y a su

tamaño en la moda de acumulación. Si embargo, en El Campo de Gibraltar se observa diferentes concentraciones en los tres emplazamientos estudiados, lo que podría indicarnos el origen parcialmente local de este compuesto. Se han registrado concentraciones máximas diarias muy similares de hasta $19.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $17.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $18.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de SO_4^{2-} en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga respectivamente, durante el periodo de estudio.

Las contribuciones a la masa de PM_{10} de los compuestos NO_3^- y NH_4^+ son similares en los tres emplazamientos. Las concentraciones de NO_3^- son elevadas, con valores absolutos igual a $3.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Los Barrios, $3.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Puente Mayorga y $4.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en La Línea. Igualmente la máxima concentración diaria durante el periodo de estudio se ha obtenido en la estación de Puente Mayorga ($12.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Tabla 5.6). Los elevados niveles de NO_3^- observados en estas estaciones se relacionan con el tráfico rodado y la actividad industrial como fuentes emisoras de NO_x , principales precursores del NO_3^- . Los mayores niveles de NO_3^- registrados en La Línea podrían relacionarse con una mayor influencia del tráfico rodado en esta estación.

La concentración promedio de NH_4^+ varía ligeramente en la zona de estudio, entre $0.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Los Barrios y $1.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $1.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en La Línea y Puente Mayorga, respectivamente. Aunque estos niveles no son demasiados elevados, ya que podrían considerarse como valores representativos de una zona urbana ($1\text{-}2 \mu\text{gNH}_4^+/\text{m}^3$, Querol et al.,2006), las concentraciones máximas diarias registradas son especialmente elevadas con valores que ascienden a $3.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $3.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $3.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga respectivamente.

La fracción indeterminada representa en conjunto entre el 22% y 23 % de la masa de PM_{10} . En valores absolutos este componente asciende a $7.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Los Barrios, $8.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Puente Mayorga y $9.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en La Línea. Este componente corresponde principalmente al agua no eliminada durante el acondicionamiento de los filtros. Y por tanto puede verse incrementada en presencia de compuestos hidrofílicos como los CIS, muy abundantes en El Campo de Gibraltar.

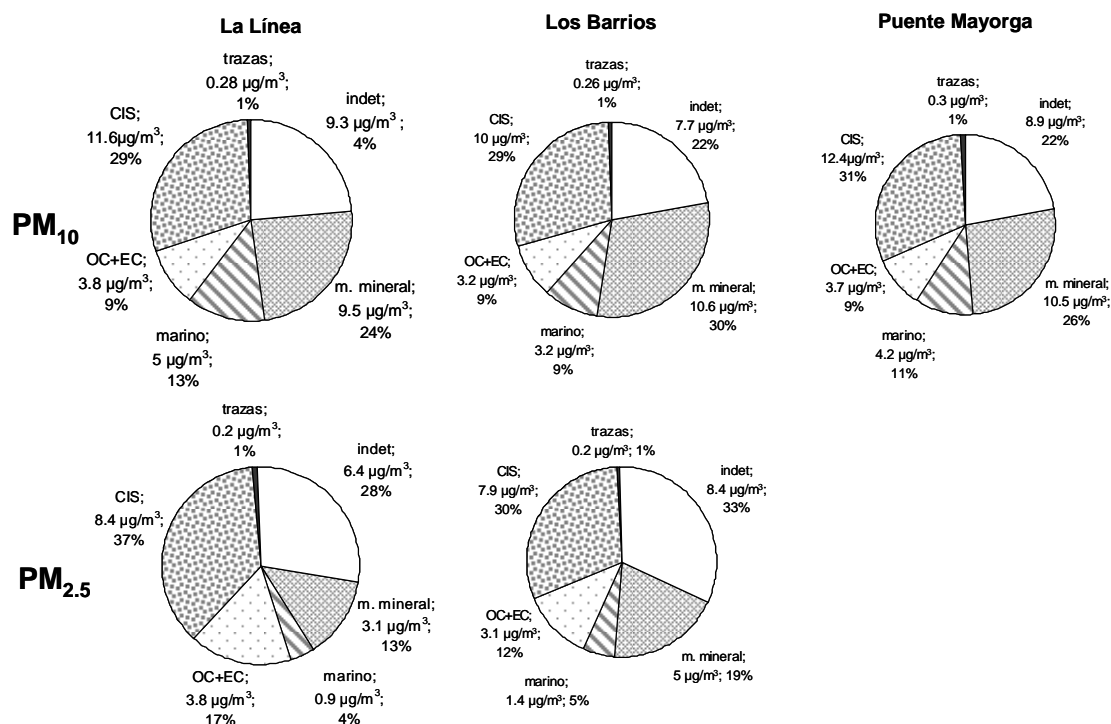


Figura 5.12.-Composición media de los componentes mayoritarios en PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga. Indet: fracción indeterminada, m. mineral: materia mineral y trazas: sumatorio de los elementos traza analizados

5.3.1.2.- Fracción $PM_{2.5}$

La concentración promedio de $PM_{2.5}$ registrada en Los Barrios ($26 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es algo superior a la obtenida en la estación de muestreo de La Línea ($23 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Sin embargo destaca la elevada concentración máxima diaria registrada en La Línea ($49 \mu\text{g}/\text{m}^3$) con respecto a la registrada en la estación de Los Barrios ($26 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En la estación de Puente Mayorga no se ha muestreado fracción $PM_{2.5}$.

Las muestras de $PM_{2.5}$ analizadas en La Línea y Los Barrios están compuestas principalmente por CIS y OC+EC. Destaca la elevada concentración media de estos compuestos secundarios en ambas estaciones, con valores promedio de $7.95 \mu\text{gCIS}/\text{m}^3$ en Los Barrios y $8.36 \mu\text{gCIS}/\text{m}^3$ en La Línea. Entre los CIS destaca la elevada concentración de SO_4^{2-} ($5.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en La Línea y $5.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Los Barrios) con respecto a la de NO_3^- ($1.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la Línea y $1.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Los Barrios) y NH_4^+ ($1.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en La Línea y $1.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Los Barrios). Hay que destacar como las concentraciones de NH_4^+ registradas en $PM_{2.5}$ son mayores que en PM_{10} . Esto se debe probablemente a la reacción entre las partículas de NH_4NO_3 y NaCl , dando lugar a la

Tabla 5.6.-Concentraciones medias anuales y máximas y mínimas diarias ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los elementos mayores analizados en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en las estaciones de El Campo de Gibraltar (La Línea, Los Barrios y Puente Mayor) entre enero de 2006 y diciembre de 2007. Indet.: fracción indeterminada, n: número de muestras.

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	La Línea						Los Barrios						Puente Mayor		
	PM_{10}			$\text{PM}_{2.5}$			PM_{10}			$\text{PM}_{2.5}$			PM_{10}		
	Media	Max	Min	Media	Max	Min	Media	Max	Min	Media	Max	Min	Media	Max	Min
n	73			68			70			46			74		
PM	40	76	18	23	49	8	35	91	10	26	26	9	40	74	15
C_{total}	4.42	10.1	0.83	3.98	15.4	0.98	3.70	12.4	0.87	3.41	3.41	0.73	4.37	10.7	1.92
OC+EC	3.75	9.34	0.04	3.81	15.1	0.75	3.20	21.0	0.49	3.12	3.12	0.72	3.68	10.2	0.93
CO_3^-	3.33	7.15	0.48	0.85	3.72	0.07	3.29	10.8	0.33	1.54	1.54	0.06	3.43	12.2	0.68
SiO_2	2.93	10.1	0.41	1.12	3.37	0.04	3.65	23.3	0.27	1.73	1.73	0.09	3.48	14.2	0.57
Al_2O_3	0.98	3.37	0.14	0.37	1.12	0.01	1.22	7.78	0.09	0.58	0.58	0.03	1.16	4.74	0.19
Ca	1.51	3.61	0.25	0.40	1.91	0.01	1.62	6.27	0.10	0.77	0.77	0.03	1.62	6.83	0.32
K	0.29	0.63	0.01	0.14	0.54	0.04	0.29	1.12	0.06	0.18	0.18	0.04	0.30	0.64	0.08
Na	2.32	10.4	0.21	0.52	1.98	0.01	1.72	10.2	0.18	0.75	0.75	0.02	2.16	10.33	0.30
Mg	0.42	1.37	0.05	0.10	0.34	0.02	0.34	1.23	0.06	0.15	0.15	0.01	0.40	1.38	0.08
Fe	0.45	1.26	0.09	0.16	0.50	0.03	0.47	2.91	0.05	0.20	0.20	<0.01	0.53	1.84	0.09
P	0.02	0.06	<0.01	0.01	0.03	<0.01	0.04	0.22	<0.01	0.01	0.01	<0.01	0.04	0.17	<0.01
SO_4^{2-} total	6.21	19.4	1.23	5.41	15.12	0.95	5.65	17.4	0.75	5.25	5.25	0.23	7.32	18.14	2.00
SO_4^{2-} nm	5.63	19.1	1.05	5.28	14.97	0.85	5.22	17.1	0.68	4.95	4.95	<0.01	6.83	17.76	1.43
NO_3^-	4.18	10.1	0.58	1.33	5.99	<0.01	3.38	11.7	0.47	1.43	1.43	0.01	3.81	12.01	0.64
Cl	2.29	16.6	<0.01	0.24	2.60	<0.01	1.10	7.99	<0.01	0.53	0.53	0.01	1.66	15.47	<0.01
NH_4^+	1.25	3.77	<0.01	1.63	4.42	0.16	0.96	3.55	<0.01	1.27	1.27	0.08	1.27	3.38	0.07
M. mineral	9.51	24.40	1.86	3.05	10.7	0.54	10.6	49.6	0.98	5.00	5.00	0.28	10.5	40.5	2.16
ClS	11.6	26.3	2.19	8.36	19.4	1.52	9.99	27.9	1.74	7.95	7.95	0.85	12.4	27.2	3.32
A. marino	5.03	28.4	0.47	0.86	4.25	0.13	3.17	19.46	0.36	1.43	1.43	0.06	4.22	27.17	0.38
Trazas	0.28	0.97	<0.01	0.20	0.57	<0.01	0.26	1.09	0.05	0.19	0.19	<0.01	0.30	0.89	0.07
Indet.	9.29	23.0	1.62	6.40	20.8	<0.01	7.74	24.2	<0.01	8.39	8.39	<0.01	8.92	18.38	<0.01

volatilización de NH₄Cl, que tiene lugar en el filtro una vez muestreado. Esta reacción se ve favorecida en los filtros de PM₁₀ donde la concentración de NaCl es mayor. Este fenómeno ha sido observado por otros autores en diferentes estaciones (Querol et al., 2001, Alastuey et al., 2006).

Igualmente los niveles de Carbono no mineral aumentan en PM_{2.5}, con niveles promedio comprendidos entre 3.12 µg/m³ en Los Barrios y 3.81 µg/m³ en La Línea. Como se observa en la Tabla 5.7, en la estación de La Línea se han registrado niveles máximos diarios de hasta 19.4 µg/m³ de CIS y 15.1 µg/m³ de OC+EC. El aporte promedio de Materia Mineral registrado en Los Barrios (5.00 µg/m³) ha sido mayor al existente en La Línea (3.05 µg/m³). La concentración media anual del aerosol marino es inferior a 1.5 µg/m³ en ambos emplazamientos (0.85 µg/m³ en La Línea y 1.43 µg/m³ en Los Barrios). En conjunto estos componentes representan entre un 13-19% (Materia mineral), 4-5% (Aerosol marino), 12-17% (OC+EC) y 30-37% (CIS) de la masa de PM_{2.5}.

En PM_{2.5}, la contribución de los componentes a la media de la concentración másica es bastante diferente a lo descrito en PM₁₀. La contribución de Materia mineral y Aerosol Marino se ha reducido considerablemente mientras que el aporte de los componentes fundamentalmente antrópicos (CIS y OC+EC) ha aumentado (Figura 5.13). Como se observa en la Tabla 5.7, tanto el Aerosol Marino como la Materia Mineral presentan una granulometría fundamentalmente gruesa con ratios PM_{2.5}/PM₁₀ inferiores a 0.5 mientras que los componentes CIS, OC+EC y los elementos traza se encuentran en mayor proporción en la fracción fina, con ratios (PM_{2.5}/PM₁₀) superiores a 0.7. En cuanto a la distribución granulométrica de CIS, tanto NH₄⁺ como SO₄²⁻ presentan una mayor proporción en la fracción fina con ratios PM_{2.5}/PM₁₀ elevados, mientras por el contrario NO₃⁻ se concentra en la fracción gruesa (30% en PM₁₀ y 70% en PM_{2.5} en ambas estaciones). Por lo tanto en el Campo de Gibraltar predominan fases de NO₃⁻ de granulometría fundamentalmente gruesa como el NaNO₃ o CaNO₃, resultado de la reacción en la atmósfera de HNO₃ (gas) con el aerosol marino y los carbonatos de origen cristal. Así el NO₃⁻ en su forma NH₄NO₃ de granulometría más fina y presente en la fracción PM_{2.5} es menos frecuente.

5.3.2 Elementos traza

Las concentraciones medias anuales y máximas y mínimas diarias de los elementos traza analizados en PM₁₀ y PM_{2.5} en La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga durante el periodo enero 2006 diciembre 2007 se resumen en la Tabla 5.7.

Respecto a los elementos traza en PM₁₀ que se encuentran actualmente descritos en Directivas Europeas y Reales Decretos (Ni, As y Cd; 2004/107/CE y Pb; 2008/50/EC), la concentración media de Ni en PM₁₀ en La Línea (15.8 ng/m³), Los Barrios (11.02 ng/m³) y Puente Mayorga (18.7 ng/m³) puede considerarse elevada si comparamos con el valor medio recomendado por la UE (20 ng/m³). Así en Puente Mayorga casi se superaría el valor objetivo. En esta ubicación, los niveles medios diarios alcanzan valores máximos de 81.0 ng/m³.

Los niveles medios de Pb, As y Cd obtenidos en PM₁₀ (7.25-12.2, 0.74-0.81 y 0.18-0.32 ng/m³) en las tres estaciones de muestreo del Campo de Gibraltar fueron claramente inferiores a los valores límite de Pb (500 ngPb/m³) y valores guía propuestos por la UE (6 ngAs/m³ y 5 ngCd/m³).

En líneas generales, las máximas concentraciones de elementos traza se registraron en Puente Mayorga y La Línea, probablemente debido al mayor impacto industrial en estas dos localizaciones en comparación a la estación de Los Barrios. Por el contrario, los elementos traza asociados a la materia mineral (Li, Ti, Ba y Rb) presentan concentraciones similares en las tres estaciones (Tabla 5.7).

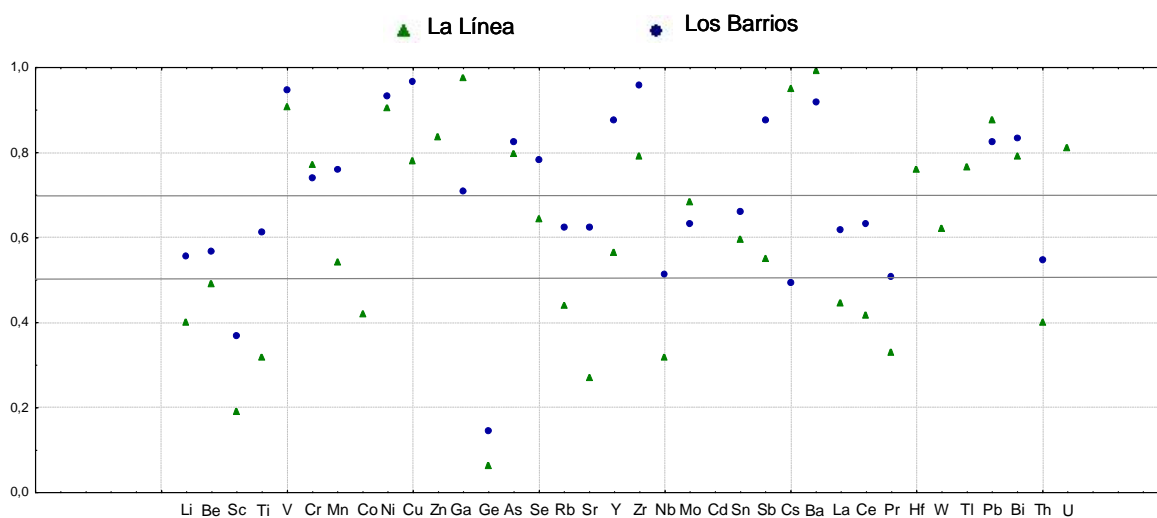
Entre los elementos traza analizados los típicamente asociados a la materia mineral como son Li, Ti, Ce, o Rb, presentan una granulometría fundamentalmente gruesa con ratios igual o ligeramente superior a 0.5. Destacan con granulometría fundamentalmente fina en ambas estaciones las concentraciones de V, Ni, Cd, Cr, Cu, Zn o Pb., entre los que se encuentran elementos relacionados principalmente con las fuentes industriales como la combustión de fuel oil o las emisiones de la industria metalúrgica.

Se observan algunas diferencias granulométricas entre las dos estaciones de muestreo. Entre ellas destacan la concentración de Mn y Co cuya granulometría en la estación de Los Barrios es más fina que en la estación de La Línea lo que podría indicar un doble origen para estos elementos en esta área industrial.

Tabla 5.7-Concentraciones medias anuales y máximas y mínimas diarias de los elementos traza en PM₁₀ y PM_{2.5} en La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga entre enero de 2006 y diciembre de 2007. n: número de filtros analizados.

ng/m ³	La Línea				Los Barrios				Puente Mayorga			
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM _{2.5} /PM ₁₀	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM _{2.5} /PM ₁₀	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM _{2.5} /PM ₁₀	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM _{2.5} /PM ₁₀
n	73	68	0.4	70	46	0.6	74	74	0.6	74	74	0.6
Li	1.66	0.19	0.01	0.51	2.88	<0.01	0.51	0.22	0.22	0.51	0.22	0.22
Be	0.07	0.01	<0.01	0.02	0.10	<0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	<0.01	0.01
Sc	0.47	0.01	<0.01	0.08	0.69	<0.01	0.08	0.03	0.03	0.03	<0.01	0.03
Ti	89.7	7.66	<0.01	33.1	229	<0.01	33.1	14.1	14.1	14.1	<0.01	14.1
V	25.3	20.4	0.8	17.5	39.6	<0.01	17.5	15.4	15.4	15.4	1.00	15.4
Cr	78.8	20.4	0.2	62.2	62.2	<0.01	62.2	15.4	15.4	15.4	1.00	15.4
Mn	69.0	11.5	0.1	74.4	55.4	<0.01	74.4	6.44	6.44	6.44	<0.01	6.44
Co	52.1	8.19	0.1	14.5	37.1	<0.01	14.5	8.83	8.83	8.83	0.84	8.83
Ni	6.87	0.38	0.05	1.32	2.16	0.05	1.32	0.93	0.93	0.93	0.01	0.93
Cu	51.0	14.0	0.2	11.02	35.1	1.14	11.02	9.82	9.82	9.82	1.06	9.82
Zn	65.4	16.2	0.2	20.6	83.1	3.57	20.6	18.6	18.6	18.6	2.55	18.6
Ga	389	59.8	0.1	59.3	290	<0.01	59.3	59.4	59.4	59.4	<0.01	59.4
Ge	10.0	0.89	0.01	0.64	9.69	0.01	0.64	0.42	0.42	0.42	0.01	0.42
As	74.9	0.07	0.01	0.27	1.03	0.01	0.27	0.08	0.08	0.08	<0.01	0.08
Se	5.27	0.63	0.09	0.76	3.89	0.09	0.76	0.44	0.44	0.44	0.06	0.44
Rb	1.84	0.38	0.1	0.52	1.01	<0.01	0.52	0.38	0.38	0.38	<0.01	0.38
Sr	2.36	0.34	0.06	0.91	0.93	0.06	0.91	0.44	0.44	0.44	0.10	0.44
Y	10.5	1.26	0.15	4.80	4.26	0.15	4.80	2.26	2.26	2.26	<0.01	2.26
Zr	0.80	0.12	0.01	0.26	0.76	0.01	0.26	0.18	0.18	0.18	<0.01	0.18
Nb	13.2	2.14	<0.01	2.49	9.87	<0.01	2.49	3.48	3.48	3.48	<0.01	3.48
Mg	67.5	2.89	0.01	4.27	34.8	<0.01	4.27	2.97	2.97	2.97	0.01	2.97
Cd	2.21	0.25	0.01	0.18	1.07	0.01	0.18	0.43	0.43	0.43	0.04	0.43
Sn	6.98	0.96	0.11	0.80	3.64	0.11	0.80	0.57	0.57	0.57	0.03	0.57
Sb	3.31	0.62	0.10	0.84	2.74	0.10	0.84	0.75	0.75	0.75	0.08	0.75
Cs	0.53	0.04	<0.01	0.04	1.45	<0.01	0.04	0.02	0.02	0.02	<0.01	0.02
Ba	352	33.9	<0.01	31.8	337	<0.01	31.8	28.6	28.6	28.6	<0.01	28.6
La	3.25	0.23	0.05	0.61	0.89	0.05	0.61	0.35	0.35	0.35	0.01	0.35
Ce	2.16	0.29	0.03	0.75	0.97	0.03	0.75	0.39	0.39	0.39	<0.01	0.39
Pr	0.22	0.03	<0.01	0.07	0.12	<0.01	0.07	0.02	0.02	0.02	<0.01	0.02
Hf	0.42	0.08	<0.01	0.10	0.33	<0.01	0.10	0.12	0.12	0.12	0.01	0.12
W	1.47	0.09	<0.01	0.36	1.04	<0.01	0.36	0.61	0.61	0.61	0.01	0.61
Tl	0.21	0.02	<0.01	0.02	0.18	<0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
Pb	91.2	10.6	1.87	7.25	88.2	1.87	7.25	6.70	6.70	6.70	0.69	6.70
Bi	0.57	0.10	<0.01	0.08	0.91	<0.01	0.08	0.08	0.08	0.08	0.01	0.08
Th	0.28	0.03	<0.01	0.04	0.23	<0.01	0.04	0.05	0.05	0.05	<0.01	0.05
U	0.37	0.04	<0.01	0.05	0.36	<0.01	0.05	0.05	0.05	0.05	<0.01	0.05

Figura 5.13.- Ratios medios $PM_{2.5}/PM_{10}$ obtenidos para diferentes elementos traza en las estaciones de La Línea y Los Barrios.



5.3.3 Comparación de la composición química de MPA con otras zonas de España

La comparación de la composición química del MPA de las estaciones del Campo de Gibraltar estudiadas en este trabajo y otras estaciones representativas de España, permitirá discriminar las anomalías geoquímicas existentes en la zona de estudio y el grado de contaminación de cada uno de los elementos y compuestos analizados (Tabla 5.8).

Las concentraciones medias anuales se han normalizado en función de la masa de MPA (PM_{10} o $PM_{2.5}$) obteniendo valores expresados en $\mu\text{g/g}$. A partir de las concentraciones medias se ha calculado el índice de geoacumulación (Igeo; Muller, 1969) para cada elemento y compuesto tomando como referencia los rangos de concentración ($\mu\text{g/g}$) definidos para estaciones de fondo urbano y rural de España según Querol et al., 2007b.

La concentración media anual de PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenida en La Línea ($40 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ y $23 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$), Los Barrios ($35 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ y $26 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$) y Puente Mayorga ($40 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$) se encuentran dentro del rango representativo para estaciones de fondo urbano españolas ($32-44 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ y $18-25 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$). Sin embargo solamente los valores promedio de OC+EC y aerosol marino obtenidos en PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las tres estaciones de muestreo pueden ser considerados típicos de estaciones de fondo urbano (Tabla 5.8, Figura 5.13).

De forma general, destaca la elevada concentración de CIS observada en La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga (0.29 µg/g, 0.28 µg/g y 0.31 µg/g en PM₁₀ y 0.36 µg/g y 0.31 µg/g en PM_{2.5}), si se compara con los rangos observados en áreas de fondo urbano españolas (0.11-0.20 µg/g en PM₁₀ y 0.17-0.21 µg/g en PM_{2.5}). El SO₄^{2-nm} está claramente enriquecido en las tres estaciones en ambas fracciones con valores igual a 0.17 µg/g en Puente Mayorga, 0.15 µg/g en Los Barrios y 0.14 µg/g en La Línea en PM₁₀ y 0.23 µg/g en La Línea y 0.19 µg/g en Los Barrios en la fracción PM_{2.5}. Los valores de Igeo más elevados para este compuesto se han obtenido en la fracción PM₁₀ en Puente Mayorga y en PM_{2.5} en La Línea, donde la concentración de SO₄²⁻ se cataloga como compuesto moderadamente contaminado (Igeo > 1).

Tabla 5.8.-Comparación entre las concentraciones medias (µg/g) de elementos mayores analizados en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga y los rangos de concentración observados en estaciones de fondo urbano y rural españolas por Querol et al., 2007b.

		Fondo urbano		La Línea	Los Barrios	Puente Mayorga
		Min	Max	Media	Media	Media
PM ₁₀	OC+EC	0.14	0.27	0.09	0.09	0.09
	m. mineral	0.26	0.28	0.24	0.30	0.26
	marino	0.04	0.26	0.13	0.09	0.10
	CIS	0.11	0.20	0.29	0.28	0.31
	SO ₄ ^{2-nm}	0.06	0.09	0.14	0.15	0.17
	NO ₃ ⁻	0.04	0.06	0.10	0.10	0.09
	NH ₄ ⁺	0.02	0.05	0.03	0.03	0.03
PM _{2.5}	OC+EC	0.28	0.37	0.17	0.12	
	m. mineral	0.11	0.17	0.13	0.20	
	marino	0.02	0.09	0.04	0.06	
	CIS	0.17	0.21	0.36	0.31	
	SO ₄ ^{2-nm}	0.10	0.11	0.23	0.19	
	NO ₃ ⁻	0.02	0.05	0.06	0.06	
	NH ₄ ⁺	0.04	0.06	0.07	0.05	

Igualmente la concentración promedio de NO₃⁻ analizada en las tres estaciones (0.09-0.10 µg/g en PM₁₀ y 0.06 µg/g en PM_{2.5}) es ligeramente superior al rango típico de estaciones urbanas, tanto en PM₁₀ (0.04-0.06 µg/g) como en PM_{2.5} (0.02-0.05 µg/g; Tabla 5.8). El enriquecimiento de este compuesto en PM₁₀ en La Línea y Los Barrios es mayor que en PM_{2.5} (Figura 5.13).

La concentración promedio anual de NH₄⁺ en PM₁₀ obtenida en las tres estaciones (0.03 µg/g) está dentro del rango típico de estaciones de fondo urbano (0.02-0.05 µg/g; Tabla 5.8). En la fracción PM_{2.5}, se ha observado un enriquecimiento de NH₄⁺ con valores de Igeo igual a 0.6 y 0.3, en La Línea y Los Barrios respectivamente (Figura 5.13).

En El Campo de Gibraltar se observa un enriquecimiento de materia mineral en ambas fracciones respecto a la concentración máxima de este componente en estaciones de fondo

urbano españolas de referencia. En PM_{10} este enriquecimiento decrece gradualmente de Los Barrios a Puente Mayorga siendo intermedio en La Línea (Figura 5.13). En $PM_{2.5}$, sólo se ha observado un ligero enriquecimiento de materia mineral en Los Barrios con un Igeo igual a 0.6 (Figura 5.13). En La Línea la concentración de materia mineral está dentro del rango típico .

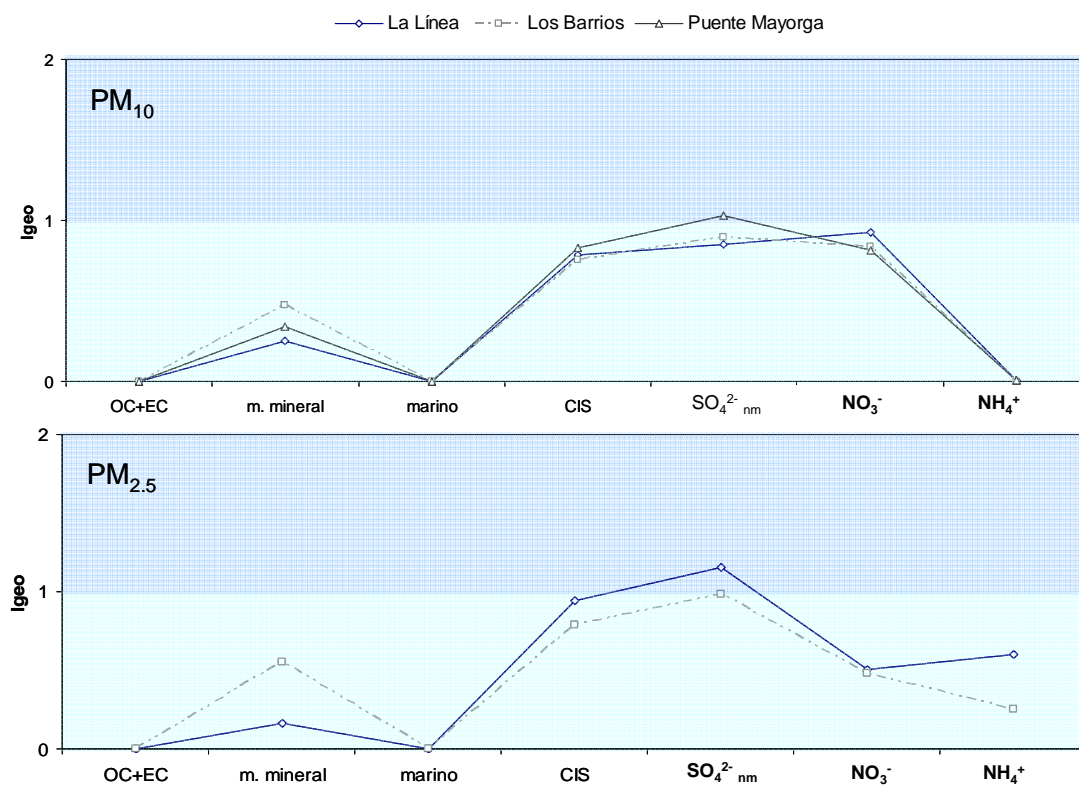


Figura 5.13.-Comparación entre los Igeo de elementos mayores analizados en La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga en PM_{10} y $PM_{2.5}$.

En cuanto a los elementos traza analizados en la estación de La Línea, la concentración promedio en la fracción PM_{10} ($\mu\text{g/g}$) de V, Cr, Mn, Co, Ni, Ga y La es superior al rango habitual en estaciones de fondo urbano, lo que indica su enriquecimiento en el municipio de La Línea (Tabla 5.10). Según el Igeo, los elementos V, Cr, Ni y Ga son los elementos más enriquecidos en esta estación ($I_{\text{geo}} > 1$, Figura 5.14), con una concentración promedio anual en el periodo de estudio de $564 \mu\text{g/g}$, $395 \mu\text{g/g}$, $396 \mu\text{g/g}$ y $22.3 \mu\text{g/g}$, respectivamente. En la fracción $PM_{2.5}$ aumenta el número de elementos cuya concentración media no puede considerarse típica de estaciones urbanas (V, Cr, Mn, Ni, Zn, Ga, As, Se, Nb, Mo, Cd, Ba, La y Ce). Junto a los elementos descritos en PM_{10} , V ($885 \mu\text{g/g}$), Cr ($498 \mu\text{g/g}$), Ni ($607 \mu\text{g/g}$) y Ga ($38.5 \mu\text{g/g}$), en $PM_{2.5}$ destaca el enriquecimiento en Mo ($125 \mu\text{g/g}$), Ba ($1468 \mu\text{g/g}$) y La ($10 \mu\text{g/g}$) con respecto a las concentraciones máximas de estos elementos en áreas urbanas (Figura 5.14).

En la estación de Los Barrios la concentración promedio en PM₁₀ de V, Cr, Mn, Co, Ni, Ga, Ba y La ($\mu\text{g/g}$) está fuera del rango típico de áreas de fondo urbano españolas. Entre ellos destaca el enriquecimiento de V (496 $\mu\text{g/g}$), Cr (315 $\mu\text{g/g}$), Co (37.3 $\mu\text{g/g}$), Ni (313 $\mu\text{g/g}$) y Ga (18.0 $\mu\text{g/g}$) catalogados como moderadamente contaminados según el Igeo (> 1) (Figura 5.14). En la fracción PM_{2.5}, el número de elementos cuya concentración media es superior al rango habitual observado en estaciones de fondo urbano es mayor. Además de los elementos descritos en PM₁₀ (Mn, Co, Ni, Ga y La), las concentraciones medias de Ti, V, Cr, Zn, Rb, Sr, Nb, Mo, Cd, Ce y W (Tabla 5.10) también son elevadas. Entre ellos destaca el enriquecimiento moderado de V (601 $\mu\text{g/g}$), Cr (251 $\mu\text{g/g}$), Co (36.4 $\mu\text{g/g}$), Ni (383 $\mu\text{g/g}$), Ga (16.5 $\mu\text{g/g}$), Nb (3.5 $\mu\text{g/g}$), Mo (116 $\mu\text{g/g}$), Cd (16.9 $\mu\text{g/g}$), La (13.7 $\mu\text{g/g}$) y W (23.8 $\mu\text{g/g}$) ($1 > \text{Igeo} < 2$) y el moderado a fuertemente contaminado de Ba (Igeo > 2).

Tabla 5.9.-Comparación entre las concentraciones medias ($\mu\text{g/g}$) de elementos traza analizados en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga y los rangos de concentración observados en áreas de fondo urbano españolas.

$\mu\text{g/g}$	PM ₁₀					PM _{2.5}			
	Fondo urbano		La Línea	Los Barrios	P. Mayorga	Fondo urbano		La Línea	Los Barrios
	Min	Max	Media	Media	Media	Min	Max	Media	Media
Li	9	18	12.4	14.6	12.6	7	10	8.16	8.55
Be	0.3	1.4	0.43	0.50	0.84	0	1	0.37	0.39
Sc	2	9	1.6	2.17	8.62	2	2	0.53	1.10
Ti	632	1124	635	940	784	352	521	332	549
V	68	254	564	496	624	81	253	885	601
Cr	52	184	395	315	340	73	130	498	251
Mn	140	338	391	410	521	87	276	355	345
Co	6	17	23.0	37.3	83.5	6	18	16.6	36.4
Ni	58	143	396	313	462	55	129	607	383
Cu	165	1645	519	585	641	183	1281	701	725
Zn	499	10741	1907	1681	1544	592	2074	2591	2318
Ga	5	7	22.3	18.0	16.0	4	4	38.5	16.5
Ge	1	9	5.29	7.71	3.39	3	6	3.20	3.11
As	14	23	20.3	21.6	18.3	18	19	27.5	17.1
Se	13	18	15.2	14.7	13.8	12	16	16.7	14.9
Rb	18	40	20.0	25.8	21.2	13	17	14.7	17.2
Sr	94	212	119	136	115	47	66	54.7	88.2
Y	3	11	5.82	7.30	8.65	4	8	5.42	6.94
Zr	36	344	75.3	70.7	94.2	160	215	92.8	136
Nb	2	5	3.79	4.96	16.5	1	2	2.08	3.49
Mo	35	168	115	121	81.4	48	60	125	116
Cd	4	15	6.21	5.18	7.86	8	11	11.0	16.9
Sn	34	116	42.7	22.7	33.9	27	82	41.5	22.1
Sb	25	161	27.8	23.8	32.1	29	88	26.9	29.4
Cs	1	5	1.02	1.23	14.4	0.4	4	1.68	0.83
Ba	136	816	786	902	824	93	184	1468	1115
La	7	12	13.4	17.4	56.2	5	5	10.0	13.7
Ce	13	26	17.1	21.3	22.7	8	10	12.6	15.1
Pr	2	3	1.65	1.93	3.41	2	2	1.22	0.93
Hf	3	13	2.60	2.93	2.63	6	16	3.29	4.52
W	1	13	3.51	10.3	2.07	1	7	3.77	23.8
Tl	2	9	0.70	0.51	9.93	2	11	0.92	0.76
Pb	199	635	306	206	218	301	571	460	261
Bi	2	20	2.71	2.36	2.52	2	16	4.18	3.20
Th	2	6	2.12	2.77	2.39	2	3	1.46	2.09
U	2	8	1.39	1.42	1.14	2	9	1.94	2.08

En Puente Mayorga, la concentración en PM₁₀ de V, Cr, Mn, Co, Ni, Ga, Nb, Cs, Ba, La y Tl es mayor al límite superior de concentración obtenido para estaciones de fondo urbano representativas. Entre estos elementos, destaca el enriquecimiento en PM₁₀ de V (624 µg/g), Cr (340 µg/g), Co (83.5 µg/g), Ni (462 µg/g), Ga (16.0 µg/g), Nb (16.5 µg/g), Cs (14.4 µg/g) y La (56.2 µg/g) catalogados como moderadamente contaminados según su Igeo (Figura 5.14).

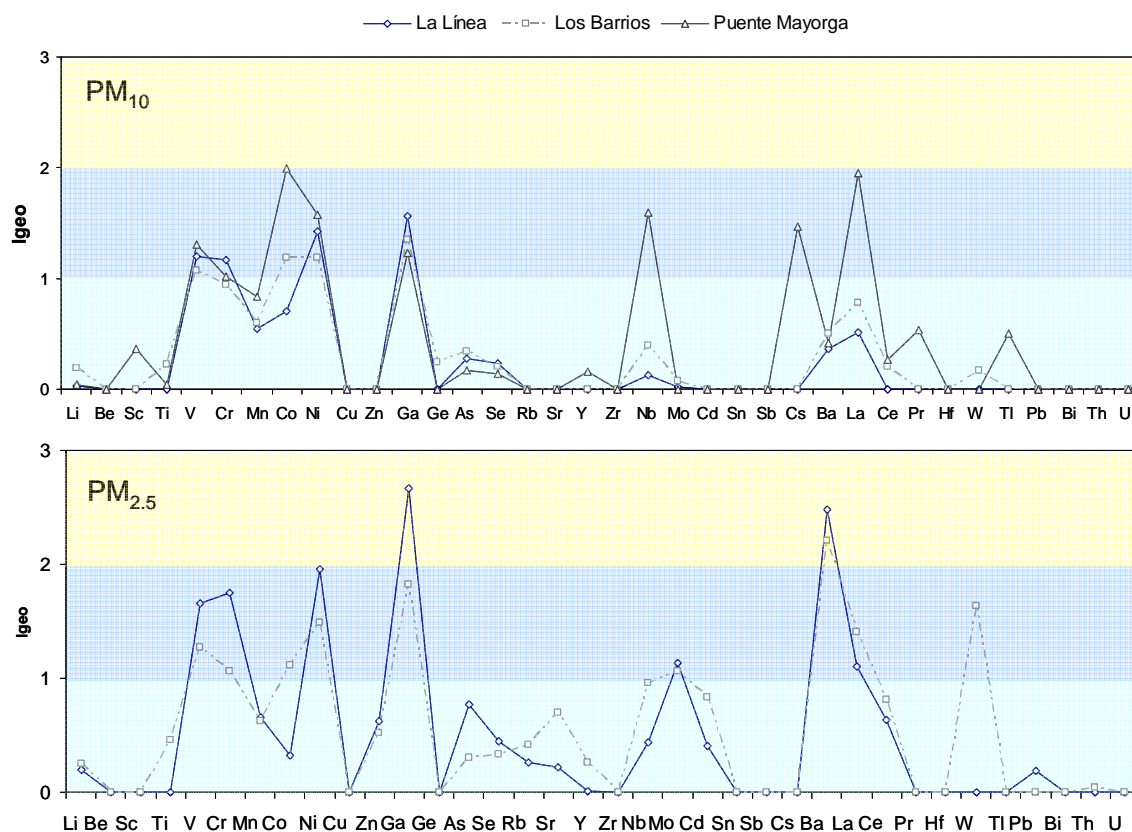


Figura 5.14.-Comparación entre los índices de geoacumulación (Igeo) de elementos trazas analizados en La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga en PM₁₀ y PM_{2.5}.

En resumen, el conjunto de las estaciones de estudio en el Campo de Gibraltar se caracterizan por un enriquecimiento similar en PM₁₀ de V, Cr, Ni y Ga (Tabla 5.9). También se observa un enriquecimiento en Co y La en las tres estaciones pero con un aumento gradual desde la estación de La Línea a Puente Mayorga. Además en la estación de Puente Mayorga en esta fracción se ha registrado un enriquecimiento de Sc, Cs, Tl, Y, Nb y Pr que no se ha observado en las demás estaciones.

El enriquecimiento de V, Cr, Ni y Ga en PM_{2.5} en La Línea y en Los Barrios es más acusado que en PM₁₀. Los valores calculados (Igeo) en La Línea son superiores a los obtenidos en Los Barrios. Además de estos elementos comunes a la fracción PM₁₀, también se observa un enriquecimiento de Mo, La y Ba en ambas estaciones. En la estación de Los Barrios destaca el

enriquecimiento de Co, Nb y W no observado en la estación de La Línea. El enriquecimiento de estos elementos se relaciona con las industrias y el tráfico marítimo presentes en la Bahía de Algeciras.

Según los resultados obtenidos (Tabla 5.10), en el Campo de Gibraltar destaca:

- El enriquecimiento de V y Ni observado en todas las estaciones de muestreo tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5} está relacionado con la combustión de fuel oil de las industrias (central Térmica y refinería) y el tráfico marítimo. En el siguiente apartado 5.3.4 se estudia en detalle el origen del enriquecimiento de estos dos elementos en el Campo de Gibraltar, identificando las fuentes potenciales de emisión con el estudio de la variación de la composición química del MPA en función de la dirección del viento.
- El enriquecimiento de Cr, Mn, Co y parte de Ni se relaciona con las emisiones de la industria metalúrgica.
- El enriquecimiento de La relacionado con las emisiones difusas de la Refinería. El exceso de La registrado en las estaciones de La Línea y Puente Mayorga principalmente se asocia al desgaste de los catalizadores (zeolitas) empleados en los procesos de FCC llevados a cabo en la refinería ubicada en las inmediaciones de la estación de muestreo. Las mayores concentraciones registradas en Puente Mayorga podría explicarse por la presencia de emisiones fugitivas o directas a baja altura o por una granulometría gruesa de las partículas que se depositarían al poco tiempo de ser emitidas.

Tabla 5.10.-Clasificación de los elementos traza analizados en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga según su grado de enriquecimiento.

		La Línea		Los Barrios		Puente Mayorga
		PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀
Prácticamente no contaminado	Igeo(MAX) < 0	Be, Sc, Ti, Cu, Zn, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Cd, Sn, Sb, Cs, Ce, Pr, Hf, W, Tl, Pb, Bi, Th, U	Be, Sc, Ti, Cu, Ge, Pr, Tl	Be, Sc, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Cd, Sn, Sb, Cs, Pr, Hf, Tl, Pb, Bi, Th, U	Be, Sc, Cu, Ge, Zr, Sn, Sb, Cs, La, Pr, Hf, Tl, Pb, Bi, U	Be, Cu, Zn, Ge, Rb, Sr, Zr, Mo, Cd, Sn, Sb, Hf, W, Pb, Bi, Th, U
No contaminado a moderadamente contaminado	0 < Igeo(MAX) < 1	Li, Mn, Co, As, Se, Nb, Mo, Ba, La	Li, Mn, Co, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Nb, Cd, Ce, Pb	Li, Ti, Mn, Ge, As, Se, Nb, Mo, Ba, La, Ce, W	Li, Ti, Mn, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Cd, Ce, Th	Li, Sc, Ti, Mn, As, Se, Y, Ba, Ce, Pr, Tl
Moderadamente contaminado	1 < Igeo(MAX) < 2	V, Cr, Ni, Ga	V, Cr, Mo, La	V, Cr, Co, Ni, Ga	V, Cr, Co, Ni, Ga, Nb, Mo, La, W	V, Cr, Co, Ni, Ga, Nb, Cs, La
Moderado a fuertemente contaminado	2 < Igeo(MAX) < 3		Ni, Ga, Ba		Ba	
Fuertemente contaminado	3 < Igeo(MAX) < 4					
Fuerte a extremadamente contaminado	4 < Igeo(MAX) < 5					
Extremadamente contaminado	Igeo(MAX) > 5					

5.3.4.-Composición química de PM₁₀ y PM_{2.5} en función del viento

Con objeto de delimitar más claramente las fuentes de emisión y teniendo en cuenta las características meteorológicas singulares del área de estudio, se ha calculado la concentración media de elementos mayores y traza en PM₁₀ y PM_{2.5} considerando dos escenarios meteorológicos:

1) Poniente (P): días con predominio de viento de dirección NNW-WNW (>70 % de los datos diezminutales del periodo de muestreo, 24 horas).

2) Levante (L): días con predominio de viento con componente E-SSE (>70 % de los datos diezminutales del periodo de muestreo, 24 horas).

Como se observa en las rosas de frecuencia estas dos situaciones meteorológicas son dominantes en todos los años de estudio (2003-2007). La frecuencia observada de estos escenarios ha sido del 40% de los días con predominio de vientos de Levante y 43% de los días con vientos de marcada componente Poniente. Destaca la ausencia de viento en el segundo y tercer cuadrante en todos los años de estudio (Figura 5.15)

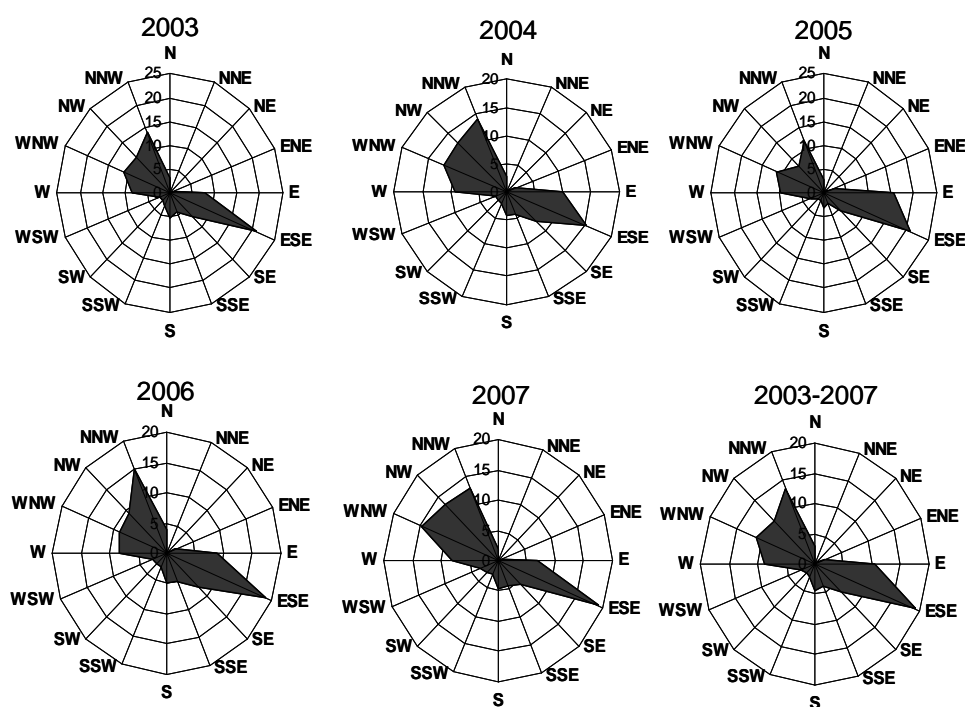


Figura 5.15.-Rosas de distribución de frecuencias anuales de dirección del viento en el Campo de Gibraltar en el periodo de estudio 2003-2007.

En la Tabla 5.11 ($\mu\text{g/g}$) se presentan las concentraciones medias anuales de elementos mayores y traza en las estaciones del Campo de Gibraltar en función de la dirección del viento. A partir de estas concentraciones medias, una vez normalizadas en base a la masa de material particulado, se ha calculado el índice de geoacumulación para cada componente o elemento. Estos índices ayudarán a identificar fuentes de carácter local además de evaluar el grado de contaminación atmosférica en la zona de estudio en ambos escenarios meteorológicos (Figura 5.16).

Tabla 5.11.-Concentraciones medias de los componentes mayoritarios y elementos traza ($\mu\text{g/g}$) en PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidos en La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga en los dos escenarios con viento dominante (Levante y Poniente) durante el periodo de estudio (2006-2007). L: Levante, P: Poniente.

	La Línea				Los Barrios				Puente Mayorga	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	
	L	P	L	P	L	P	L	P	L	P
OC+EC	0.05	0.10	0.15	0.14	0.06	0.08	0.17	0.12	0.07	0.09
m. mineral	0.23	0.29	0.12	0.16	0.26	0.42	0.16	0.28	0.24	0.33
marino	0.20	0.07	0.06	0.03	0.13	0.09	0.04	0.05	0.14	0.08
CIS	0.34	0.19	0.45	0.21	0.36	0.20	0.45	0.26	0.35	0.25
SO ₄ ²⁻ _{nm}	0.16	0.10	0.31	0.14	0.19	0.11	0.29	0.19	0.17	0.16
NO ₃ ⁻	0.12	0.06	0.05	0.03	0.12	0.07	0.06	0.04	0.13	0.05
NH ₄ ⁺	0.03	0.02	0.09	0.04	0.04	0.01	0.09	0.03	0.03	0.02
Li	11.3	17.9	6.43	13.9	14.2	18.9	8.65	10.4	10.8	15.2
Sc	1.16	1.66	0.48	0.57	1.96	3.65	0.67	1.54	1.65	2.60
Ti	522	671	276	251	778	1374	409	823	718	893
V	510	508	926	670	606	264	1018	199	496	741
Cr	156	1140	252	1239	300	103	220	139	73.9	460
Mn	208	772	188	681	365	291	294	214	279	704
Co	7.17	49.5	8.83	33.1	44.0	10.9	17.1	9.50	45.5	146
Ni	254	793	506	920	336	132	544	152	255	759
Cu	405	540	852	471	766	326	621	655	583	468
Zn	880	4800	1583	4982	1332	797	1269	1351	675	1826
Ga	40.6	12.7	74.4	10.6	19.3	9.14	15.7	18.8	10.8	8.16
Ge	2.41	3.10	3.61	2.35	1.71	1.20	0.66	5.07	6.73	1.28
As	20.0	26.8	29.4	30.4	16.3	31.8	12.1	23.0	12.8	25.3
Se	13.3	19.3	18.5	21.2	14.4	16.9	14.6	18.6	11.3	14.9
Rb	20.5	20.5	15.0	11.3	22.8	35.0	14.2	23.7	20.0	24.1
Sr	129.6	122	57.4	54.6	127	158	68.6	113	121	112
Y	4.82	9.56	5.43	8.92	5.31	8.47	4.00	12.0	4.90	7.66
Zr	63.9	93.2	112	88.5	70.1	74.3	168	183	71.8	87.5
Nb	2.77	6.60	1.74	2.67	4.09	5.99	2.76	4.35	3.04	5.07
Mo	11.8	368	45.2	326	59.4	54.7	6.86	67.6	32.1	102
Cd	4.49	12.0	9.82	15.3	4.91	4.32	35.8	17.4	6.95	9.58
Sn	25.2	64.7	30.7	47.3	24.2	19.3	21.8	25.2	25.5	29.0
Sb	19.1	24.8	20.1	18.3	20.4	13.2	21.3	17.9	27.1	20.3
Cs	0.52	1.32	4.94	1.10	0.73	1.62	0.29	1.29	0.61	1.44
Ba	527	791	927	1021	595	842	755	1435	400	718
La	9.79	18.0	7.16	13.4	16.0	15.9	10.6	11.4	13.4	162
Ce	15.1	19.7	8.87	13.8	18.6	28.5	13.2	20.7	20.4	29.58
Pr	1.43	1.76	0.56	1.43	1.59	2.82	0.46	1.37	1.80	6.88
W	1.35	11.0	2.12	11.41	2.33	2.89	1.27	0.50	0.84	2.67
Tl	0.68	0.47	0.89	0.57	0.46	0.39	0.95	0.70	0.52	0.36
Pb	175	567	296	709	182	100	289	120	146	207
Bi	1.18	7.16	2.30	11.95	0.54	2.35	0.85	2.80	0.38	4.60
Th	2.03	2.96	1.60	2.08	2.25	3.77	1.54	3.53	2.13	2.79
U	1.53	2.49	2.49	3.06	1.17	1.17	1.73	3.40	1.15	1.49

El aporte de aerosol marino en PM₁₀ y PM_{2.5} en ambos escenarios meteorológicos (Figura 5.24) es típico de estaciones de fondo urbano. Si bien, se observa un ligero enriquecimiento de aerosol marino en la fracción PM₁₀ en La Línea con vientos de Levante (0.20 µg/g, Tabla 5.11). Como se observa en la Figura 5.17, las mayores concentraciones diarias de aerosol marino se han registrado con viento de Levante, especialmente en PM₁₀.

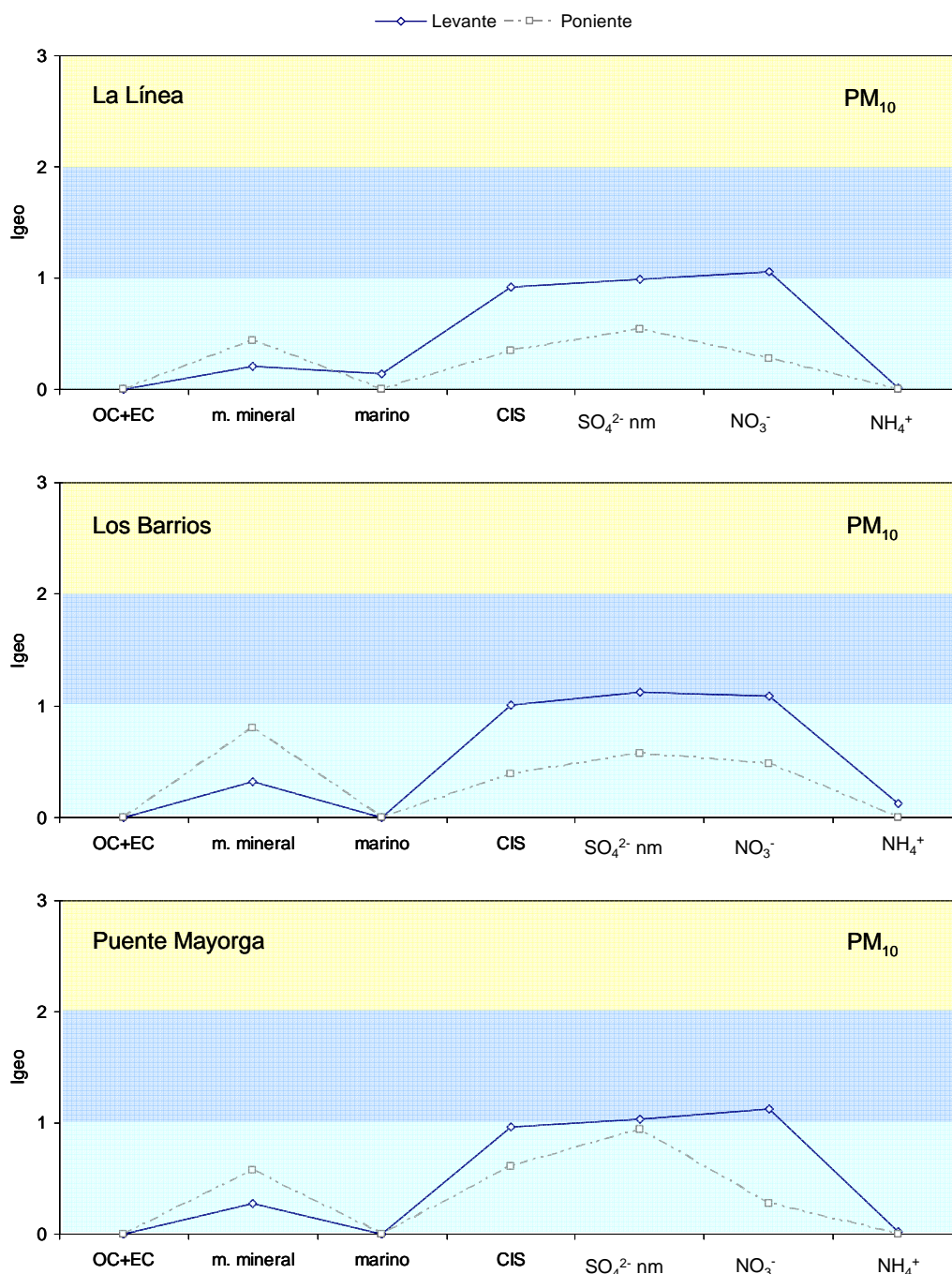


Figura 5.16.-Índices de geoacumulación de los componentes mayoritarios obtenidos en PM₁₀ en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga en los dos escenarios meteorológicos considerados (Levante y Poniente).

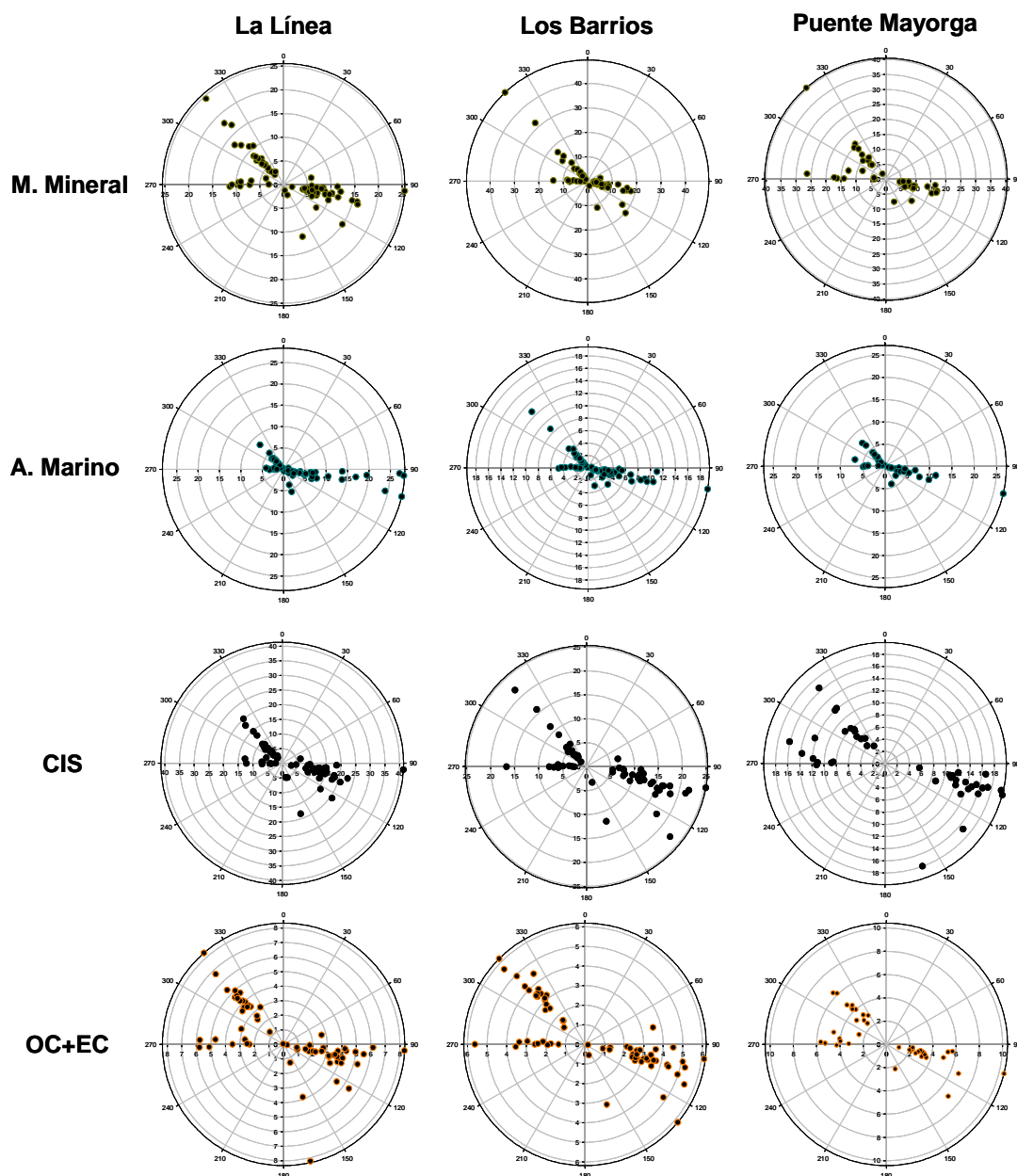


Figura 5.17.-Concentraciones medias ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los componentes mayoritarios en PM₁₀ y dirección de viento (grados) para cada día de muestreo en las estaciones de La Línea (LL), Los Barrios (LB) y Puente Mayorga (PM). CIS: Compuestos Inorgánicos Secundarios, Cnm: carbono no mineral

En todas las estaciones se observa un enriquecimiento de materia mineral en ambos escenarios. El aporte de este componente es mayor en situación de Poniente. En PM₁₀, este enriquecimiento disminuye gradualmente desde Los Barrios (0.42 $\mu\text{g}/\text{g}$) a Puente Mayorga (0.33 $\mu\text{g}/\text{g}$) siendo intermedia en La Línea (0.29 $\mu\text{g}/\text{g}$). Igualmente en la fracción PM_{2.5} el enriquecimiento de materia mineral, aunque es menos importante, es mayor en situación de Poniente y superior en Los Barrios (0.28 $\mu\text{g}/\text{g}$) que en La Línea (0.16 $\mu\text{g}/\text{g}$). En la Figura 5.23 se observa como las máximas concentraciones de materia mineral se registran con predominio de

vientos de Poniente en todas las estaciones, especialmente en la fracción PM_{10} en la estación de Los Barrios.

El enriquecimiento de SO_4^{2-} y NO_3^- en ambas fracciones (PM_{10} y $PM_{2.5}$) es mayor en situación de Levante. Bajo este escenario el enriquecimiento observado de estos compuestos es muy similar en las tres estaciones respecto a la concentración habitual en estaciones de fondo urbano sin influencia industrial. La granulometría de estos compuestos en este escenario es tanto fina como gruesa ya que se observa enriquecimiento de este compuesto en ambas fracciones (PM_{10} y $PM_{2.5}$). La principal fuente de estos compuestos, ubicada al este de las estaciones de muestreo, está relacionada con las emisiones del tráfico marítimo en la Bahía de Algeciras y el aporte de contaminación regional desde el Mediterráneo (Rodríguez et al., 2002).

Mientras que en las estaciones de La Línea y Los Barrios el enriquecimiento de SO_4^{2-} bajo predominio de vientos de Levante es superior al obtenido en Poniente, en la estación de Puente Mayorga el enriquecimiento de este compuesto es muy similar en ambos escenarios. En situación de Poniente el enriquecimiento de SO_4^{2-} en PM_{10} en Puente Mayorga es mucho mayor que en La Línea y Los Barrios con una concentración promedio de $0.16 \mu\text{g/g}$ (Tabla 5.12). La mayor concentración de este compuesto en la estación de Puente Mayorga puede deberse a la cercanía de esta estación de muestreo a la industria petroquímica.

El enriquecimiento de NO_3^- en PM_{10} en las tres estaciones de muestreo con predominio de vientos de Poniente es poco significativo ($I_{geo} < 1$). En este escenario no se observa un enriquecimiento de este compuesto en $PM_{2.5}$ (Figura 5.18), indicando una granulometría fundamentalmente gruesa.

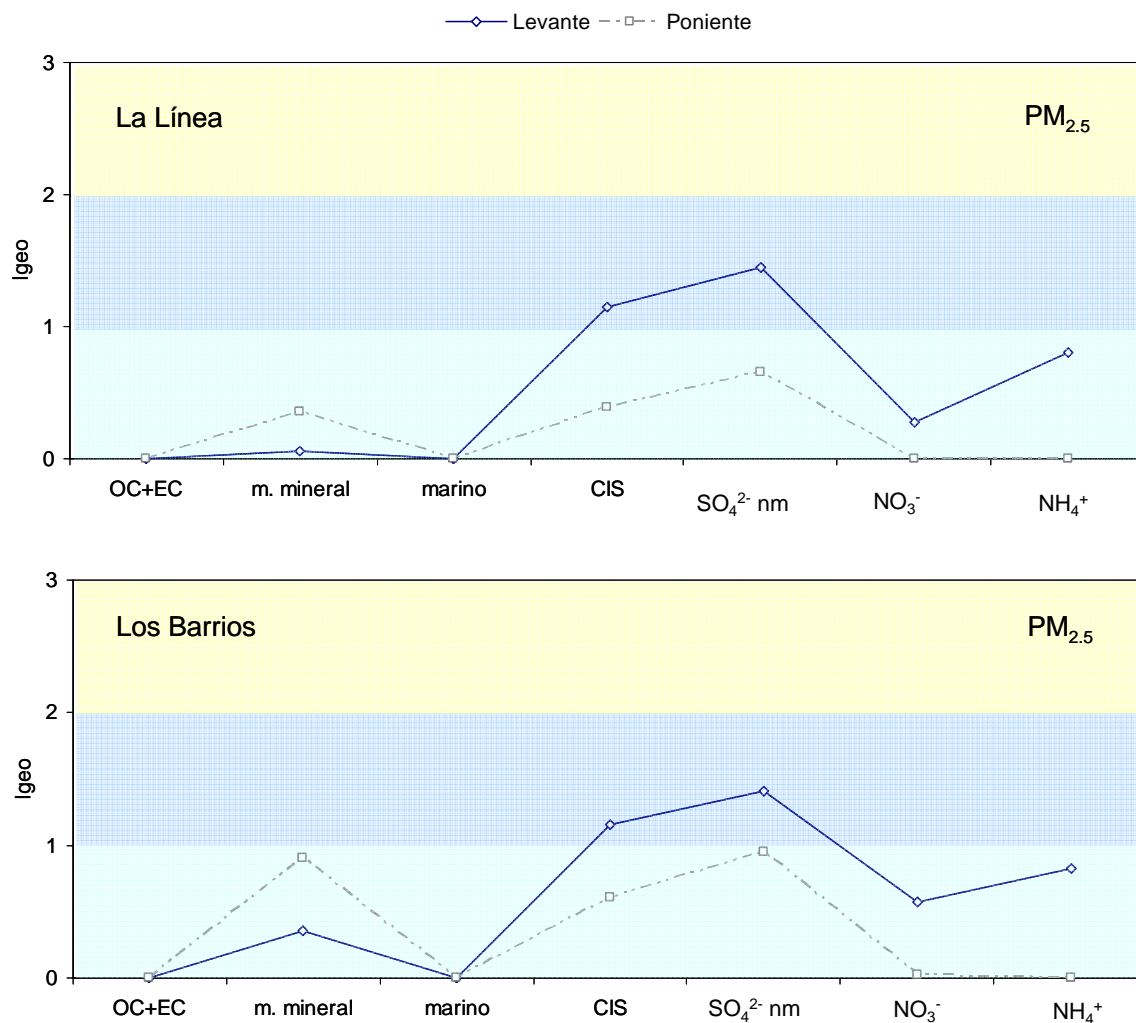


Figura 5.18. Índices de geoacumulación de los componentes mayoritarios obtenidos en $PM_{2.5}$ en las estaciones de La Línea y Los Barrios en los dos escenarios meteorológicos considerados (Levante y Poniente).

La concentración media de NH_4^+ en PM_{10} registrada en las tres estaciones con predominio de vientos de Levante y Poniente está dentro del rango habitual para estaciones de fondo urbano ya que no se observa enriquecimiento en ninguno de los escenarios. Sin embargo en las estaciones de La Línea ($0.09 \mu\text{g/g}$) y Los Barrios ($0.09 \mu\text{g/g}$) en la fracción $PM_{2.5}$ se observa un enriquecimiento de este compuesto bajo un escenario de Levante. Este enriquecimiento de NH_4^+ fundamentalmente fino está relacionado con el aporte regional de contaminación desde El Mediterráneo.

Como se detallará en el apartado 5.3.8 se ha identificado dos fuentes secundarias de carácter regional de Sulfato Amónico y Nitrato Amónico o Sódico que impacta en las estaciones de muestreo de forma predominante con vientos de Levante que transportan la contaminación

desde El Mediterráneo hacia la Bahía de Algeciras, lo que explica parte del enriquecimiento de CIS observado en todas las estaciones bajo el dominio de vientos de Levante.

En la Figura 5.18 se observan las elevadas concentraciones de CIS registradas en las tres estaciones de muestreo bajo predominio de vientos de Levante, especialmente en la fracción PM_{2.5}.

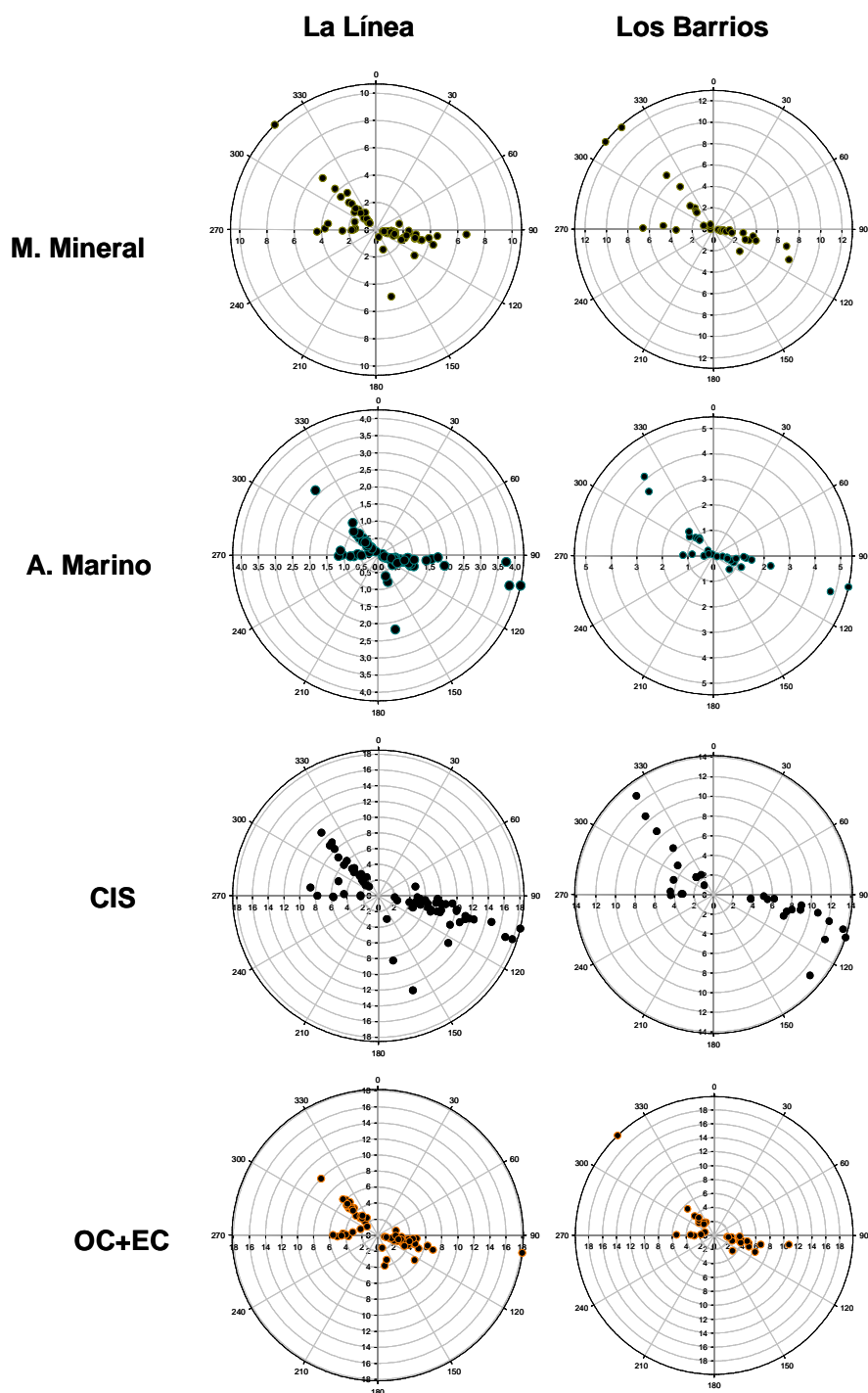


Figura 5.19.-Concentraciones medias ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los componentes mayoritarios en PM_{2.5} y dirección de viento (grados) para cada día de muestreo en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga. CIS: compuestos inorgánicos secundarios..

En las Figuras 5.20 y 5.21 se han representado los índices de geoacumulación calculados para los elementos traza en PM₁₀ y PM_{2.5} en los dos escenarios meteorológicos en las tres estaciones de muestreo. Se han observado diferentes perfiles de contaminación en los dos escenarios meteorológicos:

Con predominio de vientos de Poniente se ha registrado una tendencia similar en las estaciones de La Línea y Puente Mayorga caracterizada por un enriquecimiento en V, Cr, Mn, Co, Ni, Ga y La en PM₁₀ (Figura 5.20, Tabla 5.12). Además de estos elementos comunes, en la estación de La Línea se ha observado un enriquecimiento en Mo (368 µg/g) y Pr (6.88 µg/g) en Puente Mayorga. La granulometría fundamentalmente gruesa del Pr y fina del Mo marca esta diferencia entre estas estaciones.

En la estación de La Línea se observa un mayor enriquecimiento en V (670 µg/g), Cr (1239 µg/g), Mn (681 µg/g), Co (33.1 µg/g), Ni (920 µg/g), Ga (10.6 µg/g), Mo (326 µg/g), La (13.4 µg/g) y Ce (13.8 µg/g) en PM_{2.5} con respecto al observado en PM₁₀. Además de estos elementos, en la fracción fina también destaca el enriquecimiento en Zn (4982 µg/g) y Ba (1021 µg/g) Por lo que el aporte de estos elementos en esta estación es de granulometría fundamentalmente fina.

Estos elementos se relacionan con las emisiones de la principales industrias de la Bahía de Algeciras localizadas al oeste de las dos estaciones de muestreo, por lo que los vientos de Poniente transportan sus emisiones hasta las poblaciones de la La Línea y Puente Mayorga: Cr, Mn, Co y Ni se asocian a las emisiones de la industria Metalúrgica y La con los procesos de FCC de la industria petroquímica. En este escenario el enriquecimiento de V y parte de la concentración de Ni se relaciona con la combustión de fuel oil llevada a cabo tanto en la central térmica como la petroquímica.

Bajo este escenario, en la estación de Los Barrios no se observa ningún elemento en PM₁₀ que este enriquecido de forma importante respecto a los valores máximos habituales de estaciones de fondo urbano españolas. En PM_{2.5} destaca el enriquecimiento de Ga (18.8 µg/g), Nb (4.35 µg/g), La (11.4 µg/g) y Ce (20.7 µg/g). El enriquecimiento de estos elementos de origen crustal se debe al mayor aporte de materia mineral en la estación de Los Barrios.

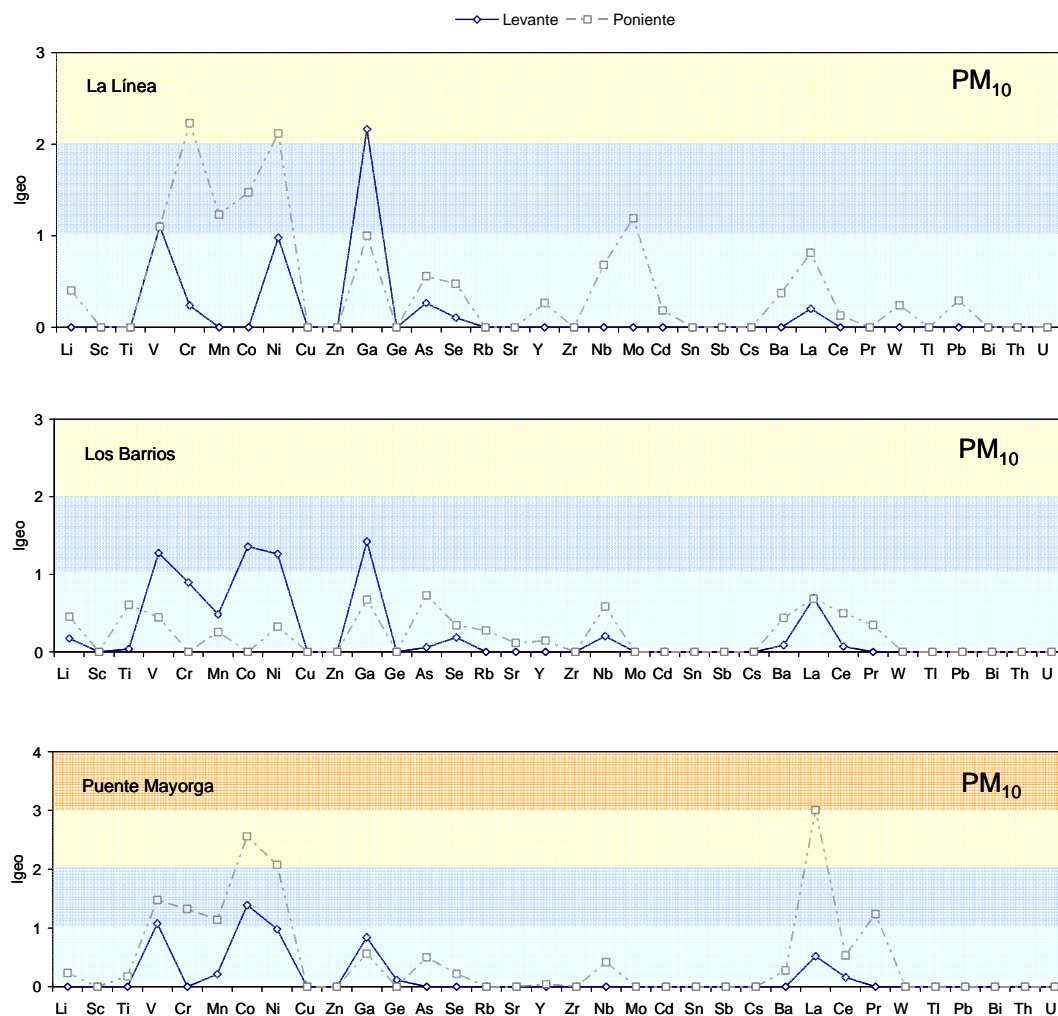


Figura 5.20.-Indices de geoacumulación de los elementos traza en PM₁₀ en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga en los dos escenarios meteorológicos considerados (Levante y Poniente).

Bajo el predominio de vientos de Levante el patrón geoquímico del MPA es similar en las estaciones de La Línea y Puente Mayorga. Este perfil se caracteriza por un enriquecimiento de V (510 µg/g, 496 µg/g), Ni (254 µg/g, 255 µg/g) y Ga (40.6 µg/g, 10.8 µg/g) en PM₁₀. El enriquecimiento en Ga en la estación de La Línea (40.6 µg/g) es mucho mayor que en Puente Mayorga (10.8 µg/g). Además de estos elementos en Puente Mayorga se ha observado un enriquecimiento de Co (45.5 µg/g).

En este escenario meteorológico el aporte de V y Ni se asocia al tráfico marítimo, producido por la combustión de fuel oil en los barcos. En la Bahía de Algeciras se ubica un importante puerto que registra una alta actividad de carga y descarga de productos industriales por vía marítima. En PM_{2.5} en la estación de Línea además del enriquecimiento en V (926 µg/g), Ni (506 µg/g) y Ga (74.4 µg/g) destaca el aporte adicional de Cr (252 µg/g) y Ba (927 µg/g).

El enriquecimiento de V en la estación de La Línea en situación de Levante procedente del tráfico marítimo es similar al observado con vientos de Poniente producido por las emisiones industriales ubicadas al noroeste (refinería y central térmica) de la estación de muestreo. Sin embargo el enriquecimiento de Ni procedente de Poniente es mucho mayor que el de Levante debido a la contribución de la industria metalúrgica.

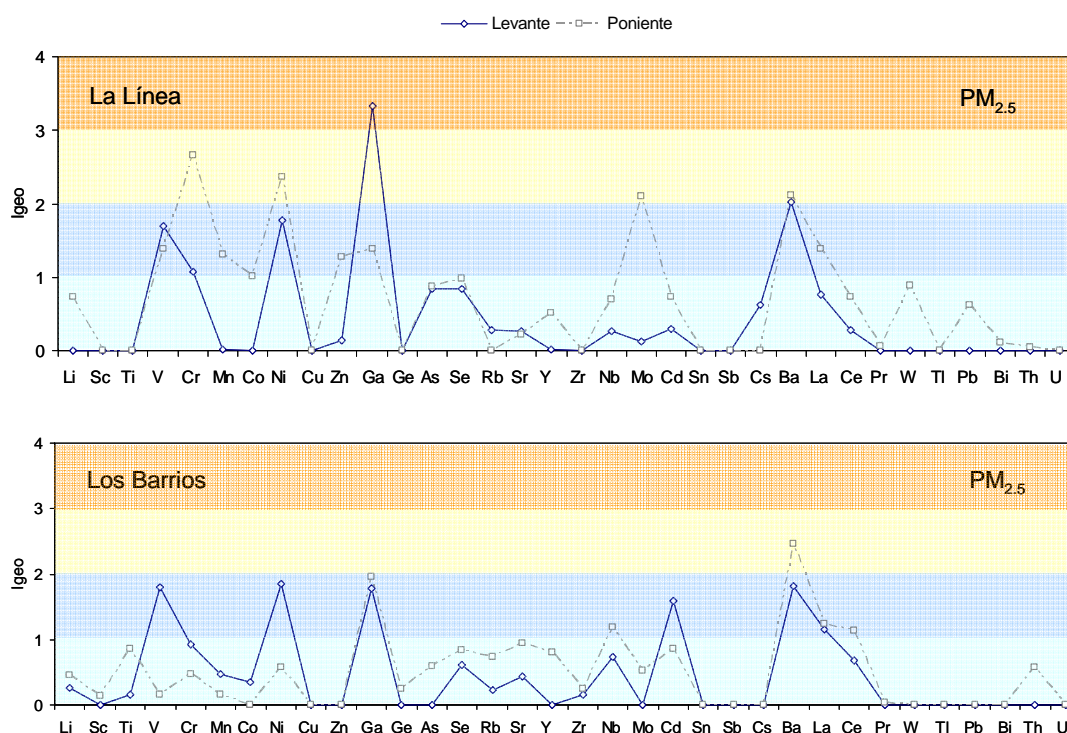


Figura 5.21.-Indices de geoacumulación de los elementos traza en PM_{2.5} en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga en los dos escenarios meteorológicos considerados (Levante y Poniente).

En la estación de Los Barrios con predominio de vientos de Levante se ha registrado un perfil químico complejo resultado de la influencia de las emisiones de tráfico marítimo y de las industrias ubicadas en la Bahía de Algeciras. En PM₁₀ destaca el enriquecimiento en V (606 µg/g), Cr (300 µg/g), Co (44.0 µg/g), Ni (336 µg/g), Ga (19.3 µg/g) y La (16.0 µg/g). En PM_{2.5} aumenta el enriquecimiento de V (1018 µg/g), Ni (544 µg/g), Ga (15.7 µg/g) y La (10.6 µg/g). Además sólo en esta fracción se observa un enriquecimiento en la concentración de Cd (35.8 µg/g), Ba (755 µg/g) y Ce (13.2 µg/g).

En la Figura 5.22 se observa como las mayores concentraciones de Cr, Mn, Co y Ni, elementos relacionados con las emisiones de la industria metalúrgica, se han registrado con

vientos de Poniente en las estaciones de La Línea y Puente Mayorga y con predominio de vientos de Levante en la estación de Los Barrios. Como ya se ha señalado el Ni es emitido por dos fuentes, la metalurgia y la combustión de fuel oil. Estas dos fuentes se identifican en la estación de La Línea especialmente en la fracción $PM_{2.5}$ (Figura 5.23) debido a la granulometría fundamentalmente fina de este elemento. Se observa claramente elevadas concentraciones diarias de Ni en ambos escenarios: Levante (tráfico marítimo) y Poniente (metalurgia).

El enriquecimiento de V observado en El Campo de Gibraltar tiene un origen industrial relacionado con la combustión de fuel oil en la central térmica y especialmente la petroquímica, el tráfico marítimo y el aporte regional debido al aporte de contaminantes desde el Mediterráneo. En la Figura 5.24, se observan elevadas concentraciones de V con predominio de vientos de Levante en todas las estaciones de muestreo, relacionadas con las emisiones del tráfico marítimo y el aporte regional. Bajo el predominio de viento de Poniente, se observan elevadas concentraciones de V en las estaciones de La Línea y Puente Mayorga debido al impacto de las emisiones de la central térmica y la petroquímica. El origen del V en el Campo de Gibraltar se ha analizado con más detalle en el apartado 5.3.4.1.

En la estación de Puente Mayorga las elevadas concentraciones de V y Ni observadas en el escenario de Poniente van acompañadas de elevadas concentraciones de La, elemento trazador de las emisiones de los procesos FCC de la industria petroquímica. El origen de este elemento en las tres zonas industriales de Andalucía se ha analizado más detalladamente en el apartado 7.2.1.

Tabla 5.12.—Concentraciones medias de los componentes mayoritarios ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y elementos traza (ng/m^3) en PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidos en La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga en los dos escenarios con viento dominante (Levante y Poniente) durante el periodo de estudio (2006-2007). L: Levante, P: Poniente. En negrita se ha resaltado las diferencias de concentración más significativas entre ambos escenarios.

	La Línea				Los Barrios				Puente Mayorga	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	
	L	P	L	P	L	P	L	P	L	P
n	15	13	15	11	15	14	10	10	16	16
PM	43	32	21	22	42	32	23	20	42	38
C _{total}	3.1	3.8	3.4	3.2	3.4	3.3	4.0	2.6	3.6	4.1
OC+EC	2.4	3.1	3.3	3.0	2.7	2.5	3.8	2.3	2.9	3.3
CO ₃ ⁼	3.7	3.2	0.77	1.1	3.5	3.9	1.0	1.6	3.6	4.0
SiO ₂	3.0	2.7	0.91	1.2	3.5	4.8	1.4	2.0	3.2	4.1
Al ₂ O ₃	1.0	0.9	0.30	0.40	1.2	1.6	0.5	0.68	1.1	1.4
Ca	1.5	1.6	0.31	0.53	1.5	2.1	0.46	0.86	1.6	2.1
Na	3.8	1.1	0.73	0.41	3.1	1.3	0.67	0.56	3.0	1.6
Cl	4.2	0.86	0.39	0.26	1.7	1.2	0.17	0.40	2.3	1.2
Mg	0.6	0.30	0.12	0.10	0.50	0.3	0.12	0.13	0.48	0.36
Fe	0.02	0.02	0.11	0.23	0.47	0.6	0.15	0.20	0.40	0.57
K	0.4	0.22	0.13	0.11	0.34	0.3	0.14	0.15	0.30	0.26
SO ₄ ²⁻	7.9	3.6	6.7	3.2	8.5	3.8	6.8	3.8	7.8	6.2
NO ₃ ⁻	5.2	1.8	1.0	0.67	5.2	2.2	1.4	0.71	5.3	2.1
NH ₄ ⁺	1.4	0.6	1.8	0.78	1.5	0.4	2.0	0.61	1.3	0.92
crustal	9.9	9.3	2.5	3.5	10.6	13.3	3.6	5.6	10.2	12.4
CIS	14.4	6.0	9.5	4.6	15.1	6.3	10.2	5.2	14.5	9.2
marino	8.6	2.3	1.2	0.77	5.3	2.9	1.0	1.1	5.7	3.2
Li	0.48	0.58	0.14	0.31	0.59	0.60	0.20	0.21	0.45	0.57
Sc	0.05	0.05	0.01	0.01	0.08	0.12	0.02	0.03	0.07	0.10
Ti	22.4	21.6	5.9	5.5	32.4	44.0	9.2	16.4	29.9	33.5
V	21.9	16.4	19.8	14.8	25.2	8.5	23.0	4.0	20.7	27.8
Cr	6.7	36.8	5.4	27.4	12.5	3.3	5.0	2.8	3.1	17.3
Mn	9.0	24.9	4.0	15.0	15.2	9.3	6.7	4.3	11.6	26.4
Co	0.31	1.6	0.19	0.73	1.8	0.35	0.4	0.19	1.9	5.5
Ni	10.9	25.6	10.8	20.3	14.0	4.2	12.3	3.03	10.6	28.5
Cu	17.4	17.4	18.2	10.4	31.9	10.4	14.0	13.1	24.3	17.6
Zn	37.8	155	33.8	110	55.4	25.5	28.7	26.9	28.1	68.5
Ga	1.7	0.41	1.6	0.23	0.80	0.29	0.36	0.38	0.45	0.31
Ge	0.10	0.10	0.08	0.05	0.07	0.04	0.01	0.10	0.28	0.05
As	0.86	0.86	0.63	0.67	0.68	1.0	0.27	0.46	0.53	0.95
Se	0.57	0.62	0.40	0.47	0.60	0.54	0.33	0.37	0.47	0.56
Rb	0.88	0.66	0.32	0.25	0.95	1.1	0.32	0.47	0.83	0.90
Sr	5.6	3.9	1.2	1.2	5.3	5.1	1.6	2.2	5.1	4.2
Y	0.21	0.31	0.12	0.20	0.22	0.27	0.09	0.24	0.20	0.29
Zr	2.7	3.0	2.4	2.0	2.9	2.4	3.8	3.6	3.0	3.3
Nb	0.12	0.21	0.04	0.06	0.17	0.19	0.06	0.09	0.13	0.19
Mo	0.51	11.9	0.97	7.2	2.5	1.8	0.15	1.3	1.3	3.8
Cd	0.19	0.39	0.21	0.34	0.20	0.14	0.81	0.35	0.29	0.36
Sn	1.08	2.1	0.66	1.04	1.0	0.62	0.49	0.50	1.1	1.1
Sb	0.82	0.80	0.43	0.41	0.85	0.42	0.48	0.36	1.1	0.76
Cs	0.02	0.04	0.11	0.02	0.03	0.05	0.01	0.03	0.03	0.05
Ba	22.6	25.5	19.8	22.5	24.7	27.0	17.1	28.6	16.7	26.9
La	0.42	0.58	0.15	0.30	0.66	0.51	0.24	0.23	0.56	6.1
Ce	0.65	0.64	0.19	0.30	0.77	0.91	0.30	0.41	0.85	1.1
Pr	0.06	0.06	0.01	0.03	0.07	0.09	0.01	0.03	0.08	0.26
Ta	0.01	0.06	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.02
W	0.06	0.36	0.05	0.25	0.10	0.09	0.03	0.01	0.03	0.10
Tl	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
Pb	7.5	18.3	6.3	15.7	7.6	3.2	6.5	2.4	6.1	7.8
Bi	0.05	0.23	0.05	0.26	0.02	0.08	0.02	0.06	0.02	0.17
Th	0.09	0.10	0.03	0.05	0.09	0.12	0.03	0.07	0.09	0.10
U	0.07	0.08	0.05	0.07	0.05	0.04	0.04	0.07	0.05	0.06
V/Ni	2.01	0.64	1.83	0.73	1.80	2.00	1.87	1.31	1.95	0.98
La/Ce	0.65	0.92	0.81	0.97	0.86	0.56	0.81	0.55	0.66	5.49

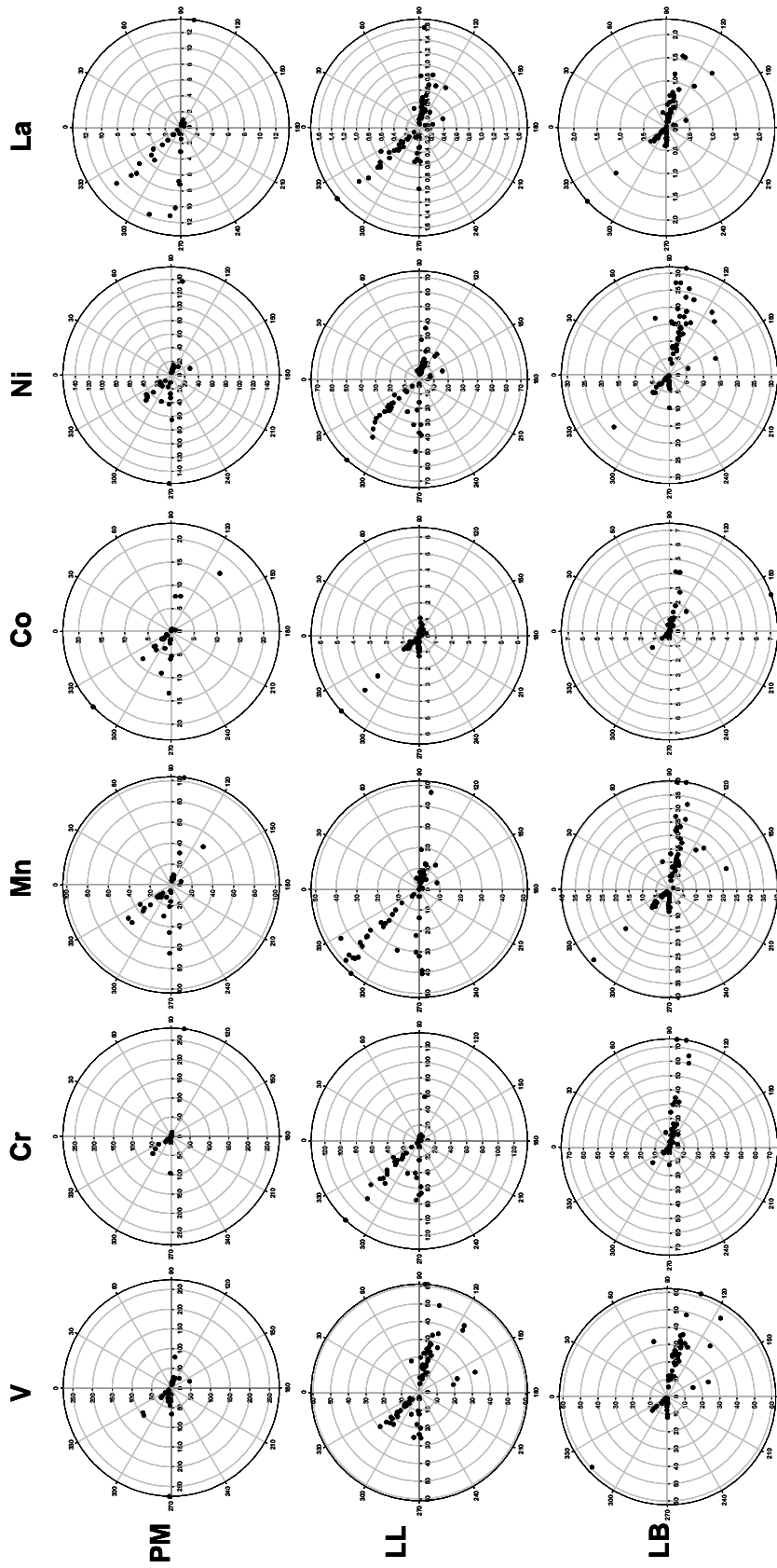


Figura 5.23. -Concentraciones medias diarias (ng/m^3) de los elementos traza (V, Cr, Mn, Co, Ni) en PM_{10} en función de la dirección del viento para cada día de muestreo en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayor.

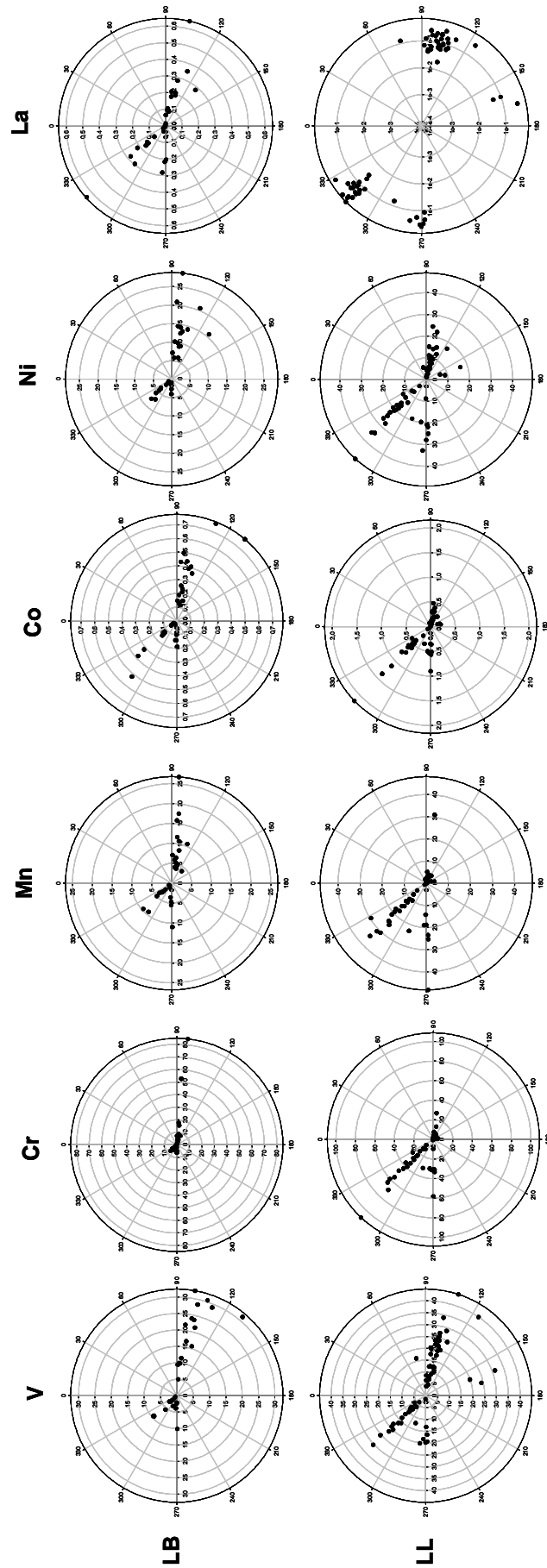


Figura 5.24.- Concentraciones medias diarias (ng/m^3) de los elementos traza (V, Cr, Mn, Co, Ni) en PM_{2.5} en función de la dirección del viento para cada día de muestreo en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga.

5.3.4.1.- Estudio detallado del enriquecimiento de V

La composición química del MPA obtenida en las estaciones de muestreo de El Campo de Gibraltar en función del viento deja patente la existencia de más de una fuente de V en el Campo de Gibraltar. El V y Ni, generalmente asociados a los procesos de combustión de fuel-oil, tienen diferentes fuentes de emisión en la zona de estudio ya que este combustible se emplea tanto en la industria (petroquímica y central térmica) como en el tráfico marítimo.

Con objeto de discriminar las potenciales fuentes de V en El Campo de Gibraltar, se han empleado diagramas triangulares CeLaV (Moreno et al., 2008) que permiten diferenciar el impacto de los procesos FCC de refinería, claramente marcados por un enriquecimiento en La, y las emisiones de combustión de fuel oil principalmente del intenso tráfico marítimo presente en toda la Bahía de Algeciras. Así cuando exista una contribución importante de V junto a un enriquecimiento de La, la concentración se deberá principalmente al impacto del complejo refinero. Los resultados obtenidos para las tres estaciones (La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga) en PM₁₀ y PM_{2.5} se muestran en la Figura 5.26.

Además, se ha calculado la correlación existente entre La, Ce, V y SO₄²⁻ (R²) y las relaciones promedio La/Ce, V/Ni y V/SO₄²⁻, en los dos escenarios meteorológicos considerados: Levante y Poniente (Tabla 5.13).

Tabla 5.13.-Datos de correlación La-Ce, V-Ni y V-SO₄²⁻ obtenidos en PM₁₀ y PM_{2.5} en La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga en los dos escenarios meteorológicos (Levante y Poniente) durante el periodo de estudio (2006-2007).

		Levante					Poniente				
		La/Ce	R ² (La/Ce)	V/Ni	R ² (V/Ni)	R ² (V/SO ₄ ²⁻)	La/Ce	R ² (La/Ce)	V/Ni	R ² (V/Ni)	R ² (V/SO ₄ ²⁻)
La Línea	PM ₁₀	0.7	0.9	2.0	0.9	0.8	0.9	0.3	0.6	0.4	0.6
	PM _{2.5}	0.8	0.5	1.8	0.8	0.7	1.0	0.2	0.7	0.5	0.6
Los Barrios	PM ₁₀	0.9	0.8	1.8	0.8	0.7	0.6	1.0	2.0	0.9	0.7
	PM _{2.5}	0.8	0.8	1.9	0.7	0.3	0.6	0.8	1.3	0.5	-0.3
P. Mayorga	PM ₁₀	0.7	0.9	2.0	0.9	0.5	5.5	0.2	1.0	0.2	0.0

En la estación de la Línea se observa una tendencia hacia el vértice del V en ambos escenarios (Figura 5.30). En situación de Levante, esta estación está influenciada principalmente por las emisiones de combustión de fuel oil de los buques. La correlación entre los elementos V y Ni es elevada (R² =0.87; Tabla 5.13) indicando una fuente común de emisión. Las emisiones del tráfico marítimo son especialmente contaminantes ya que utilizan combustibles de baja calidad con un elevado contenido en azufre. En este escenario también se ha observado una correlación elevada entre las concentraciones de V y SO₄²⁻ tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5} (0.81 y

0.68, respectivamente), que confirman la asociación de sulfatos secundarios junto a la emisión de V.

Bajo el dominio de vientos de Poniente se observa cierta tendencia hacia el vértice de La en el diagrama CeLaV. Este enriquecimiento de La también se detectaba en el cálculo del índice de geoacumulación. La correlación La-Ce es baja (0.26 en PM_{10} y 0.15 en $PM_{2.5}$) y su relación (0.92 y 0.97) es mayor a la considerada como la composición natural crutal (0.5-0.6; Rudnick and Gao, 2004), lo que nos indica un aporte adicional de La debido al desgaste del catalizador en los procesos de FCC de refinería. Además, el aporte de Ni en este escenario procedente tanto de refinería como de la industria metalúrgica hace que el ratio V/Ni (0.64 y 0.73) y la correlación entre ambos elementos (0.4 y 0.48) disminuya con respecto al obtenido en Levante. En la Figura 5.25 se observa como los ratios diarios V/Ni en PM_{10} y $PM_{2.5}$ son mayores bajo el dominio de vientos de Levante debido al aporte de Ni procedente de la metalurgia con vientos de Poniente. Por el contrario, los ratios La/Ce son mayores en situación de Poniente debido al impacto de las emisiones de refinería en La Línea en este escenario.

En la estación de Los Barrios se observa un enriquecimiento de V en situación de Levante debido al impacto de las fuentes de combustión de fuel oil como el tráfico marítimo y la refinería o la central térmica (Figura 5.25). La correlación entre La-Ce (0.84 y 0.81) y V-Ni (0.75 y 0.7) es elevada. La relación V/Ni es similar a la obtenida en la estación de La Línea en situación de Levante sin influencia de las emisiones procedentes de la industria metalúrgica. Estos valores podrían explicarse por un menor aporte de Ni emitido por la industria metalúrgica en la estación de Los Barrios debido a la mayor distancia del foco emisor y a la granulometría gruesa del Ni emitido por la metalurgia. Además, según los índices de geoacumulación se observaba un mayor enriquecimiento de Ni en la estación de La Línea que en Los Barrios en ambas fracciones.

En el escenario Poniente se observan concentraciones más naturales, con una tendencia hacia el centro del diagrama CeLaV. La correlación La-Ce es elevada (0.99 en PM_{10} y 0.8 en $PM_{2.5}$) y la relación esta dentro del rango típico de composición crutal con un valor promedio igual a 0.56 en PM_{10} y 0.55 en $PM_{2.5}$.

En la estación de Puente Mayorga se observa una diferencia muy acusada entre las situaciones de Levante y Poniente. En ambas se observa un enriquecimiento en V (Figura 5.25), pero a diferencia de la situación de Levante, bajo predominio de vientos de Poniente se observa una marcada tendencia hacia el La en el diagrama CeLaV (Figura 5.26), trazador clave para

interpretar el impacto de las emisiones de la industria refinera. En este escenario se ha observado la mayor relación promedio $La/Ce = 5.49$. En la Figura 5.25 se observa claramente los elevados ratios diarios La/Ce registrados en el escenario de Poniente. La correlación obtenida es muy baja indicando la existencia de más de una fuente de emisión de estos elementos ($R^2= 0.22$). Al igual que en la Línea la correlación $V-Ni$ en este escenario meteorológico no es buena, lo que se traduce en una disminución de la relación V/Ni (0.98) debido al aporte de Ni de la industria metalúrgica.

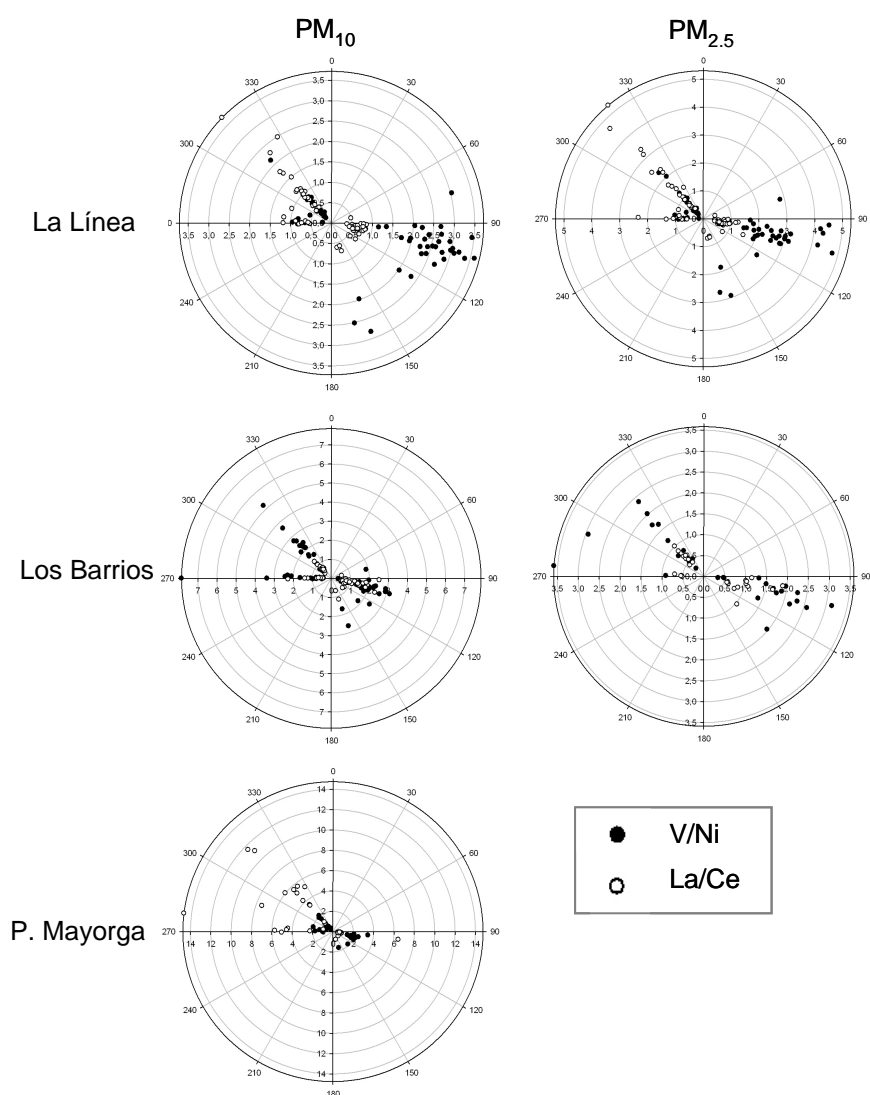
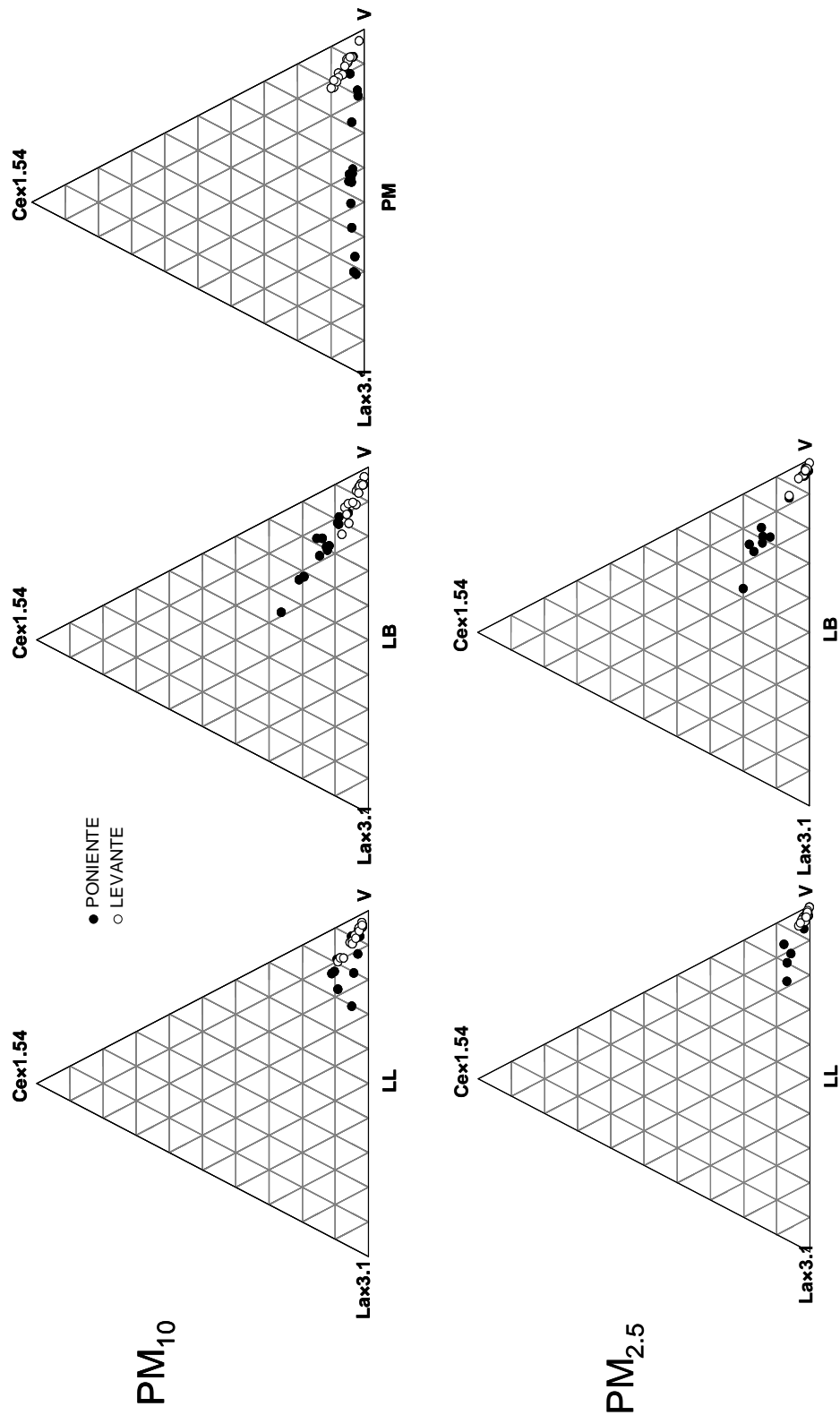


Figura 5.25.-Ratios V/Ni y La/Ce diarios en PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las estaciones de La Línea, Los Barrios, Puente Mayorga y Algeciras y dirección de viento (grados) para el periodo 2003-2007.

Mediante el empleo conjunto de diagramas CeLaV, correlaciones y ratios entre elementos, índices de geoacumulación (Igeo) y datos de dirección del viento en el Campo de Gibraltar se han indentificado:

- Dos focos importantes de V relacionados con la combustión de fuel oil: industria y tráfico marítimo. El impacto de las emisiones del tráfico marítimo influyen en todas las estaciones con vientos de Levante. Las emisiones de la industria (central térmica y refinería) impactan en las poblaciones de La Línea y Puente Mayorga bajo el dominio de vientos de Poniente. Hay que tener en cuenta que puede haber una contribución a escala regional desde El Mediterráneo de sulfatos finos mezclado con V y Ni.
- Dos fuentes de Ni: la combustión de fuel oil (industria y tráfico marítimo) y la industria metalúrgica. El impacto de las emisiones de la metalurgia en las poblaciones de La Línea y Puente Mayorga con predominio de vientos de Poniente se detecta con una disminución del ratio V/Ni.
- Dos fuentes de La, una natural y una industrial caracterizada por elevados ratios La/Ce relacionado con los procesos FCC de refinería. El ratio La/Ce es superior al rango considerado natural en todas las estaciones en ambos escenarios a excepción de Los Barrios con predominio de viento de Poniente. El ratio ligeramente superior al natural obtenido en situación de Levante (0.7-0.9 en PM_{10} y 0.8 en $PM_{2.5}$) en todas las estaciones de muestreo puede deberse al transporte de masas envejecidas que aumenten los niveles de este elemento en toda la Bahía de Algeciras o el aporte de La por alguna fuente no identificada claramente. El impacto de las emisiones de refinería se han identificado en La Línea y Los Barrios, pero especialmente en la estación de Puente Mayorga bajo el predominio de vientos de Poniente.

Figura 5.26.- Diagramas triangulares CeLaV para concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenidas en las estaciones de La Línea (LL), Los Barrios (LB) y Puente Mayorga (PM) durante el periodo de estudio (enero 2006- enero 2007) en los dos escenarios considerados, Levante y Poniente.



5.3.6 Evolución temporal de diferentes componentes en PM_{10} y $PM_{2.5}$

La composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$ de las muestras obtenidas en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga ha sido representada en diagramas temporales con objeto de caracterizar la evolución estacional de los elementos y compuestos analizados por grupos principales: materia mineral (Al_2O_3 , Fe, Sr, Ca), compuestos inorgánicos secundarios (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+), aerosol marino (Na, Cl, Mg), carbono no mineral (OC+EC) y Sb y dos asociaciones de metales de origen industrial: Cr, Mn, Ni, y V, La y Co.

De esta forma se podrá discriminar la existencia de tendencias estacionales y posibles influencias de las variables meteorológicas propias de cada época en la concentración de partículas. Esto es posible ya que se dispone de datos de un periodo de dos años completos (enero 2006-diciembre 2007). La tendencia anual de un componente va a depender de las fuentes que lo emiten, las características termodinámicas y la dinámica atmosférica de la zona de estudio. Además, se obtendrá información sobre el origen local o externo de la fuente que emite el elemento en función del impacto sincrónico o no de las emisiones en las estaciones de muestreo. También discriminará grupos de elementos con evoluciones temporales similares y que están relacionados con potenciales fuentes de material particulado en el Campo de Gibraltar.

El aerosol marino presenta una evolución muy similar en las estaciones de La Línea y Puente Mayorga en PM_{10} . No se observa una tendencia estacional clara en ninguna estación ya que la evolución temporal de este componente se caracteriza por picos máximos de frecuencia irregular durante todo el periodo de estudio (Figura 5.27).

En $PM_{2.5}$ se observa una clara reducción del aporte de aerosol marino tanto en La línea como en Los Barrios debido a la granulometría fundamentalmente gruesa de este componente. Al igual que en la fracción PM_{10} no se observa patrones claros de estacionalidad.

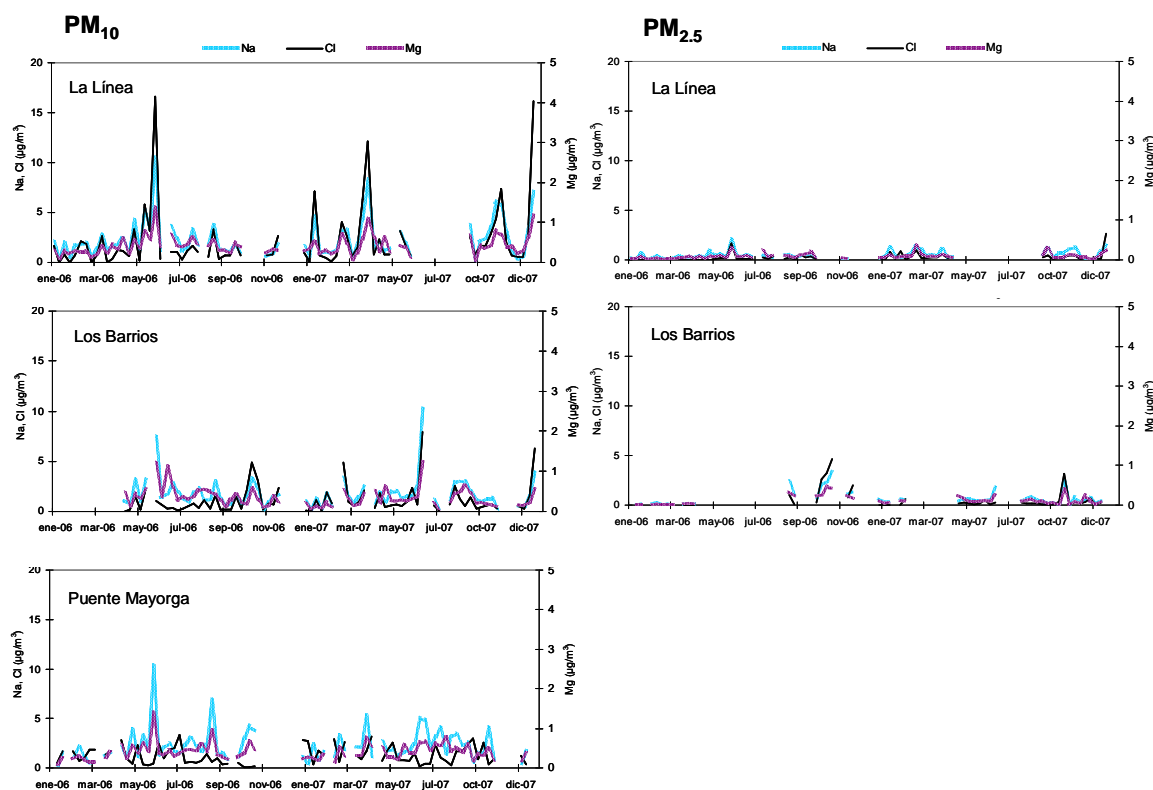


Figura 5.27.-Series temporales de concentraciones medias diarias de los elementos considerados en el aerosol marino (Na, Mg y Cl) en PM₁₀ y PM_{2.5} (µg/m³) en La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga en el periodo enero de 2006-diciembre de 2007.

En la Figura 5.28 se muestra la variación temporal de la Materia Mineral (Ca, Fe, Al₂O₃, Sr) en PM₁₀ y PM_{2.5}.

Las concentraciones máximas de los elementos crustales en las estaciones de La Línea y Los Barrios se han registrado durante los meses de verano. Esto es debido a la mayor resuspensión del suelo por la intensificación de la actividad convectiva y la mayor aridez.

Además, en todas las estaciones de muestreo se han registrado altos niveles diarios de materia mineral durante todo el periodo de estudio. Estos eventos coinciden con la llegada de masas de aire cargadas de material particulado de origen sahariano siendo más importante en los meses de verano.

En PM_{2.5} el aporte de este componente se reduce considerablemente en las dos estaciones (Los Barrios y La Línea), debido a la granulometría fundamentalmente gruesa de los elementos crustales. En esta fracción es difícil la interpretación de la tendencia estacional debido a la falta de datos en las estaciones estivales.

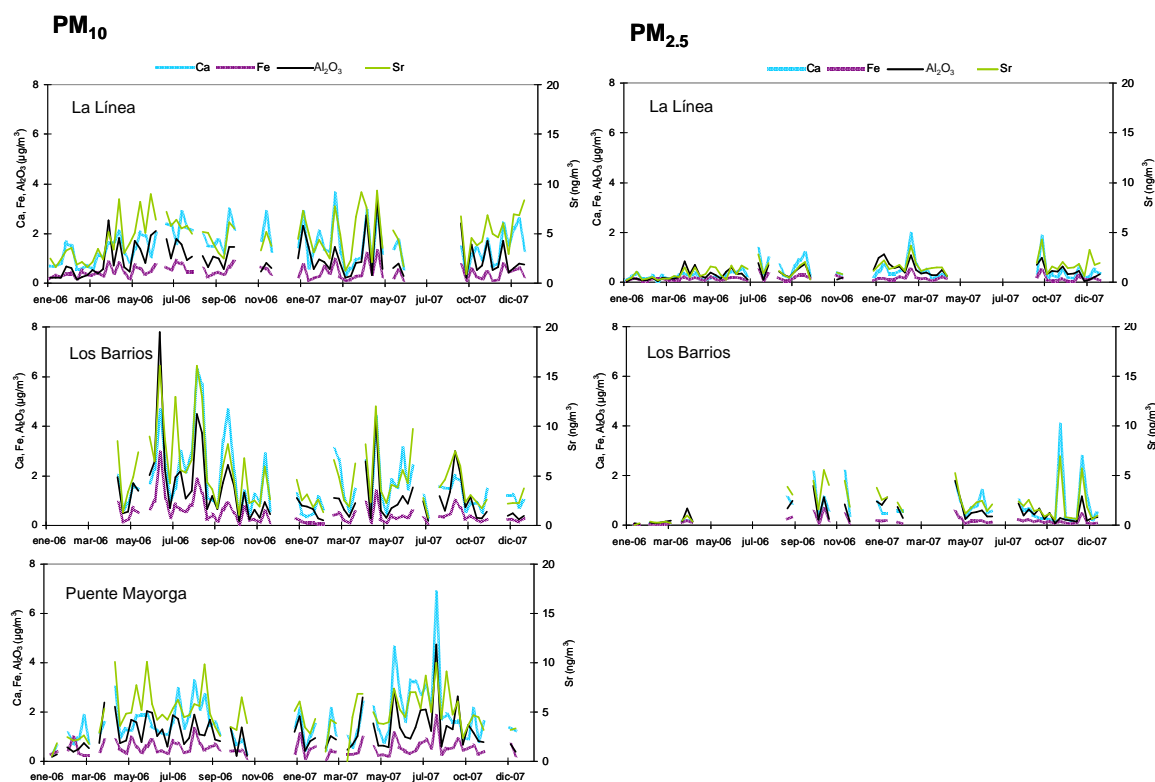


Figura 5.28.-Series temporales de concentraciones medias diarias de los elementos mayores considerados en la materia mineral (Al_2O_3 , Fe, Sr y Ca) en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga en el periodo enero de 2006-diciembre de 2007.

La variación temporal de la concentración de CIS analizadas en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones del Campo de Gibraltar está representada en la Figura 5.29. La evolución temporal de los niveles de SO_4^{2-} se caracteriza por concentraciones más elevadas en verano-otoño, aunque a lo largo de todo el año se registran episodios altos, alternando con episodios de baja concentración de SO_4^{2-} . Esta tendencia estacional se puede deber a las condiciones oxidantes del SO_2 más favorables en verano que en invierno. El hecho de que las series temporales de este compuesto sean claramente paralelas en los tres emplazamientos se debe a su carácter secundario conjuntamente a su distribución fina. Su origen está principalmente relacionado con las emisiones industriales de la zona aunque puede haber una contribución externa de este contaminante.

Los niveles de NO_3^- no presentan una tendencia estacional definida a diferencia de lo usualmente registrado en estaciones de fondo urbano de España (Querol et al., 2006), con máximas concentraciones en invierno y mínimas en verano. Este compuesto se presenta comúnmente como NH_4NO_3 , que es inestable termodinámicamente en forma sólida a altas temperaturas (Stelson and Seinfeld, 1982; Harrison & Msibi, 1994; Park et al., 2005).

La elevada disponibilidad de NaCl en la zona de estudio favorece la formación de NaNO_3 en verano. Por lo tanto este compuesto no presenta estacionalidad con predominio de NH_4NO_3 durante los periodos fríos y NaNO_3 en los periodos cálidos.

Igualmente, el NH_4^+ no presenta una estacionalidad definida ya que está asociado a SO_4^{2-} y NO_3^- . Las mayores concentraciones de este compuesto se observan en verano debido a la mayor formación de SO_4^{2-} debido a la oxidación del SO_2 formando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. En invierno está asociado además al NO_3^- , como NH_4NO_3 .

En $\text{PM}_{2.5}$ es difícil interpretar la estacionalidad de estos compuestos debido a la falta de datos en periodos amplios.

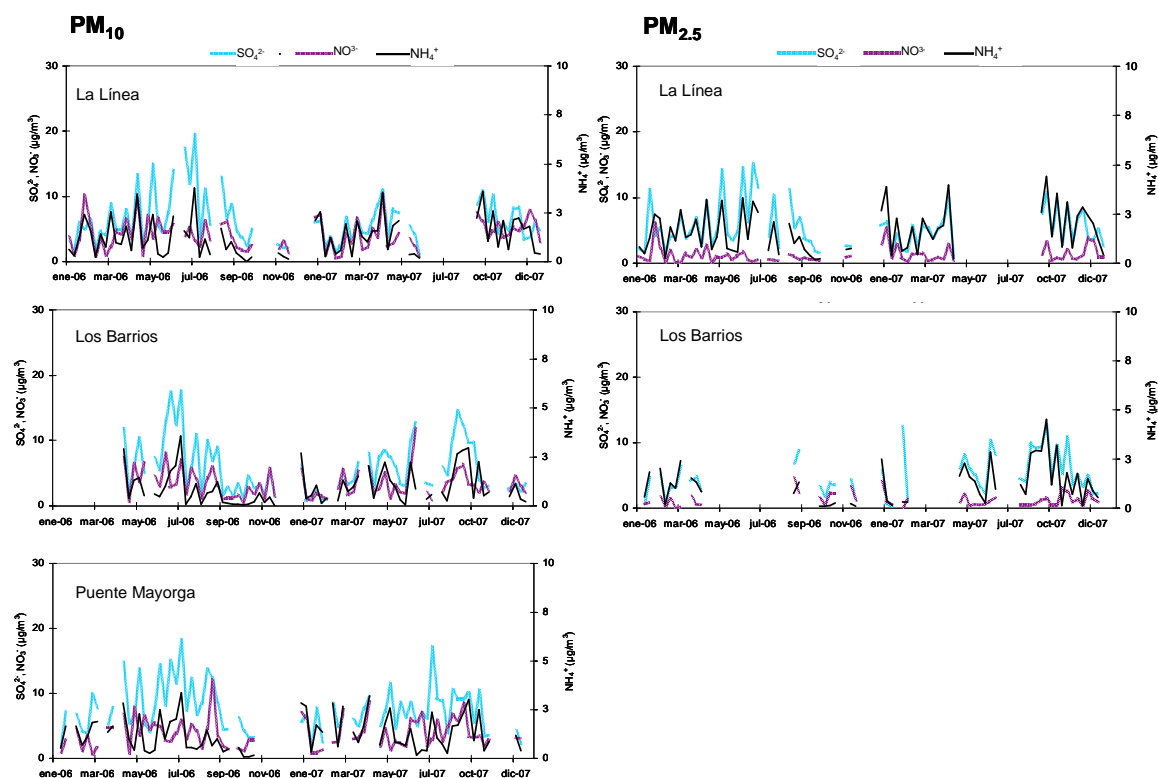


Figura 5.29.-Series temporales de concentraciones medias diarias de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga durante el periodo enero de 2006-diciembre de 2007.

En la Figura 5.30 se ha representado la evolución temporal de la concentración de carbono no mineral (OC+EC) y Sb. En zonas urbanas, el OC+EC suele presentar valores más elevados en invierno debido a la concentración de las emisiones del tráfico en capas superficiales por inversión térmica. En este caso no existe una tendencia invernal clara con valores similares durante todo el año. Si que existe una cierta correlación con Sb, elemento emitido mayoritariamente por el desgaste de los frenos, que indica un origen parcial relacionado con el tráfico rodado. No obstante hay que tener en cuenta un importante aporte industrial. En la estación de Puente Mayorga se observan elevadas concentraciones de OC+EC que se relaciona con las emisiones industriales localizadas en las inmediaciones de la estación de muestreo.

Como se observa en la Figura 5.30 estos elementos (OC+EC y Sb) no presentan un patrón de estacionalidad característico en ninguna fracción.

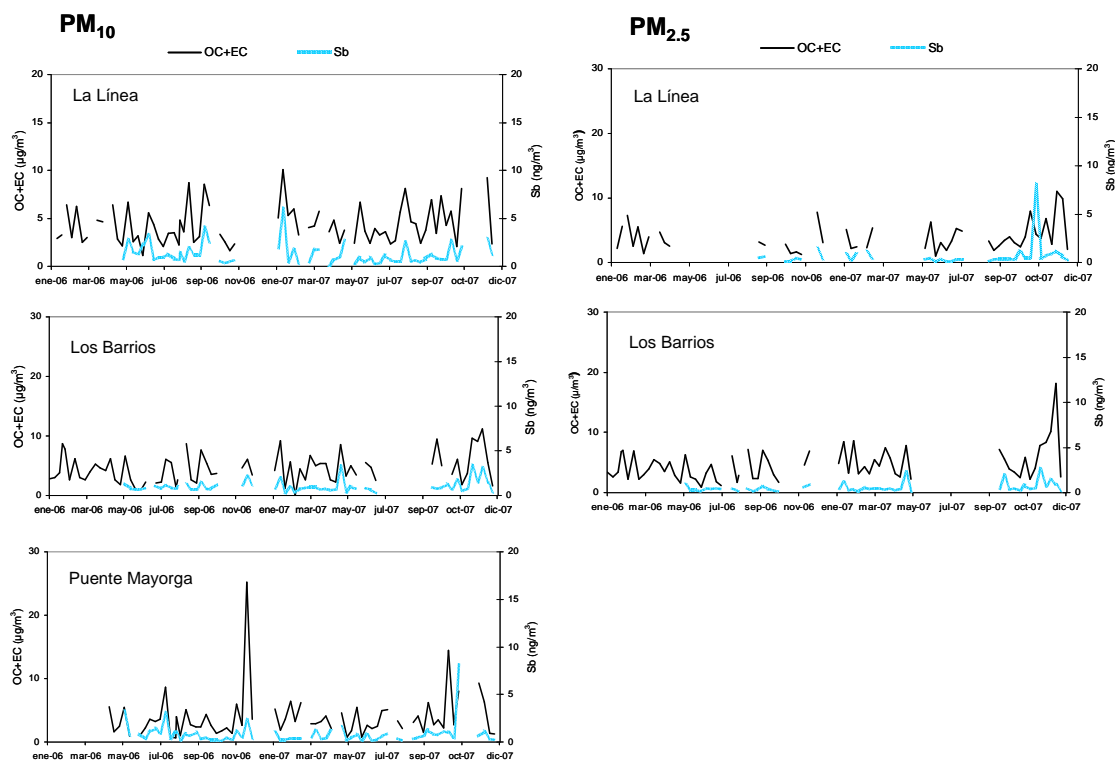


Figura 5.30.-Series temporales de concentraciones medias diarias de carbono no mineral (OC+EC) y Sb en PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga durante el periodo enero de 2006-diciembre de 2007.

Se han representado la variación de las dos agrupaciones de metales de interés según las actividades industriales presentes. Cr, Mn y Ni como marcadores de la actividad metalúrgica y V, La y Co como elementos traza relacionados con la actividad refinera (Figura 5.18 y Figura 5.19).

La variación de concentración de estos elementos en PM₁₀ y PM_{2.5} (Cr, Mn, V y Ni) se caracteriza por máximos esporádicos que se registran alternativamente en La Línea y Los Barrios, lo que indica un origen local en la zona industrial del Campo de Gibraltar, dependiendo su concentración ambiental de la dirección del viento y de los ratios de emisión. En las tres estaciones se observa una evolución sincrónica de la concentración de Cr, Mn y Ni, marcando un origen común para estos elementos (Figura 5.31).

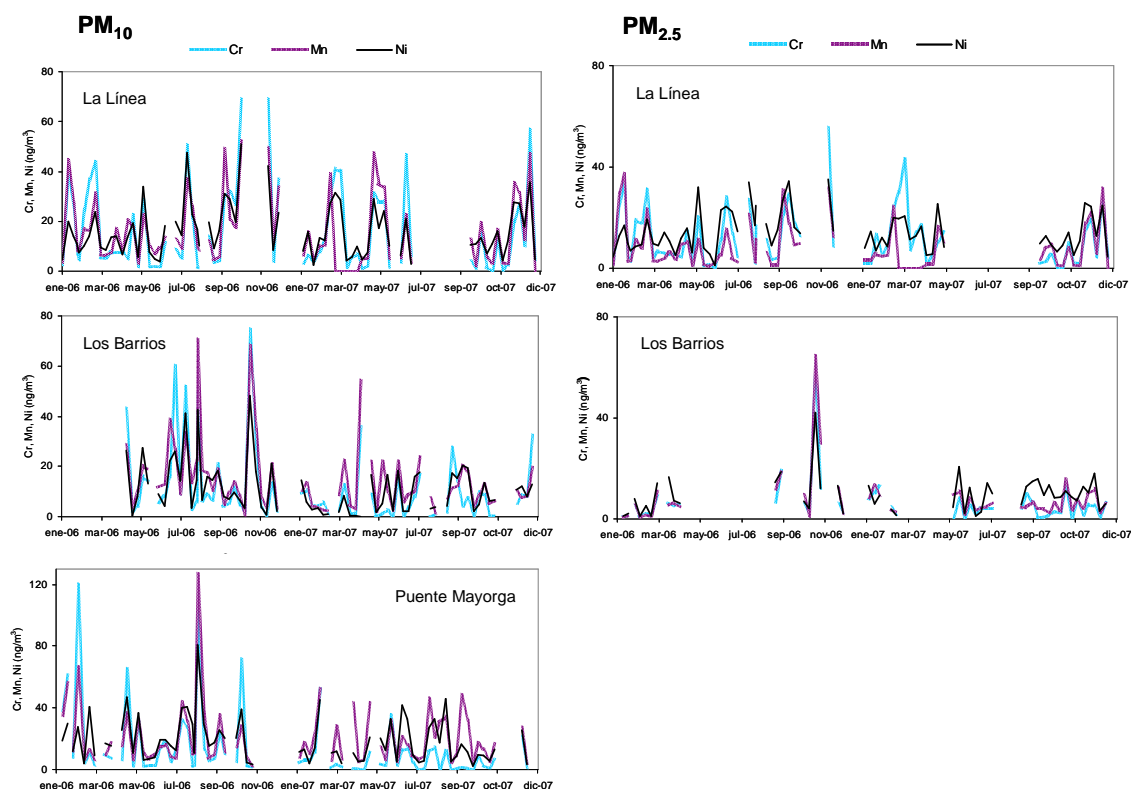


Figura 5.31.-Series temporales de las concentraciones medias diarias de Cr, Mn y Ni en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga durante el periodo enero de 2006-diciembre de 2007.

Las concentraciones de Co y La presentan una evolución sincrónica en las tres estaciones, especialmente en La Línea y Puente Mayorga. Su evolución temporal se caracteriza por picos esporádicos durante todo el periodo sin ninguna estacionalidad definida (Figura 5.32). Hay que destacar las elevadas concentraciones de La y Co obtenidas en Puente Mayorga respecto a las demás estaciones debido a su ubicación próxima a los focos emisores del complejo refinero de San Roque.

En la mayoría de los casos los episodios de alta concentración de La y Co van acompañados de elevados niveles de V, sin embargo también se observa picos esporádicos no

sincrónicos con elevadas concentraciones de La y Co. La concentración de V registrada en las estaciones de estudio puede tener varios orígenes debido a que la combustión de fuel oil, su principal fuente, está presente en las actividades refineras y el tráfico marítimo (Pandolfi et al., 2010). Así los episodios de elevadas concentraciones de V, La y Co posiblemente correspondan con el impacto de la refinería, mientras que elevadas concentraciones de V pueden deberse al impacto del tráfico marítimo en la Bahía de Algeciras.

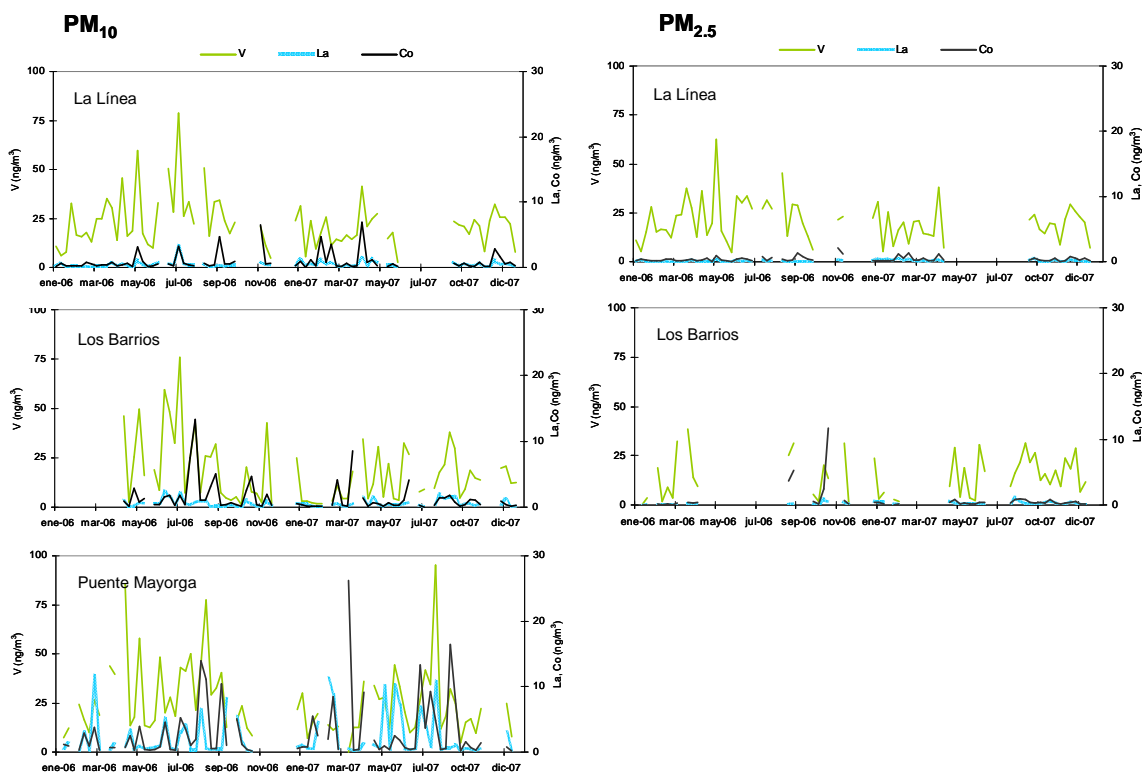


Figura 5.32.-Series temporales de las concentraciones de V, La y Co en PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga durante el periodo enero de 2006-diciembre de 2007.

5.3.7. Caracterización Química de los focos de emisión

Estas campañas se realizaron en agosto de 2003 y enero de 2004. La metodología y objetivos de estas campañas ya ha sido descrita en apartados anteriores. Estas campañas consisten básicamente en el seguimiento de la dispersión de los penachos y la caracterización de los niveles de fracciones granulométricas de MPA mediante el muestreo de $PM_{2.5}$ y PM_{10} para la posterior caracterización química de los diferentes focos industriales.

En la Figura 5.33 se presenta la localización aproximada de los muestreos de los penachos realizados en las dos campañas de medidas intensivas.

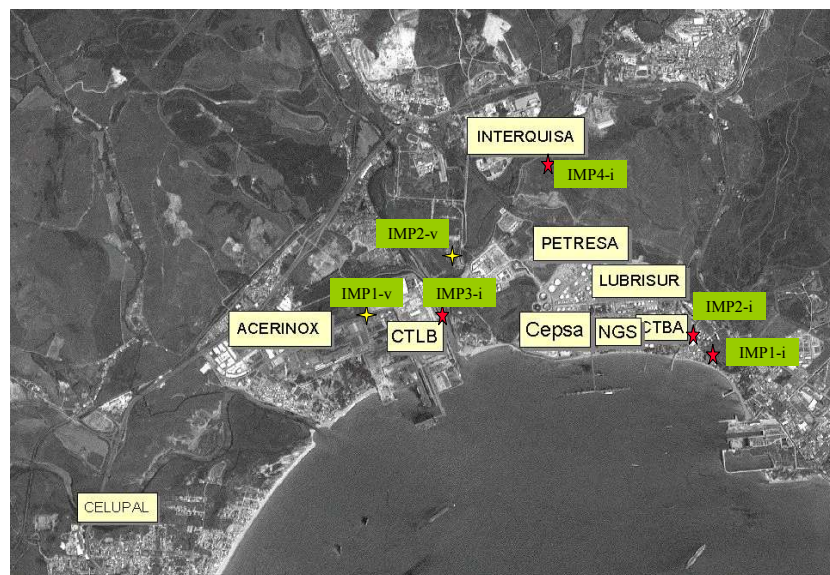


Figura 5.33.- Mapa de situación de las principales actividades industriales en el área del Campo de Gibraltar y de los muestreos de penachos llevados a cabo en la campaña de verano (agosto 2003; IMP-v) y de invierno (enero 2004; IMP-i).

En la Tabla 5.14 se resumen los datos de los muestreos realizados. Se presentan los resultados de los muestreos realizados el día 20 de agosto, al NW de la entrada principal de Acerinox (IMP1-v) y al NW de las instalaciones de CEPESA (IMP2-v). Durante la campaña de invierno la situación predominante fue de viento de Poniente. Durante los muestreos IMP1-i y IMP2-i se puede tener influencia de toda la actividad industrial ubicada al oeste de los puntos de muestreo; es decir del polígono de CEPESA, de la Central Térmica Los Barrios (CTLB) y de Acerinox, principalmente. Durante el muestreo IMP3-i se registró especialmente el impacto de Acerinox y probablemente de la CTLB. La muestra IMP4-i se tomó en las proximidades de INTERQUISA, al SE.

Tabla 5.14.-Ubicación y periodo de muestreo correspondientes a las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidas durante el desarrollo de las campañas de medidas intensivas.

Empresa	PM	Fecha	hora
IMP1-v Acerinox	PM ₁₀	20-8-03	16:35 a 18:35
IMP2-v Petroquímica	PM ₁₀	20-8-03	19:05 a 22:35
IMP1-i CEPESA (Desvío Pte. Mayorga)	PM ₁₀	26-1-04	17:13 a 19:30
IMP1-i CEPESA (Desvío Pte. Mayorga)	PM _{2,5}	26-1-04	17:15 a 19:30
IMP2-i Barriada Cepsa	PM ₁₀	27-1-04	13:02 a 15:20
IMP2-i Barriada Cepsa	PM _{2,5}	27-1-04	13:20 a 15:28
IMP3-i Acerinox entrada CTLB	PM ₁₀	27-1-04	16:38 a 17:42
IMP3-i Acerinox entrada CTLB	PM _{2,5}	27-1-04	16:36 a 17:45
IMP4-i INTERQUISA	PM ₁₀	28-1-04	16:23 a 18:31
IMP4-i INTERQUISA	PM _{2,5}	28-1-04	16:23 a 18:30

A continuación se describen los muestreos seleccionados como representativos de la actividad industrial y los niveles obtenidos para las diferentes fracciones granulométricas de material particulado.

Acerinox

El muestreo de las emisiones de la industria Acerinox se realizó en la puerta de acceso de la Central Térmica de Los Barrios el 27 de Enero de 2004. El viento fue racheado del Este. El muestreo con los captadores de alto volumen se realizó entre las 16:38 y 17:45 obteniéndose valores de 334 µgPM₁₀/m³ y 91 µgPM_{2.5}/m³. Con el espectrómetro láser GRIMM se registraron concentraciones medias de 80 µgPM₁₀/m³, 20 µgPM_{2.5}/m³ y 12 µgPM₁/m³. El 25% de las partículas PM₁₀ tienen un diámetro inferior a 2.5 µm, por lo que se tratan de partículas gruesas. Los máximos de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ fueron 237 µgPM₁₀/m³, 65 µgPM_{2.5}/m³ y 42 µgPM₁/m³.

Barriada CEPESA

El registro y muestreo de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ se efectuó entre las 12:17 y 15:36 h del día 27 de Enero de 2004. El viento también fue racheado del Este. El máximo en la concentración de partículas se obtuvo a las 12:20 h con un valor de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ de 866 µgPM₁₀/m³, 79 µgPM_{2.5}/m³ y 37 µgPM₁/m³ lo que supone un valor de PM_{2.5} de hasta un 9% de PM₁₀, tratándose por lo tanto de partículas gruesas. Este máximo coincidió con emisiones fugitivas producidas en Acerinox. El valor medio de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ obtenidos entre las 12:25 y 15:36 h fue de 47 µgPM₁₀/m³, 13 µgPM_{2.5}/m³ y 7 µgPM₁/m³, siendo la relación PM_{2.5}/PM₁₀ de 27%. Los filtros de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidos con los CAV alcanzaron concentraciones de 131 µgPM₁₀/m³ y 120 µgPM_{2.5}/m³. Se detectó un olor penetrante a hidrocarburos y no se tuvo constancia del impacto de SO₂.

INTERQUISA

El muestreo de INTERQUISA se realizó sobre la pista procedente de la salida de Guadarranque en la N-351 bajo viento de dirección Este entre las 16:23 y 18:30 del día 28 de Enero de 2004. Del registro continuo obtenido con GRIMM 1107 se ha diferenciado dos grupos de partículas: a) Entre las 16:23 y 16:47 h donde se registraron niveles medios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ de 149 µgPM₁₀/m³, 18 µgPM_{2.5}/m³ y 11 µgPM₁/m³. La proporción de PM_{2.5} en PM₁₀ es 12. y

b) Entre las 16:48 y 18:30 h se registraron niveles medios de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 de $34 \mu gPM_{10}/m^3$, $14 \mu gPM_{2.5}/m^3$ y $9 \mu gPM_1/m^3$. La proporción de $PM_{2.5}$ en PM_{10} es 42%, superior a la anterior.

CEPSA (Puente Mayorga)

El muestreo se realizó el día 26 de Enero de 2004 entre las 17:12 y 19:16 h bajo vientos de componente Este, detectándose niveles de $75 \mu gSO_2/m^3$. Los niveles medios de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 obtenidos entre las 17:48 y 19:16 fueron de $16 \mu gPM_{10}/m^3$, $10 \mu gPM_{2.5}/m^3$ y $6 \mu gPM_1/m^3$ con una relación $PM_{2.5}/PM_{10}$ igual al 60%. Durante el muestreo se alcanzó un valor máximo de $29 \mu gPM_{10}/m^3$, $15 \mu gPM_{2.5}/m^3$ y $11 \mu gPM_1/m^3$.

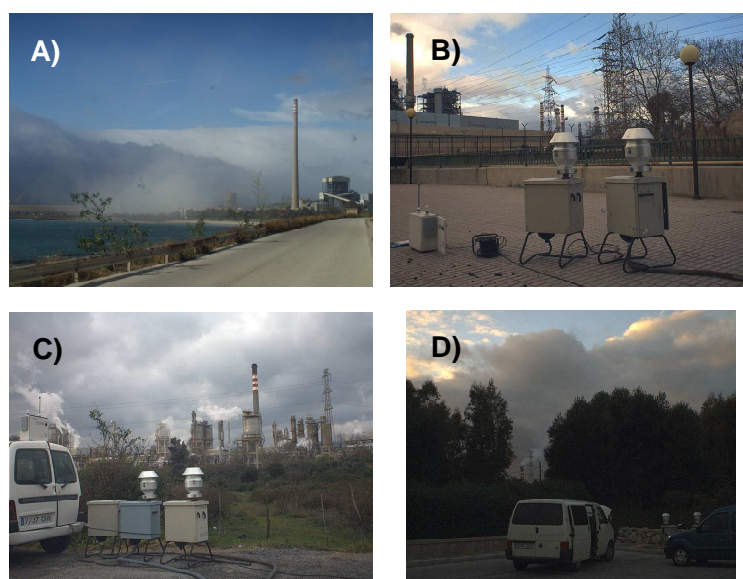


Figura 5.33.-Muestreo de las emisiones industriales en El Campo de Gibraltar. A) Acerinox, B) Barriada CEPSA, C) INTERQUISA y D) CEPSA (Puente Mayorga).

En la Tabla 5.15 se presentan las concentraciones de elementos mayores ($\mu g/m^3$) y traza (ng/m^3) en PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenidas durante los muestreos citados

Los perfiles químicos identificados en los muestreos de los penachos atribuidos a Acerinox están representados por la asociación de Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, W, Zn, Mo, Pb y Co entre otros.

En el muestreo IMP2-i, realizado en la Barriada CEPSA, destaca también la alta concentración de V, Ni, La y Co, lo que puede deberse a la mayor influencia de las emisiones procedentes del complejo petroquímico. Como se ha mencionado previamente, V y La son trazadores de las emisiones de refinerías y plantas petroquímicas.

Ni es un trazador de Acerinox y de CEPSA. En la Tabla 5.15 se observa que durante los muestreos de los penachos atribuibles a Acerinox, Ni presenta un granulometría relativamente

fina (69% del Ni en PM_{2.5} respecto a PM₁₀) mientras que los atribuidos a CEPSA la granulometría es más fina (82% del Ni en PM_{2.5} respecto a PM₁₀). Cabe destacar los resultados obtenidos en la Barriada de CEPSA, con concentraciones muy elevadas de Ni en PM₁₀ (>150 ng/m³). Esta concentración, aunque puntual, puede considerarse elevado si se compara con el valor guía propuesto por la UE como valor medio anual recomendado (20 ngNi/m³ en PM₁₀, UE 2004). Hay que tener en cuenta que el valor objetivo corresponde con la media anual. Estas elevadas concentraciones de Ni son atribuidas a las emisiones de CEPSA aunque en ocasiones puede haber una cierta contribución de las emisiones de Acerinox.

Tabla 5.15.-Composición química de las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} de las emisiones de actividades industriales representativas de El Campo de Gibraltar.

	ACERINOX Refinería		ACERINOX		Barriada CEPSA		Interquisa		CEPSA (Pte.Mayorga)	
	20/08/2003 PM ₁₀	20/08/2003 PM ₁₀	27/01/2004 PM ₁₀	27/01/2004 PM _{2.5}	27/01/2004 PM ₁₀	27/01/2004 PM _{2.5}	28/01/2004 PM ₁₀	28/01/2004 PM _{2.5}	26/01/2004 PM ₁₀	26/01/2004 PM _{2.5}
µg/m ³	IMP1-v	IMP2-v	IMP3-i		IMP2-i		IMP4-i		IMP1-i	
PM	110	41	334	91	131	120	78	60	54	43
C total	12.1	3.00	26.8	16.2	16.1	8.60	15.5	3.80	19.2	13.1
Al ₂ O ₃	6.40	1.70	6.20	1.90	2.50	0.90	< 0.01	0.80	0.50	0.70
Ca	9.80	1.40	11.2	2.60	3.80	1.40	1.00	0.70	1.20	0.60
K	1.00	0.30	1.00	0.50	0.30	0.20	0.10	0.10	0.20	0.10
Na	2.20	1.00	2.40	0.90	0.90	0.40	0.30	0.20	0.90	0.30
Mg	1.70	0.30	1.30	0.50	0.30	0.20	0.10	0.10	0.20	0.10
Fe	2.60	0.50	13.3	7.40	1.40	0.80	0.20	0.20	0.30	0.20
P	0.10	< 0.01	1.40	0.60	0.10	< 0.01	0.10	0.10	1.40	0.30
SO ₄ ²⁻	15.5	6.00	3.40	3.00	16.1	16.7	2.50	2.60	8.30	7.40
NO ₃ ⁻	8.00	3.20	1.20	1.10	0.90	0.60	0.90	0.70	1.10	0.80
Cl ⁻	1.90	1.40	5.40	4.20	2.40	2.20	0.60	1.30	2.20	2.00
NH ₄ ⁺	2.30	1.50	1.30	2.00	4.80	5.20	1.00	1.20	3.00	2.60
ng/m ³										
Li	1.10	0.40	22.1	18.9	1.60	1.20	0.20	0.10	0.70	0.20
Ti	216	41.0	214	34.0	76.0	49.0	21.0	11.0	23.0	6.00
V	35.0	16.0	22.0	11.0	71.0	64.0	1.00	1.00	38.0	29.0
Cr	183	15.0	2791	1720	158	100	1.00	4.00	2.00	4.00
Mn	162	9.00	1183	975	87.0	70.0	14.0	8.00	7.00	4.00
Co	0.40	0.40	21.0	12.0	8.00	7.00	4.00	1.00	3.00	2.00
Ni	39.0	14.0	1612	1119	156	128	2.00	4.00	46.0	34.0
Cu	< 0.01	31.0	267	216	66.0	69.0	146	61.0	41.0	14.0
Zn	256	124	939	643	166	123	< 0.01	< 0.01	67.0	18.0
Ga	0.60	0.30	5.60	3.80	1.10	0.80	0.20	0.10	0.30	0.20
As	1.20	0.10	9.90	8.00	1.50	1.10	1.10	0.90	1.20	0.90
Sr	5.60	5.80	33.4	9.40	9.40	2.20	0.80	2.70	3.50	1.80
Y	0.30	2.70	1.20	1.30	0.20	< 0.01	0.20	0.90	0.20	0.40
Zr	< 0.01	32.0	320	263	147	151	143	151	115	136
Nb	1.30	0.30	4.70	1.90	1.10	0.90	0.70	0.70	0.70	0.70
Mo	49.0	72.0	881	481	155	37.0	28.0	36.0	11.0	14.00
Cd	2.20	0.40	4.20	3.30	0.60	0.50	0.30	0.70	0.10	0.70
Sn	< 0.01	5.10	93.5	28.3	30.6	32.4	7.70	7.10	5.80	8.50
Sb	0.80	0.50	6.70	4.70	1.80	1.40	1.00	0.40	1.30	0.60
Ba	329	71.0	124	16.0	28.0	21.0	6.00	4.00	39.0	22.0
La	0.70	3.60	1.50	0.60	9.50	5.40	< 0.01	0.30	3.80	1.90
Ce	1.10	2.10	2.90	1.10	1.30	0.60	< 0.01	0.60	1.50	0.40
W	0.50	0.10	8.80	6.20	0.70	0.50	0.20	0.20	0.30	0.20
Tl	< 0.01	< 0.01	0.20	0.10	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Pb	62.0	3.00	306	285	34.0	31.0	4.00	4.00	4.00	2.00
Bi	0.20	< 0.01	2.70	2.20	0.30	0.30	0.10	0.10	< 0.01	< 0.01
Th	0.30	0.50	0.60	0.20	0.10	< 0.01	< 0.01	0.10	< 0.01	0.10
U	0.10	1.20	< 0.01	0.70	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.50	< 0.01	0.20

5.3.8 Contribución de fuentes de MPA en PM₁₀ y PM_{2.5}

Mediante la aplicación del modelo receptor PMF (Positive Matriz Factorization) se han identificado los perfiles geoquímicos de las principales fuentes de material particulado atmosférico a la fracciones PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

El número de variables consideradas en la aplicación del modelo receptor PMF varía según la fracción y la estación de muestreo consideradas. En conjunto se han seleccionado todos los elementos mayoritarios analizados directamente (C total, Al, Ca, K, Na, Mg, Fe, SO₄²⁻, NO₃⁻, P, Cl y NH₄⁺) y algunos elementos traza (Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Cd, Sn, Sb, La y Pb). Las matrices de datos están compuestas por muestras diarias de especiación química de PM₁₀ (71 muestras en La Línea, 64 en los Barrios y 73 en Puente Mayorga) y muestras de PM_{2.5} (67 muestras en La Línea y 44 en Los Barrios).

La concentración de MPA estimada por el modelo PMF es muy similar a la obtenida empíricamente en las tres estaciones de muestreo (Figura 5.34). Los coeficientes de correlación obtenidos entre ambas concentraciones diarias son elevados en PM₁₀ (R²= 0.77-0.85) y PM_{2.5} (R²= 0.67-0.71).

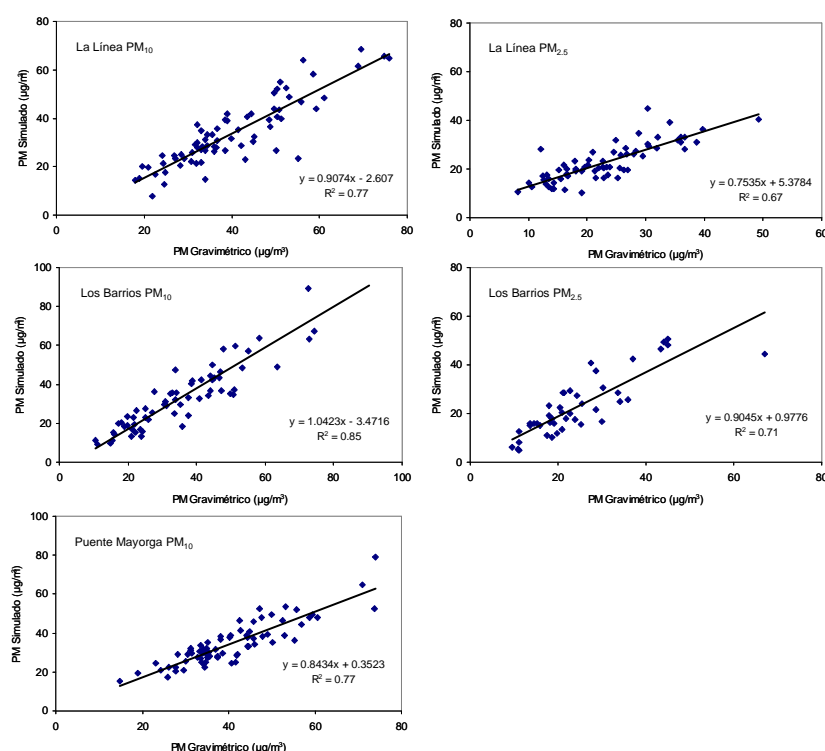
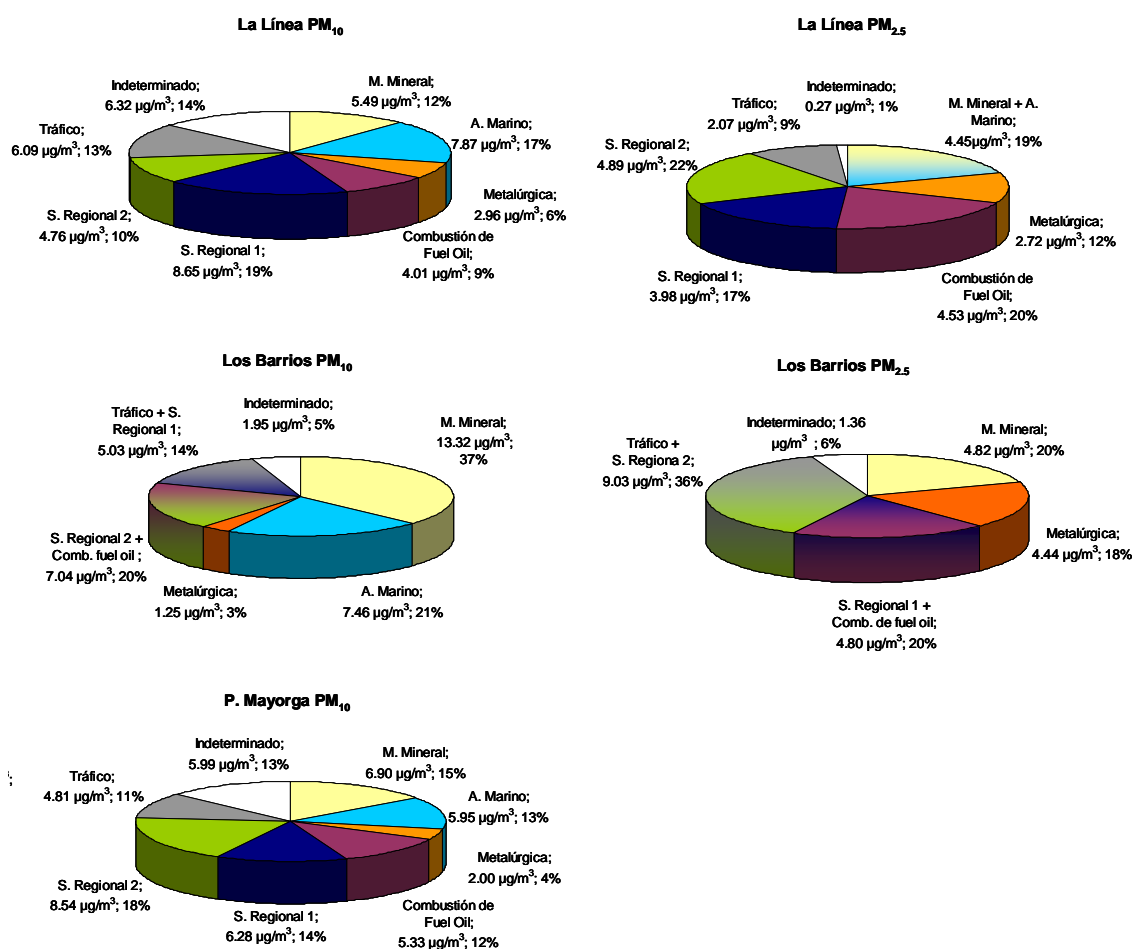


Figura 5.34.-Comparación entre la concentración de MPA analizado y simulado (µg/m³) en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

La aplicación del modelo PMF ha permitido discriminar 7 fuentes de MPA en El Campo de Gibraltar. En las Figuras 5.36-5.40 se resumen los perfiles geoquímicos de los factores obtenidos en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga. En estos gráficos se muestra la varianza explicada y la contribución (μg elemento o compuesto/g fuente) de cada variable considerada a cada factor o fuente.

Según los perfiles geoquímicos obtenidos para cada fuente se han definido como: 1) Materia Mineral, 2) Aerosol Marino, 3) Combustión de fuel oil, 4) Metalúrgica, 5) Secundario Regional 1, 6) Secundario Regional 2, 7) Tráfico. Estas fuentes han sido identificadas en ambas fracciones (PM₁₀ y PM_{2.5}) pero con algunas diferencias como se describe a continuación. Además Estas fuentes en algunas estaciones no aparecen diferenciados, ya que las variables químicas que los definen está mezclados en un factor. El aporte promedio anual de estas fuentes a los niveles de MPA en las estaciones del Campo de Gibraltar durante el periodo 2006-2007 se muestra en la Figura 5.35.

Figura 5.35.-Aporte medio anual en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga entre enero de 2006 y diciembre de 2007.



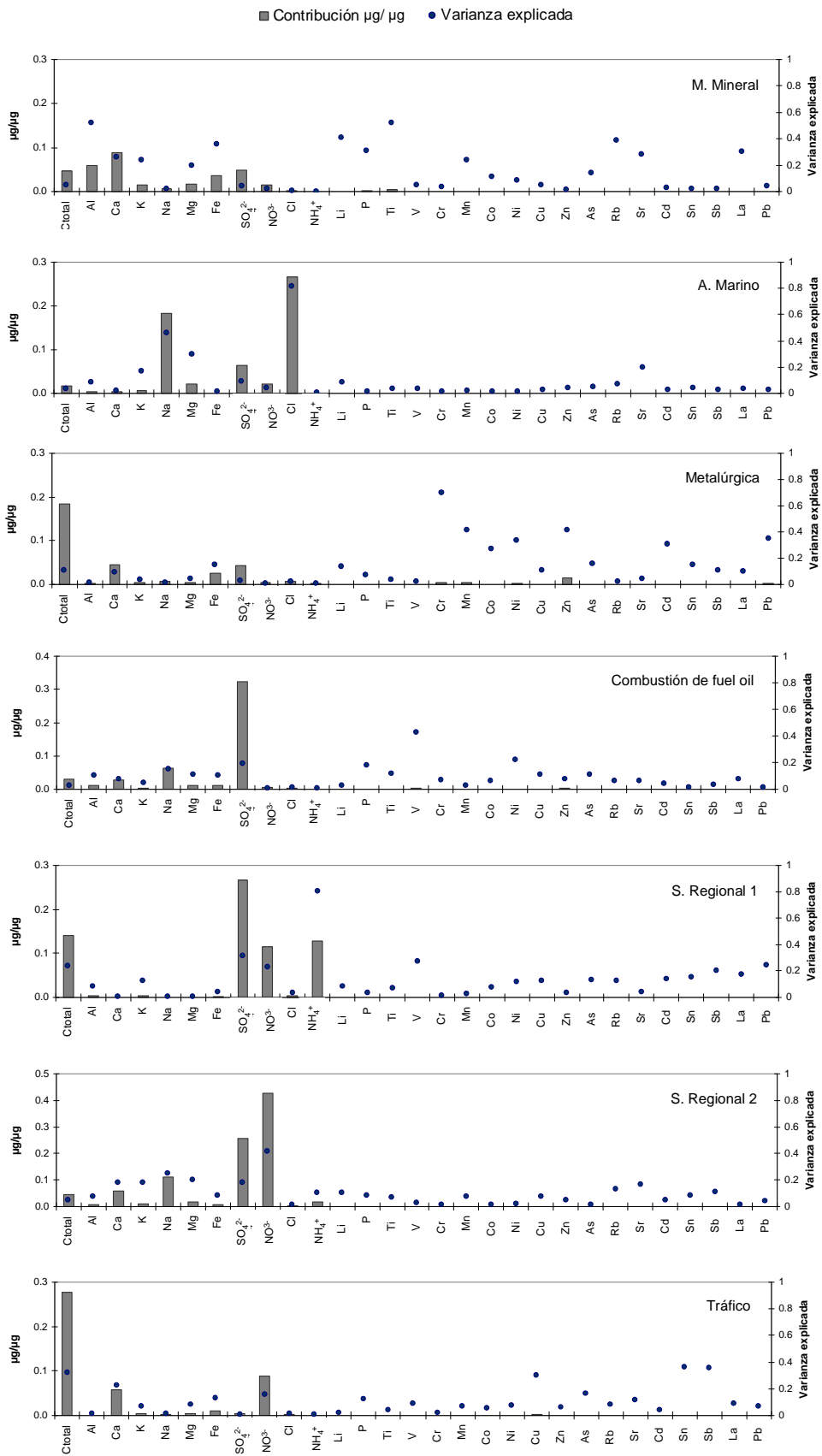


Figura 5.36.-Perfiles geoquímicos de los factores obtenidos de la aplicación del modelo PMF a las muestras de PM₁₀ en la estación de La Línea.

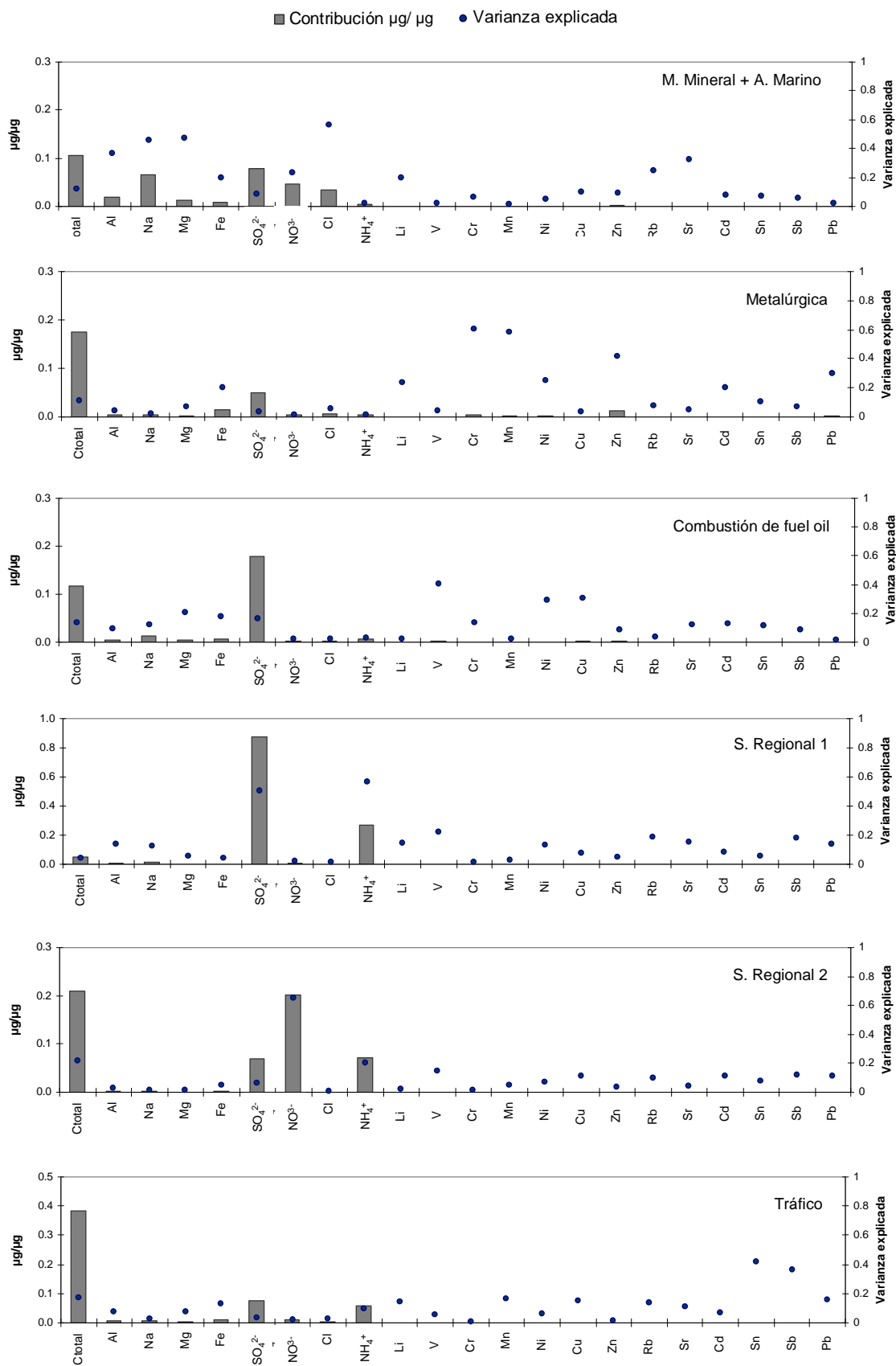


Figura 5.37.-Perfiles geoquímicos de los factores obtenidos de la aplicación del modelo PMF a las muestras de PM_{2.5} en la estación de La Línea.

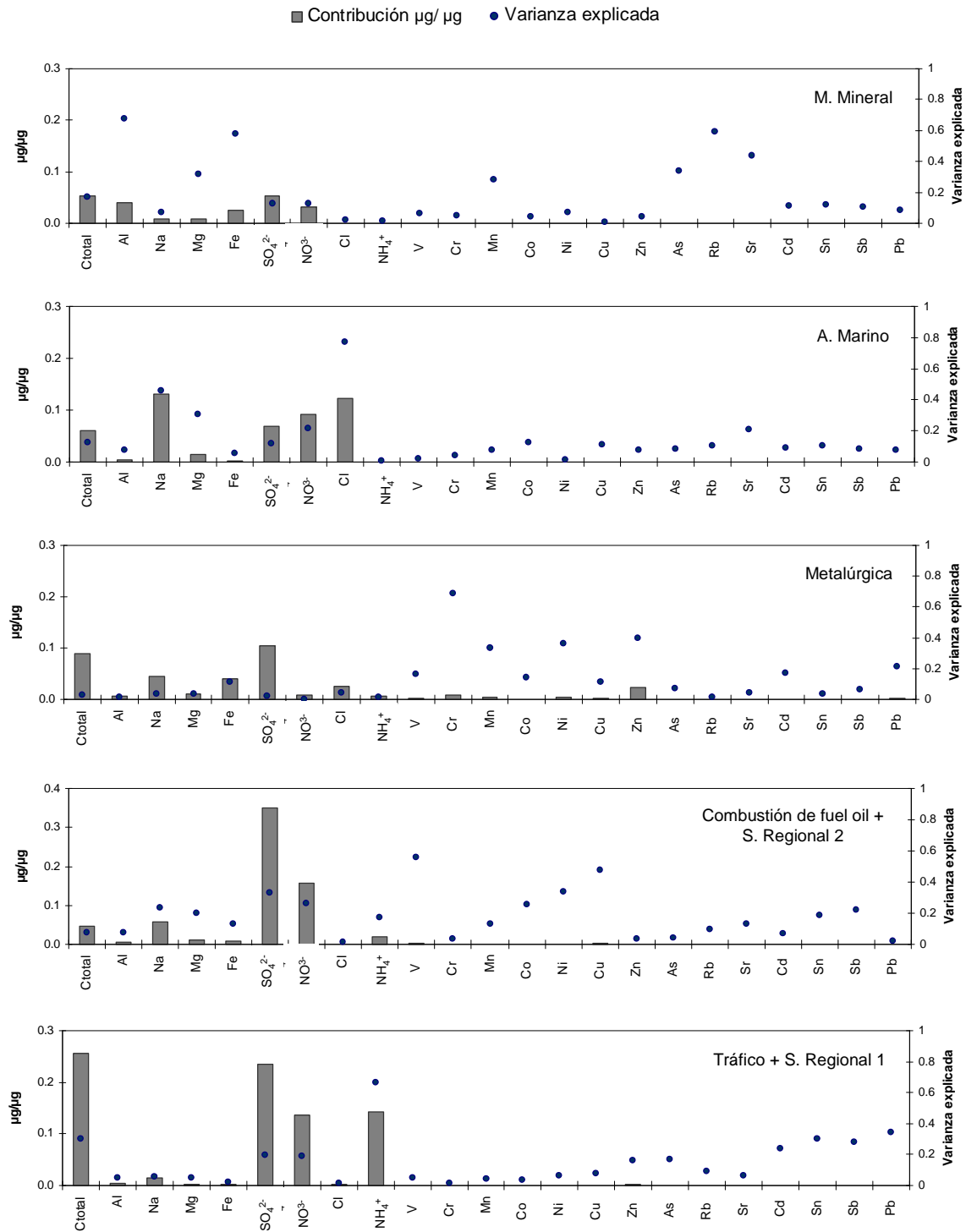


Figura 5.38.-Perfiles geoquímicos de los factores obtenidos de la aplicación del modelo PMF a las muestras de PM₁₀ en la estación de Los Barrios.

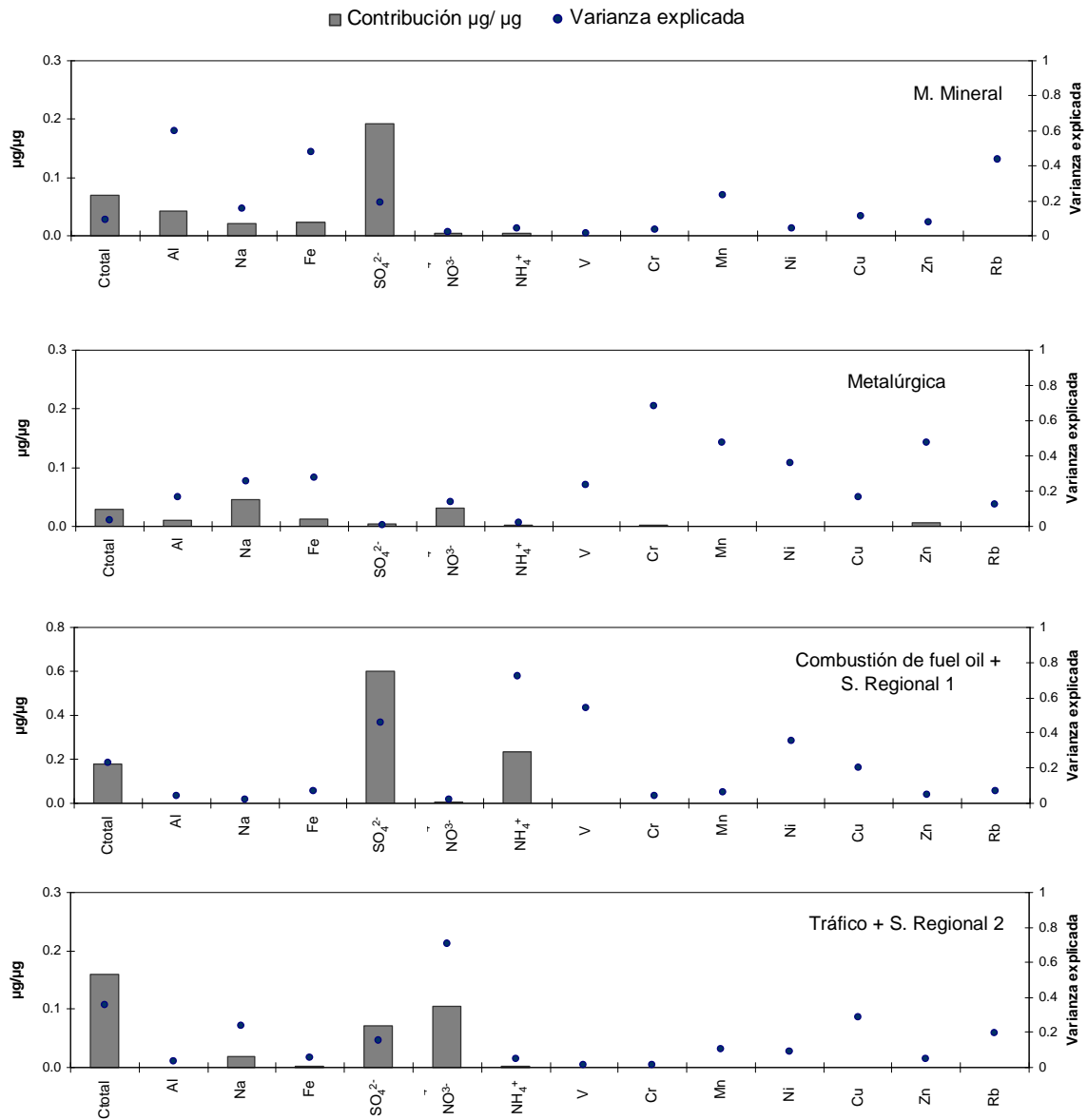


Figura 5.39.-Perfiles geoquímicos de los factores obtenidos de la aplicación del modelo PMF a las muestras de $PM_{2.5}$ en la estación de Los Barrios.

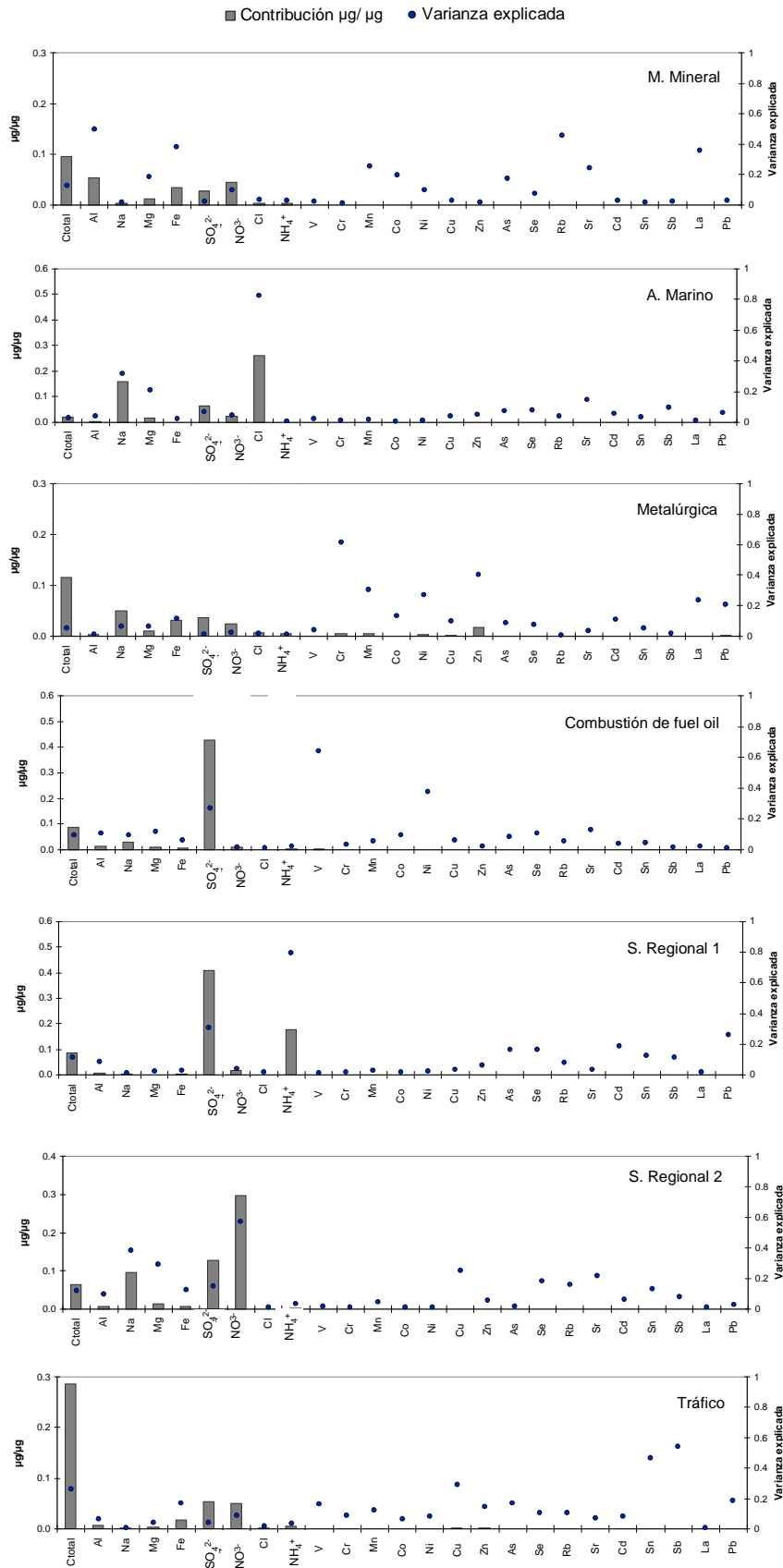


Figura 5.40-Perfiles geoquímicos de los factores obtenidos de la aplicación del modelo PMF a las muestras de PM₁₀ en la estación de Puente Mayorga.

Esta técnica estadística ha permitido cuantificar el aporte diario y anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de cada fuente a los niveles de MPA en las estaciones de muestreo de El Campo de Gibraltar. A partir de los aportes diarios de cada factor se ha estudiado la evolución temporal de las fuentes obtenidas en PM₁₀ y PM_{2.5} en Campus y El Arenosillo entre enero de 2006 y diciembre de 2007 (Figura 5.39 y Figura 5.40). Con objeto de caracterizar más detalladamente las fuentes de MPA y teniendo en cuenta las características meteorológicas singulares del Campo de Gibraltar, se ha calculado el promedio anual del aporte de las fuentes identificadas con predominio de vientos de Levante y Poniente (Tabla 5.16).

El aporte de *Materia Mineral* definido por la presencia de trazadores de origen crustal como Al₂O₃, Mg, Fe, Li, Ti, Rb, Sr y La, entre otros, ha sido identificado tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5} en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga. En la estación de La Línea en el perfil geoquímico de este factor en PM_{2.5} aparecen variables o trazadores típicos del aerosol marino (Na, Cl), por lo que el factor obtenido en esta estación resulta de la suma del aporte de la fuente Materia Mineral y Aerosol Marino (Figura 5.36).

El mayor aporte de Materia Mineral se ha registrado en la estación de Los Barrios con un aporte promedio igual a $13.32 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ lo que supone un 37% de la masa de PM₁₀. En las estaciones de La Línea y Puente Mayorga, el aporte promedio de Materia Mineral fue de $5.49 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $6.90 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$. En PM_{2.5}, este factor ha aportado un promedio anual menor en todas las estaciones con un aporte promedio de $4.45 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ (19%) y $4.82 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ (20%) en las estaciones de La Línea y Los Barrios, respectivamente. Aunque el aporte es similar, no hay que olvidar que en la estación de La Línea en la fracción PM_{2.5} el aporte de Material Mineral está mezclado con el aporte de Aerosol Marino.

El perfil geoquímico de esta fuente se asocia principalmente al aporte de materia mineral de origen natural procedente del Norte de África, la resuspensión de los suelos y al aporte relacionado con actividades antrópicas como la resuspensión provocada por el tráfico rodado, actividades de construcción y demolición...etc. El mayor aporte de materia mineral en la estación de Los Barrios probablemente se relacione con una mayor resuspensión del suelo, ya que es la estación situada más en el interior.

Considerando los dos escenarios de vientos dominantes (Levante y Poniente), se observa como la mayor concentración de esta fuente ocurre durante el predominio de viento de Poniente en todas las estaciones, con una concentración máxima de $19.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ registrada en la estación de Los Barrios (Tabla 5.16). Aunque también hay que destacar la elevada concentración de Materia Mineral registrada en Los Barrios en situación de Levante ($10.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Esto puede deberse al aporte de material mineral desde las poblaciones ubicadas en la Bahía de Algeciras y

las zonas industriales, donde el tráfico pesado contribuye de forma significativa en la resuspensión del suelo.

Como se observa en la Figura 5.39, la fuente de Materia Mineral presenta una estacionalidad caracterizada por máximos niveles en verano y mínimos en invierno. Esta tendencia se observa en las tres estaciones de muestreo y de manera más significativa en la fracción PM₁₀. Esta estacionalidad se debe a una mayor resuspensión local debido a la menor precipitación y por tanto mayor aridez y a la elevada frecuencia de episodios africanos durante la época estival. Durante todo el periodo de estudio se han observado elevadas concentraciones de materia mineral coincidentes con la llegada de masas de aire de origen africano.

Tabla 5.16.- Aporte medio anual en PM₁₀ y PM_{2.5} (µg/m³) de las fuentes identificadas en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga entre enero de 2006 y diciembre de 2007 con predominio de vientos de Levante (L) y Poniente (P).

La Línea PM ₁₀	M. Mineral	A. Marino	Tráfico	Metalúrgica	Comb. fuel oil	S. Regional 1	S. Regional 2
L	5.12	14.0	3.03	1.18	4.31	8.32	8.17
P	6.10	3.67	4.40	7.83	3.22	4.16	1.84
La Línea PM _{2.5}	M. Mineral + A. Marino		Tráfico	Metalúrgica	Comb. fuel oil	S. Regional 1	S. Regional 2
L	5.02		1.37	1.12	4.58	5.20	3.32
P	4.85		1.93	7.24	3.79	1.75	1.82
Los Barrios PM ₁₀	M. Mineral	A. Marino	Trafico + S. Regional 1	Metalurgia	S. Regional 1 + Comb. de fuel oil		S. Regional 2 + Comb. de fuel oil
L	10.9	11.4	6.97	1.16			12.1
P	19.7	7.92	1.85	0.32			3.41
Los Barrios PM _{2.5}	M. Mineral			Metalúrgica	S. Regional 1 + Comb. fuel oil		Trafico + S. Regional 2
L	3.29			4.07	8.61		10.3
P	7.76			1.32	1.83		5.70
P. Mayorga PM ₁₀	M. Mineral	A. Marino	Tráfico	Metalúrgica	Comb. fuel oil	S. Regional 1	S. Regional 2
L	5.40	8.17	3.41	0.33	4.62	6.39	13.75
P	9.93	4.37	3.30	3.01	6.36	4.57	3.76

La segunda fuente de MPA que ha sido identificada en las estaciones de El Campo de Gibraltar es el *Aerosol Marino*. Este factor está formado principalmente por Na, Cl y Mg, elementos considerados como mayoritarios en la composición química del agua marina (Chester, 2003).

La presencia de esta fuente natural de MPA en las estaciones de muestreo está claramente justificada por su ubicación en la Bahía de Algeciras e influencia importante del viento. El aporte de aerosol marino en las estaciones de La Línea y Los Barrios (7.87 µgPM₁₀/m³ y 7.46 µgPM₁₀/m³) es ligeramente superior al registrado en la estación de Puente Mayorga (5.95 µgPM₁₀/m³). La contribución promedio de aerosol marino en PM₁₀ es cuantitativamente más importante que en PM_{2.5}. En esta fracción solamente se ha identificado la presencia de esta fuente en la estación de La Línea y su perfil se mezcla con el factor de Materia Mineral. El

Aerosol Marino supone el 17%, 21% y 13% de la masa de PM₁₀ en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga, respectivamente.

Como es lógico, los mayores aportes de Aerosol Marino se ha cuantificado durante el predominio de vientos de Levante, (14.0 µgPM₁₀/m³, 11.4 µgPM₁₀/m³ y 8.17 µgPM₁₀/m³ en La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga, respectivamente) cuando los vientos transportan masas de aire desde el Mar Mediterráneo (Tabla 5.16).

Tal como se observa en la Figura 5.41 y Figura 5.42, el aporte de aerosol marino no presenta estacionalidad durante el periodo de estudio. Sin embargo, sí se ha registrado elevadas concentraciones de esta fuente natural en los meses de verano durante los cuales el efecto de las brisas transportan las masas de aire desde el mar. En los meses de invierno también se observan días con elevado aporte de aerosol marino que coinciden con la frecuente llegada de masas de aire de origen AW (Atlántico Oeste) en esta época del año.

La tercera fuente de MPA identificada es de origen antrópico y esta relacionada con las emisiones de la industria Metalúrgica presente en la zona de estudio. Los elementos asociados a esta fuente son principalmente metales de emisiones industriales primarias (Cr, Mn, Ni, Zn, Cd, y Pb). Esta fuente de MPA ha sido identificada en todas las estaciones de muestreo tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5}.

Esta fuente ha aportado una concentración promedio anual de 2.96 µgPM₁₀/m³, 1.25 µgPM₁₀/m³ y 2.00 µgPM₁₀/m³ en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga, respectivamente. El aporte de la Metalúrgica supone entre el 3.6% de la masa de PM₁₀ registrada en las estaciones de El Campo de Gibraltar. La contribución de esta fuente en la fracción PM_{2.5} es elevada tanto en la estación de La Línea (2.72 µg/m³, 12%) como en Los Barrios (4.44 µg/m³, 18%).

Analizando el aporte de Metalúrgica obtenido en las estaciones de muestreo en función del viento sureste de la industria, el aporte de esta fuente es mucho mayor en situación de Poniente (7.83 µgPM₁₀/m³ y 7.24 µgPM_{2.5}/m³ en La Línea y 3 µgPM₁₀/m³ en Puente Mayorga) que con predominio de vientos de Levante. En este escenario el aporte se ve drásticamente disminuido a 1.18 µgPM₁₀/m³ y 1.12 µgPM_{2.5}/m³ en La Línea y 0.32 µgPM₁₀/m³ en Puente Mayorga. Teniendo en cuenta ambos escenarios se observa claramente como la estación de La Línea está mucho más influenciada por las emisiones de la Metalúrgica que Puente Mayorga.

Sin embargo, en la estación de Los Barrios las emisiones de Metalúrgica son transportadas prioritariamente por vientos de Levante (1.16 µgPM₁₀ y 4.07 µgPM_{2.5}). Al estar más alejada de la Bahía de Algeciras y de la zona industrial, se observa como las partículas que

llegan a la estación de Los Barrios son de granulometría fundamentalmente fina, la concentración de partículas PM_{2.5} es mucho mayor que la de PM₁₀ (Tabla 5.16).

Con vientos de Poniente el aporte de esta fuente es mínima (0.32 µgPM₁₀/m³ y 1.32 µgPM_{2.5}/m³).

La variación temporal de concentración de las fuentes industriales (Metalúrgica y Combustión de fuel oil) se caracteriza por máximos esporádicos en forma de diente de sierra que se registran durante todo el periodo de estudio (Figura 5.41 y Figura 5.42).

La cuarta fuente de MPA identificada también es de origen antrópico y se ha denominado *Combustión de fuel oil*. Su perfil geoquímico se define por la presencia de SO₄²⁻, V y Ni. Como se ha descrito en apartados anteriores, las concentraciones de V obtenidas en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de El Campo de Gibraltar pueden relacionarse con varias fuentes susceptibles de emitir este elemento, cuya emisión se asocia generalmente a la combustión de fuel oil. Éstas son principalmente las emisiones directas o fugitivas de las actividades industriales (central térmica o petroquímica) y las emisiones del tráfico marítimo.

La aplicación del modelo PMF a los datos de especiación química de muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} durante el periodo 2003-2004 teniendo en cuenta la dirección del viento y las relaciones La/Ce y V/Ni ha permitido la cuantificación de las emisiones primarias y de partículas secundarias de sulfato atribuibles a tráfico marítimo en la estación de Algeciras. El aporte total del tráfico marítimo fue de 4.7µgPM₁₀/m³ y 4.1 µgPM_{2.5}/m³, resultado de la suma de las emisiones primarias del tráfico marítimo y el puerto de Algeciras (2.6µgPM₁₀/m³ y 2.3 µgPM_{2.5}/m³) y las emisiones de partículas secundarias de SO₄²⁻ (2.1 µgPM₁₀/m³ y 1.8 µgPM_{2.5}/m³). La situación estratégica de Algeciras respecto al área industrial, dificulta el impacto de estas emisiones bajo ambos escenarios meteorológicos (Levante y Poniente) permitiendo cuantificar el aporte del tráfico marítimo.

Esta tesis se ha centrado en el periodo 2006-2007, periodo durante el cual no se han tomado muestras en la estación de Algeciras. Sin embargo como se recoge en el trabajo Pandolfi et al. 2010, la similitud de valores de La/Ce y V/Ni en las estación de Algeciras y la estación de La Línea bajo el dominio de vientos de Levante, permite la cuantificación del aporte del tráfico de barcos fuera de la Bahía de Algeciras en la estación de La Línea.

El aporte de la fuente Combustión de fuel oil en la estación de la Línea representa el 9% de la masa de PM₁₀ (4.01 µg/m³) y el 20% de la masa de PM_{2.5} (4.53 µg/m³). En la estación de

Puente Mayorga este aporte es algo superior en la fracción PM₁₀ (12%) con una concentración promedio de 5.33 µg/m³ (Figura 5.35).

Considerando los escenarios de viento predominante, bajo el dominio de viento de Levante cuando la fuente de combustión de fuel oil con impacto más probable son las emisiones del tráfico marítimo, el aporte asciende a 4.31 µgPM₁₀/m³ y 4.58 µgPM_{2.5}/m³ en La Línea y 4.62 µgPM₁₀/m³ en Puente Mayorga. Como se deduce de los datos obtenidos en La Línea las partículas emitidas por el tráfico marítimo son de granulometría fundamentalmente fina, con un aporte similar en ambas estaciones. Este valor es mucho mayor al obtenido por Pandolfi et al, 2010 en la estación de La Línea en el periodo Agosto 2004 –Julio 2005 en situación de Levante, con un aporte promedio de combustión de fuel oil debido al tráfico marítimo de 1.4 µgPM₁₀/m³ y 1.2 µgPM_{2.5}/m³. Este mayor aporte puede deberse al incremento en el tráfico marítimo en el puerto de Algeciras, el cual ha ido creciendo a un ritmo superior que el del conjunto de los puertos del Estado duplicando el tráfico entre 1996 y 2007. En 2007, el tráfico del Puerto de Algeciras ha alcanzado el 15,4% del tráfico nacional de 482,9 millones de toneladas, y el 25,6% de un movimiento de contenedores de 13,3 millones de TEU (AIQB-AGI, 2007).

Con vientos de Poniente, el aporte combustión de fuel oil cuantificado está relacionado con las industrias (petroquímica y central térmica) ubicadas al noroeste de las estaciones de muestreo. El aporte de la fuente de combustión de fuel oil en este escenario asciende a 3.22 µgPM₁₀/m³ y 3.79 µgPM_{2.5} en La Línea y 6.36 µgPM₁₀/m³ en Puente Mayorga. Según los resultados obtenidos el impacto de las industrias (petroquímica y central térmica) es de granulometría fundamentalmente fina y tiene mayor incidencia en la estación de Puente Mayorga. El impacto de las emisiones de Refinería relacionado con el enriquecimiento de La observado en las estaciones de El Campo de Gibraltar se estudiará más detalladamente en el apartado 7.2.1 del capítulo final.

En la estación de Los Barrios, la aplicación del modelo PMF a la especiación química de PM₁₀ y PM_{2.5} no ha permitido identificar esta fuente de forma individual. En el perfil químico de este factor aparecen trazadores de fuentes de MPA secundarias (S. Regional 2 en PM₁₀ y S. Regional 1 en PM_{2.5}, Figura 5.35 y 5.36). El aporte promedio anual de estas fuentes en la estación de Los Barrios asciende a 7.04 µg/m³ y 4.8 µg/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente

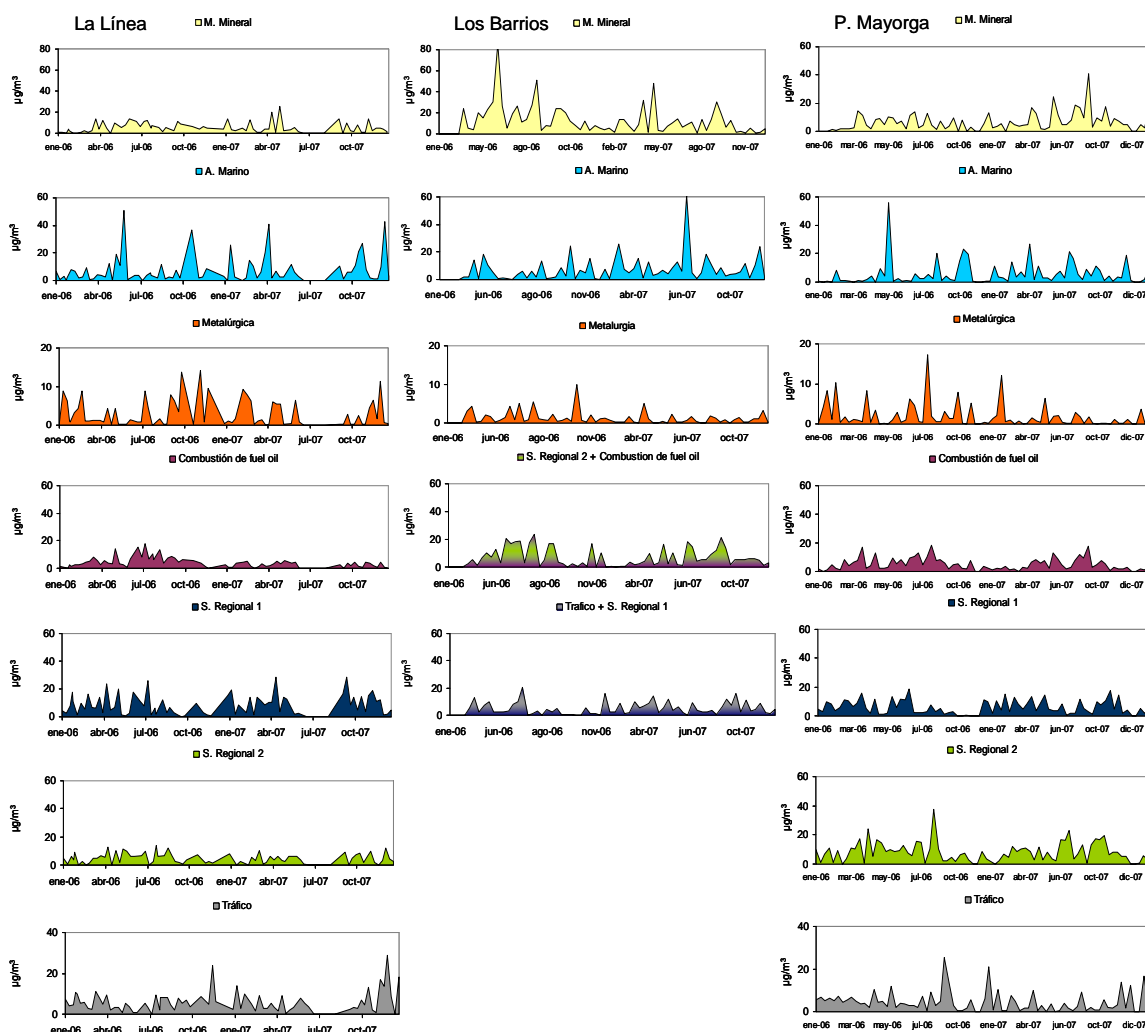


Figura 5.41.-Evolución temporal de la contribución media diaria de Materia Mineral, Aerosol Marino, Metalúrgica, Combustión de fuel oil, Secundario Regional 1, Secundario Regional 2 y Tráfico en PM₁₀ en las estaciones de muestreo La Línea, Los Barrios y P. Mayorga entre enero de 2006 y diciembre de 2007

En el Campo de Gibraltar se ha identificado dos fuentes secundarias de MPA: *Secundario Regional 1* y *Secundario Regional 2*. Su perfil geoquímico se caracteriza por la presencia de compuestos como el sulfato amónico y el nitrato sódico o amónico, resultado de la oxidación fotoquímica de óxidos de azufre o nitrógeno emitidos inicialmente como gases por emisiones de tipo local como puede ser la industria (petroquímicas, centrales térmicas...) o el tráfico (marítimo o terrestre). Estos compuestos son buenos trazadores de la contaminación regional o a larga distancia.

En la estación de muestreo Los Barrios, el perfil químico de estas fuentes secundarias se mezcla con los perfiles químicos de otras fuentes de MPA como la combustión de fuel oil o el

tráfico, por lo que su aporte no es comparable con el obtenido en las demás estaciones de forma individualizada.

En la estación de La Línea el aporte de la fuente Secundario Regional 1 supone un 10 % de la masa de PM₁₀ y un 17% de la masa de PM_{2.5}. El aporte promedio anual asciende a 8.65 µgPM₁₀/m³ y 3.98 µgPM_{2.5}/m³. El aporte de sulfato amónico en la estación de Puente Mayorga es algo inferior con un promedio anual de 6.28 µgPM₁₀/m³.

Tanto en la estación de La Línea como en Puente Mayorga se observa un mayor aporte promedio de S Regional 1 en situación de Levante (8.32 µgPM₁₀/m³ y 5.20 µgPM_{2.5}/m³ en La Línea y 6.39 µgPM₁₀/m³ en Puente Mayorga) con respecto a Poniente (4.16 µgPM₁₀/m³ y 1.75 µgPM_{2.5}/m³ en la Línea y 4.57 µgPM₁₀/m³ en Puente Mayorga, Tabla 5.16). Este aporte mayoritario bajo dominio de vientos de Levante podría estar relacionado con la emisión de sulfatos del tráfico marítimo ya que normalmente los barcos utilizan combustibles residuales de bajo coste que contienen elevadas concentraciones de azufre (Osan et al., 2000, Kim and Hopke, 2008).

La fuente denominada Secundario Regional 2 esta definida por la presencia en su perfil químico de compuestos secundarios de nitrógeno. En la fracción PM₁₀ esta fuente se compone de nitrato sódico como resultado de la interacción con Na procedente del aerosol marino, fuente natural con un importante aporte en la zona de estudio. En las estaciones de La Línea y Puente Mayorga el aporte promedio del nitrato sódico asciende a 4.76 µgPM₁₀/m³ y 8.54 µgPM₁₀/m³ lo que supone un 10 y 18% de la masa de PM₁₀. Las concentraciones más elevadas de la fuente S Regional 2 se han registrado en situación de Levante (8.17 y 3.32 en La Línea y 6.39 en Puente Mayorga) aunque las concentraciones bajo dominio de vientos de Poniente también son elevadas (4.16 µgPM₁₀/m³ y 1.75 µgPM_{2.5}/m³ en La Línea y 4.57 µgPM₁₀/m³ en Puente Mayorga).

Los niveles de los factores Secundario Regional 1 y 2 en PM₁₀ y PM_{2.5} no presentan un patrón de estacionalidad claro durante el periodo de estudio (Figura 5.341 y Figura 5.42).

El perfil geoquímico del último factor identificado esta definido por las especies Ct, NO₃⁻, Sn y Sb. Sb relacionados con las emisiones del Tráfico. El elemento Sb es un claro trazador de la emisiones producidas por el tráfico ya que es emitido como consecuencia del desgaste mecánico de los frenos (Amato et al., 2009b). El NO₃⁻ es emitido como partículas secundarias formadas a partir de los precursores gaseosos primarios (NO_x) generados en los procesos de combustión al igual que el Ct.

El aporte de esta fuente en la estación de muestreo Los Barrios no se ha podido cuantificar aisladamente. En el perfil geoquímico de la fuente Tráfico en ambas fracciones se

encuentran compuestos secundarios considerados trazadores de las fuentes denominadas con Secundarias Regionales. Así, el aporte regional de la fuente Tráfico + S. Regional 1 (Sulfato amónico) en PM₁₀ en la estación de Los Barrios ha ascendido a 5.03 µgPM/m³. En PM_{2.5} el aporte de esta fuente se ha cuantificado junto al aporte de la fuente S. Regional 2 (Nitrato sódico), con un promedio anual de 9.03 µg/m³.

El aporte del Tráfico en la estación de La Línea supone un 13% y 9% de la masa de PM₁₀ y PM_{2.5}, lo que se traduce en un promedio anual de 6.09 µg/m³ y 2.07 µg/m³. En La estación de Puente Mayorga el aporte de este factor en PM₁₀ es algo inferior al registrado en La Línea (4.81 µg/m³, 11%). En la estación La Línea, se ha observado un mayor aporte del Tráfico en situación de Poniente (4.40 µgPM₁₀/m³ y 1.93 µgPM_{2.5}/m³) que de Levante (3.03 µgPM₁₀/m³ y 1.37 µgPM_{2.5}/m³). Sin embargo en la estación de Puente Mayorga no se observan diferencias significativas entre ambos escenarios (3.41 µgPM₁₀/m³ y 3.30 µgPM_{2.5}/m³; Tabla 5.17).

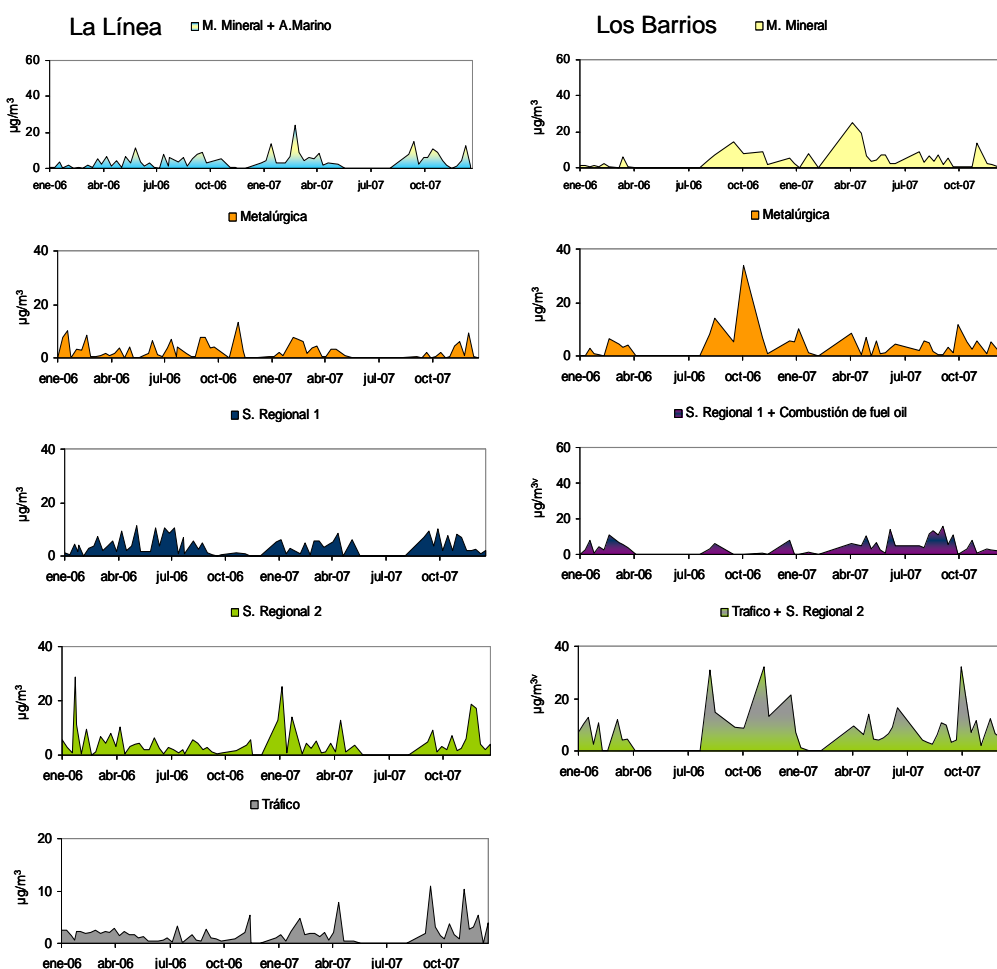


Figura 5.42.-Evolución temporal de la contribución media diaria de Materia Mineral, Aerosol Marino, Metalúrgica, Combustión de fuel oil, Secundario Regional 1, Secundario Regional 2 y Tráfico en PM_{2.5} en las estaciones de muestreo La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga entre

A modo de resumen en el Campo de Gibraltar se han cuantificado siete fuentes de MPA:

Aerosol Marino: Esta fuente se caracteriza por la presencia de Na y Cl en su perfil químico y su granulometría fundamentalmente gruesa. El aporte de esta fuente en PM₁₀ es mayor en todas las estaciones con predominio de vientos de Levante. La mayor concentración se ha registrado en la estación de La Línea (14 µgPM₁₀/m³).

Materia Mineral: El aporte de esta fuente definida por elementos de origen cristal (Al₂O₃, Fe, Li, Ti, Rb, Sr, La). La influencia de esta fuente en las estaciones de muestreo es especialmente importante bajo el predominio de vientos de Poniente. La mayor concentración se ha registrado en la estación de Los Barrios con un valor promedio de 19.7 µgPM₁₀/m³.

Metalurgia: El perfil químico de esta fuente está definido por la presencia de Cr, Mn, Ni, Zn, Cd y Pb. Las emisiones de esta industria impactan en las estaciones de La Línea y Puente Mayorga en situación de Poniente. La influencia de esta fuente de Los Barrios es mucho menor y de granulometría fundamentalmente fina. Las emisiones impactan de manera más acusada en la estación de La Línea que en Puente Mayorga, con un aporte promedio máximo de 7.8 µg/m³ y 7.2 µg/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente.

Combustión de fuel oil: caracterizado por la asociación de V y Ni y SO₄²⁻. Éste factor está relacionado con tres fuentes en la Bahía de Algeciras. Su discriminación ha sido posible mediante el análisis conjunto de los aportes diarios de las fuentes identificadas con el modelo PMF y la dirección del viento (Figura 5.43 y 5.44).

Las emisiones del *Tráfico marítimo* impactan en todas las estaciones de muestreo bajo el predominio de vientos de Levante. El aporte en La Línea y Puente Mayorga es muy similar entorno a 4.5 µgPM₁₀/m³. La granulometría del MPA emitido por los barcos es fundamentalmente fina.

Con predominio de vientos de Poniente el aporte del factor combustión de fuel oil en las estaciones de La Línea y Los Barrios se debe principalmente a las emisiones de la *central térmica y la industria petroquímica*. Estas emisiones impactan de manera más acusada en la estación de Puente Mayorga (6.36 µgPM₁₀/m³) que en la Línea. (3.22 µgPM₁₀/m³ y 3.79 µgPM_{2.5}/m³). El mayor impacto de las emisiones de refinería en la estación de Puente Mayorga

quedaba patente con el elevado ratio promedio La/Ce registrado y el marcado enriquecimiento de La, trazador clave de los procesos FCC de la petroquímica.

Aporte Secundario Regional 1 y 2: En todas las estaciones las dos fuentes secundarias se definen por la presencia de CIS en forma de sulfato amónico y nitrato amónico o sódico. En ocasiones están asociadas a tráfico y combustión de fuel oil y es difícil determinar su origen. El aporte de las fuentes secundarias es mayor bajo el predominio de vientos de Levante en todas las estaciones de muestreo. El aporte promedio máximo de la fuente S. Regional 1 se ha registrado en La Línea ($8.32 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) y de la fuente S. Regional 2 en Puente Mayorga ($13.7 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$), ambos en el escenario de Levante. En este escenario no se descarta que parte del aporte de este factor tenga un origen regional procedente del Mediterráneo. El aporte de las fuentes secundarias representa un elevado porcentaje de la contribución de MPA, entorno al 30% de la concentración de PM_{10} y 40 % en $\text{PM}_{2.5}$.

Tráfico: el perfil químico de esta fuente está definido por la presencia de C_{total} , NO_3^- y Sb. Esta fuente sólo se ha identificado de forma individual en las estaciones de La Línea y Puente Mayorga en PM_{10} donde representa el 13% y 11% de la concentración promedio anual. En La Línea el aporte del tráfico es mayor con viento de Poniente debido probablemente a la influencia del intenso tráfico en la zona industrial. En Puente Mayorga no se observa una diferencia significativa del aporte de esta fuente entre ambos escenarios meteorológicos.

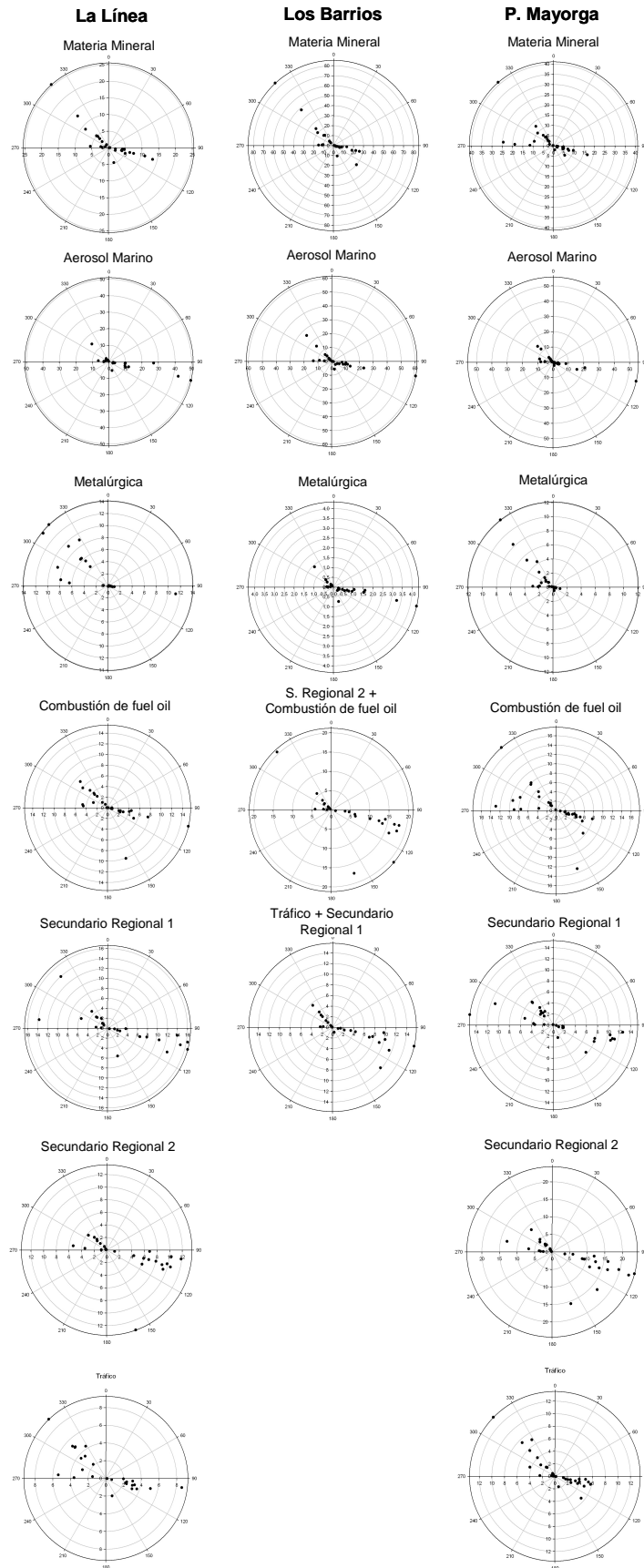


Figura 5.43.- Aporte diario ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de las fuentes identificada con el modelo PMF en PM₁₀ en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga en el periodo 2006-2007.

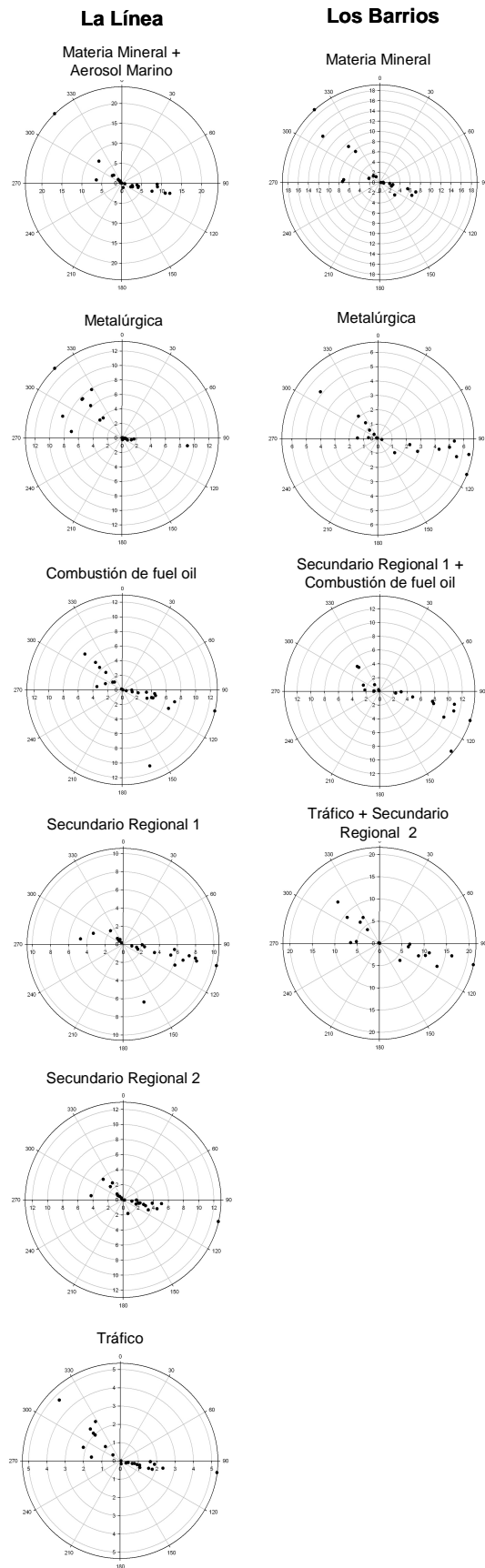


Figura 5.44.-Aporte diario ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de las fuentes identificada con el modelo PMF en $\text{PM}_{2.5}$ en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga en el periodo 2006-2007.

5.4.-Conclusiones resumen

4.4.1.-Estudio de parámetros meteorológicos

- A partir de las series temporales de datos diezminutales de dirección de viento estudiados para el periodo 2006-2007 en El Campo de Gibraltar, se han definido dos componentes dominantes denominados Levante y Poniente. La componente de Levante esta constituida por vientos principalmente de origen ESE con una frecuencia del 19% en el periodo de estudio aunque también destacan los vientos de origen E (8%) y SE (6%). La componente denominada Poniente, se caracteriza por vientos de origen WNW (10%), NW (11%) y NNW (15%) El análisis de la dirección del viento en la zona de estudio tiene un gran interés en la dispersión de los contaminantes emitidos en la zona industrial. En función del carácter térmico, los años de muestreo son calificados como extremadamente cálido en 2006 y cálido en 2007. El carácter pluviométrico fue denominado húmedo en 2006 y normal en el año 2007.

4.4.2.-Niveles y evolución estacional de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁

- En cuanto a los niveles de gases contaminantes estudiados en los años 2006 y 2007 en las estaciones del Campo de Gibraltar, la concentración de NO₂, O₃ y SO₂ no supera los límites impuestos por la normativa (RD1073/2002, 2008/50/CE) a excepción de dos ocasiones en las que se superó el límite horario de SO₂ con concentraciones promedio de 538 y 968 µg/m³, registradas el día 23 de noviembre de 2006 en La Línea. Sin embargo destacan las elevadas concentraciones medias horarias de SO₂ registradas durante el impacto de las emisiones industriales en la ciudad de Huelva. La mayor concentración de NO_x registrada en la estación de la Línea con respecto a la estación de Los Barrios, podría deberse al mayor impacto de las emisiones del tráfico rodado mientras que la mayor concentración de SO₂ registrada en la estación de Los Barrios respecto a la Línea podría deberse a una mayor influencia de las emisiones industriales en esta estación de muestreo.
- Los niveles medios anuales de mpa obtenidos en las estaciones del Campo de Gibraltar con el equipo láser GRIMM 1107 fueron 37 µgPM₁₀/m³, 19 µgPM_{2.5}/m³ y 14 µgPM₁/m³ en el año 2006 y 35 µgPM₁₀/m³, 24 µgPM_{2.5}/m³ y 17 µgPM₁/m³ en 2006 y 31 µgPM₁₀/m³, 23 µgPM_{2.5}/m³ y 16 µgPM₁/m³ en 2007 en Los Barrios. Por otra parte, la concentración promedio anual de PM₁₀ registrada en la estación de La Línea con el equipo de

atenuación Beta asciende a $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en los dos años de estudio y $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2006 y 2007, respectivamente, en Los Barrios. El promedio anual de PM_{10} muestreado con el equipo gravimétrico ($41 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en La Línea es similar al registrado mediante el equipo de atenuación Beta, pero superior al medido con el espectrómetro láser GRIMM mientras que el valor de PM_{10} obtenido en esta estación de Los Barrios mediante captadores de alto volumen ($30 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es similar al registrado con el espectrómetro y con el equipo de atenuación Beta.

- Los niveles de partículas registrados en la estación de La Línea en 2006 tienden a incrementar en los meses de mayo a agosto, con promedio mensuales de PM_{10} comprendidos entre los 44 y $54 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La proporción de partículas gruesas ($\text{PM}_{2.5-10}$), es prácticamente constante durante todo el año (45-50% de la fracción PM_{10}) a excepción del mes de febrero durante el cual la proporción es del 36%. La contribución de partículas PM_1 es bastante constante en el año 2006 (32-40%), excepto en el mes de febrero cuando se ha registrado una proporción de partículas finas del 47%. La concentración media mensual varía entre $8-21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con una tendencia a incrementar en los meses de verano. En la estación de Los Barrios también se observan elevadas concentraciones de partículas en los meses de verano, especialmente en junio, julio y agosto de 2006 (55 , 58 y $44 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) y julio y agosto de 2007 (42 y $45 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, respectivamente). Las concentraciones registradas durante estos meses se caracterizan por una elevada proporción de partículas gruesas del rango $\text{PM}_{2.5-10}$, que varía entre el 31 y 45% del PM_{10} . Hay que destacar la elevada proporción de partículas finas PM_1 registrada en esta estación durante todo el periodo, con aportes superiores al 40% en todos los meses con máximos mensuales del 64% en febrero de 2006 y 74% en enero de 2007.
- El estudio detallado de series temporales de medias horarias de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 registradas con el monitor láser GRIMM en las estaciones del Campo de Gibraltar, muestra episodios de elevada concentración de partículas PM_{10} identificados como eventos de intrusión de masas norteafricanas (NAF). Estos episodios se caracterizan por elevados niveles de PM_{10} , y en menor proporción $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 . También se han observado episodios de alta concentración de partículas asociados a máximos en la concentración de SO_2 de origen antrópico. Los niveles de PM_1 aumentan mucho durante los meses de verano debido a contaminación regional, relacionada

fundamentalmente con sulfatos emitidos por barcos e industria. Su variación no depende de la dirección del viento pero sí de la velocidad. Por el contrario los picos de partículas gruesas son horarios y varían a lo largo del día, sus aportes en La Línea y Los Barrios dependen de la dirección del viento. Durante el mes de agosto de 2006 se identificó un episodio de alta concentración de partículas debido a intensos incendios forestales producidos en Galicia Este episodio se registró en todas las estaciones de Andalucía, entre ellas la estación de Campus en la provincia de Huelva y en las estaciones del Campo de Gibraltar durante los días 12 y 13 de agosto de 2006 con concentraciones máximas de 104 µg/m³, 97 µg/m³ y 91 µg/m³ en La Línea y 100 µg/m³, 94 µg/m³, 88 µg/m³ en la estación de Los Barrios.

- El límite anual de 40 µg/m³ de PM₁₀ establecido por la Directiva 2008/50/CE, no se supera en la estaciones de La Línea y Los Barrios durante los años de estudio (2004-2007), una vez descontado el aporte de polvo norteafricano al promedio anual de PM₁₀.
- El aporte de polvo sahariano en La Línea varía entre los 6 µg/m³ cuantificados en 2004 y los 2 µg/m³ en 2005, lo que supone entre un 5% y 14 % del valor promedio anual de PM₁₀ registrado en esta estación. En Los Barrios varía entre 3 y 6 µg/m³, lo que supone entre un 9 y 13% al promedio anual de PM₁₀.
- El límite de 35 superaciones del VLD de 50 µgPM₁₀/m³ es superado durante todos los años (2004, 2005 y 2006) a excepción de 2007, con un número de superaciones antrópicas de 55, 52 y 38 días respectivamente. El 70% de las superaciones del VLD es atribuible a causas antrópicas. El número de superaciones saharianas en La Línea varía entre los 11 episodios registrados en 2007 y los 34 contabilizados en 2004. En Los Barrios el límite anual de 35 superaciones es incumplido durante todos los años a excepción de 2005 y 2007. En esta estación el 77% de las superaciones del VLD registradas en el periodo 2004-2007 son atribuidas a causas antrópicas. El número de superaciones de origen norteafricano varía entre los 8 días contabilizados en 2007 y los 25 días en 2004.

- El número de superaciones antrópicas ha disminuido desde 55 días registrados en 2005 a 35 días en 2007. Sin embargo en la estación de Los Barrios no se observa una tendencia clara. En ambas estaciones destaca el elevado número de superaciones saharianas registradas en el año 2004 (34 y 25 días en La Línea y Los Barrios respectivamente), con respecto a los demás años de estudio.
- La frecuencia mensual de superaciones tanto saharianas como antropogénicas en ambas estaciones es muy variable. Las superaciones saharianas durante este periodo de estudio en la estación de La Línea se han concentrado principalmente en los meses de julio y septiembre principalmente. En la estación de Los Barrios los meses durante los cuales se han registrado más superaciones naturales ha sido marzo y julio. La frecuencia de superaciones antrópicas en la estación de La Línea presenta una marcada tendencia positiva en los meses de verano (junio, julio y agosto). Las superaciones antrópicas en la estación de Los Barrios ocurren con mayor frecuencia en los meses de junio (7 superaciones) y julio (8 superaciones). Hay que destacar la frecuencia relativamente alta de superaciones antrópicas registradas durante todo el año.

5.4.3.-Composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$

- Los niveles de PM_{10} registrados en las tres estaciones de muestreo son muy similares. La concentración media anual obtenida en La Línea y Puente Mayorga ($40 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$) es algo superior al obtenido en la estación de Los Barrios ($35 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$). La concentración promedio de $PM_{2.5}$ registrada en Los Barrios ($26 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es algo superior a la obtenida en la estación de muestreo de La Línea ($23 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Sin embargo destaca la elevada concentración máxima diaria registrada en La Línea ($49 \mu\text{g}/\text{m}^3$) con respecto a la registrada en la estación de Los Barrios ($26 \mu\text{g}/\text{m}^3$).
- La materia mineral es el componente dominante en las estaciones del Campo de Gibraltar en PM_{10} . La concentración media anual de Materia Mineral en las estaciones de Los Barrios y Puente Mayorga ($10.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente) es ligeramente superior a la concentración obtenida en la estación de La Línea ($9.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La mayor concentración de materia mineral en Los Barrios puede deberse al aporte de MPA debido a las obras en la autovía en las inmediaciones de la estación.

- Destaca la importante contribución de Aerosol Marino en PM₁₀ registrado en todas las estaciones de El Campo de Gibraltar (La Línea, 5.03 µg/m³, Los Barrios, 3.17 µg/m³ y Puente Mayorga 4.22 µg/m³). La contribución de Materia mineral y Aerosol marino se reduce considerablemente en PM_{2.5} debido a su granulometría fundamentalmente gruesa con ratios PM_{2.5}/PM₁₀ inferiores a 0.5.
- Los CIS representan el mayor porcentaje de la masa de PM_{2.5} (30-37%). Destaca la elevada concentración media de estos compuestos secundarios en ambas estaciones, con valores promedio de 7.95 µgCIS/m³ en Los Barrios y 8.36 µgCIS/m³ en La Línea. Entre los CIS destaca la elevada concentración de SO₄²⁻ (5.63 µg/m³ en La Línea y 5.28 µg/m³ en Los Barrios) con respecto a la de NO₃⁻ (1.33 µg/m³ en la Línea y 1.43 µg/m³ en Los Barrios) y NH₄⁺ (1.63 µg/m³ en La Línea y 1.27 µg/m³ en Los Barrios).
- Igualmente los niveles de Carbono no mineral aumentan en PM_{2.5}, con niveles promedio comprendidos entre 3.12 µg/m³ en Los Barrios y 3.81 µg/m³ en La Línea representando el 17 y 12% de la masa de PM_{2.5}.
- En cuanto a los elementos traza regulados en PM₁₀ como son Ni, As, Cd (2004/107/CE) y Pb (2008/50/CE), las concentraciones medias anuales registradas en las estaciones del Campo de Gibraltar son inferiores a los límites recogidos en la normativa. Sin embargo hay que destacar la elevada concentración media de Ni en PM₁₀ registrada en La Línea (15.8 ng/m³), Los Barrios (11.02 ng/m³) y especialmente en Puente Mayorga (18.7 ng/m³) donde la concentración promedio es ligeramente inferior al valor objetivo (20 ng/m³).
- Entre los elementos traza analizados los típicamente asociados a la materia mineral como son Li, Ti, Ce, o Rb, presentan una granulometría fundamentalmente gruesa con ratios igual o ligeramente superior a 0.5. Destacan con granulometría fundamentalmente fina en ambas estaciones las concentraciones de V, Ni, Cd, Cr, Cu, Zn o Pb., entre los que se encuentran elementos relacionados principalmente con las fuentes industriales como la combustión de fuel oil o las emisiones de la industria metalúrgica.
- La concentración media anual de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenida en La Línea (40 µgPM₁₀/m³ y 23 µgPM_{2.5}/m³), Los Barrios (35 µgPM₁₀/m³ y 26 µgPM_{2.5}/m³) y Puente Mayorga (40

$\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) se encuentran dentro del rango representativo para estaciones de fondo urbano españolas (32-44 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 18-25 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$). Sin embargo solamente los valores promedio de OC+EC y Aerosol Marino obtenidos en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en las tres estaciones de muestreo pueden ser considerados típicos de estaciones de fondo urbano.

- De forma general, destaca la elevada concentración de CIS observada en La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga (0.29 $\mu\text{g/g}$, 0.28 $\mu\text{g/g}$ y 0.31 $\mu\text{g/g}$ en PM_{10} y 0.36 $\mu\text{g/g}$ y 0.31 $\mu\text{g/g}$ en $\text{PM}_{2.5}$), si se compara con los rangos observados en áreas de fondo urbano españolas (0.11-0.20 $\mu\text{g/g}$ en PM_{10} y 0.17-0.21 $\mu\text{g/g}$ en $\text{PM}_{2.5}$). El SO_4^{2-} está claramente enriquecido en las tres estaciones en ambas fracciones. en la fracción PM_{10} en Puente Mayorga y en $\text{PM}_{2.5}$ en La Línea, donde la concentración de SO_4^{2-} se cataloga como compuesto moderadamente contaminado.
- La mayoría de las concentraciones de elementos traza obtenidas en las dos estaciones de Campo de Gibraltar, son típicas de estaciones urbanas de España. Sin embargo, estaciones de estudio en el Campo de Gibraltar se caracterizan por un enriquecimiento similar en PM_{10} de V, Cr, Ni y Ga. También se observa un enriquecimiento en Co y La en las tres estaciones pero con un aumento gradual desde la estación de La Línea a Puente Mayorga. Además en la estación de Puente Mayorga en esta fracción se ha registrado un enriquecimiento de Sc, Cs, Tl, Y, Nb y Pr que no se ha observado en las demás estaciones. El enriquecimiento de V, Cr, Ni y Ga en $\text{PM}_{2.5}$ en La Línea y en Los Barrios es más acusado que en PM_{10} . Además de estos elementos comunes a la fracción PM_{10} , también se observa un enriquecimiento de Mo, La y Ba en ambas estaciones. En la estación de Los Barrios destaca el enriquecimiento de Co, Nb y W no observado en la estación de La Línea. El enriquecimiento de estos elementos se relaciona con las industrias y el tráfico marítimo presentes en la Bahía de Algeciras.
- A partir del estudio de la caracterización química del MPA en el Campo de Gibraltar en función de la dirección del viento, se observa como las mayores concentraciones de Cr, Mn, Co y Ni, elementos relacionados con las emisiones de la industria metalúrgica, se han registrado con vientos de Poniente en las estaciones de La Línea y Los Barrios y con predominio de vientos de Levante en la estación de Los Barrios. El Ni es emitido por dos fuentes, la metalurgia y la combustión de fuel oil. El enriquecimiento de V observado en El Campo de Gibraltar tiene un origen industrial relacionado con la

combustión de fuel oil en la central térmica y especialmente la petroquímica, el tráfico marítimo y el aporte regional debido al aporte de contaminantes desde el Mediterráneo. Las concentraciones de V más elevadas se han registrado con predominio de vientos de Levante en todas las estaciones de muestreo, relacionadas con las emisiones del tráfico marítimo y el aporte regional. Bajo el predominio de viento de Poniente, se observan elevadas concentraciones de V en las estaciones de La Línea y Puente Mayorga debido al impacto de las emisiones de la central térmica y la petroquímica. En la estación de Puente Mayorga las elevadas concentraciones de V y Ni observadas en el escenario de Poniente van acompañadas de elevadas concentraciones de La, elemento trazador de las emisiones de los procesos FCC de la industria petroquímica.

- El estudio en detalle del origen del V en el Campo de Gibraltar mediante el empleo de Diagramas triangulares CeLaV y el cálculo de relaciones promedio La/Ce y V/Ni y sus correlaciones en función de la dirección del viento definen las potenciales fuentes de este elemento y los escenarios de impacto más probable en las estaciones de muestreo. Se han identificado dos focos importantes de V relacionados con la combustión de fuel oil: industria y tráfico marítimo. El impacto de las emisiones del tráfico marítimo influyen en todas las estaciones con vientos de Levante. Las emisiones de la industria (central térmica y refinería) impactan en las poblaciones de La Línea y Puente Mayorga bajo el dominio de vientos de Poniente. Hay que tener en cuenta que puede haber una contribución a escala regional desde El Mediterráneo de sulfatos finos mezclado con V y Ni. También se han identificado dos fuentes de Ni: la combustión de fuel oil (industria y tráfico marítimo) y la industria metalúrgica. El impacto de las emisiones de la metalurgia en las poblaciones de La Línea y Puente Mayorga con predominio de vientos de Poniente se detecta con una disminución del ratio V/Ni. Además existen dos fuentes de La, una natural y una industrial caracterizada por elevados ratios La/Ce relacionado con los procesos FCC de refinería. El impacto de las emisiones de refinería se han identificado en La Línea y Los Barrios, pero especialmente en la estación de Puente Mayorga bajo el predominio de vientos de Poniente.
- El perfil químico obtenido en el muestreo de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las inmediaciones de las principales fuentes industriales en El Campo de Gibraltar se resume a continuación. Los perfiles químicos identificados en los muestreos de los penachos atribuidos a Acerinox están representados por la asociación de Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, W, Zn, Mo, Pb y Co entre

otros. En el muestreo realizado en la Barriada CEPESA, destaca también la alta concentración de V, Ni, La y Co, lo que puede deberse a la mayor influencia de las emisiones procedentes del complejo petroquímico.

- La aplicación del modelo PMF a las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones del Campo de Gibraltar ha permitido discriminar 7 fuentes de MPA: Materia mineral (Al₂O₃, Mg, Fe, Li, Ti, Rb, Sr y La), Aerosol marino (Na, Cl y Mg), Metalúrgica (Cr, Mn, Ni, Zn, Cd, y Pb), Combustión de fuel oil (SO₄²⁻, V y Ni), Tráfico (Ct, NO₃⁻, Sn y Sb. Sb y dos fuentes Secundarias Regionales, sulfato amónico y nitrato sódico.
- Una vez cuantificadas las fuentes de MPA mediante el modelo PMF, se ha estudiado su contribución en función de la dirección del viento. El aporte del Aerosol Marino es mayor en todas las estaciones con predominio de vientos de Levante. La mayor concentración se ha registrado en la estación de La Línea (14 µgPM₁₀/m³).
- La contribución de la Materia Mineral en las estaciones de muestreo es especialmente importante bajo el predominio de vientos de Poniente. La mayor concentración se ha registrado en la estación de Los Barrios con un valor promedio de 19.7 µgPM₁₀/m³.
- Las emisiones de la industria Metalúrgica impactan en las estaciones de La Línea y Puente Mayorga en situación de Poniente. La influencia de esta fuente en Los Barrios es mucho menor y de granulometría fundamentalmente fina. Las emisiones impactan de manera más acusada en la estación de La Línea que en Puente Mayorga, con un aporte promedio máximo de 7.8 µg/m³ y 7.2 µg/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente.
- La fuente Combustión de fuel-oil está relacionada con tres fuentes en la Bahía de Algeciras. Su discriminación ha sido posible mediante el análisis conjunto de los aportes diarios de la fuente y la dirección del viento. Las emisiones del *tráfico marítimo* impactan en todas las estaciones de muestreo bajo el predominio de vientos de Levante. El aporte en La Línea y Puente Mayorga es muy similar entorno a 4.5 µgPM₁₀/m³. La granulometría del MPA emitido por los barcos es fundamentalmente fina. Con predominio de vientos de Poniente el aporte del factor combustión de fuel oil en las estaciones de La Línea y Los Barrios se debe principalmente a las emisiones de la *central térmica y la industria petroquímica*. Estas emisiones impactan de manera más

acusada en la estación de Puente Mayorga (6.36 µgPM₁₀/m³) que en la Línea. (3.22 µgPM₁₀/m³ y 3.79 µgPM_{2.5}/m³). El mayor impacto de las emisiones de refinería en la estación de Puente Mayorga quedaba patente con el elevado ratio promedio La/Ce registrado y el marcado enriquecimiento de La, trazador clave de los procesos FCC de la petroquímica.

- Las fuentes Secundarias Regionales, en ocasiones están asociadas a tráfico y combustión de fuel oil y es difícil determinar su origen. El aporte de las fuentes secundarias es mayor bajo el predominio de vientos de Levante en todas las estaciones de muestreo. El aporte promedio máximo de la fuente S. Regional 1 se ha registrado en La Línea (8.32 µgPM₁₀/m³) y de la fuente S. Regional 2 en Puente Mayorga (13.7 µgPM₁₀/m³), ambos en el escenario de Levante. En este escenario no se descarta que parte del aporte de este factor tenga un origen regional procedente del Mediterráneo. El aporte de las fuentes secundarias representa un elevado porcentaje de la contribución de MPA, entorno al 30% de la concentración de PM₁₀ y 40 % en PM_{2.5}.
- Esta fuente sólo se ha identificado de forma individual en las estaciones de La Línea y Puente Mayorga en PM₁₀ donde representa el 13% y 11% de la concentración promedio anual. En La Línea el aporte del Tráfico es mayor con viento de Poniente debido probablemente a la influencia del intenso tráfico en la zona industrial. En Puente Mayorga no se observa una diferencia significativa del aporte de esta fuente entre ambos escenarios meteorológicos.

6.- NIVELES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MPA EN BAILÉN

En este capítulo se realiza una descripción de los niveles y composición química del MPA muestreado en la estación de Bailén catalogada como estación urbana con influencia industrial. Se ha realizado un estudio de parámetros meteorológicos. También se interpretará la variabilidad y evolución temporal de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ y gases contaminantes registrados en la estación de Bailén, a distintas escalas temporales (diaria, mensual y anual). En cuanto a los resultados de composición química de PM₁₀ y PM_{2.5}, se compararán con los obtenidos en otras estaciones de España, se estudiarán en función del origen de las masas de aire y por último se realizará una contribución de fuentes de MPA en el municipio de Bailén en el periodo 2006-2007.

6.1.- Estudio de parámetros meteorológicos

En el estudio meteorológico en el municipio de Bailén se han analizado los parámetros registrados en la estación de muestreo de Bailén, perteneciente a la red de Control y Calidad del Aire de la Junta de Andalucía, entre enero de 2006 y diciembre de 2007. A escala local se han estudiado variables como la temperatura, humedad relativa y dirección del viento. En esta estación no se dispone de pluviómetro por lo que no se han registrado datos de precipitación.

La temperatura media anual registrada en el municipio de Bailén durante los años 2006 y 2007 ascendió a 21 °C y 20 °C, respectivamente. Como se observa en la Figura 6.1 el mes más caluroso fue julio en ambos años, con una temperatura media mensual de 32-33 °C y

temperaturas máximas diarias de hasta 46° C, registrada durante el mes de julio de 2007. La temperatura media mínima (10-11 °C) se ha registrado durante los meses de enero y diciembre. Durante estos meses se han registrado temperaturas mínimas diarias de hasta 1 °C en enero y diciembre de 2006 y 0 °C en enero de 2007. La temperatura registrada en Bailén tiene una marcada estacionalidad con máximos estivales durante los meses de junio, julio, agosto y septiembre y mínimos observados en los meses de diciembre y enero (Figura 6.1).

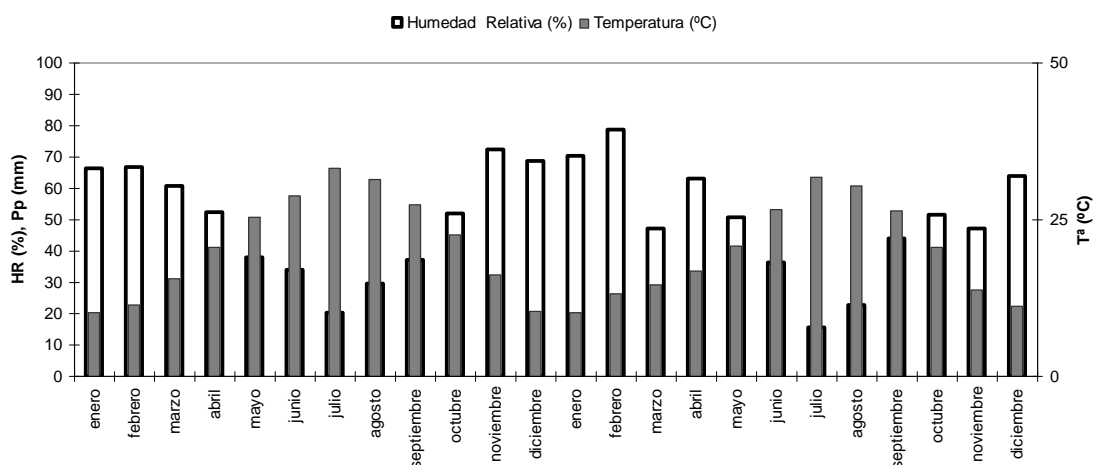


Figura 6.1.-Datos de temperatura (T^a ; °C) y humedad relativa media (HR; %) mensual registrada durante el periodo enero 2006 a diciembre 2007 en la estación de Control de la Calidad del Aire de Bailén.

La humedad relativa presenta una estacionalidad opuesta a la observada en la temperatura. La humedad relativa media mensual registrada en esta estación de muestreo varía entre los valores mínimos registrados en los meses de verano (15-20% durante el mes de julio) y los máximos valores obtenidos en los meses invernales (desde noviembre a febrero) con promedios mensuales del 60-70% de humedad relativa.

Teniendo en cuenta estos valores y los indicados en el Resumen Anual Climatológico elaborado por el Instituto Nacional de Meteorología, los dos años que comprenden el periodo de estudio en Bailén presentan una meteorología diferenciada. En cuanto a carácter térmico se refiere, los dos años de muestreo son calificados como extremadamente cálido (2006) y cálido (2007). El carácter pluviométrico fue denominado húmedo en 2006 y normal en el año 2007.

Durante el año 2006 la dirección del viento en la zona de estudio está claramente dominada por la dirección WSW (25.2 %), mientras que en el año 2007 el viento predominante es de componentes SW con una frecuencia del 32.4% (Figura 6.2).

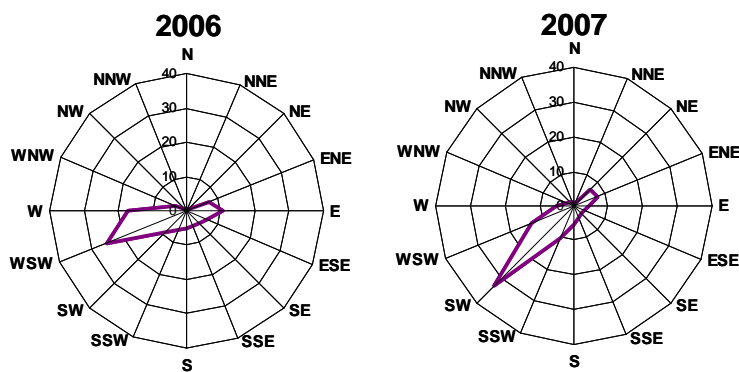


Figura 6.2. Rosa de los vientos registrada en los años 2006 y 2007 en la Estación de Bailén de la Red de Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía.

En la Tabla 6.1 y Figuras 6.3 y 6.4 se muestra la frecuencia de dirección del viento registrada durante cada mes en la estación meteorológica de Bailén entre enero de 2006 y diciembre de 2007. Como se observa, el patrón es similar en ambos años de estudio, con predominio de vientos del tercer cuadrante.

Tabla 6.1- Tabla de frecuencias (%) de dirección del viento para los años 2006 y 2007 en la Estación Meteorológica de la estación de muestreo de Bailén.

% FREC.	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	2006
N	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
NNE	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
NE	1.4	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	1.0	1.2	0.4
ENE	16.3	6.0	3.1	8.1	2.9	2.2	2.8	2.5	2.5	7.6	14.1	13.2	6.8
E	21.7	9.6	5.5	9.1	9.2	7.9	4.7	5.0	6.1	11.3	17.7	18.1	10.5
ESE	8.3	5.9	3.6	4.3	5.8	6.4	4.1	4.5	6.0	6.9	9.6	7.5	6.1
SE	6.2	4.9	3.6	4.1	5.5	5.6	3.8	5.0	6.0	5.4	5.9	5.0	5.1
SSE	5.5	4.5	3.6	3.4	4.5	4.0	3.6	4.5	5.9	5.6	4.9	4.6	4.5
S	5.7	5.0	4.5	4.0	4.7	4.8	5.0	4.9	6.0	5.7	4.1	5.1	5.0
SSW	6.2	5.7	5.4	6.0	5.6	5.8	6.9	6.2	6.5	6.0	5.4	5.7	5.9
SW	7.4	7.8	11.4	7.9	8.7	8.9	11.2	9.2	10.4	6.5	8.0	8.1	8.8
WSW	10.4	31.7	36.4	26.6	22.4	26.0	28.6	33.8	26.2	26.1	17.8	17.1	25.2
W	5.6	13.1	16.8	21.4	25.3	24.1	25.5	20.9	21.3	14.3	8.2	9.3	17.1
WNW	4.0	4.6	5.1	3.9	4.6	3.5	3.3	3.0	2.9	3.4	2.6	3.4	3.7
NW	1.0	1.0	0.9	1.0	0.6	0.7	0.5	0.4	0.1	0.9	0.6	1.3	0.7
NNW	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
% FREC.	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	2007
N	1.5	0.6	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
NNE	2.1	2.0	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.4	0.9
NE	10.7	8.2	16.7	0.2	0.0	0.0	0.0	4.0	4.9	8.6	7.4	15.9	6.5
ENE	11.4	6.8	8.4	1.2	0.1	0.1	0.2	4.4	9.3	19.0	14.9	21.5	7.4
E	6.1	2.7	3.5	1.6	0.4	0.5	0.5	4.0	7.7	10.3	10.5	9.5	4.3
ESE	4.3	1.3	2.2	2.0	0.7	0.4	1.0	2.8	6.0	9.3	8.8	6.3	3.2
SE	2.8	1.3	2.0	2.8	1.0	0.8	1.9	2.1	5.7	7.1	9.0	6.3	3.1
SSE	4.1	2.0	2.2	3.7	1.8	1.9	2.6	2.6	5.6	7.1	9.8	5.7	3.6
S	5.4	3.3	3.7	7.6	3.9	3.4	5.8	4.5	7.5	8.4	10.0	5.0	5.3
SSW	11.0	10.2	7.7	13.4	9.0	8.3	13.0	9.5	11.2	10.5	9.0	8.4	10.0
SW	15.7	46.0	25.7	29.1	48.1	49.7	43.6	40.4	28.4	15.2	15.9	11.4	32.4
WSW	9.3	9.1	11.2	14.8	20.4	22.4	20.6	17.7	10.8	3.8	3.7	6.1	13.4
W	7.8	3.8	6.5	8.3	7.0	6.3	6.3	3.9	2.5	0.5	1.0	3.0	5.0
WNW	4.3	1.9	2.6	6.4	3.5	2.6	2.3	1.8	0.4	0.0	0.1	0.5	2.3
NW	2.3	0.5	1.1	4.9	2.0	1.8	1.2	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3
NNW	1.0	0.5	1.2	4.1	2.0	1.8	1.2	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1

Los vientos de componente WSW-W están presentes durante todo el año 2006, con una elevada frecuencia durante los meses de febrero a octubre. Los vientos de componente E-ENE muestran mayor frecuencia durante los meses de enero, noviembre y diciembre. Igualmente en el año 2007, los vientos del tercer cuadrante (SW) son más frecuentes durante los meses de febrero a septiembre mientras que los vientos de componente ENE-NE son más frecuentes en los meses de enero, octubre, noviembre y diciembre.

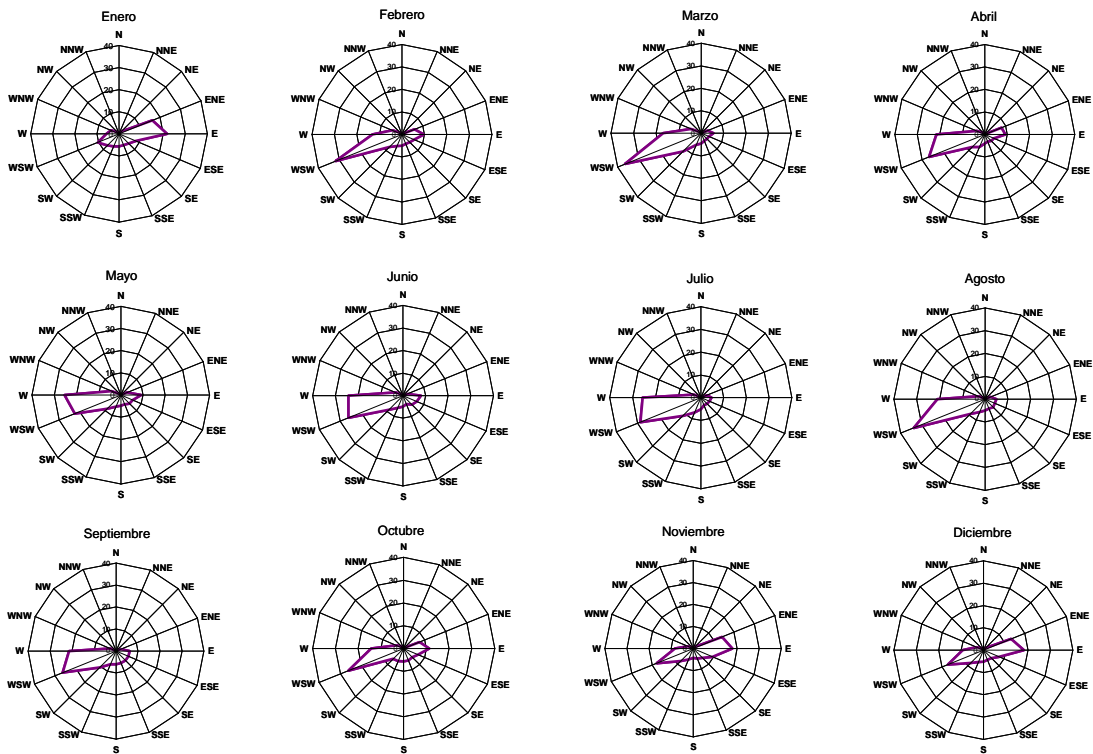


Figura 6.3- Diagramas mensuales de dirección del viento (%) registrados en la Estación Meteorológica de Bailén entre enero de 2006 y diciembre de 2006.

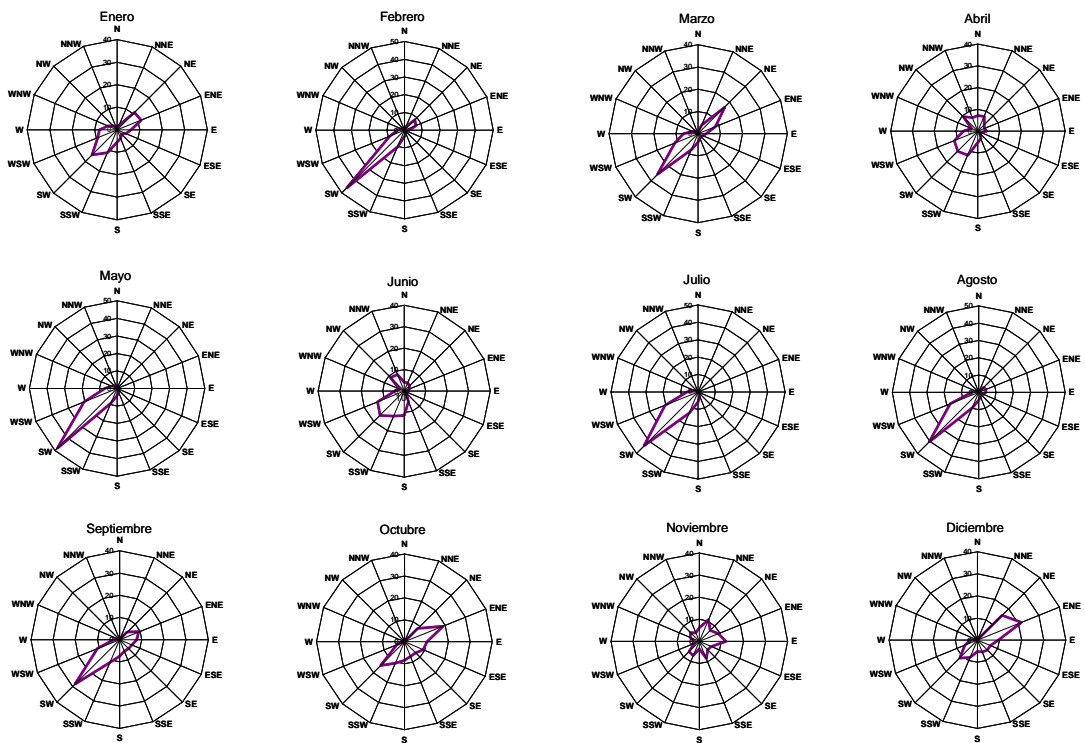


Figura 6.4- Diagramas mensuales de dirección del viento (%) registrados en la Estación Meteorológica de Bailén entre enero de 2007 y diciembre de 2007.

6.2.- Niveles y Evolución estacional de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ y contaminantes gaseosos

6.2.1.- Medidas en tiempo real de los niveles de contaminantes gaseosos

En este apartado se muestran las concentraciones promedio mensuales y anuales de NO, NO₂, NO_x y SO₂ registradas en la estación de Bailén entre enero de 2006 y diciembre de 2007 (Tabla 6.2). Estos gases están considerados contaminantes atmosféricos y están regulados en el RD1073/2002 y la directiva 2009/50/CE. Para el estudio de la estacionalidad de estos gases se ha analizado la evolución de las concentraciones registradas en la estación de muestreo de Bailén en un periodo más amplio, entre enero de 1996 y diciembre de 2007 (Figura 6.5).

Tabla 6.2- Valores medios mensuales y anuales de NO, NO₂, NO_x y SO₂ registrados en la estación de muestreo del municipio de Bailén durante los años 2006 y 2007.

µg/m ³	2006				2007				2006-2007			
	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂
Enero	25	32	74	20	50	46	126	37	40	39	100	28
Febrero	22	32	71	24	23	30	70	18	34	31	71	21
Marzo	16	23	52	25	24	29	69	23	28	26	60	24
Abril	19	25	58	23	7	23	38	20	26	24	48	21
Mayo	12	26	48	38	2	17	23	22	25	22	36	30
Junio	24	31	86	28	2	19	23	26	34	25	54	27
Julio	8	24	41	23	21	27	70	27	23	25	56	25
Agosto	13	33	57	31	24	28	77	29	31	31	67	30
Septiembre	13	39	63	35	SD	SD	SD	14	37	39	63	24
Octubre	9	35	55	45	20	25	78	20	33	30	66	33
Noviembre	18	32	67	42	22	38	81	27	36	35	74	35
Diciembre	26	38	79	32	21	34	69	17	39	36	74	25
Promedio	17	31	63	31	20	29	66	23	32	30	64	27

Las concentraciones medias anuales de NO₂ registradas en la estación de Bailén son elevadas, con concentraciones promedio anuales que ascienden a 30 µg/m³ en los dos años de estudio. La concentración promedio de NO₂ durante el periodo 2006-2007 es similar a la obtenida en otros años anteriores (1996-2005) en la estación de Bailén (Figura 6.5). Estas concentraciones no superan el futuro nivel de 40 µg/m³ que entrará en vigor en el año 2010 según el RD 1073/2002. Este gas presenta una estacionalidad caracterizada por un aumento de niveles desde los meses estivales a los meses de invierno, cuando se registran los máximos niveles medios mensuales (46 µg/m³ en el mes de enero de 2006 y 38 µg/m³ y 39 µg/m³ en los meses de diciembre y septiembre de 2007, respectivamente).

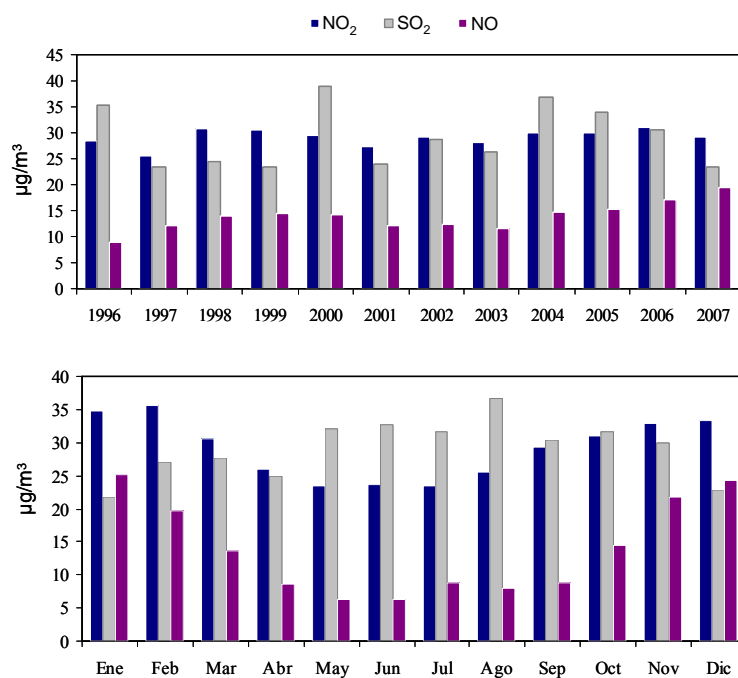


Figura 6.5.- Evolución de los promedios mensuales y anuales de NO₂, NO y SO₂ registrados en la estación de Bailén entre enero de 1996 y diciembre de 2007.

La concentración promedio anual de SO₂ registrada en la estación de Bailén en 2006 (31 µg/m³) es superior a la obtenida en 2007 (23 µg/m³). Estos valores son similares a los obtenidos en la estación de Bailén en el periodo 1996-2005 (Figura 6.5), durante el cual la concentración ha variado entre 23 y 39 µg/m³. Durante el periodo 1996-2007, las máximas concentraciones de SO₂ en la estación de Bailén se han registrado en los meses de mayo, junio, julio y agosto (Figura 6.4). Aunque no existe límite anual, el RD 1073/2002 contempla un valor límite horario (350 µg/m³) y diario (125 µg/m³) para este contaminante. Estos límites horarios y diarios no han sido superados durante el periodo 2006-2007. Sin embargo, si se han registrado episodios de alta concentración de SO₂ en la estación de Bailén. En la Figura 6.6 se muestra como ejemplo los días 27/09/2006 y 15/01/2007 durante los cuales se registraron concentraciones máximas diezminutales de 380 µg/m³ y 399 µg/m³ de SO₂ en la estación de Bailén, respectivamente.

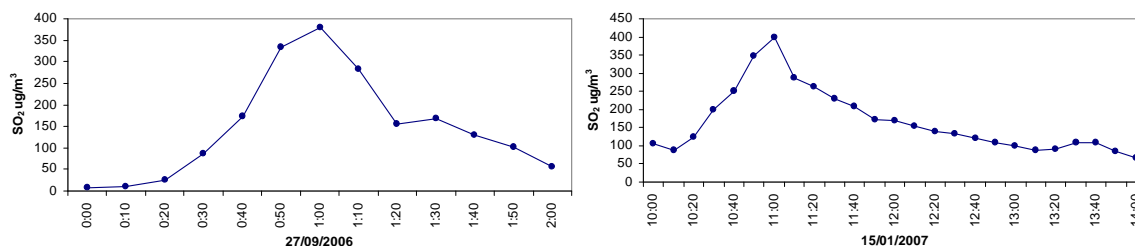


Figura 6.6.- Evolución temporal de la concentración de SO₂ en la estación de Bailén entre las 10:00 y 14:00 horas del 15/01/2007 y 00:00 y 2:00 horas del 27/09/2006.

La concentración promedio de NO registrada en Bailén en el año 2006 asciende a 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2007, siendo ligeramente superior a la registrada en otros años. La concentración promedio anual de NO entre los años 1996 y 2005 varía entre 9 y 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figura 6.5).

Este gas presenta un comportamiento estacional con mínimos estivales y máximos durante los meses de invierno (Figura 6.5). Durante el periodo 1996-2007, las concentraciones promedio de NO más elevadas se han registrado en los meses de enero y diciembre con concentraciones promedio de 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

6.2.2.- Medida en tiempo real de los niveles de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1

En enero de 2007, el espectrómetro LASER GRIMM 1107 ubicado en La Línea (Campo de Gibraltar) se trasladó a la estación de Bailén para la medición de niveles de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 hasta diciembre de 2007. La disponibilidad de días de muestreo fue del 97%. En esta estación también se realizaron medidas en continuo con un monitor de atenuación de la radiación Beta (PM_{10}) en el periodo enero de 2006 a diciembre de 2007. La cobertura de los datos registrados con este equipo ha sido del 99% y 79%, en 2006 y 2007, respectivamente.

La concentración media anual de PM_{10} obtenida en el municipio de Bailén con el equipo de atenuación Beta ha sido 58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2006 y 55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2007. Los niveles medios anuales registrados por el espectrómetro láser GRIMM durante el año 2007 en el municipio de Bailén fueron 61 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, 33 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y 25 $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ (Tabla 6.3).

Los niveles medios anuales obtenidos con ambos equipos automáticos son similares a los obtenidos mediante los equipos gravimétricos los cuales han ascendido a 53 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 33 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en 2006 y 62 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 34 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en 2007. Aunque, la concentración media de PM_{10} obtenida a partir del equipo de atenuación beta es algo inferior a la obtenida con los demás equipos

Tabla 6.3.-Medias mensuales y anuales de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 registradas con los equipos automáticos espectrómetro láser GRIMM 1107 y equipo de atenuación Beta ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) entre enero de 2006 y diciembre de 2007 en la estación ubicada en el municipio de Bailén.

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Bailén 2006-2007			
	BETA	GRIMM		
	PM_{10}	PM_{10}	$PM_{2.5}$	PM_1
Enero	63	sd	sd	sd
Febrero	73	sd	sd	sd
Marzo	57	sd	sd	sd
Abril	49	sd	sd	sd
Mayo	59	sd	sd	sd
Junio	58	sd	sd	sd
Julio	59	sd	sd	sd
Agosto	69	sd	sd	sd
Septiembre	59	sd	sd	sd
Octubre	54	sd	sd	sd
Noviembre	47	sd	sd	sd
Diciembre	49	sd	sd	sd
2006	58	sd	sd	sd
Enero	sd	92	55	46
Febrero	53	70	45	37
Marzo	54	69	35	27
Abril	42	48	32	25
Mayo	42	51	29	22
Junio	43	45	24	17
Julio	54	57	21	14
Agosto	76	73	26	17
Septiembre	61	58	30	22
Octubre	45	45	27	21
Noviembre	64	58	31	23
Diciembre	65	59	36	28
2007	55	61	33	25

En la Figura 6.7 se muestra la evolución estacional de los niveles medios de los rangos PM_1 , $PM_{1-2.5}$ y $PM_{2.5-10}$ registrados en la estación de muestreo de Bailén durante el año 2007. Los niveles de partículas durante este periodo tienden a incrementar en los meses estivales durante los cuales se ha registrado el mayor número de superaciones del VLD debido a intrusiones saharianas, como se describe en apartados posteriores. Los niveles medios registrados en los meses de julio y agosto se caracterizan por una elevada proporción de partículas gruesas del rango $PM_{2.5-10}$. Por el contrario, durante estos meses se han registrado las mínimas concentraciones de partículas finas PM_1 (25%), tanto absolutas como relativas, en el periodo de muestreo.

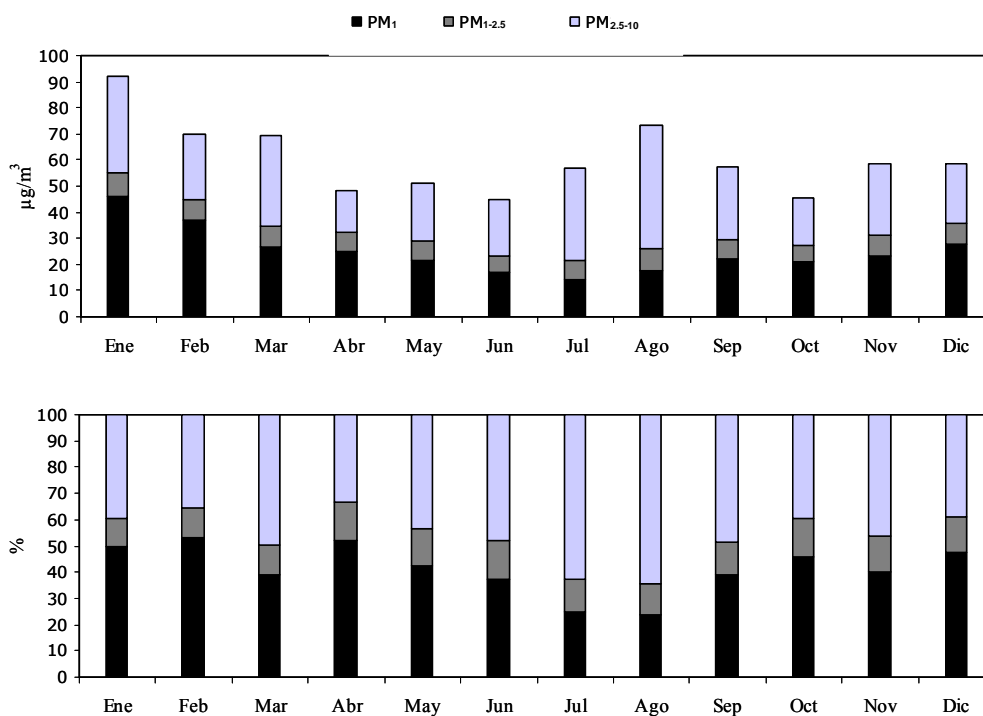


Figura 6.7.-Evolución estacional de los niveles medios mensuales de los rangos PM_1 , $\text{PM}_{1-2.5}$ y $\text{PM}_{2.5-10}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$; %) registrados con el espectrómetro láser GRIMM entre enero de 2006 y diciembre de 2007 en la estación de muestreo de Bailén.

Se ha registrado una elevada concentración de partículas PM_1 durante todo el periodo, con concentraciones media mensuales superiores a los $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Las concentraciones máximas se han registrado durante los meses de invierno con concentraciones medias que ascienden a $46 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ y $37 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ en los meses de enero y febrero respectivamente, lo que supone más del 50% de los niveles medios mensuales obtenidos. Esto se debe fundamentalmente al mayor aporte de MPA de origen antrópico (fundamentalmente partículas finas) respecto a la resuspensión o el aporte sahariano formado principalmente por partículas gruesas. Durante los meses de noviembre, diciembre, enero, febrero y marzo destaca el elevado número de superaciones antrópicas.

La Figura 6.8 muestra la evolución temporal de las concentraciones promedio diarias de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 registradas con el espectrómetro GRIMM en Bailén. Las concentraciones medias diarias máximas ascienden a $90 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ y $101 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ el día 16/01/2007 y $205 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ el día 25/08/2007.

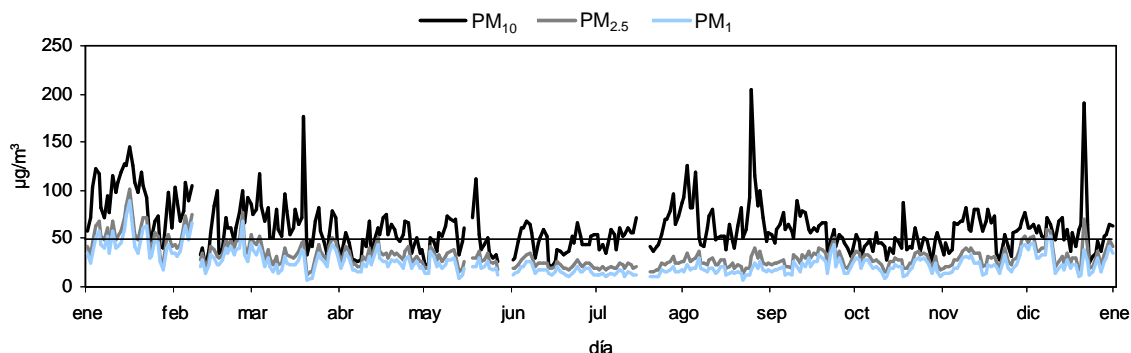


Figura 6.8.- Variación estacional de los niveles medios diarios de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 en el año 2007 en la estación de muestreo de Bailén

Finalmente se ha realizado un estudio detallado de de las series temporales de medias horarias de concentración de partículas (PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1) y contaminantes gaseosos (SO_2) permitiendo identificar varios tipos de episodios en el municipio de Bailén. En el Anexo 1 se detalla la caracterización diaria de episodios de alta concentración de MPA durante el año 2007 en la estación de Bailén.

Entre los episodios de alta concentración de mpa, se han identificado eventos de intrusiones saharianas (NAF) caracterizados por elevados niveles de PM_{10} , y en menor proporción $PM_{2.5}$ y PM_1 , originados por la llegada de masas de aire cargadas de material particulado procedente del Norte de África. Además se observan episodios de alta concentración de partículas asociados a máximos en la concentración de SO_2 . Estos episodios son de carácter antrópico y pueden ocurrir de forma simultánea con intrusiones saharianas.

La Figura 6.9 muestra un ejemplo de este tipo de episodios registrado en Bailén entre los días 15 y 22 de enero de 2007. Se observan elevadas concentraciones de partículas debido a las masas de aire que llegan desde el Continente Africano acompañadas por altas concentraciones de SO_2 de origen antrópico, alcanzando valores de hasta $235 \mu gSO_2/m^3$ a las 11:00 horas del día 15 de enero de 2007.

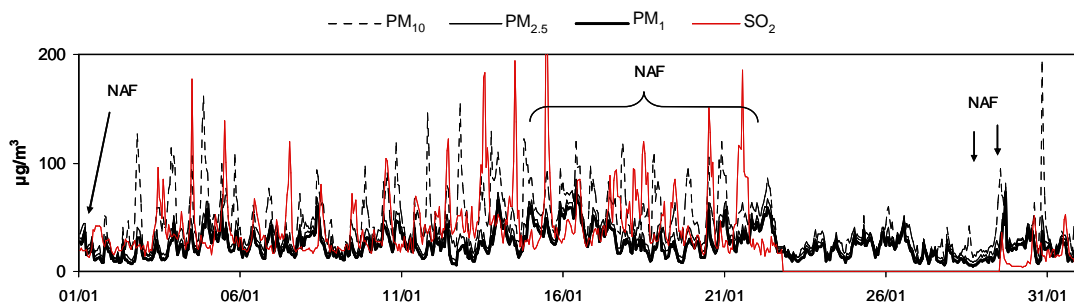


Figura 6.9.- Series temporales de valores medios horarios de PM_{10} , $PM_{2.5}$, PM_1 y SO_2 en enero de 2007 en la estación de Bailén. Se indican las intrusiones saharianas (NAF).

Se ha realizado el estudio de superaciones del valor límite anual de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} y del límite de 35 superaciones del valor límite diario (VLD) al año propuestos por la Directiva 2008/50/CE. La legislación permite descontar aquellas superaciones que son debidas a eventos naturales. Así se ha realizado una distinción entre las superaciones debido a causas antrópicas y las superaciones debidas a aportes de material particulado procedente del Norte de África. Este aporte también ha sido cuantificado y descontado del promedio diario y anual según la metodología cuantitativa descrita por Escudero et al., 2007.

Para una mejor contextualización de los resultados se ha estudiado el número y evolución estacional de las superaciones antropogénicas y saharianas registradas en Bailén en un periodo más amplio entre enero de 2004 y diciembre de 2007. Este análisis se ha realizado a partir de las series de datos de PM_{10} registrados con el equipo de atenuación Beta en los años 2004 a 2006 y con el espectrómetro láser GRIMM en el año 2007. Esta serie han sido completada con los datos del equipo Beta aquellos días en que el espectrómetro estaba inoperativo o en mantenimiento. La eficacia de muestreo con los dos equipos ha sido superior al 90% durante todos los años de estudio (Tabla 6.4).

El límite anual de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} establecido por la Directiva 2008/50/CE, sólo se incumple en los años 2006 y 2007 con un valor de $54 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $55 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, respectivamente, una vez descontado el aporte de polvo norteafricano al promedio anual (Tabla 6.4). El aporte de polvo sahariano en Bailén varía entre $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2005 y 2006 y $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2004 y 2007, lo que supone entre un 10% (2007) y 17% (2004) del valor promedio anual de PM_{10} .

La Tabla 6.4 muestra el número de superaciones del VLD ($50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) registradas en la estación de Bailén durante el periodo 2004-2007. Como se ha descrito en capítulos anteriores, la aplicación del método cualitativo para el cálculo del número anual de superaciones del VLD de PM_{10} infravaloraba el número de superaciones debidas a causas antropogénicas respecto a las de origen sahariano. Por este motivo, el análisis de la evolución anual y estacional de superaciones del VLD se ha descrito a partir de las superaciones calculadas aplicando el método cuantitativo.

El número de superaciones del VLD permitidas es superado en todos los años. Entre el 79% (2004) y el 98% (2005) de las superaciones anuales de VLD producidas en la estación de Bailén tienen un origen antrópico (Figura 6.10).

Tabla 6.4 Promedio anual de PM₁₀, contribución anual sahariana (PM_{sahariano}) cuantificado según la metodología descrita por Escudero et al., 2007 y promedio anual de PM₁₀ una vez descontado el aporte sahariano (PM_{10-sahariano}). Se indica el número de superaciones antrópicas y saharianas del VLD identificadas en la estación de Bailén entre los años 2004 y 2007 y la eficacia de muestreo (%).

	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM ₁₀	PM _{sahariano}	PM ₁₀ -PM _{sahariano}	Eficacia (%)	n(PM ₁₀ >50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n (Saharianas)	n (Antrópicas)
Bailén	2004	35	6	29	92	71	15	56
	2005	34	4	30	95	61	1	60
	2006	38	4	34	96	83	11	72
	2007	61	6	55	97	226	42	184

Durante el periodo 2004-2007 destaca el elevado número de superaciones del VLD de PM₁₀ registrado en el año 2007 (226 días) con respecto a los demás años de estudio (61-83 días, Figura 6.9). El número de superaciones debido a causas antrópicas es similar en los años 2004 (56 días), 2005 (60 días) y 2006 (72 días) pero mucho más elevado en 2007 (184 días). Igualmente el número de superaciones saharianas en el año 2007 (42 días) es mayor al registrado en los demás años de estudio (15,1, 11 días en 2004, 2005 y 2006 respectivamente).

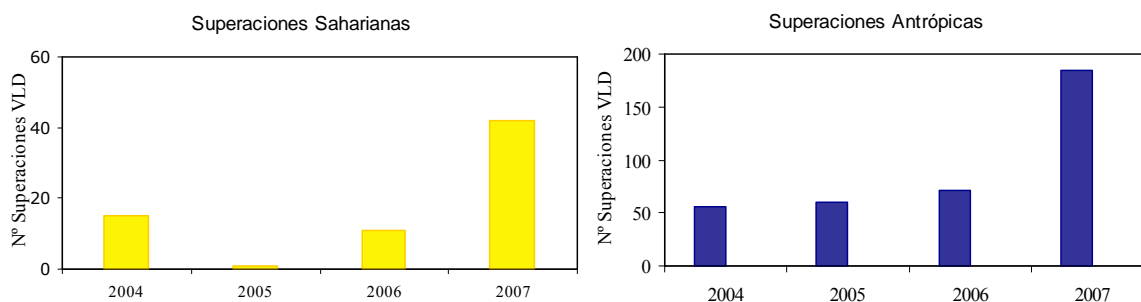


Figura 6.10.-Número de superaciones del VLD de PM₁₀ registrado entre los años 2004 y 2007 en la estación de Bailén, según su origen antrópico o sahariano.

En la Figura 6.11 se han representado los promedios mensuales de las superaciones del VLD de PM₁₀ en la estación de Bailén en el periodo 2004-2007, con objeto de estudiar su estacionalidad.

La frecuencia mensual de superaciones tanto saharianas como antrópicas es muy variable. Las superaciones saharianas se han observado principalmente en los meses de junio a septiembre y el mes de abril, con un promedio mensual de 3 superaciones. Hay que destacar como el número de superaciones en estos meses entre los años 2004 y 2007 ha sido muy variable. Hay años en los que no se ha registrado ninguna superación sahariana y años en los que se ha registrado un máximo de 7. En los demás meses la incidencia media de estos episodios

es muy baja (1 día) o inexistente. Entre ellos destaca el mes de diciembre durante el cual se ha registrado un máximo mensual de 4 superaciones saharianas.

El número de superaciones antrópicas es elevado durante todos los meses del año con un promedio mensual de 6 superaciones. La mayor frecuencia de estos episodios se ha observado en el mes de noviembre con un promedio de 12 superaciones del VLD. También se ha registrado un elevado número de este tipo de superaciones en los meses de agosto, septiembre, octubre, enero y febrero (9-10 días). En los meses de enero y marzo se han registrado máximo mensuales de 26 y 24 superaciones antrópicas, respectivamente.

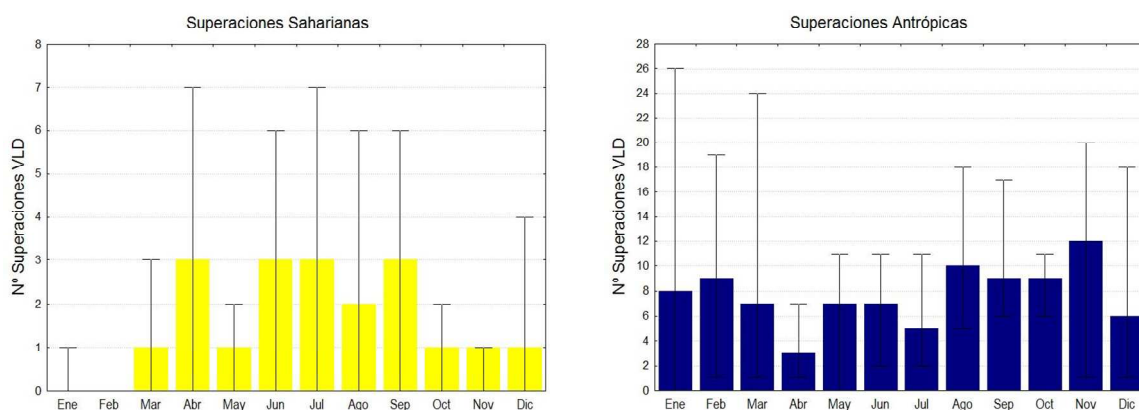


Figura 6.11.-Evolución estacional del promedio mensual de superaciones saharianas y antrópicas del VLD de PM_{10} registradas en la estación de Campus en el periodo 2004-2007. Se indica máximo y mínimo mensual.

6.3.- Composición química de PM₁₀ y PM_{2.5}

La composición química del material particulado en el municipio de Bailén se ha obtenido a partir del análisis de 68 muestras de PM₁₀ y 65 muestras de PM_{2.5} en el periodo enero de 2006 y diciembre de 2007.

En las Tablas 6.6 y 6.7 se resumen las concentraciones medias y máximas y mínimas diarias de los componentes mayoritarios ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y elementos traza (ng/m^3) obtenidos en esta estación.

6.3.1 Componentes Mayoritarios

Los elementos mayoritarios ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) se han agrupado en cuatro componentes principales denominados Materia Mineral (SiO_2 , CO_3^{2-} , Al_2O_3 , Ca, Fe, K y P), Aerosol Marino (Na, Cl y Mg), Carbono no mineral (OC+EC) y Compuestos Inorgánicos Secundarios (CIS, SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+). Además de estos componentes se indica la concentración de material particulado que no ha sido determinada. En las Figuras 6.11 se ha representado la contribución en % de estos componentes en comparación con el peso total de PM₁₀ y PM_{2.5} en dichas estaciones durante el periodo de estudio.

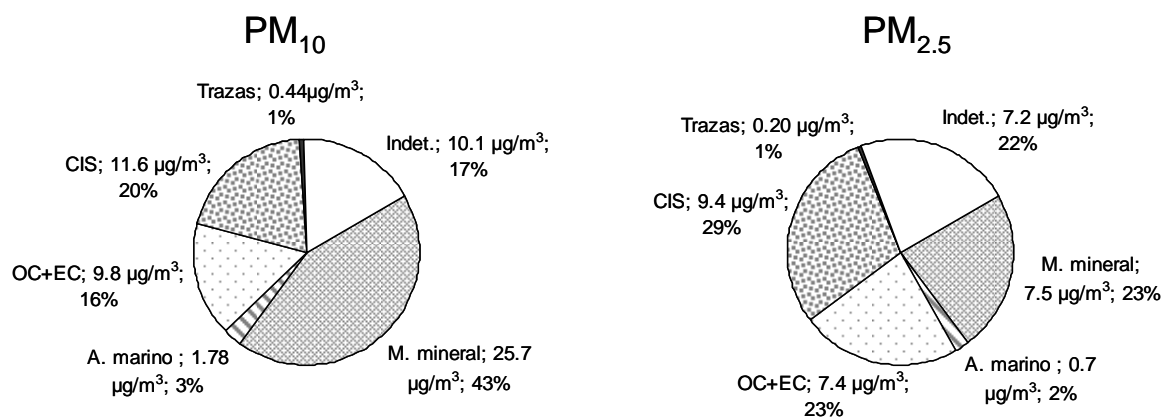


Figura 6.12.- Composición media de los componentes mayoritarios en PM₁₀ y PM_{2.5} en la estación de Bailén. Indet: masa indeterminada, m. mineral: materia mineral, marino: aerosol marino.

El nivel de PM₁₀ registrado en el periodo de estudio en la estación de Bailén ha sido elevado, con un valor promedio anual igual a 59 µg/m³. La concentración de PM_{2.5} es inferior pero también elevada, con un promedio anual igual a 33 µg/m³.

La fracción PM₁₀ está constituida principalmente por Materia Mineral. El aporte de este componente a la masa de PM₁₀ es muy elevado con un promedio de 25.7 µg/m³ (43%). Su contribución en la fracción fina (PM_{2.5}) se reduce considerablemente representando el 23% de la masa, con una concentración promedio igual a 7.46 µg/m³. Entre los elementos de típico origen crustal destacan las elevadas concentraciones en PM₁₀ de CO₃²⁻ (5.77 µg/m³), SiO₂ (9.33 µg/m³), Al₂O₃ (3.11 µg/m³), Ca (3.14 µg/m³) y K (3.24 µg/m³). Todos estos se concentran en partículas de granulometría fundamentalmente gruesa (PM_{2.5}/PM₁₀ = 0.2) a excepción del K (PM_{2.5}/PM₁₀ = 0.8). En PM_{2.5} también se han registrado elevadas concentraciones de este elemento (2.61 µg/m³). Este elemento, además de su origen crustal, se relaciona con la combustión de biomasa. Estos procesos en la zona de estudio se llevan a cabo tanto en la industria cerámica como en la calefacción doméstica tradicional.

Tanto en la fracción PM₁₀ como PM_{2.5}, se ha registrado un elevado aporte de CIS: 11.6 µg/m³ en PM₁₀ y 9.39 µg/m³ en PM_{2.5}. El aporte en porcentaje de estos compuestos en PM_{2.5} (29%) es mayor que en PM₁₀ (20%). Entre los CIS, destaca especialmente la elevada concentración de SO₄²⁻ de origen antrópico en ambas fracciones (7.02 µg/m³ en PM₁₀ y 6.11 µg/m³ en PM_{2.5}). Los compuestos NH₄⁺ y SO₄²⁻ se concentran fundamentalmente en partículas de granulometría fina con ratios PM_{2.5}/PM₁₀ superiores a 0.7. Hay que señalar como la concentración de NH₄⁺ en PM_{2.5} es ligeramente superior a la registrada en PM₁₀. Esto probablemente se debe a la volatilización de NH₄Cl, tras la reacción entre las partículas de NH₄NO₃ y NaCl o a la mayor presión a la que están sometidas las partículas una vez depositadas en el filtro. Esta diferencia también se ha observado en las estaciones de muestreo de El Campo de Gibraltar. Por el contrario el compuesto NO₃⁻ presenta una granulometría intermedia (PM_{2.5}/PM₁₀ = 0.57) indicando la presencia de las fases de NO₃⁻ tanto gruesa (NaNO₃ o CaNO₃) como fina (NH₄NO₃).

Tabla 6.5.-Concentraciones medias anuales, máximas y mínimas diarias ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los elementos mayores registrados en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estación de Bailén entre enero de 2006 y diciembre de 2007. Indet.: fracción indeterminada, n: número de muestras.

	Bailén 2006-2007						
	PM ₁₀			PM _{2.5}			PM _{2.5} /PM ₁₀
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Media	Max	Min	Media	Max	Min	Media
n	68			65			
PM	59	324	17	33	74	10	0.57
C _{total}	10.9	25.9	2.53	7.59	16.5	1.88	0.70
OC+EC	9.75	23.2	2.36	7.35	16.3	1.39	0.75
CO ₃ ⁼	5.77	40.1	0.31	1.21	5.70	0.08	0.21
SiO ₂	9.33	125	0.01	2.07	17.5	< 0.01	0.22
Al ₂ O ₃	3.11	41.6	0.01	0.69	5.83	< 0.01	0.22
Ca	3.14	18.8	0.13	0.64	2.64	0.04	0.20
K	3.24	8.06	0.69	2.61	6.50	0.56	0.81
Na	0.56	2.37	0.04	0.19	0.85	< 0.01	0.33
Mg	0.42	4.73	0.04	0.10	0.69	0.01	0.24
Fe	1.02	12.0	0.01	0.22	1.78	0.01	0.22
P	0.05	0.15	0.00	0.02	0.05	< 0.01	0.41
SO ₄ ²⁻ _{total}	7.16	16.3	2.29	6.16	13.6	2.05	0.86
SO ₄ ²⁻ _{nm}	7.02	16.3	2.15	6.11	13.6	2.04	0.87
NO ₃ ⁻	3.27	15.7	0.65	1.85	12.1	0.13	0.57
Cl	0.77	3.95	0.02	0.40	2.25	0.01	0.52
NH ₄ ⁺	1.57	5.33	0.26	1.73	6.39	0.40	1.10
M.mineral	25.7	246	1.39	7.46	35.6	0.75	0.29
A. marino	1.75	7.16	0.27	0.69	2.56	0.07	0.39
CIS	11.6	37.4	2.96	9.39	31.0	2.40	0.81
Trazas	0.44	1.68	0.05	0.20	0.43	0.05	0.45
Indet.	10.1	45.2	0.01	7.17	38.1	< 0.01	0.71

El aporte de Aerosol Marino en Bailén representa entre el 3% ($1.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de la masa de PM₁₀ y el 2% ($0.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de la masa de PM_{2.5}. El ratio Cl⁻/Na⁺ promedio (1.37) denota un exceso de Cl⁻, si comparamos con el ratio másico (1.79) entre estos componentes del agua de mar (Mészáros, 1999). El ratio PM_{2.5}/PM₁₀ (0.52) obtenido para el Cl⁻ en la estación de Bailén es especialmente elevado, ya que la granulometría de este elemento de origen marino es fundamentalmente gruesa (0.1-0.3). Esto puede indicarnos un origen antrópico de este elemento.

Los niveles de OC+EC en PM₁₀ son superiores a los registrados en PM_{2.5}. En esta fracción la concentración media de carbono no mineral (OC+EC) asciende a $9.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y a $7.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{2.5}, suponiendo un 16% y 23% de la masa respectivamente. Este componente presenta un ratio PM_{2.5}/PM₁₀ igual a 0.75. El carbono no mineral se asocia principalmente a procesos de combustión llevados a cabo en actividades antrópicas como la industria o el tráfico.

La fracción Indeterminada varía entre $10.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM₁₀) y $7.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM_{2.5}) suponiendo entre un 17% y 22% de la masa de PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente. Esta masa no determinada corresponde principalmente a agua no eliminada durante el periodo de

acondicionamiento de los filtros. Esta fracción puede verse incrementada debido a la presencia de compuestos hidrofílicos como los CIS, muy abundantes en la zona de estudio.

6.3.2 Elementos traza

En la Tabla 6.6 se resumen las concentraciones medias y máximas y mínimas diarias de los elementos traza analizados en PM₁₀ y PM_{2.5} en la estación de Bailén. Además se ha añadido para cada elemento el ratio PM_{2.5}/PM₁₀. Respecto a los elementos traza analizados, algunos de ellos se encuentran actualmente regulados en PM₁₀ por Directivas Europeas. Estos elementos son Ni, As, Cd (2004/107/EC) y Pb (2008/50/EC).

La concentración media de Ni obtenida en PM₁₀ para el periodo enero 2006-diciembre 2007 en la estación de Bailén puede considerarse relativamente elevada tomando como referencia el promedio anual recomendado por la UE de 20 ngNi/m³ en PM₁₀. Las concentraciones promedio de Ni durante el periodo de estudio han sido 20.1 ng/m³ en PM₁₀ y 9.58 ng/m³ en PM_{2.5}. En esta estación se han registrado concentraciones máximas diarias de hasta 42.8 ng/m³ y 25.7 ng/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente. El Ni se concentra fundamentalmente en partículas de granulometría gruesa. El ratio PM_{2.5}/PM₁₀ promedio obtenido para este elemento es de 0.48.

Los niveles medios de As obtenidos en PM₁₀ (1.30 ng/m³) y PM_{2.5} (0.86 ng/m³) en el periodo de estudio son claramente inferiores al valor objetivo propuesto por la UE (6 ng/m³). Sin embargo, se han obtenido concentraciones medias diarias muy elevadas con valores máximos igual a 22.5 ng/m³ en PM₁₀ y 19.8 ng/m³ en PM_{2.5}. El ratio PM_{2.5}/PM₁₀ obtenido para el As es relativamente elevado (0.66) lo que indica que este elemento se concentra en partículas de granulometría media-fina.

Las concentraciones promedio de Cd (0.29 y 0.20 ng/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente) y Pb (40.1 ng/m³ y 19.4 ng/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente), son muy inferiores al valor objetivo de 5 ngCd/m³ y al valor límite de Pb de 500 ng/m³ en PM₁₀. Sin embargo, hay que destacar las elevadas concentraciones diarias de Pb registradas en ambas fracciones con máximos de 398 ngPb/m³ y 162 ngPb/m³ en PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. La granulometría del Cd analizado en Bailén es fundamentalmente fina, con un ratio PM_{2.5}/PM₁₀ cercano a 0.7. Por el contrario el Pb se concentra en partículas de granulometría fundamental gruesa, con un ratio igual a 0.48.

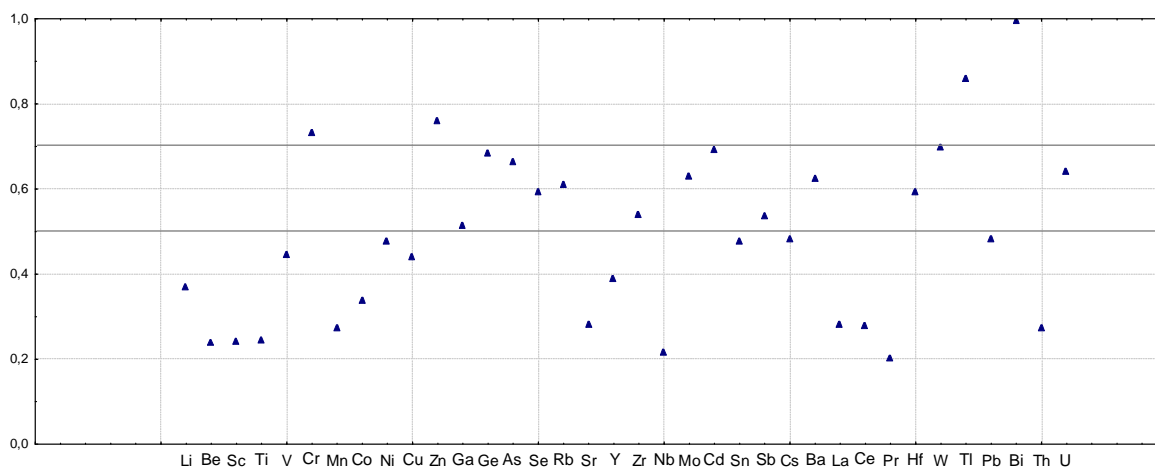
Tabla 6.6.-Concentraciones medias anuales y máximas y mínimas diarias de los elementos traza en PM₁₀ y PM_{2.5} en la estación de Bailén entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

ng/m ³	Bailén 2006-2007						
	PM ₁₀			PM _{2.5}			PM _{2.5} /PM ₁₀
	Media	Max	Min	Media	Max	Min	Media
Li	1.69	13.2	0.01	0.62	2.08	0.08	0.4
Be	0.06	0.43	< 0.01	0.01	0.08	< 0.01	0.2
Sc	0.25	3.80	< 0.01	0.06	0.40	< 0.01	0.2
Ti	73.2	852	2.40	17.9	153	0.01	0.2
V	72.8	186	1.37	32.4	76.5	3.23	0.4
Cr	4.19	22.0	0.01	3.06	14.8	< 0.01	0.7
Mn	17.1	203	0.01	4.67	29.2	0.01	0.3
Co	0.49	4.55	0.01	0.17	0.61	0.01	0.3
Ni	20.1	42.8	0.14	9.58	25.7	0.71	0.5
Cu	66.3	582	5.97	29.1	82.0	7.87	0.4
Zn	36.6	144	0.01	27.8	108	0.01	0.8
Ga	1.56	9.23	0.01	0.80	3.30	0.01	0.5
Ge	0.12	1.38	0.01	0.08	0.91	< 0.01	0.7
As	1.30	22.5	0.17	0.86	19.8	0.14	0.7
Se	2.05	7.05	0.20	1.21	4.12	0.24	0.6
Rb	4.79	22.4	0.72	2.92	6.17	0.52	0.6
Sr	7.57	33.2	0.33	2.12	8.96	0.02	0.3
Y	0.55	5.02	0.01	0.21	1.10	< 0.01	0.4
Zr	2.86	15.9	0.01	1.54	8.03	< 0.01	0.5
Nb	0.35	7.57	0.01	0.07	0.82	< 0.01	0.2
Mo	3.33	22.6	0.01	2.10	21.7	< 0.01	0.6
Cd	0.29	2.68	0.01	0.20	0.50	0.01	0.7
Sn	1.27	2.81	0.02	0.60	1.57	0.01	0.5
Sb	1.78	14.9	0.11	0.95	13.1	0.01	0.5
Cs	0.36	1.54	0.01	0.17	0.68	0.01	0.5
Ba	24.6	94.8	0.01	15.3	67.3	< 0.01	0.6
La	1.09	9.93	0.04	0.30	2.02	0.01	0.3
Ce	1.86	17.6	0.02	0.52	4.06	0.01	0.3
Pr	0.20	2.57	< 0.01	0.04	0.24	0.01	0.2
Hf	0.16	0.67	0.01	0.09	0.43	< 0.01	0.6
W	0.13	0.59	< 0.01	0.09	0.78	< 0.01	0.7
Tl	1.79	4.42	0.01	1.53	3.59	0.36	0.9
Pb	40.1	398	1.54	19.4	162	2.98	0.5
Bi	0.10	0.51	< 0.01	0.10	0.36	0.01	1.0
Th	0.30	3.06	0.01	0.08	0.52	< 0.01	0.3
U	0.15	0.64	0.01	0.09	0.49	0.01	0.6

Sin embargo no existen valores límite u objetivo para la mayoría de los elementos traza. Por este motivo, las concentraciones medias obtenidas se han comparado con los rangos habituales de otras zonas de España. Los resultados se han comparado con los rangos de concentración típicos de estaciones de fondo rural y urbano descritos por Querol et al., 2007b (Apartado 6.3.4).

Entre los elementos traza analizados los típicamente asociados a la materia mineral como son Li, Ce, Ti, Mn, Ga, Rb y La, presentan una granulometría fundamentalmente gruesa con ratios inferiores o próximos a 0.5 a excepción del Rb que presenta una granulometría ligeramente más fina con un ratio igual a 0.6, lo que podría indicar un origen antrópico. Destacan con granulometría fundamentalmente fina las concentraciones de Cd, Zn, Tl y Bi, entre los que se encuentran elementos relacionados con las emisiones de la industria cerámica.

Figura 6.13.- Ratios medios $PM_{2.5}/PM_{10}$ obtenidos para diferentes elementos traza en la estación de Bailén.



6.3.3 Comparación de la composición química de MPA en Bailén con otras zonas de España

La comparación de la composición química del MPA en la estación de Bailén estudiada en este trabajo y otras estaciones representativas de España, permitirá la definición de las principales anomalías geoquímicas existentes en la zona de estudio y el grado de contaminación de cada uno de los elementos y compuestos analizados (Tabla 6.7). Para ello se ha tomado como referencia los rangos definidos para zonas de fondo urbano y rural por Querol et al. (2007b).

Las concentraciones se han normalizado en función de la masa de MPA (PM_{10} o $PM_{2.5}$) obteniendo valores expresados en $\mu\text{g/g}$. De este modo podemos comparar las diferentes estaciones evitando el artefacto que puede producir la diferencia de niveles de PM_{10} o $PM_{2.5}$. A partir de las concentraciones medias ($\mu\text{g/g}$) se ha calculado el índice de geoacumulación (Igeo, Muller et al., 1969) para cada elemento y compuesto. Este índice permite cuantificar el grado de enriquecimiento o contaminación de estos elementos traza en la estación de Bailén tomando como referencia las concentraciones promedio máximas en estaciones de fondo urbano españolas. Los valores de Igeo se han clasificado en siete categorías (Yaqin et al., 2007) en un rango de enriquecimiento desde prácticamente no contaminado (Igeo < 0) a extremadamente contaminado (Igeo > 5).

La concentración media anual de PM_{10} ($59 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y $PM_{2.5}$ ($33 \mu\text{g}/\text{m}^3$) obtenida en Bailén están fuera del rango representativo para estaciones de fondo urbano españolas ($32\text{-}44 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$, $18\text{-}25 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$). Este incremento se debe fundamentalmente a un

enriquecimiento de Materia Mineral y CIS en ambas fracciones (Tabla 6.7, Figura 6.14). Los aportes de Aerosol Marino (0.03 µg/g y 0.02 µg/g, en PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente) y OC+EC (0.16 µg/g y 0.22 µg/g, en PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente), registrados en Bailén son típicos de estaciones urbanas sin influencia industrial situadas en el interior.

Tabla 6.7.-Comparación entre las concentraciones medias (µg/g) de elementos mayores analizados en PM₁₀ y PM_{2.5} en la estación de Bailén y los rangos de concentración observados en estaciones de fondo urbano españolas por Querol et al., 2007b.

µg/g	PM ₁₀			PM _{2.5}		
	Fondo urbano		Bailén Media	Fondo urbano		Bailén Media
	Min	Max		Min	Max	
OC+EC	0.14	0.27	0.16	0.28	0.37	0.22
m.mineral	0.26	0.28	0.43	0.11	0.17	0.22
marino	0.04	0.26	0.03	0.02	0.09	0.02
CIS	0.11	0.20	0.20	0.17	0.21	0.28
SO ₄ ²⁻ _{nm}	0.06	0.09	0.12	0.10	0.11	0.18
NO ₃ ⁻	0.04	0.06	0.06	0.02	0.05	0.06
NH ₄ ⁺	0.02	0.05	0.03	0.04	0.06	0.05

Según el índice de geoacumulación calculado para estos componentes tomando como referencia el límite superior del rango habitual de estaciones de fondo urbano españolas, tanto la Materia Mineral como los CIS se catalogan como no contaminado a moderadamente contaminado en ambas fracciones. El enriquecimiento de Materia Mineral se ha identificado en las dos fracciones siendo ligeramente superior en PM₁₀ (0.43 µg/g) que en PM_{2.5} (0.22 µg/g).

Entre los CIS, el enriquecimiento de SO₄²⁻_{nm} y NO₃⁻ en PM_{2.5} es mayor que en la fracción gruesa (Figura 6.14). En cuanto al NH₄⁺ sólo se observa enriquecimiento en PM_{2.5} (0.05 µg/g). Así el exceso de NH₄⁺ registrado en Bailén tiene granulometría fundamentalmente fina.

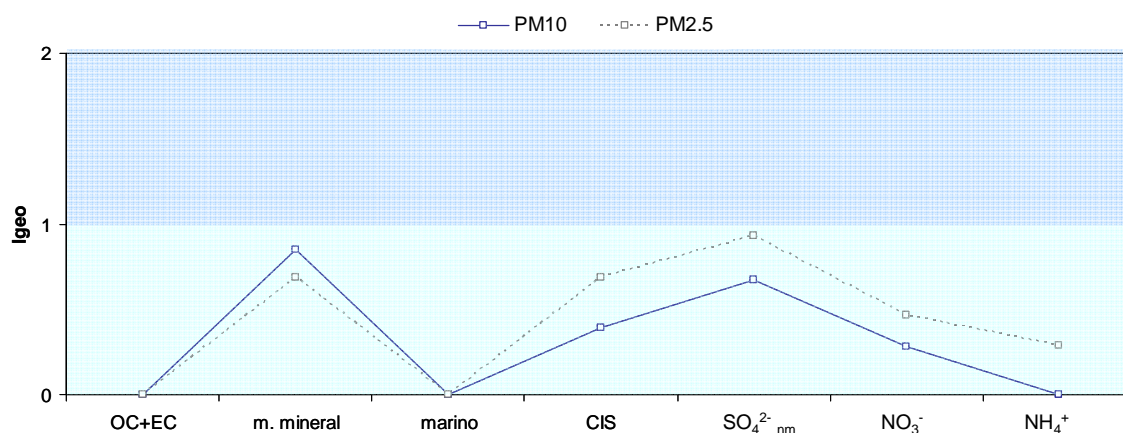


Figura 6.14.-Comparación entre los Igeo de elementos mayores analizados en Bailén en las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5}.

En la estación de Bailén las concentraciones en la fracción PM₁₀ y PM_{2.5} de una elevada proporción de elementos traza (Be, Sc, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ge, Y, Zr, Cd, Sn, Sb, Hf, W, Bi, Th y U) son típicas de estaciones urbanas o incluso presentan concentraciones medias inferiores al límite inferior del rango habitual para áreas urbanas (Tabla 6.8). Los demás elementos traza analizados superan este límite.

Tabla 6.8.-Comparación entre las concentraciones medias ($\mu\text{g/g}$) de elementos traza analizados en PM₁₀ y PM_{2.5} en Bailén y los rangos de concentración observados en estaciones de fondo urbano españolas por Querol et al., 2007b.

$\mu\text{g/g}$	PM ₁₀			PM _{2.5}		
	Fondo urbano		Bailén	Fondo urbano		Bailén
	Min	Max	Media	Min	Max	Media
Li	9	18	28.5	7	10	18.6
Be	0.3	1.4	0.94	0	1	0.4
Sc	2	9	4.2	2	2	1.8
Ti	632	1124	1237	352	521	536
V	68	254	1229	81	253	970
Cr	52	184	70.8	73	130	91.5
Mn	140	338	289	87	276	140
Co	6	17	8.3	6	18	5.0
Ni	58	143	339	55	129	282
Cu	165	1645	1121	183	1281	869
Zn	499	10741	619	592	2074	832
Ga	5	7	26.4	4	4	24.0
Ge	1	9	2.0	3	6	2.4
As	14	23	22.0	18	19	25.9
Se	13	18	34.7	12	16	36.3
Rb	18	40	81.0	13	17	87.3
Sr	94	212	128	47	66	63.4
Y	3	11	9.3	4	8	6.4
Zr	36	344	48.4	160	215	46.0
Nb	2	5	5.8	1	2	2.2
Mo	35	168	56.3	48	60	62.7
Cd	4	15	4.9	8	11	6.0
Sn	34	116	21.5	27	82	18.1
Sb	25	161	30.1	29	88	28.5
Cs	1	5	6.0	0	4	5.1
Ba	136	816	416	93	184	459
La	7	12	18.1	5	5	9.0
Ce	13	26	31.0	8	10	14.9
Pr	2	3	3.4	2	2	1.2
Hf	3	13	2.7	6	16	2.8
W	1	13	2.2	1	7	2.8
Tl	2	9	30.3	2	11	45.9
Pb	199	635	678	301	571	579
Bi	2	20	1.6	2	16	2.9
Th	2	6	5.1	2	3	2.5
U	2	8	2.5	2	9	2.8

En la estación de Bailén destaca el enriquecimiento moderado en PM₁₀ y PM_{2.5} de V (1229 µg/g, 970 µg/g), Ni (339 µg/g, 282 µg/g), Ga (26.4 µg/g, 24.0 µg/g), Se (34.7 µg/g, 36.3 µg/g), Rb (81.0 µg/g, 87.3 µg/g) y Tl (30.3 µg/g, 45.9 µg/g). Todos estos elementos pueden catalogarse como moderadamente contaminados en la estación de Bailén ($1 < I_{geo} < 2$) menos el enriquecimiento en Ga y Rb en PM_{2.5} que puede considerarse de moderado a fuerte ($I_{geo} > 2$; Figura 6.15).

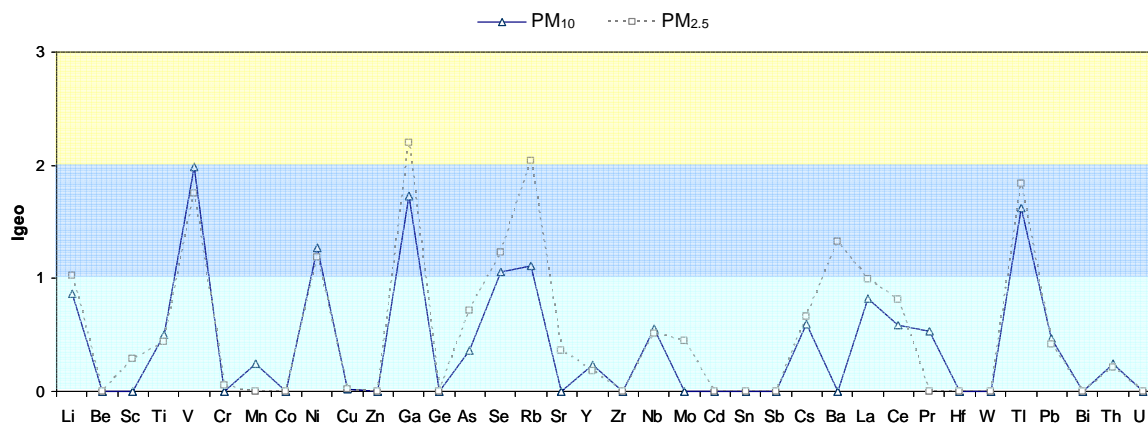


Figura 6.15.-Comparación entre los I_{geo} de elementos traza analizados en Bailén en PM₁₀ y PM_{2.5}.

Aunque en menor intensidad, también se ha registrado un enriquecimiento en ambas fracciones de Li, Ti, As, Ba, Ce y Pr en PM₁₀ y Mo en PM_{2.5}. Así, el exceso de Pr en la estación de Bailén es de granulometría gruesa mientras que el Mo es fundamentalmente fino. El enriquecimiento en Ba puede estar relacionado con la contaminación de los filtros blancos.

6.3.4.- Evolución estacional de diferentes componentes en PM₁₀ y PM_{2.5}

La composición química de PM₁₀ y PM_{2.5} de las muestras obtenidas en Bailén ha sido representada en diagramas de variación temporal con objeto de caracterizar la evolución estacional de los elementos y compuestos analizados por grupos principales: materia mineral (Al₂O₃, Fe, K, Ca), compuestos inorgánicos secundarios (SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺), carbono no mineral (OC+EC) y Sb y una asociación de metales de origen industrial (V, Ni, Rb, Tl). En esta estación no se ha estudiado la evolución temporal del aerosol marino debido a que no tiene tanta importancia en la composición química del MPA como en otras estaciones localizadas en la costa, como ocurre en las estaciones ubicadas en la provincia de Huelva o en el Campo de Gibraltar.

De esta forma se podrá describir las tendencias estacionales y posibles influencias de las variables meteorológicas propias de cada época en la concentración de partículas. Ésto es posible ya que se dispone de datos de un periodo de dos años completos (enero 2006-diciembre 2007). La tendencia anual de un componente va a depender las fuentes que lo emiten, las características termodinámicas y dinámica atmosférica de la zona de estudio.

En la Figura 6.16 se muestra la variación temporal de la concentración de elementos representativos de la Materia Mineral (Al_2O_3 , Ca, Fe y Sr) en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$. En ambas fracciones, se observan máximos muy acusados de este componente durante todo el periodo de estudio. Éstos máximos coinciden con la llegada de masas de aire procedentes del Norte de África tal como se deduce de la interpretación de los mapas pronóstico e imágenes satélite utilizados en la identificación de episodios saharianos (Ejemplo 21/12/2007; Figura 6.16) El aporte de este componente en $\text{PM}_{2.5}$ se ve reducido considerablemente, debido a la granulometría fundamentalmente gruesa de los elementos considerados.

Hay que tener en cuenta que el aporte de materia mineral en el municipio de Bailen también puede tener un origen antrópico relacionado con la resuspensión de los suelos y actividades como la molienda, procesado y transporte de la materia prima de la industria cerámica presente en esta zona.

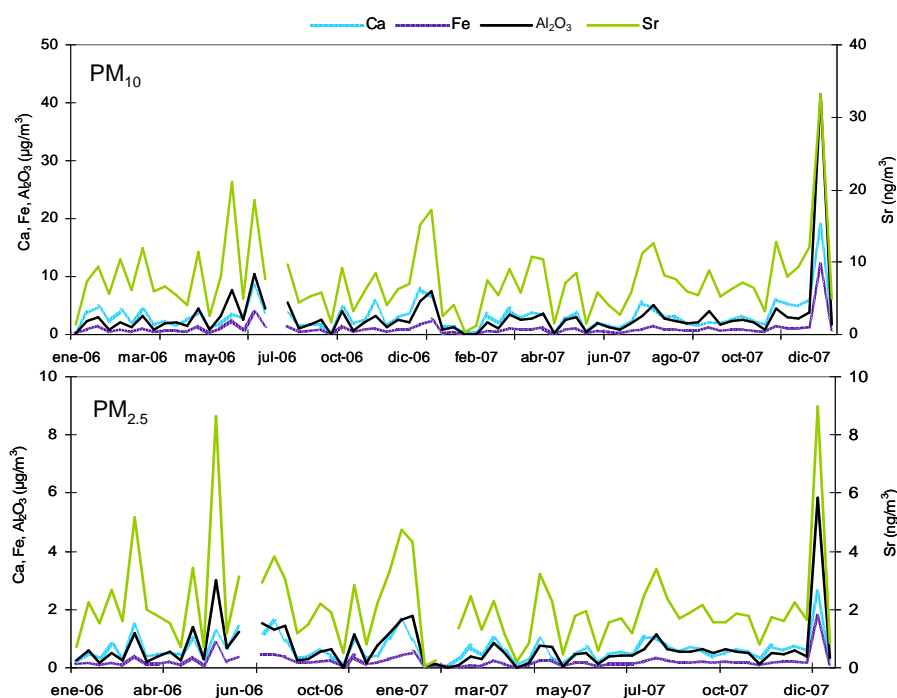


Figura 6.16.-Series temporales de los elementos mayores considerados en la materia mineral (Al_2O_3 , Fe, K y Ca) en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en la estación de Bailén en el periodo enero de 2006-diciembre de 2007.

La variación de la concentración de los CIS (SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+) en PM_{10} y $PM_{2.5}$ durante el periodo de estudio está representada en la Figura 6.17.

La evolución temporal de los niveles de SO_4^{2-} se caracteriza por episodios de alta concentración durante todo el periodo sin que exista un patrón temporal claro. La variación estacional de la concentración de NO_3^- muestra un mínimo estival y un máximo en los meses de invierno, al contrario que lo observado para los niveles de SO_4^{2-} . Esta tendencia se debe probablemente a la inestabilidad del NH_4NO_3 a elevadas temperaturas favoreciendo la formación de HNO_3 . Además, las elevadas concentraciones de NO_3^- registradas en los meses de invierno se relacionan con la influencia de fuentes antrópicas como pueden ser la combustión de materia prima como la madera en calefacción doméstica o en la industria cerámica y el desarrollo de las capas de inversión térmica. Los niveles de NH_4^+ en Bailén no presenta una estacionalidad definida, resultado de la combinación de las formas SO_4^{2-} y NO_3^- .

En $PM_{2.5}$, la estacionalidad de estos compuestos se define igualmente por episodios aislados de altas concentraciones durante todo el periodo de muestreo. Las concentraciones de los compuestos inorgánicos secundarios en esta fracción son también elevadas debido a la granulometría fundamentalmente fina de estos compuestos.

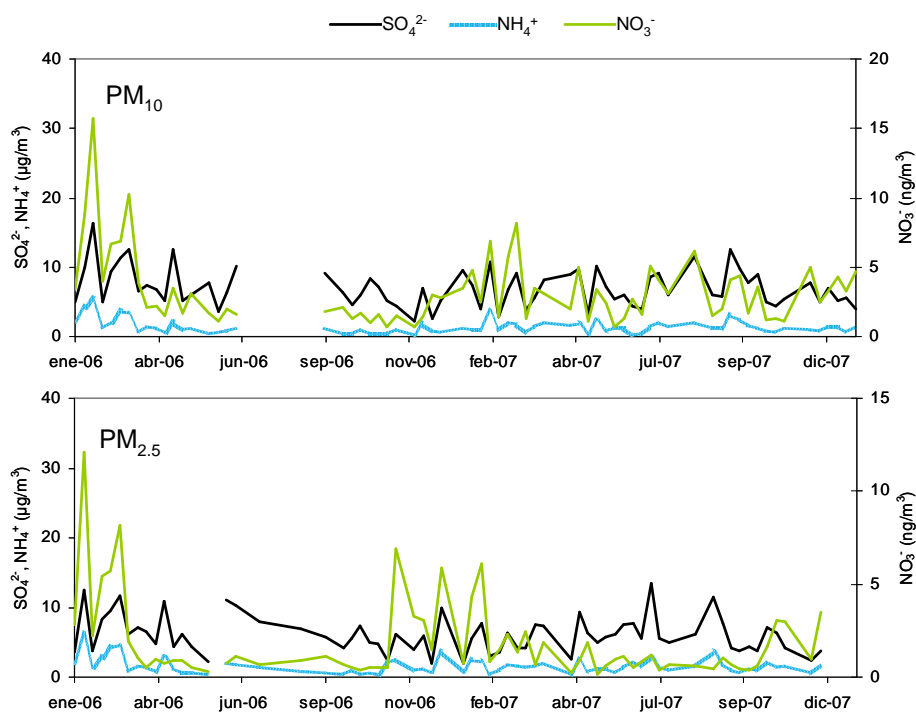


Figura 6.17.-Series temporales de las concentraciones de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ en PM_{10} y $PM_{2.5}$ en la estación de Bailén durante el periodo enero de 2006-diciembre de 2007.

Los niveles de carbono no mineral (OC+EC) en entornos urbanos se considera un buen trazador de las emisiones del tráfico rodado. Con objeto de identificar esta fuente junto a los valores de OC+EC se han representado los niveles de Sb. Este elemento es emitido por el tráfico rodado procedente mayoritariamente del desgaste de los frenos. En la Figura 6.18 se observa como el OC+EC aparece bien correlacionado con este elemento. Sin embargo los elevados valores de este componente observados en Bailén lo relacionan con otros procesos de combustión como la quema de biomasa llevada a cabo en la industria cerámica o en las calefacciones domésticas del municipio de Bailén. Así el OC+EC aparece también correlacionado con el K, elemento seleccionado como trazador de este tipo de emisiones.

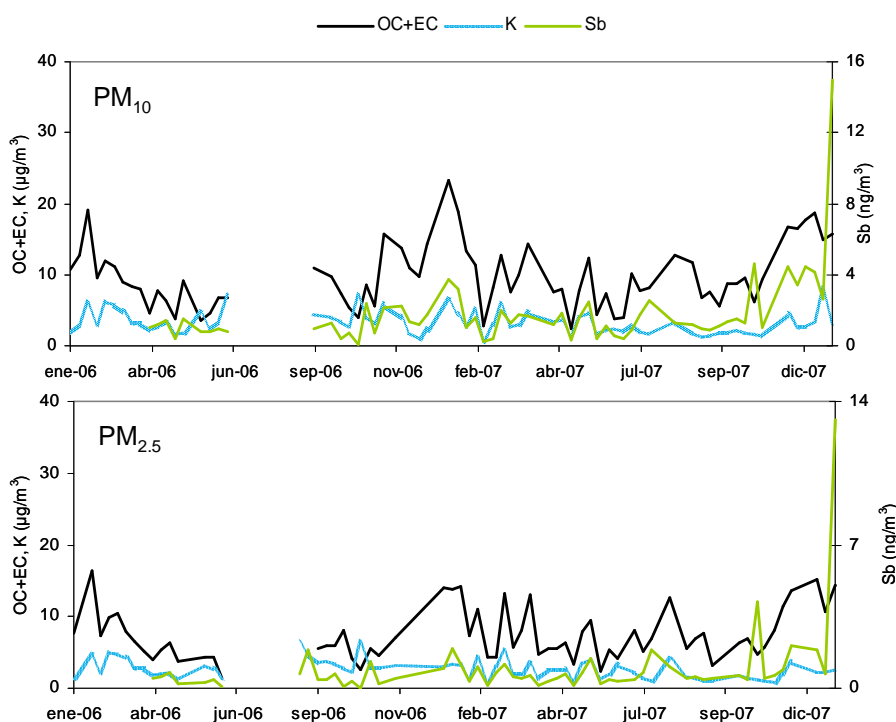


Figura 6.18.-Series temporales de la concentración de carbono no mineral (OC+EC), K y Sb en PM_{10} y $PM_{2.5}$ en la estación de Bailén durante el periodo enero de 2006-diciembre de 2007.

En la Figura 6.19 se han representado algunos metales de interés relacionados con la industria cerámica ubicada en la zona de estudio. Todos estos elementos están enriquecidos en la zona de estudio. En las dos fracciones se observa una evolución paralela de la concentración de Rb, Tl, Ni y V marcando un origen común para estos elementos caracterizado por máximos esporádicos simultáneos que indica un origen antrópico.

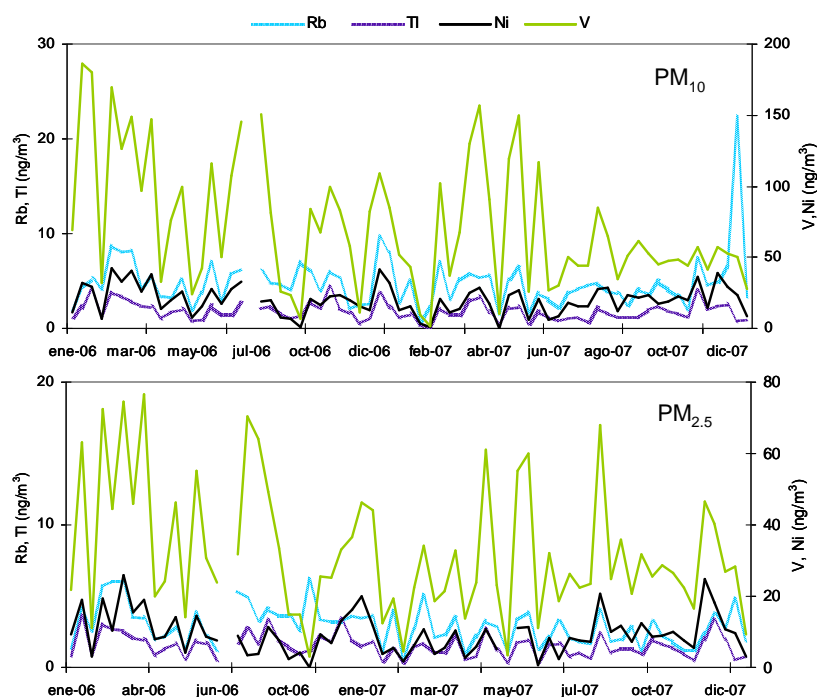


Figura 6.19.-Series temporales de la concentración de V, Ni, Rb y Tl en PM_{10} y $PM_{2.5}$ en la estación de Bailén durante el periodo enero de 2006-diciembre de 2007

6.3.5.-Caracterización Química de los focos de emisión

En el municipio de Bailén se han realizado tres campañas intensivas de muestreo de focos de emisión. Estas campañas se realizaron en septiembre de 2003, febrero de 2004 y julio de 2004. La metodología y objetivos de estas campañas ya ha sido descrita en el Apartado 3.6. Estas campañas consisten básicamente en el seguimiento de la dispersión de los penachos y la caracterización de los niveles de fracciones granulométricas de MPA mediante el muestreo de $PM_{2.5}$ y PM_{10} para la posterior caracterización química de los diferentes focos industriales.

En la Tabla 6.9 se resumen los cuatro focos seleccionados como representativos de las dos industrias cerámicas presentes en la zona de estudio: Alfarerías y Ladrilleras. Las **Alfarerías** emplean hornos Morunos para la cocción de cerámica y las **Ladrilleras** emplean coque de petróleo y orujillo como combustible en hornos Hoffman para la producción de ladrillos.

Tabla 6.9-Focos de emisión de actividades de alfarerías y ladrilleras muestreados en el municipio de Bailén.

Actividad	Empresa	PM	Fecha	hora
Alfarería	Alfarería Rusilló	PM ₁₀	09/09/2003	17:40 a 19:02
	Alfarería Rusilló	PM _{2.5}	09/09/2003	17:40 a 19:02
	Cerámica Odisea	PM ₁₀	11/09/2003	17:56 a 18:17
	Cerámica Odisea	PM _{2.5}	11/09/2003	17:56 a 18:17
Ladrillera	Cerámica Gral Castaños	PM ₁₀	19/02/2004	8:47 a 10:20
	Cerámica Gral Castaños	PM _{2.5}	19/02/2004	8:47 a 10:20
	Cerámica Alameda	PM ₁₀	11/09/2003	10:16 a 11:12
	Cerámica Alameda	PM _{2.5}	11/09/2003	10:16 a 11:12

La composición química de PM₁₀ y PM_{2.5} emitido por estos focos de emisión esta detallada en Sánchez de la Campa et al., 2010 (Tabla 6.10). Hay que destacar la variabilidad observada en la composición química del MPA muestreado en las diferentes campañas intensivas. Esta variabilidad se debe al carácter artesanal de este tipo de actividad y la variedad de combustibles utilizados cuya composición química influye en el perfil químico de la fuente.

6.3.5.1.- Alfarerías

A continuación se muestra los niveles y caracterización química de las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} de los hornos Morunos (Alfarería Rusilló y Cerámica Odisea) de la campaña intensiva realizada en septiembre de 2003 (Figura 6.20).

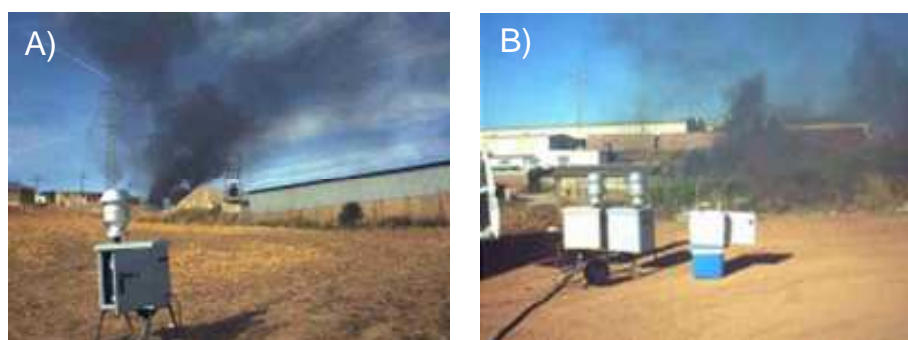


Figura 6.20.-Muestreo de los penachos de las Cerámica Rusilló (A) y Odisea (B) en el municipio de Bailén en septiembre de 2003.

Los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ registrados con el espectrómetro láser GRIMM 1107 en el muestreo de la Alfarería Rusilló alcanzaron valores minutales máximos de hasta 2078 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, 853 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y 1911 $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$. El 92 % de las partículas son de tamaño de grano muy fino. Los filtros de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidos con los captadores de alto volumen alcanzaron concentraciones promedio durante el periodo de muestreo de 126 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 168 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$.

Las concentraciones superiores de PM_{2.5} en relación a PM₁₀ puede deberse a la granulometría muy fina de las partículas, la baja eficacia del cabezal de corte a concentraciones muy elevadas o a la heterogeneidad del impacto de la fuente en el suelo. Hay que destacar que durante el muestreo hubo momentos con un intenso olor procedente de la quema de neumáticos y plástico.

En el muestreo de la Cerámica Odisea se registraron concentraciones promedio de 2082 µgPM₁₀/m³, 2030 µgPM_{2.5}/m³ y 1993 µgPM₁/m³ lo que supone un valor de PM₁ de hasta un 96% de PM₁₀, tratándose por lo tanto de partículas muy finas. Los filtros de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidos con los captadores alcanzaron concentraciones de 632.9 µgPM₁₀/m³ y 639.2 µgPM_{2.5}/m³. Al igual que en el muestreo de la Cerámica Rusilló, los niveles de PM_{2.5} superaron a PM₁₀.

Así la granulometría de las partículas procedentes de la combustión producida en los hornos morunos se caracteriza por ser de tamaño de grano muy fino, llegando a valores de PM₁ de hasta un 96% de PM₁₀ y alcanzando picos de concentración de cercanos a 4000 µgPM₁₀/m³. Los hornos morunos se caracterizan por emitir bajas concentraciones de SO₂.

Los perfiles químicos identificados en los muestreos de los penachos atribuidos hornos morunos están representados principalmente por la asociación de OC, EC, Cl, Ti, Cr, Mn, Ni, Zn, Zr, Mo, Ba, Tl y Pb (Tabla 6.12).

6.3.5.2.-Ladrilleras

A continuación se muestra los niveles y caracterización química de las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} de las ladrilleras (Cerámica Alameda y General Castaños) de las campañas intensivas realizadas en septiembre de 2003 y julio de 2004 en Bailén (Figura 6.21).

El muestreo de la Cerámica Alameda se realizó a unos 200 m del foco principal. El máximo en la concentración minotal de partículas ascendió a un valor medio de 99 µgPM₁₀/m³, 33 µgPM_{2.5}/m³ y 29 µgPM₁/m³, coincidiendo con los máximos valores de SO₂. Las partículas procedentes de esta empresa se clasifican como gruesas. Se obtuvieron concentraciones gravimétricas de 53.0 µgPM₁₀/m³ y 52.5 µgPM_{2.5}/m³.

Tabla 6.10.-Composición química de las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} de los impactos de la alfarerías y ladrilleras muestreados en Bailén.

	Alfarería				Ladrilleras			
	Alfarería Rusilló		Cerámica Odisea		Cerámica Gral Castaños		Cerámica Alameda	
	09/09/2003 PM ₁₀	09/09/2003 PM _{2.5}	11/09/2003 PM ₁₀	11/09/2003 PM _{2.5}	19/02/04 PM ₁₀	19/02/04 PM _{2.5}	11/09/2003 PM ₁₀	11/09/2003 PM _{2.5}
µg/m ³								
PM	126	169	633	639	362	348	53	53
C _{total}	46.9	58.0	375	563	3.35	0.01	11.6	0.01
OC	31.4	43.0	215	349	2.43	0.01	11.6	0.01
EC	15.5	15.0	160	213	0.92	1.39	0.01	0.01
CO ₃ ⁼	9.18	14.9	16.0	24.9	7.47	3.74	11.2	12.9
SiO ₂	29.3	35.9	38.5	58.9	17.1	9.62	22.4	34.0
Al ₂ O ₃	9.78	12.0	12.8	19.6	5.68	3.21	7.48	11.3
Ca	5.09	8.02	7.96	13.4	4.13	2.21	6.13	6.88
K	1.36	1.82	4.38	7.41	13.3	10.3	4.64	6.09
Na	<0.01	0.52	0.45	1.85	0.57	0.41	0.74	2.77
Mg	0.62	1.16	1.61	1.91	0.51	0.17	0.79	1.02
Fe	1.72	2.06	2.22	3.31	1.91	0.94	1.48	2.39
P	0.34	0.41	0.52	0.71	0.38	0.06	0.33	0.64
SO ₄ ²⁻	4.01	4.92	<0.01	<0.01	43.4	36.2	9.89	7.76
Cl	6.83	3.90	<0.01	<0.01	4.03	4.43	<0.01	<0.01
NH ₄ ⁺	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ng/m ³								
Li	6.01	7.05	14.5	12.8	2.97	1.01	5.10	5.53
Be	2.96	4.22	5.99	6.21	<0.01	<0.01	3.08	4.24
Sc	0.79	0.97	1.56	1.15	<0.01	0.28	0.64	0.67
Ti	138	204	181	301	152	97.2	161	202
V	9.96	12.0	100	69.8	548	167	131	87.0
Cr	44.3	79.9	83.8	32.7	16.7	8.24	20.4	87.5
Mn	36.6	43.0	49.4	66.2	12.2	<0.01	29.5	38.6
Co	3.94	5.42	11.0	8.03	<0.01	<0.01	3.02	4.78
Ni	31.8	37.6	175	91.5	133	27.7	38.9	65.0
Cu	2.91	38.9	226	50.6	31.6	25.6	<0.01	17.2
Zn	151	308	616	707	39.3	29.8	76.7	219
Ga	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ge	<0.01	0.11	8.89	3.03	<0.01	<0.01	0.19	1.47
As	2.52	4.15	9.93	9.91	2.53	0.37	2.53	5.12
Se	6.30	7.00	8.52	9.68	23.4	17.2	4.95	5.44
Rb	8.25	9.70	28.7	22.6	16.4	10.6	11.7	11.8
Sr	16.6	16.0	47.2	26.4	11.7	1.06	13.1	14.9
Y	8.12	11.0	13.9	13.8	2.59	2.48	4.62	7.09
Zr	333	449	490	618	102	116	237	314
Nb	3.16	4.31	5.47	6.36	0.79	0.79	2.46	3.23
Mo	98.5	103	126	100	<0.01	<0.01	17.1	48.1
Cd	4.97	7.13	13.8	15.5	<0.01	<0.01	3.95	5.03
Cs	2.53	3.42	5.67	5.69	0.61	<0.01	2.25	2.56
Ba	120	171	262	276	<0.01	<0.01	102	157
La	4.08	5.18	8.23	5.90	1.31	0.27	2.87	3.49
Ce	5.95	6.96	13.8	8.86	2.18	0.67	4.14	5.21
Pr	1.93	2.61	3.45	3.32	<0.01	<0.01	1.40	1.76
Hf	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
W	<0.01	<0.01	1.25	0.70	<0.01	<0.01	0.33	0.46
Tl	18.6	23.3	237	225	43.3	32.6	24.2	23.0
Pb	13.5	13.9	321	302	37.4	25.9	21.9	17.3
Bi	2.88	3.85	13.3	13.9	<0.01	<0.01	1.71	2.23
Th	2.76	3.60	0.45	1.76	1.22	1.43	2.12	2.64
U	7.37	10.4	13.3	14.9	0.11	0.48	5.03	7.22

Al igual que otras ladrilleras donde usan coque como combustible, la chimenea de la Cerámica General Castaños no supera los 3 m de altura, detectándose niveles máximos cercanos a 500 µgSO₂/m³. Los niveles medios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ obtenidos durante el periodo de muestreo de la fuente fueron de 246 µgPM₁₀/m³, 109 µgPM_{2.5}/m³ y 94 µgPM₁/m³ con una relación PM_{2.5}/PM₁₀ igual al 0.44.

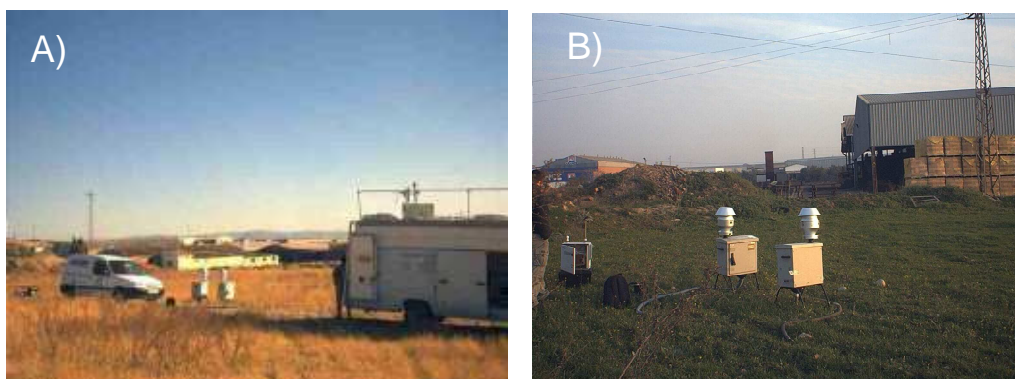


Figura 6.21.-Muestreo de los penachos de las Cerámica Alameda (A) y General Castaños (B) en el municipio de Bailén en septiembre de 2003 y julio de 2004.

A diferencia de las empresas que usan hornos morunos, las partículas emitidas por las ladrilleras poseen una granulometría gruesa y su emisión va acompañada de SO_2 . Bajo altas concentraciones de este contaminante gaseoso, la proporción de $PM_{2.5}$ en PM_{10} se ve incrementada. El MPA emitido por las **ladrilleras** se caracteriza por altas concentraciones de K, SO_4^{2-} , Ti, V, Ni, Zn, Zr y Ba.

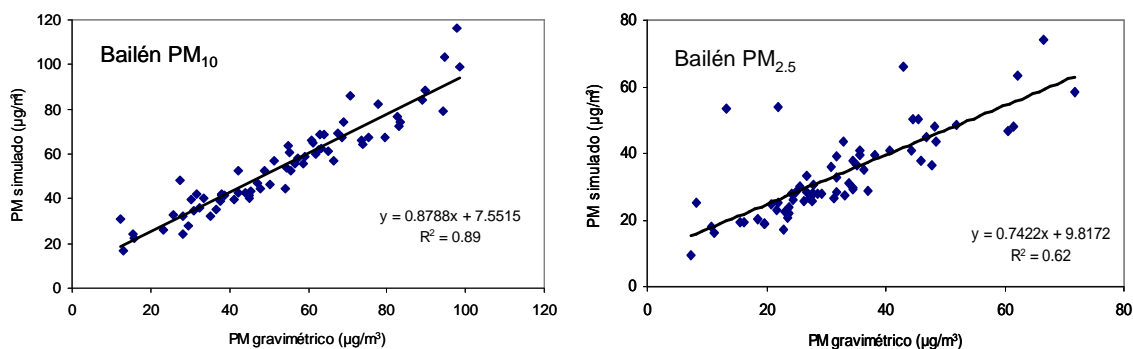
6.3.6 Contribución de fuentes de MPA en PM_{10} y $PM_{2.5}$

Mediante la aplicación del modelo receptor PMF (Positive Matriz Factorization) se han identificado los perfiles geoquímicos de las principales fuentes de material particulado atmosférico a la fracciones PM_{10} y $PM_{2.5}$ en la estación de Bailén entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

En la aplicación del modelo receptor PMF en el municipio de Bailén, se han considerado 33 variables: todos los elementos mayoritarios analizados directamente (C total, Al, Ca, K, Na, Mg, Fe, SO_4^{2-} , NO_3^- , P, Cl y NH_4^+) y algunos elementos traza (Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Tl y Pb). Las matrices de datos están compuestas por 69 muestras diarias de especiación química de PM_{10} y 66 muestras de $PM_{2.5}$.

En conjunto la concentración de MPA estimada por el modelo PMF es muy similar a la obtenida empíricamente (Figura 6.22). Los coeficientes de correlación obtenidos entre ambas concentraciones diarias son elevados en PM_{10} ($R^2=0.89$) y $PM_{2.5}$ ($R^2=0.62$).

Figura 6.22.-Comparación entre la concentración de MPA analizado y simulado ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en la estación de Bailén entre enero de 2006 y diciembre de 2007.



La aplicación del modelo PMF ha permitido discriminar 6 fuentes de MPA en el municipio de Bailén. En la Figura 6.23 y Figura 6.24 se resumen los perfiles geoquímicos de los factores obtenidos en PM₁₀ y PM_{2.5} en la estación de Bailén.

Según los perfiles geoquímicos obtenidos se han definido como: 1) Materia Mineral, 2) Alfarería, 3) Combustión, 4) Tráfico, 5) Ladrilleras y 6) Secundario Regional. Estas fuentes han sido identificadas en ambas fracciones (PM₁₀ y PM_{2.5}) pero con algunas diferencias como se describe a continuación. Algunas fuentes no aparecen diferenciadas sino que sus perfiles químicos aparecen mezclados en un único factor.

Esta técnica estadística ha permitido cuantificar el aporte diario y anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de cada fuente a los niveles de MPA en la estación de muestreo de Bailén (Figura 6.24) A partir de los aportes diarios de cada factor se ha estudiado la evolución temporal de las fuentes obtenidas en PM₁₀ y PM_{2.5} en el municipio de Bailén entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

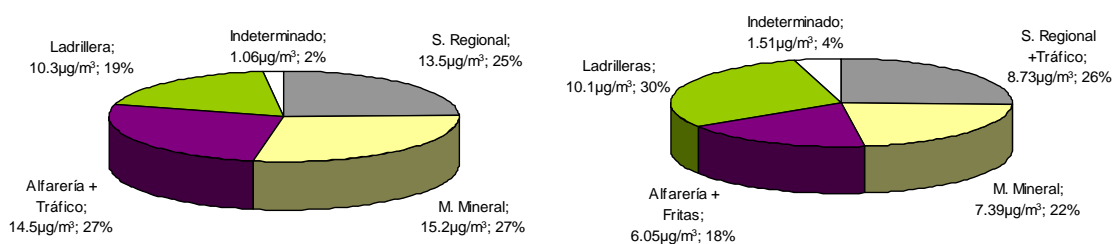


Figura 6.25.-Aporte medio anual de las fuentes de MPA identificadas en PM₁₀ y PM_{2.5} en la estación de Bailén entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

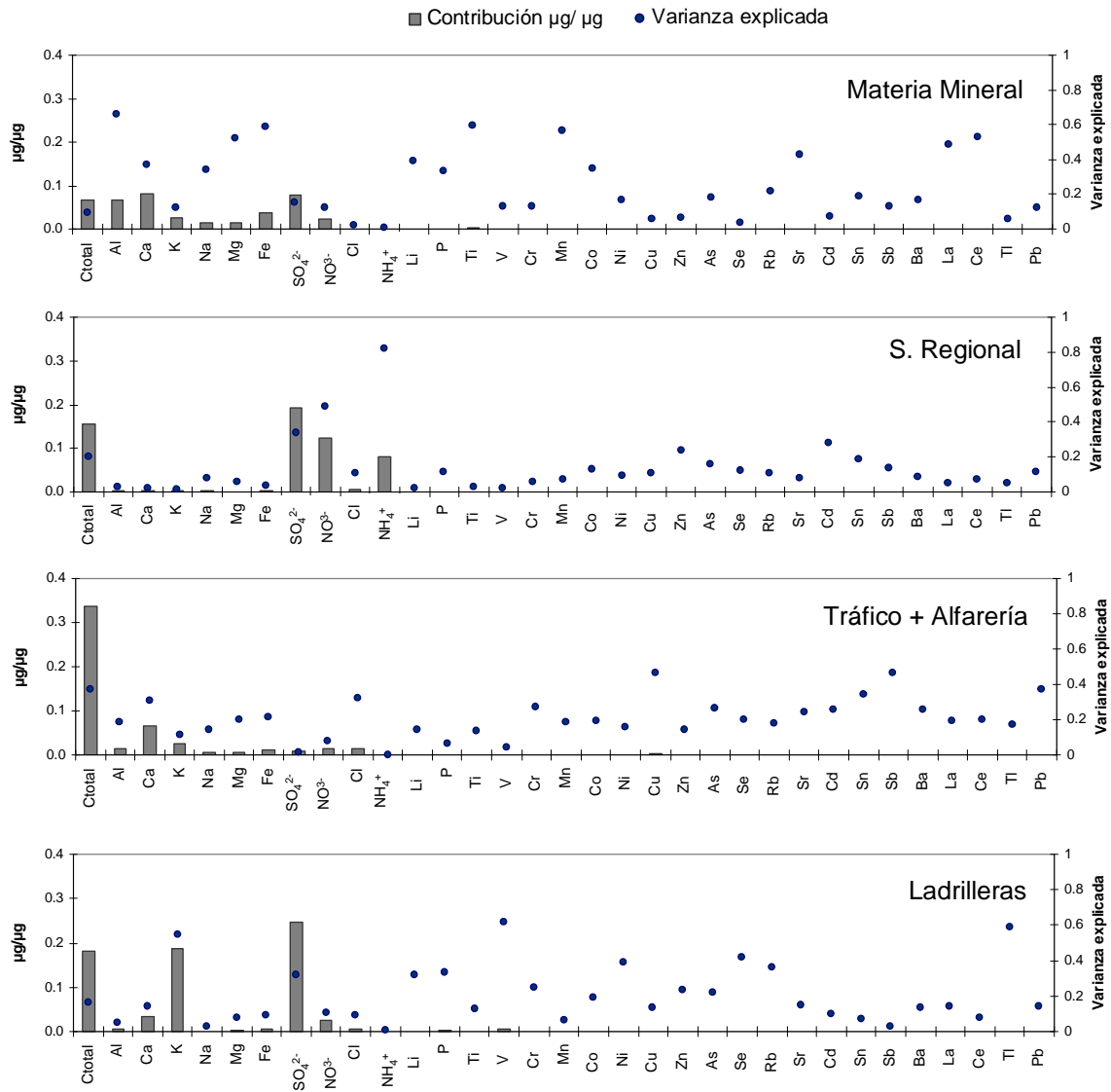


Figura 6.23.-Perfiles geoquímicos de los factores obtenidos de la aplicación del modelo PMF a las muestras de PM₁₀ en la estación de Bailén

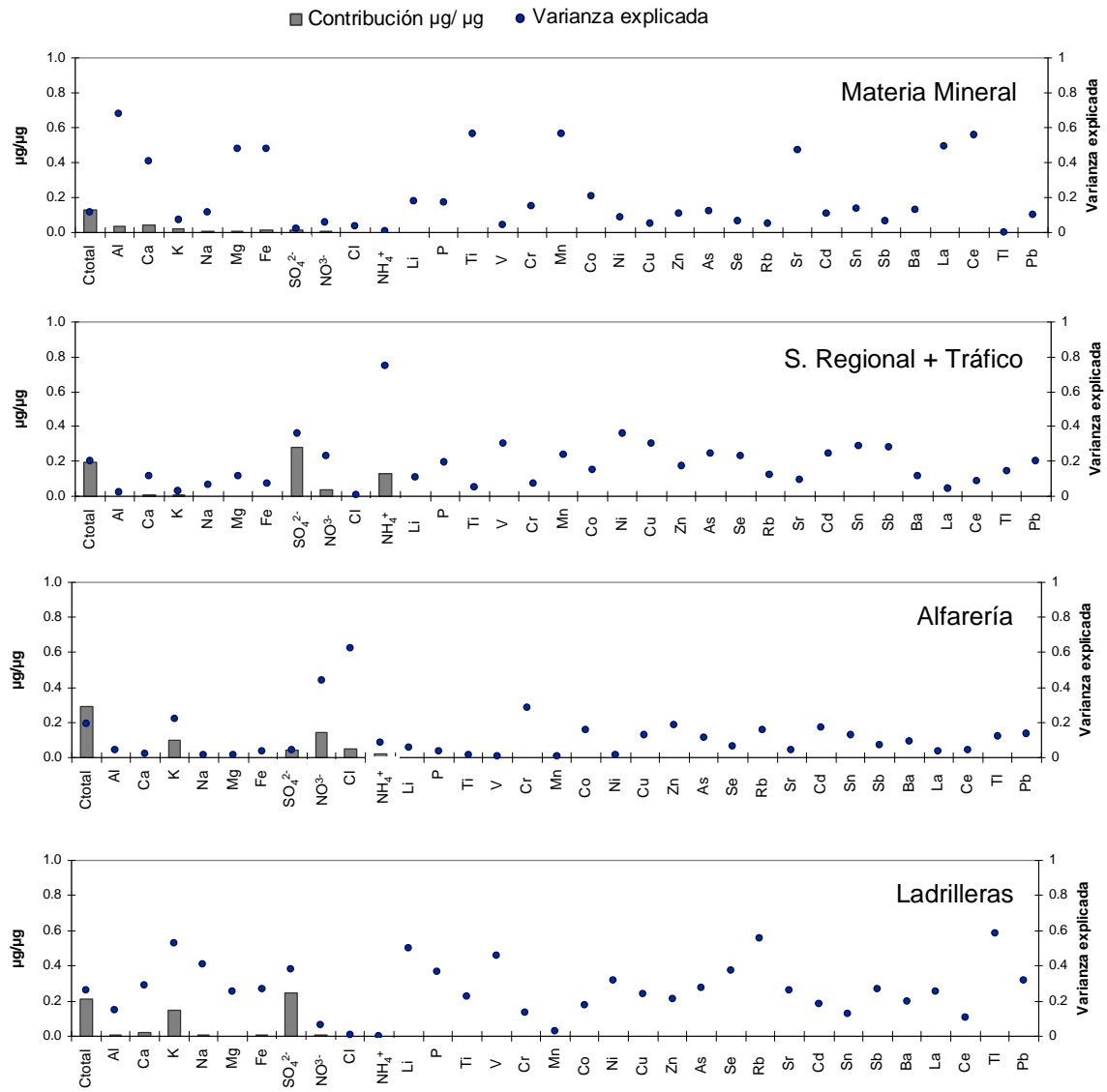


Figura 6.24.-Perfiles geoquímicos de los factores obtenidos de la aplicación del modelo PMF a las muestras de PM_{2.5} en la estación de Bailén.

El aporte de **Materia Mineral** definido por la presencia de trazadores de origen cristal como Al₂O₃, Ca, Mg, Fe, Li, Ti, Mn, Sr, La y Ce, ha sido identificado tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5} en la estación de Bailén.

Este factor ha aportado un promedio anual de 15.2 µgPM₁₀/m³ (27% de la masa de PM₁₀) y 7.39 µgPM_{2.5}/m³ (22% de la masa de PM_{2.5}) entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

El perfil geoquímico de esta fuente se asocia principalmente al aporte de materia mineral de origen natural procedente del Norte de África, la resuspensión de los suelos y al aporte relacionado con actividades antrópicas como la molienda, procesado y transporte de la materia prima de la industria cerámica presente en este municipio.

Como se observa en la Figura 6.26, la fuente de Materia Mineral presenta una estacionalidad caracterizada por máximos niveles en verano y mínimos en invierno. Esta tendencia se observa en las dos fracciones. Esta estacionalidad se debe a una mayor resuspensión local debido a la menor precipitación y por tanto mayor aridez y a la elevada frecuencia de episodios africanos durante la época estival. Durante todo el periodo de estudio se han observado elevadas concentraciones de materia mineral coincidentes con la llegada de masas de aire de origen africano.

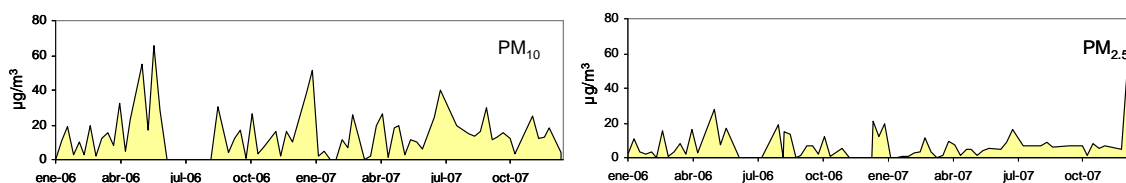


Figura 6.26.-Evolución temporal de la contribución media diaria de Materia Mineral en PM₁₀ y PM_{2.5} en la estación de Bailén entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

El segundo factor denominado **Secundario Regional** está compuesto principalmente por compuestos secundarios como el SO₄²⁻, NO₃⁻ y NH₄⁺. En la fracción PM₁₀, el perfil químico de esta fuente también aparecen elementos como Ctotal, Zn y Cd que podrían estar relacionados con la actividad cerámica. Como se observa en la Figura 6.27., en la fracción PM_{2.5} no aparece asociado el NO₃⁻ en este componente, pero si otros elementos traza como Ni, Sn y Sb. Por este motivo en esta fracción este factor Regional también puede incluirse el aporte del tráfico por la presencia de trazadores típicos de esta fuente (Sn, Sb; Amato et al., 2009 a,b).

Esta fuente ha aportado un promedio anual de 13.5 µgPM₁₀/m³ (27% de la masa de PM₁₀) y 8.73 µgPM_{2.5}/m³ (26% de la masa de PM_{2.5}) entre enero de 2006 y diciembre de 2007. La evolución temporal de la fuente Secundario Regional no presenta una estacionalidad definida.

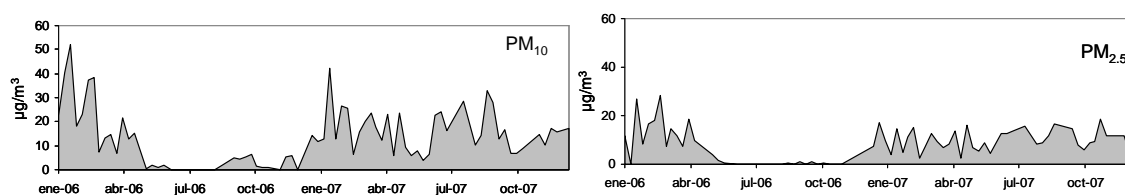


Figura 6.27.-Evolución temporal de la contribución media diaria de la fuente S.Regional en PM_{10} y $PM_{2.5}$ en la estación de Bailén entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

Los demás factores identificados en la estación de Bailén están relacionados con la industria cerámica de la zona. En ambas fracciones se ha identificado el aporte de las Ladrilleras. Esta fuente está definida por elementos como Ctotal, K, SO_4^{2-} , V, Ni, Rb y Tl.

Los elementos V y Ni se relacionan con las emisiones procedentes de la combustión del coque (Moreno et al., 2010) y Rb y K con la del orujillo, dos combustibles empleados en los Hornos Hoffman de las industrias cerámicas.

Esta fuente contribuye con un aporte promedio de $10.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (19%) en PM_{10} y $10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (30%) en $PM_{2.5}$. El aporte en $PM_{2.5}$ es muy similar al obtenido en la fracción PM_{10} lo cual indica una granulometría fundamentalmente fina del MPA emitido por esta fuente. Como se observa en la Figura 6.28, la variación de concentración de las Ladrilleras en PM_{10} y $PM_{2.5}$ se caracteriza por máximos esporádicos durante todo el periodo de estudio. Esto se debe a que este tipo de industrias funcionan ininterrumpidamente durante todo el año.

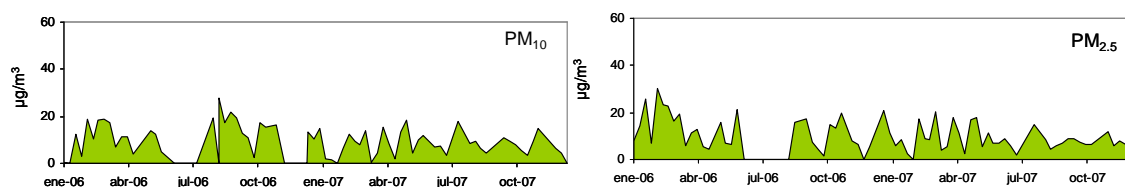


Figura 6.28.-Evolución temporal de la contribución media diaria de las Ladrilleras en PM_{10} y $PM_{2.5}$ en la estación de Bailén entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

Por último se ha identificado la contribución de la Alfarería. Esta industria cerámica se lleva a cabo en hornos morunos mucho más rudimentarios que los hornos Hoffman empleados en las Ladrilleras. El perfil químico de esta fuente es muy variable debido al uso de diferentes materias primas como combustible (madera, neumáticos...) y al carácter artesanal de esta actividad.

El perfil de esta fuente varía en ambas fracciones. En PM_{10} está formado por Ct, Ca, Cl, Cu, Sn y Sb. Por lo que se ha denominado Alfarería+ Tráfico ya que ambas fuentes pueden estar

solapadas. En $PM_{2.5}$ la Alfarería se caracteriza por la presencia de C_{total} , NO_3^- , Cl y Cr. Tanto el C_{total} como el NO_3^- son trazadores de combustión, el Cl se relaciona con las arcillas y el Cr puede ser empleado como tinte en los productos cerámicos (Sánchez de la Campa et al., 2010).

Esta fuente contribuye con un promedio de $14.5 \mu gPM_{10}/m^3$ (27% de la masa de PM_{10}) y $6.05 \mu gPM_{2.5}/m^3$ (18% de la masa de $PM_{2.5}$) entre enero de 2006 y diciembre de 2007. Como se observa en la Figura 6.29, las concentraciones máximas diarias de esta fuente se han registrado durante los meses de invierno. Sin embargo la mayor productividad de esta industria tiene lugar durante los meses de verano cuando las condiciones meteorológicas favorecen su actividad. Esta tendencia puede explicarse por la contribución de MPA de las calefacciones domésticas cuyo perfil químico relacionado con la combustión de madera principalmente C_{total} y NO_3^- puede confundirse con el aporte de la Alfarería menos importante en invierno.

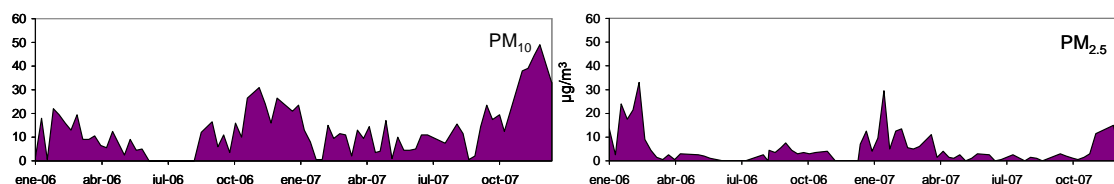


Figura 6.29.-Evolución temporal de la contribución media diaria de la Alfarería en PM_{10} y $PM_{2.5}$ en la estación de Bailén entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

6.4.-Conclusiones resumen

6.4.1.-Estudio de parámetros meteorológicos

- A partir de las series temporales de datos diezminutales de dirección de viento estudiados para el periodo 2006-2007 en Bailén, se han discriminado como dirección dominante la dirección WSW (25.2 %), mientras que en el año 2007 el viento predominante es de componentes SW con una frecuencia del 32.4%. En cuanto a carácter térmico se refiere, los dos años de muestreo son calificados como extremadamente cálido (2006) y cálido (2007). El carácter pluviométrico fue denominado húmedo en 2006 y normal en el año 2007.

6.4.2.-Niveles y evolución estacional de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1

- En cuanto a los niveles de gases contaminantes estudiados en los años 2006 y 2007 en la estación de Bailén, la concentración de NO_2 , O_3 y SO_2 no supera los límites impuestos por la normativa (RD1073/2002, 2008/50/CE). Sin embargo, se han registrado episodios de alta concentración de SO_2 , con concentraciones diezminutales máximas de hasta 399 $\mu g/m^3$.
- Los niveles medios anuales de mpa obtenidos con el equipo láser GRIMM 1107 en el año 2007 fueron 61 $\mu gPM_{10}/m^3$, 33 $\mu gPM_{2.5}/m^3$ y 25 $\mu gPM_1/m^3$. Las concentraciones medias anuales registradas con el equipo de atenuación Beta ascendieron a 58 $\mu gPM_{10}/m^3$ y 55 $\mu gPM_{10}/m^3$, en 2006 y 2007 respectivamente. Los niveles medios anuales obtenidos con ambos equipos automáticos son similares a los obtenidos mediante los equipos gravimétricos los cuales han ascendido a 53 $\mu gPM_{10}/m^3$ y 33 $\mu gPM_{2.5}/m^3$ en 2006 y 62 $\mu gPM_{10}/m^3$ y 34 $\mu gPM_{2.5}/m^3$ en 2007
- Los niveles de partículas durante este periodo tienden a incrementar en los meses estivales durante los cuales se ha registrado el mayor número de superaciones del VLD debido a intrusiones saharianas. Los niveles medios registrados en los meses de julio y agosto se caracterizan por una elevada proporción de partículas gruesas del rango $PM_{2.5-10}$. Por el contrario, durante estos meses se han registrado las mínimas concentraciones de partículas finas PM_1 (25%), tanto absolutas como relativas, en el periodo de muestreo. Se ha registrado una elevada concentración de partículas PM_1

durante todo el periodo, con concentraciones media mensuales superiores a los 20 µg/m³ aunque las máximas concentraciones se han registrado durante los meses de invierno.

- El límite anual de 40 µgPM₁₀/m³ (2008/50/CE) se incumple en la estación de Bailén, una vez descontado el aporte de polvo norteafricano al promedio anual de PM₁₀, en 2006 y 2007. El aporte de polvo norteafricano cuantificado en esta estación asciende a 4 µgPM₁₀/m³ en 2006 y 6 µgPM₁₀/m³ en 2007. Estos valores son similares a los obtenidos en 2004 (6 µgPM₁₀/m³) y 2005 (4 µgPM₁₀/m³).
- El estudio detallado de series temporales de medias horarias de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ registradas con el monitor láser GRIMM en la estación de Bailén, muestra episodios de elevada concentración de partículas PM₁₀ y en menor proporción PM_{2.5} y PM₁, originados por la llegada de masas de aire cargadas de material particulado procedente del Norte de África. Además se observan episodios de alta concentración de partículas asociados a máximos en la concentración de SO₂. Estos episodios son de carácter antrópico.
- Mediante la aplicación de la metodología cuantitativa del aporte de polvo sahariano a los promedios diarios de PM₁₀ en la estación de Bailén, se ha observado que el número de superaciones atribuidas a intrusiones saharianas es muy variable variando entre 1-21% de las superaciones del VLD de 50 µgPM₁₀/m³ en los años 2004 a 2007. El número de superaciones del VLD permitidas es superado en todos los años. Entre el 79% (2004) y el 98% (2005) de las superaciones anuales de VLD producidas en la estación de Bailén tienen un origen antrópico.
- La frecuencia mensual de superaciones tanto saharianas como antrópicas es muy variable. Las superaciones saharianas se han observado principalmente en los meses de junio a septiembre y el mes de abril y el número de superaciones antrópicas es elevado durante todos los meses del año.

6.4.3.-Composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$

- La materia mineral es el componente dominante en la estación de Bailén tanto en PM_{10} ($25.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 43%) como $PM_{2.5}$ (23%, $7.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Entre los elementos de origen crustal destaca la elevada concentración de K de granulometría fundamentalmente fina ($PM_{2.5}/PM_{10} = 0.8$). Este elemento, además de su origen crustal, se relaciona con la combustión de biomasa. Estos procesos en la zona de estudio se llevan a cabo tanto en la industria cerámica como en la calefacción doméstica tradicional.
- Entre los elementos asociados generalmente al aerosol marino, el elemento Cl tiene un origen antrópico en la estación de Bailén. El Cl es un elemento trazador de las emisiones de la industria cerámica tradicional.
- Destaca la elevada concentración de CIS registrada en la estación de Bailén (20% y 29% en PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente). Entre los CIS, destaca especialmente la elevada concentración de SO_4^{2-} de origen antrópico en ambas fracciones ($7.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} y $6.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en $PM_{2.5}$).
- Los niveles de OC+EC ascienden a $9.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y a $7.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ suponiendo un 16% y 23% de la masa de PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente. La granulometría del carbono no mineral (OC+EC) es fundamentalmente fina. Este elemento se asocia principalmente a procesos de combustión llevados a cabo en actividades antrópicas como la industria o el tráfico.
- En cuanto a los elementos traza regulados en PM_{10} como son Ni, As, Cd (2004/107/CE) y Pb (2008/50/CE), las concentraciones medias anuales registradas en la estación de Bailén son inferiores a los límites recogidos en la normativa. Sin embargo, hay que destacar las elevadas concentraciones diarias de Ni y Pb registradas durante el periodo de estudio con máximos de hasta $42.8 \text{ ngNi}/\text{m}^3$ y $398 \text{ ngPb}/\text{m}^3$ en PM_{10} y $25.7 \text{ ngNi}/\text{m}^3$ y $162 \text{ ngPb}/\text{m}^3$ en $PM_{2.5}$.
- Entre los elementos traza analizados los típicamente asociados a la materia mineral como son Li, Ce, Ti, Mn, Ga, Rb y La, presentan una granulometría fundamentalmente gruesa con ratios inferiores o próximos a 0.5 a excepción del Rb que presenta una

granulometría ligeramente más fina con un ratio igual a 0.6, lo que podría indicar un origen antrópico. Destacan con granulometría fundamentalmente fina las concentraciones de Cd, Zn, Tl y Bi, entre los que se encuentran elementos relacionados con las emisiones de la industria cerámica.

- La concentración media anual de PM₁₀ (59 µg/m³) y PM_{2.5} (33 µg/m³) obtenida en Bailén están fuera del rango representativo para estaciones de fondo urbano españolas. Este incremento se debe fundamentalmente a un enriquecimiento de Materia Mineral y CIS en ambas fracciones según los Igeo calculados. El enriquecimiento de materia mineral es mayor en PM₁₀ mientras que el enriquecimiento de CIS se concentra en PM_{2.5}.
- La mayoría de las concentraciones de elementos traza obtenidas en Bailén son típicas de estaciones urbanas de España. Sin embargo, destaca el enriquecimiento moderado de V, Ni, Ga, Se, Rb y Tl. Todos estos elementos se catalogan como moderadamente contaminados en la estación de Bailén ($1 < I_{geo} < 2$) menos el enriquecimiento en Ga y Rb en PM_{2.5} que puede considerarse de moderado a fuerte. Estos elementos se asocian principalmente a las emisiones de la industria cerámica de la zona. Entre ellos el V y Ni se relaciona con la combustión de coque de petróleo.
- El perfil químico obtenido en el muestreo de PM₁₀ y PM_{2.5} en las inmediaciones de las de las dos industrias cerámicas presentes en la zona de estudio (Alfarerías y Ladrilleras) se resume a continuación. Los perfiles químicos identificados en los muestreos de los penachos atribuidos hornos morunos están representados principalmente por la asociación de OC, EC, Cl, Ti, Cr, Mn, Ni, Zn, Zr, Mo, Ba, Tl y Pb. El MPA emitido por las ladrilleras se caracteriza por altas concentraciones de K, SO₄²⁻, Ti, V, Ni, Zn, Zr y Ba. Hay que destacar la variabilidad observada en la composición química del MPA muestreado en las diferentes campañas intensivas. Esta variabilidad se debe al carácter artesanal de este tipo de actividad y la variedad de combustibles utilizados cuya composición química influye en el perfil químico de la fuente.
- La aplicación del modelo PMF a las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} en la estación de Bailén ha permitido discriminar 6 fuentes de mpa en el municipio de Bailén: Materia mineral (Al₂O₃, Ca, Mg, Fe, Li, Ti, Mn, Sr, La y Ce), Secundario Regional (SO₄²⁻, NO₃⁻ y NH₄⁺), Ladrilleras (Ctotal, K, SO₄²⁻, V, Ni, Rb y Tl), Alfarería (Ct, Ca, Cl, Cu, Sn y Sb) y la

fuente Tráfico que aparece mezclada con la fuente Alfarería en PM₁₀ y la Secundario Regional en PM_{2.5}.

- La Materia Mineral es la fuente que ha aportado un promedio anual mayor en PM₁₀ y PM_{2.5} (15.2 µgPM₁₀/m³ y 7.39 µgPM_{2.5}/m³) suponiendo un 22% y 27% de la masa de PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. El perfil geoquímico de esta fuente se asocia principalmente al aporte de materia mineral de origen natural procedente del Norte de África, la resuspensión de los suelos y al aporte relacionado con actividades antrópicas como la molienda, procesado y transporte de la materia prima de la industria cerámica presente en este municipio.
- La segunda fuente más importante es la Secundario Regional. Esta fuente ha aportado un promedio anual de 13.5 µgPM₁₀/m³ (27% de la masa de PM₁₀) y 8.73 µgPM_{2.5}/m³ (26% de la masa de PM_{2.5}) entre enero de 2006 y diciembre de 2007. El perfil químico de esta fuente en la fracción PM_{2.5} aparece mezclado con la fuente Tráfico.
- Las fuentes Industriales en la estación de Bailén representan un elevado porcentaje del MPA, entorno al 50%. Las Ladrilleras contribuyen con un aporte promedio de 10.3 µg/m³ (19%) en PM₁₀ y 10.0 µg/m³ (30%) en PM_{2.5}. El aporte en PM_{2.5} es muy similar al obtenido en la fracción PM₁₀ lo cual indica una granulometría fundamentalmente fina del MPA emitido por esta fuente. La fuente denominada Alfarería contribuye con un promedio de 14.5 µgPM₁₀/m³ (27% de la masa de PM₁₀) y 6.05 µgPM_{2.5}/m³ (18% de la masa de PM_{2.5}). En el perfil químico de esta fuente aparecen trazadores relacionados con la combustión (C_{total} y NO₃⁻) que podrían estar relacionados tanto con la combustión del tráfico, ya que también aparece el elemento Sb, como con la combustión llevada a cabo en la calefacción doméstica.

7.-COMPARACIÓN ENTRE LAS ZONAS INDUSTRIALES DE ANDALUCÍA

En este capítulo se realizará una intercomparación de niveles, composición química y contribución de fuentes obtenidos en las zonas industriales de Andalucía. La representación conjunta de la composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$, permite identificar los componentes o elementos dominantes en cada zona industrial. La comparación de los factores de enriquecimiento identifica y cuantifica en que elemento o componentes está contaminada cada zona de estudio. Los resultados obtenidos se han comparado con los registrados en otras zonas rurales, urbanas, urbana industriales y de tráfico en Andalucía. Además, se ha realizado un estudio detallado del enriquecimiento de La basado en el cálculo de la relación La/Ce promedio y la representación de valores diarios en diagramas triangulares $LaCeSm$ para discriminar el aporte natural del antrópico.

7.1. Origen de las masas de aire en Andalucía

El análisis del origen de las masas de aire entre enero de 2006 y diciembre de 2007 en Andalucía se ha realizado a partir del estudio de retrotrayectorias calculadas con modelo HYSPLIT4 (Draxler y Rolph, 2003) y imágenes satélite y mapas pronóstico de polvo descritas en el Apartado 3.3. Teniendo en cuenta la distribución espacial de las zonas industriales, se han considerado dos sectores para desarrollar este estudio: Andalucía Occidental y Oriental.

7.1.1.-Andalucía Occidental

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en Andalucía Occidental, sector donde se ubica el complejo industrial del entorno de la Ría de Huelva y El Campo de Gibraltar. En la Tabla 7.1 y Figura 7.1 se ha representado la frecuencia (nº de días, %) del origen de las masas de aire en los dos años de estudio (2006 y 2007) en Andalucía Occidental. Se han clasificado en siete sectores de origen de las masas de aire: Atlántico Oeste (AW), Noroeste (ANW) y Norte (AN), Recirculación Regional (RE), Europeo (EU), Mediterráneo (ME) y Norteafricano (NAF).

Tabla 7.1.-Número de días y Frecuencia (%) de origen de las masas de aire en 2006 y 2007 en Andalucía Occidental por sectores. ANW: Atlántico Noroeste, AN: Atlántico Norte, AW: Atlántico Oeste, EU: Europeo, REG: Regional, ME: Mediterráneo, NAF: Norteafricano.

	Andalucía Occidental					
	2006		2007		2006-2007	
	Nº días	%	Nº días	%	Nº días	%
AN	29	8	45	13	37	10
ANW	73	20	97	28	85	23
AW	118	32	47	14	83	23
ATL	220	60	189	55	205	56
NAF	115	32	108	32	112	31
ME	6	2	1	0	4	1
EU	8	2	17	5	13	3
REG	16	4	26	8	21	6

Como se observa en la Tabla 7.1., en Andalucía Occidental las masas de aire con orígenes Atlántico (ATL) y Norteafricano (NAF) son las más abundantes, sumando más del 90% de los días del periodo de estudio.

Los dos años del periodo de muestreo son muy parecidos en cuanto a origen de masas de aire se refiere. La advección atlántica es la más frecuente con más del 50% de días al año, 60% y 55% de los días durante los años 2006 y 2007 respectivamente. Si bien, se observa un aumento de la llegada de masas de aire de origen Atlántico Norte (AN) y Atlántico Noroeste (ANW) en 2007 con respecto al 2006. Por el contrario se ha observado una disminución de la llegada de masas de aire desde el sector Atlántico Oeste (AW), 32% de los días en 2006 y 14% de los días en 2007.

La llegada de masas de aire desde el Continente Africano es también bastante frecuente en Andalucía Occidental con una frecuencia durante el periodo de estudio del 31%. Esta frecuencia se traduce en un promedio de 112 días en los que se detectó la llegada de masas de origen norteafricano a Andalucía Occidental en el periodo 2006-2007.

La recirculación de masas de aire es relativamente frecuente en Andalucía Occidental (6% durante el periodo 2006-2007). En el año 2007 se ha registrado un aumento de frecuencia de este tipo de escenarios. En 2007 la frecuencia de llegada de masas de aire de tipo Regional es el doble que en el año 2006 (8 y 4%).

La advección desde el Continente Europeo y la cuenca Mediterránea en Andalucía, son escenarios poco frecuentes con una ocurrencia inferior al 5%. En el sector Occidental, se ha observado un pequeño incremento de la llegada de masas de aire desde el Continente Europeo en 2007 (5%, 17 días) en comparación a 2006 (2%, 8 días). La advección desde el sector Mediterráneo (ME) es el menos frecuente: 6 días en 2006 y solamente 1 día en 2007.

La distribución de las masas de aire por origen observada durante el periodo de muestreo (2006.-2007) se ha comparado con un periodo de referencia más amplio (1996-2008) en Andalucía Occidental. La frecuencia observada en cada escenario es similar (Figura 7.1) en ambos periodos, a excepción de la llegada de masas de aire desde el continente africano.

La llegada de masas de aire desde el Continente Africano es más frecuente en el periodo de muestreo (con una frecuencia promedio de 32%) en comparación al periodo de referencia (con una frecuencia promedio anual del 25%). De este modo, los dos años de estudio pueden considerarse representativos de la dinámica atmosférica en Andalucía Occidental en cuanto a la llegada de masas de aire se refiere.

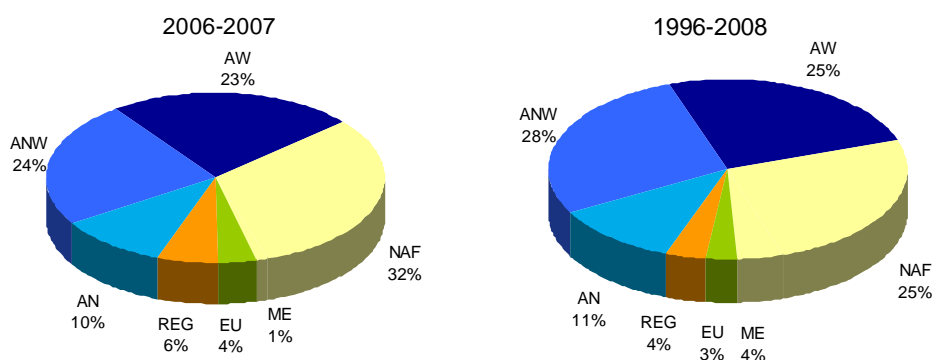


Figura 7.1. Frecuencia promedio anual (%) de origen de masas de aire en Andalucía Occidental en el periodo de muestreo 2006-2007 y el periodo de referencia 1996-2008. ANW: Atlántico Noroeste, AN: Atlántico Norte, AW: Atlántico Oeste, EU: Europeo, REG: Regional, ME: Mediterráneo, NAF: Norteafricano.

La estacionalidad de los diferentes escenarios durante el periodo 2006-2007 en Andalucía Occidental se ha representado en la Figura 7.2. La llegada de masas del Atlántico se

registra durante todo el año aunque se observa una mayor frecuencia en primavera-verano (mayo, junio, julio y agosto) y en el mes de marzo. Igualmente la influencia de masas desde el Norte de África en Andalucía occidental, es más notable en la época estival en los meses de junio, julio, agosto y septiembre. El transporte de masas desde el Continente Europeo es mas frecuentes en los meses de otoño-invierno (octubre, noviembre, diciembre, enero y febrero) a excepción de los episodios registrados en el mes de junio. Los escenarios de transporte desde el mediterráneo no presentan estacionalidad siendo muy escasos los escenarios de este tipo registrados en enero, mayo y octubre durante el periodo de estudio. Por último la recirculación regional de masas de aire se registra durante todo el año sin patrón de estacionalidad característico.

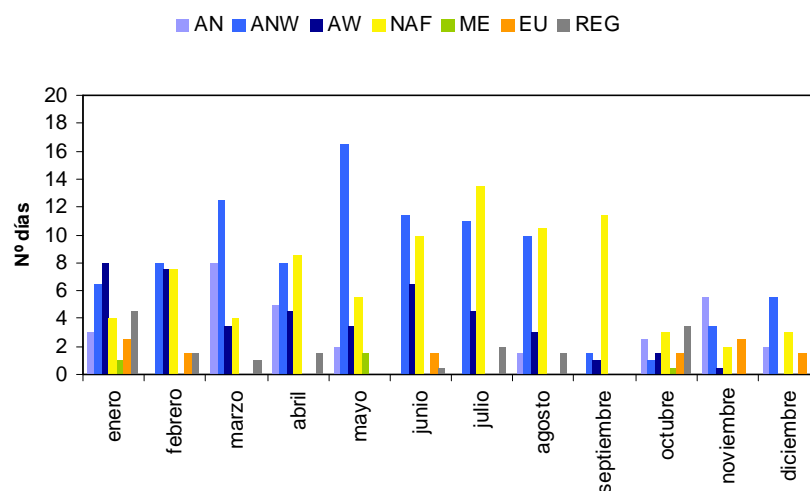


Figura 7.2.-Promedio mensual de los diferentes escenarios atmosféricos en el periodo de estudio (2006-2007) en Andalucía Occidental.

7.1.2.-Andalucía Oriental

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en Andalucía Oriental, sector donde se ubica el municipio de Bailén. En la Tabla 7.2 y Figura 7.3 se ha representado la frecuencia (nº de días y porcentaje) del origen de las masas de aire en los dos años de estudio (2006 y 2007) en Andalucía Oriental. Se han clasificado en siete sectores de origen de las masas de aire: Atlántico Oeste (AW), Noroeste (ANW) y Norte (AN), Recirculación Regional (RE), Europeo (EU), Mediterráneo (ME) y Norteafricano (NAF).

Tabla 7.2.-Número de días y Frecuencia (%) de origen de las masas de aire en 2006 y 2007 en Andalucía Oriental por sectores. ANW: Atlántico Noroeste, AN: Atlántico Norte, AW: Atlántico Oeste, EU: Europeo, REG: Regional, ME: Mediterráneo, NAF: Norteafricano.

	Andalucía Oriental					
	2006		2007		2006-2007	
	Nº días	%	Nº días	%	Nº días	%
AN	34	9	50	14	42	12
ANW	65	18	83	24	74	20
AW	98	27	40	11	69	19
ATL	197	54	173	49	185	51
NAF	139	38	136	39	138	38
ME	10	3	4	1	7	2
EU	8	2	17	5	13	3
REG	11	3	21	6	16	4

Los dos años del periodo de muestreo son muy parecidos en cuanto a origen de masas se refiere. Como se observa en la Tabla 6.11, en Andalucía Oriental Los orígenes Atlántico (ATL) y Norteafricano (NAF) son los más abundantes, sumando más del 90% de los días del periodo de estudio.

La Advección Atlántica es la más frecuente con una frecuencia de 54% y 49% en Andalucía Oriental, en los años 2006 y 2007 respectivamente. Si bien, se observa un aumento de la llegada de masas de aire de origen Atlántico Norte (AN) y Atlántico Noroeste (ANW) en 2007 con respecto al 2006. Por el contrario se ha observado una disminución del transporte desde el sector Atlántico Oeste (AW): 14% de los días en 2006 y 11% de los días en 2007.

La llegada de masas de aire desde el Continente Africano es también bastante frecuente en Andalucía Oriental con una frecuencia durante el periodo de estudio del 38%. Esta frecuencia se traduce en 138 días en los que se registraron masas de origen norteafricano en Andalucía Oriental en el periodo 2006-2007.

La Recirculación de Masas de Aire es relativamente frecuente en Andalucía. Se ha observado un aumento de este escenario, duplicando su frecuencia en el año 2007 (6%) con respecto al año 2006 (3%).

La advección desde el Continente Europeo y la cuenca Mediterránea en Andalucía Oriental son escenarios poco frecuentes con una ocurrencia inferior el 5% de los días. Se ha observado un pequeño incremento de las llegada de masas de aire desde el Continente Europeo en 2007 (5%, 17 días) en comparación a 2006 (2%, 8 días) en el sector Oriental. La advección desde el sector Mediterráneo (ME) es el menos frecuente, solamente se han identificado la llegada de masas del Mediterráneo en 7 días durante el periodo de muestreo.

La distribución de las masas de aire por origen observada en Andalucía Oriental en el periodo de muestreo (2006-2007) se ha comparado con un periodo de referencia más amplio (1996-2008). La frecuencia observada en cada escenario es similar (Figura 6.20) en ambos periodos, a excepción de la llegada de masas de aire desde el Continente Africano.

La llegada de masas de aire desde el Continente Africano es más frecuente en el periodo de muestreo (con una frecuencia promedio de 39%) en comparación al periodo de referencia (con una frecuencia promedio anual del 25%). De este modo, los dos años de estudio pueden considerarse representativos de la dinámica atmosférica en Andalucía Oriental en cuanto a la llegada de masas de aire se refiere.

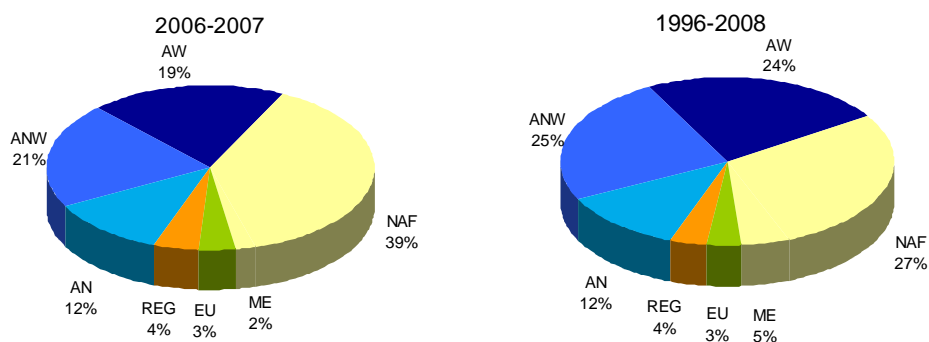


Figura 7.3.-Frecuencia promedio anual (%) de origen de masas de aire en Andalucía Oriental en el periodo de muestreo 2006-2007 y el periodo de referencia 1996-2008. ANW: Atlántico Noroeste, AN: Atlántico Norte, AW: Atlántico Oeste, EU: Europeo, REG: Regional, ME: Mediterráneo, NAF: Norteafricano.

La estacionalidad de los diferentes escenarios durante el periodo 2006-2007 en Andalucía Oriental se ha representado en la Figura 7.3.

Los episodios de Advección Atlántica en Andalucía Oriental no presentan ninguna estacionalidad. Las masas de origen atlántico llegan regularmente durante todo el periodo de estudio con una media entre 12 (junio y julio) y 21 días (abril) al mes. La estacionalidad de los episodios norteafricanos es muy más marcada en el sector Oriental de Andalucía, con máximos estivales (junio, julio, agosto y septiembre) y en el mes de marzo con un promedio entre 8 y 14 días al mes. Los escenarios de transporte desde el Continente Europeo, la cuenca mediterránea y la recirculación regional de masas de aire son poco frecuentes en Andalucía Oriental con promedios mensuales no superiores a 2 episodios durante todo el periodo de estudio sin ninguna estacionalidad.

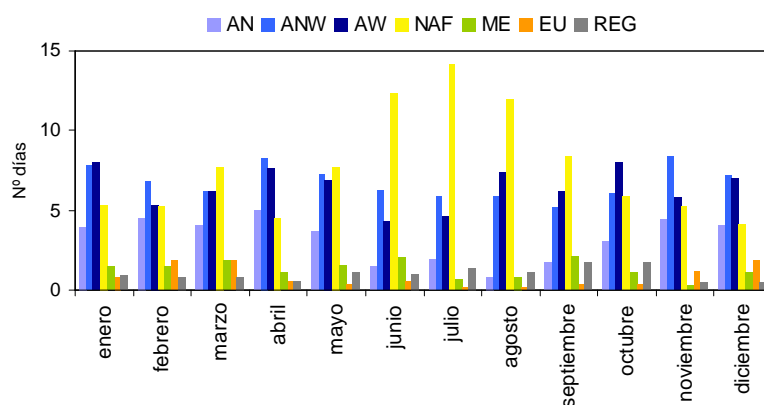


Figura 7.4.-Promedio mensual de los diferentes escenarios atmosféricos en el periodo de estudio (2006-2007) en Andalucía Oriental

En comparación con el resto de zonas geográficas de la Península Ibérica, Andalucía se caracteriza por la frecuente llegada de masas desde el Norte de África (25% y 27% en Andalucía Occidental y Oriental, respectivamente, durante el periodo 1996-2008). Solamente las Islas Canarias reciben un aporte similar (25%). En las demás regiones geográficas de la Península Ibérica estos episodios son menos frecuentes (este, 13-17%; centro 9%, norte 8% y noroeste 5%, MMA, 2006).

La advección atlántica es un escenario frecuente en Andalucía Occidental y Oriental (64% y 61%, respectivamente, en el periodo 1996-2008), con una frecuencia similar a la registrada en el área mediterránea (50-59%), pero inferior al registrado en el Noroeste de la Península Ibérica (85%). Los escenarios de recirculación regional (4% en el periodo 1996-2008) son mucho más comunes en el área del mediterráneo (8-21%) y el centro peninsular (12-17%) que en Andalucía. Por otro lado, el transporte de masas de aire desde el Continente Europeo es también poco frecuente (3% en el periodo 1996-2008). Este escenario es más característico de regiones del este y norte del país (15%). Los episodios de advección desde la cuenca mediterránea en Andalucía Occidental y Oriental (4% y 5% respectivamente en el periodo 1996-2008), ocurren con una frecuencia similar al resto de las regiones de la Península Ibérica (3-8%).

7.2.-Niveles de MPA en zonas industriales de Andalucía

A partir de los resultados obtenidos de los muestreos de MPA realizados con equipos manuales durante el periodo de enero de 2006 a diciembre de 2007 en las tres zonas industriales estudiadas, los niveles medios diarios de PM_{10} más elevados se han obtenido en la estación de muestreo de Bailén ($68 \mu g/m^3$) seguido de La Línea, Puente Mayorga y Campus con

un promedio de 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tabla 7.3). Las estaciones donde se han registrado la menor concentración de PM_{10} son las estaciones de Los Barrios y El Arenosillo (35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). La mayor concentración de $\text{PM}_{2.5}$ se ha registrado en Bailén (33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) seguido de Los Barrios (26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), La Línea (23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), Campus (20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y El Arenosillo (18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Los valores de niveles de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ obtenidos con equipos manuales son similares a los obtenidos mediante equipos automáticos (monitor de atenuación BETA y espectrómetro LASER GRIMM) en todas las estaciones de muestreo donde se ha realizado este muestreo simultáneo (Tabla 7.1). En cuanto a los niveles de PM_{10} , la concentración promedio más elevada también se ha registrado en la estación de Bailén en 2007 (25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Las concentraciones promedio de PM_{10} obtenidas en el resto de estaciones (Campus, La Línea y Los Barrios) son similares con valores comprendidos entre 14 y 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabla 7.3.-Comparación de los niveles medios de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} registrados en las estaciones de Campus, El Arenosillo, La Línea, Los Barrios, Puente Mayorga y Bailén con equipos manuales y automáticos (BETA y láser GRIMM). (*) calculado a partir del promedio anual registrado con el monitor de atenuación BETA.

	2006						2007						2006-2007						
	BETA PM_{10}	GRIMM			$\text{PM}_{10(\text{sah})}$	$\text{PM-PM}_{\text{sah}}$	BETA PM_{10}	GRIMM			$\text{PM}_{10(\text{sah})}$	$\text{PM-PM}_{\text{sah}}$	Manual PM_{10}	$\text{PM}_{2.5}$	BETA PM_{10}	GRIMM			
		PM_{10}	$\text{PM}_{2.5}$	PM_{10}			PM_{10}	$\text{PM}_{2.5}$	PM_{10}						PM_{10}	$\text{PM}_{2.5}$	PM_{10}	$\text{PM}_{2.5}$	PM_{10}
Campus	38	37	20	14	3	34	42	40	20	14	4	36	40	20	40	39	20	14	
El Arenosillo	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	31	18	sd	sd	sd	sd	sd
La Línea	38	37	19	14	4	33	38	sd	sd	sd	4	34*	40	23	38	sd	sd	sd	sd
Los Barrios	40	35	24	17	3	32	28	31	23	16	3	28	35	26	34	33	23	16	
P. Mayorga	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	sd	40	sd	sd	sd	sd	sd	sd
Bailén	58	sd	sd	sd	4	54*	55	61	33	25	6	55	59	33	57	sd	sd	sd	sd

El aporte de PM_{10} debido a intrusiones saharianas en 2006 y 2007 en las estaciones de Campus, La Línea, Los Barrios es muy similar con una concentración promedio entre 3 y 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Durante el año 2007, en la estación de Bailén el aporte natural de PM_{10} de origen sahariano aumenta hasta una concentración de 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tabla 7.3).

El límite anual de 40 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ definido por la Directiva 2008/50/CE, no se supera una vez descontado el aporte de polvo norteafricano al promedio anual de PM_{10} registrado en las estaciones de Campus, La Línea y Los Barrios en 2006 y 2007. Sin embargo en la estación de Bailén este límite es superado en ambos años con una concentración de 54 y 55 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, en 2006 y 2007 respectivamente, una vez descontado el aporte natural de origen sahariano.

El límite objetivo de 25 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ (2008/50/CE) es superado en la estación de muestreo de Bailén en 2007 (33 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$). En las estaciones de La Línea y Los Barrios las concentraciones promedio anuales de $\text{PM}_{2.5}$ obtenidas tanto en 2006 (20 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, 19 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y 24 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en Campus, La Línea y Los Barrios, respectivamente) como en 2007

(20 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y 23 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en Campus y Los Barrios, respectivamente) son inferiores al límite recogido en la normativa.

Tabla 7.4.-Comparación del número de superaciones del VLD de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ de origen antrópico o sahariano, registrado en las estaciones de Campus, La Línea, Los Barrios y Bailén.

	2006			2007		
	n ($\text{PM}_{10}>50\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Saharianas	Antrópicas	n ($\text{PM}_{10}>50\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Saharianas	Antrópicas
Campus	65	19	46	78	13	65
La Línea	58	20	38	46	11	35
Los Barrios	59	13	46	18	5	13
Bailén	83	11	72	226	42	181

Como se observa en la Tabla 7.4, el mayor número de superaciones del VLD se ha registrado en Bailén, especialmente durante el año 2007 con un total de 226 días. La mayoría de las superaciones del VLD de PM_{10} ($50\mu\text{g}/\text{m}^3$) registradas en las tres zonas de estudio se deben a causas antrópicas, superando en todos los casos el límite de 35 superaciones anuales del VLD recogido en la normativa (2008/50/CE), a excepción del número de superaciones registradas en La Línea en el año 2007, igual al límite anual y Los Barrios en 2007 con un total de 13 superaciones antrópicas.

En la estación de muestreo de Bailén se incumplen los dos criterios definidos por la Directiva 2008/50/CE, concentración media anual de PM_{10} y número de superaciones del VLD, tanto en 2006 como en 2007 (Figura 7.5). En el resto de estaciones se supera el límite de 35 superaciones del VLD anuales pero no el promedio anual de $40\mu\text{g}/\text{m}^3$.

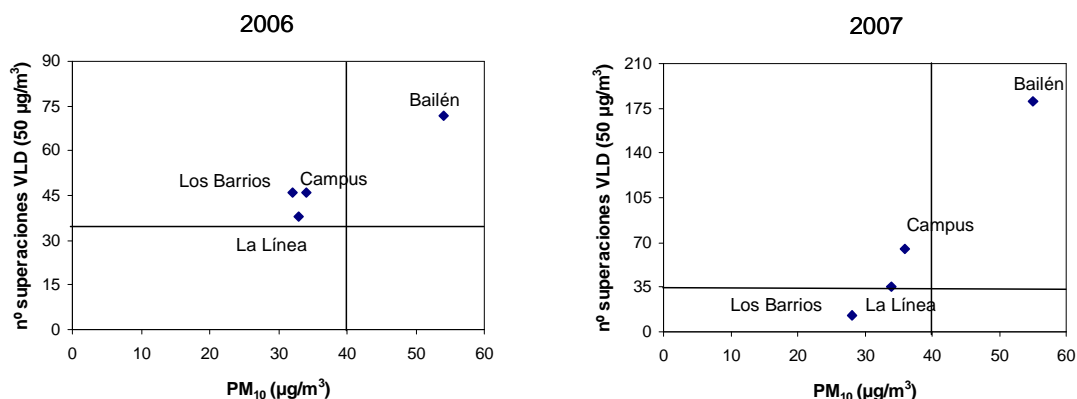


Figura 7.5.-Valores medios anuales de PM_{10} y número de superaciones del VLD de $50\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ debido a causas antrópicas en las estaciones de Campus, La Línea, Los Barrios y Bailén en 2006 y 2007.

7.3.- Composición química de MPA en zonas industriales de Andalucía

El estudio de los niveles de MPA aporta poca información sobre el origen y la potencial toxicidad del MPA. La caracterización química del PM₁₀ y PM_{2.5} permite determinar la concentración de los elementos más contaminantes, la intensidad y el origen de la contaminación. Al igual que en apartados anteriores, se ha diferenciado entre componentes mayoritarios y elementos traza. La concentración de todos los elementos se ha expresado en µg/g con el objeto de eliminar el artefacto de la diferencia de niveles entre las distintas zonas industriales estudiadas en Andalucía. Hay que resaltar la importancia del estudio de los elementos traza. Estos elementos, aunque presentes en la composición química en concentraciones muy bajas (ng/m³) representando un porcentaje muy bajo de la masa de PM₁₀ o PM_{2.5} (1%), son clave para la identificación del perfil químico característico de cada zona industrial.

La composición química de PM₁₀ en 2007 obtenida en las estaciones de muestreo del Entorno de la Ría de Huelva, Campo de Gibraltar y Bailén se ha comparado con las observadas en otras estaciones rurales, urbanas, urbanas-industriales y de tráfico ubicadas en todo el territorio andaluz (de la Rosa et al., 2010; Figura 7.6). De este modo se trata de contextualizar los resultados de composición química de PM₁₀ obtenidos en el periodo 2006-2007 en las inmediaciones de las áreas industriales más importantes de Andalucía con otras zonas de ámbito regional.

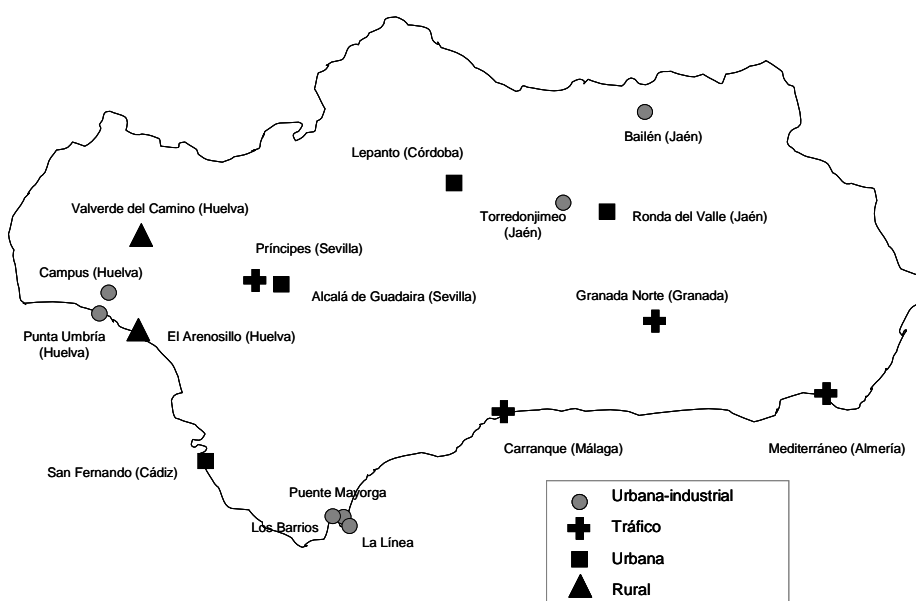


Figura 7.6.- Localización de las estaciones de muestreo donde se ha estudiado la composición química de PM₁₀ en 2007.

Según los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenidos en las tres zonas industriales, la estación de Bailén es la más contaminada en el periodo de estudio (Tabla 7.5). Esta diferencia de concentración en la estación de Bailén se debe principalmente a un importante enriquecimiento de materia mineral en PM_{10} y $PM_{2.5}$.

En Bailén se ha registrado el mayor enriquecimiento de Materia Mineral, donde el aporte de elementos de origen crustal está relacionado con el transporte de la materia prima y los procesos de combustión de la industria cerámica ubicada en Bailén (Figura 7.7). Como se observa en la Figura 7.7, los valores más elevados de K y Al_2O_3 se han registrado en la estación de muestreo de Bailén. En este municipio el K no solo es considerado un componente crustal de origen natural, también es emitido en la combustión de biomasa. Estos procesos se llevan a cabo tanto en la fabricación de cerámica estructural (Galán et al., 2002) como en la calefacción doméstica tradicional (Sánchez de la Campa et al., 2010).

La mayor concentración de PO_4^{3-} en PM_{10} durante el año 2007 (Figura 7.7) en Andalucía se ha registrado en las estaciones de Huelva, especialmente en la estación de Campus y Punta Umbría. Esta mayor concentración en El Entorno de la Ría de Huelva se relaciona con las emisiones industriales de fertilizantes. El PO_4^{3-} , fue identificado como un compuesto característico del perfil químico de las emisiones de la industria de producción de fertilizantes durante la campaña de muestreo intensivo de focos industriales.

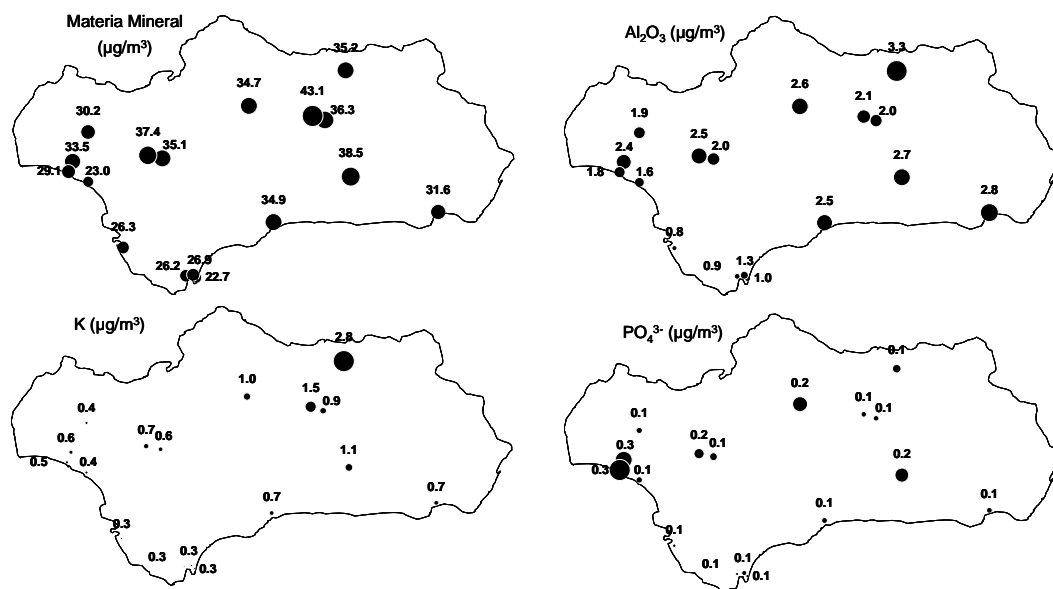


Figura 7.7.-Mapas geoquímicos de concentración del componente Materia Mineral y de los compuestos de origen crustal más representativos de la composición química de PM_{10} en Andalucía en 2007 (de la Rosa et al 2010).

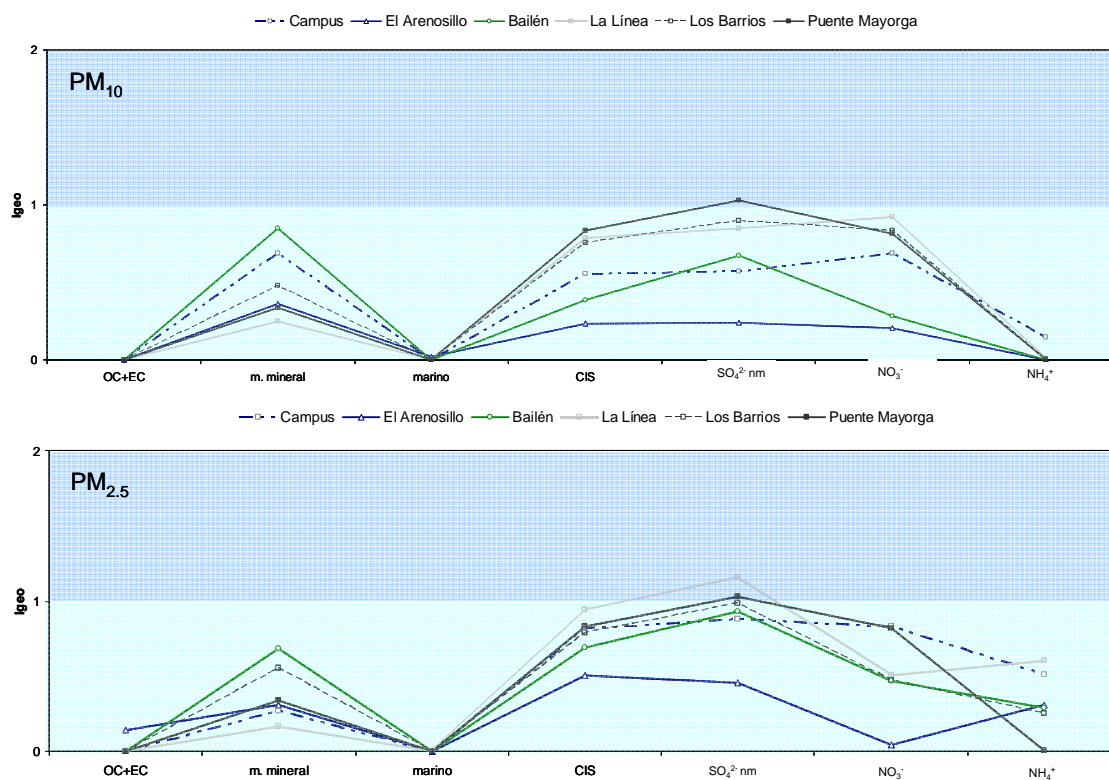


Figura 7.8.-Resumen de los Índices de geoacumulación (Igeo) de los componentes principales (OC+EC, M. Mineral, Aerosol Marino, SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+) en PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las estaciones de muestreo de Huelva (Campus, El Arenosillo), Campo de Gibraltar (La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga) y Bailén.

Los niveles de carbono no mineral (OC+EC) y aerosol marino en PM_{10} y $PM_{2.5}$ registrados en las tres zonas industriales son típicos de estaciones de fondo urbano (Figura 7.8). Estos componentes mayoritarios no son característicos de las fuentes de material particulado presentes en las zonas industriales estudiadas.

Los valores de OC+EC más elevados se han registrado en Bailén (Figura 7.4). Aunque también destacan las elevadas concentraciones de OC+EC obtenidas en las estaciones urbanas de Campus o Lepanto y especialmente en las estaciones de tráfico como Príncipes, Carranque, Granada Norte y Mediterráneo. La formación de OC+EC en Andalucía se produce principalmente en la combustión de coque de petróleo y madera en la industria estructural y en las emisiones del tráfico rodado (de la Rosa et al., 2010).

Como se observa en la Figura 7.9, las concentraciones más elevadas de Aerosol Marino en la fracción PM_{10} en Andalucía se han registrado en las estaciones ubicadas en la costa, independientemente del tipo de estación (rural, urbana o tráfico).

Las concentraciones más elevadas de este componente mayoritario se han registrado en las estaciones del Campo de Gibraltar. Como se ha descrito en apartados anteriores el viento juega un papel importante en la dinámica atmosférica de la zona, caracterizado por la presencia de dos escenarios definidos como Poniente y Levante con una frecuencia de 40% y 43% de los días del periodo 2006-2007. La elevada frecuencia de días con vientos de levante durante los cuales se transporta a las estaciones de muestreo la mayor concentración de aerosol marino podría explicar la elevada concentración de este componente en el Campo de Gibraltar.

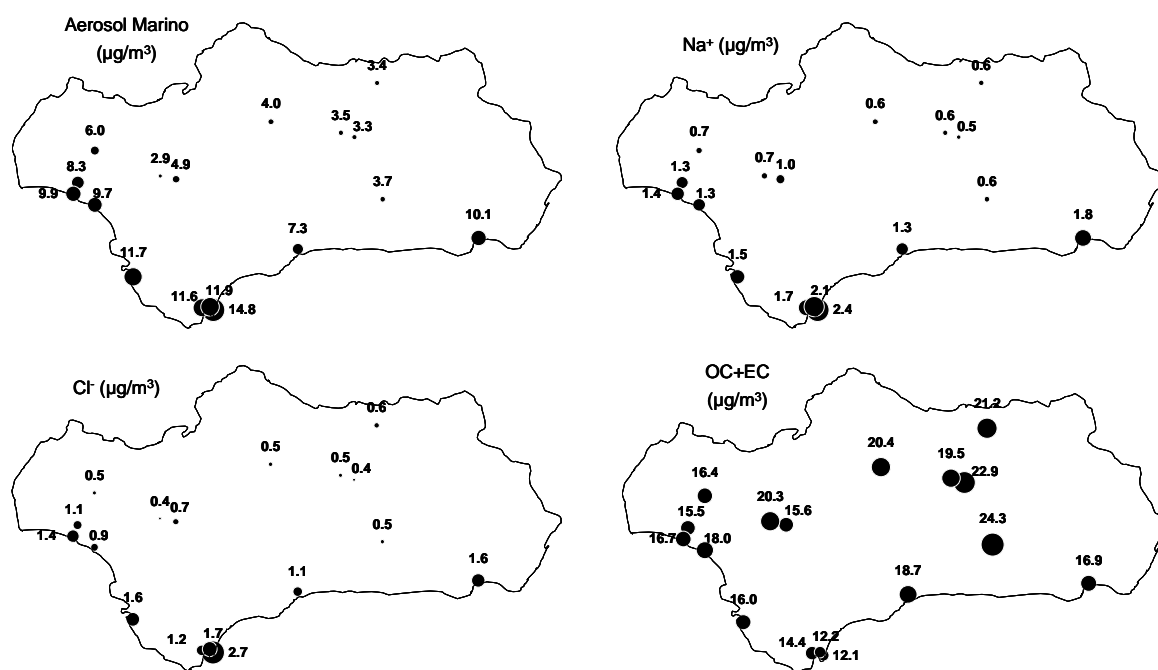


Figura 7.9.- Mapas geoquímicos de concentración del componente Aerosol Marino y OC+EC en PM10 en Andalucía en 2007 (de la Rosa et al., 2010).

En todos los emplazamientos se ha observado un enriquecimiento de CIS en ambas fracciones, sobre todo en SO_4^{2-} y NO_3^- , siendo más marcado en $\text{PM}_{2.5}$ debido a su granulometría fina. La mayor concentración de CIS se ha registrado en la estación de El Arenosillo (Tabla 7.3). Sin embargo, no es en este emplazamiento donde se ha observado el mayor enriquecimiento con respecto a las estaciones rurales de referencia. Esto se debe a que la concentración de estos elementos en las estaciones rurales es más elevada de forma habitual que en las estaciones de fondo urbano.

El enriquecimiento de NH_4^+ es el más atípico. Solamente en las estaciones de Campus y La Línea en la fracción $\text{PM}_{2.5}$ se ha observado un $\text{Igeo} > 0.5$ durante el periodo 2006-2007 (Figura 7.3). En la Figura 7.6, se observa como las concentraciones más elevadas de NH_4^+ en PM_{10} se

observan en estas estaciones de Huelva y Campo de Gibraltar. El enriquecimiento de NH_4^+ se relaciona con la actividad industrial de Huelva (Petroquímica y Fertilizantes) y puede estar probablemente relacionado con las emisiones del tráfico marítimo en La Línea, ya que como se describía en el apartado 5.3.6, la contaminación de este compuesto se maximiza con vientos de Levante.

Según los índices de geoacumulación calculados, el SO_4^{2-} está enriquecido en todas las estaciones industriales estudiadas. La zona más contaminada en SO_4^{2-} es el Campo de Gibraltar donde las elevadas concentraciones de este compuesto se relacionan con las emisiones de la industria ubicada en la Bahía de Algeciras y al tráfico marítimo (Figura 7.10). También hay que destacar el enriquecimiento en SO_4^{2-} observado en la estación de Bailén debido a la combustión de coque de petróleo en la industria cerámica, similar al observado en la estación de Campus en Huelva. Si comparamos con otras áreas de Andalucía, se observa como las concentraciones más elevadas de SO_4^{2-} se han registrado en las estaciones con influencia industrial, especialmente en las estaciones de Bailén y Puente Mayorga (Figura 7.10).

El enriquecimiento en NO_3^- en las estaciones industriales no es significativo (Figura 7.10). Las concentraciones de NO_3^- más elevadas de Andalucía, se han registrado en las estaciones de tráfico como Carranque o Mediterráneo. Las elevadas concentraciones registradas en La Línea y Puente Mayorga también se relacionan con las emisiones del tráfico.

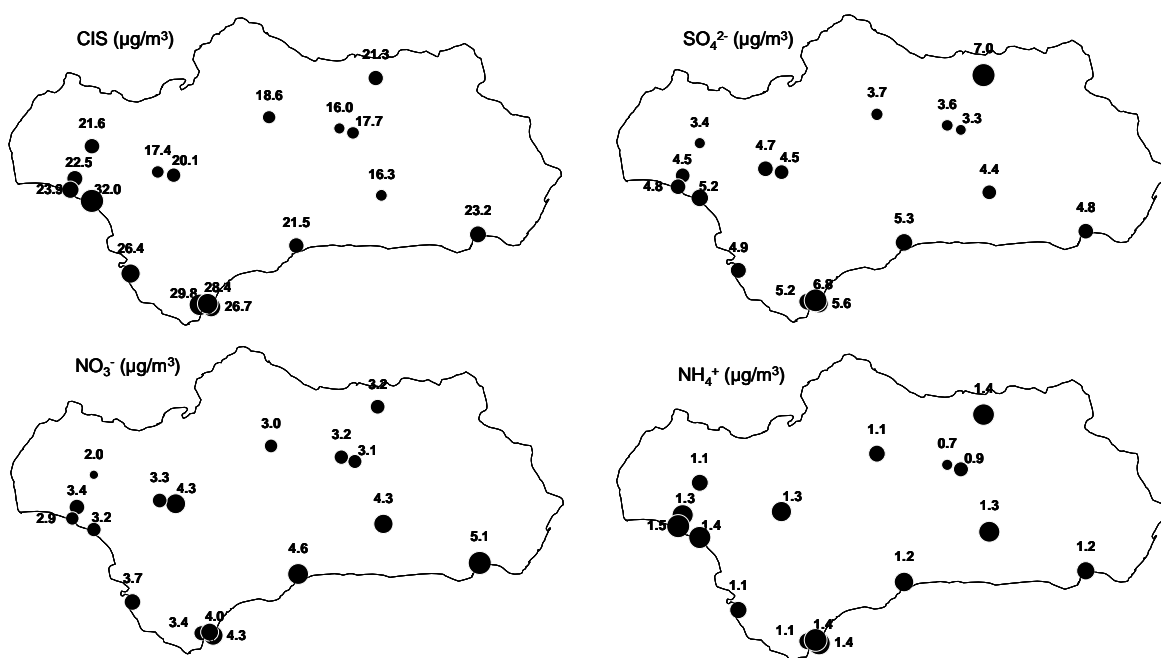


Figura 7.10.- Mapas geoquímicos de concentración de CIS (SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+) analizados en PM_{10} en Andalucía durante el año 2007 (de la Rosa et al., 2010).

La concentración de los elementos traza incrementan con el grado de contaminación de origen antrópico. En las estaciones de Bailén, La Línea y Puente Mayorga se ha obtenido una concentración similar del conjunto de los elementos traza analizados en PM_{10} (7.1-7.5 ng/g). En la estación de Campus el aporte de este componente es algo menor (6.2 ng/g) y el mínimo se ha observado en la estación rural de El Arenosillo (5.4 ng/g). En $PM_{2.5}$ la concentración de los elementos traza es también elevada en todas la estaciones, especialmente en La Línea (8.5 ng/g) y Los Barrios (7.5 ng/g). La granulometría de la mayoría de los elementos traza es fundamentalmente fina con una relación $PM_{2.5}/PM_{10}$ superior a 0.7 (Tabla 7.6).

Teniendo en cuenta los índices de geoacumulación (Igeo) y la concentración promedio respecto a la masa ($\mu\text{g/g}$) se ha observado como los elementos traza marcan las diferencias más importantes en la composición química del MPA en las tres zonas industriales de Andalucía (Figura 7.11, Tabla 7.6). Así, en el área del Entorno de la Ría de Huelva los elementos más enriquecidos en el MPA son As, Se, Cu, Cd, y Bi. En el Campo de Gibraltar destaca el enriquecimiento en V, Cr, Co, Ni, Nb, Mo, Ba y La, mientras que el enriquecimiento de V, Ni, Se, Rb, Ba y Tl es el más representativo de la composición química del MPA en Bailén.

Comparando las concentraciones promedio obtenidas en las zonas industriales con otras áreas de Andalucía, se observa el mismo patrón (Figura 7.12).

Las concentraciones más elevadas de As y Bi en PM_{10} durante el año 2007 en Andalucía se registraron en las estaciones de muestreo de la provincia de Huelva (Campus, Punta Umbría y El Arenosillo). Estos elementos traza están relacionados con las emisiones de la industria metalúrgica ubicada en el Polígono Industrial Punta del Sebo (Sánchez de la Campa et al., 2007, Fernández-Camacho et al., 2010). Como ya se ha descrito en el apartado 4.3.6, se observaron elevadas concentraciones de As y Bi entre otros como Cu, Se y Cd. en el perfil químico de las muestras analizadas de las campañas intensivas de muestreo de esta industria.

No obstante, las concentraciones de Cu, elemento característico de la industria metalúrgica de Huelva, son bastante elevadas en otras estaciones Andalucía, sobre todo en las de tráfico debido a la emisión de este metal por desgaste de las pastillas de freno. Los mayores niveles de Cu se han registrado en la estación de Lepanto de Córdoba asociados a los niveles más elevados de Cd debido a la influencia de las emisiones de la metalúrgica del Cu ubicada en la ciudad. Las concentraciones de Se son también elevadas en Bailén debido a la influencia de la industria cerámica.

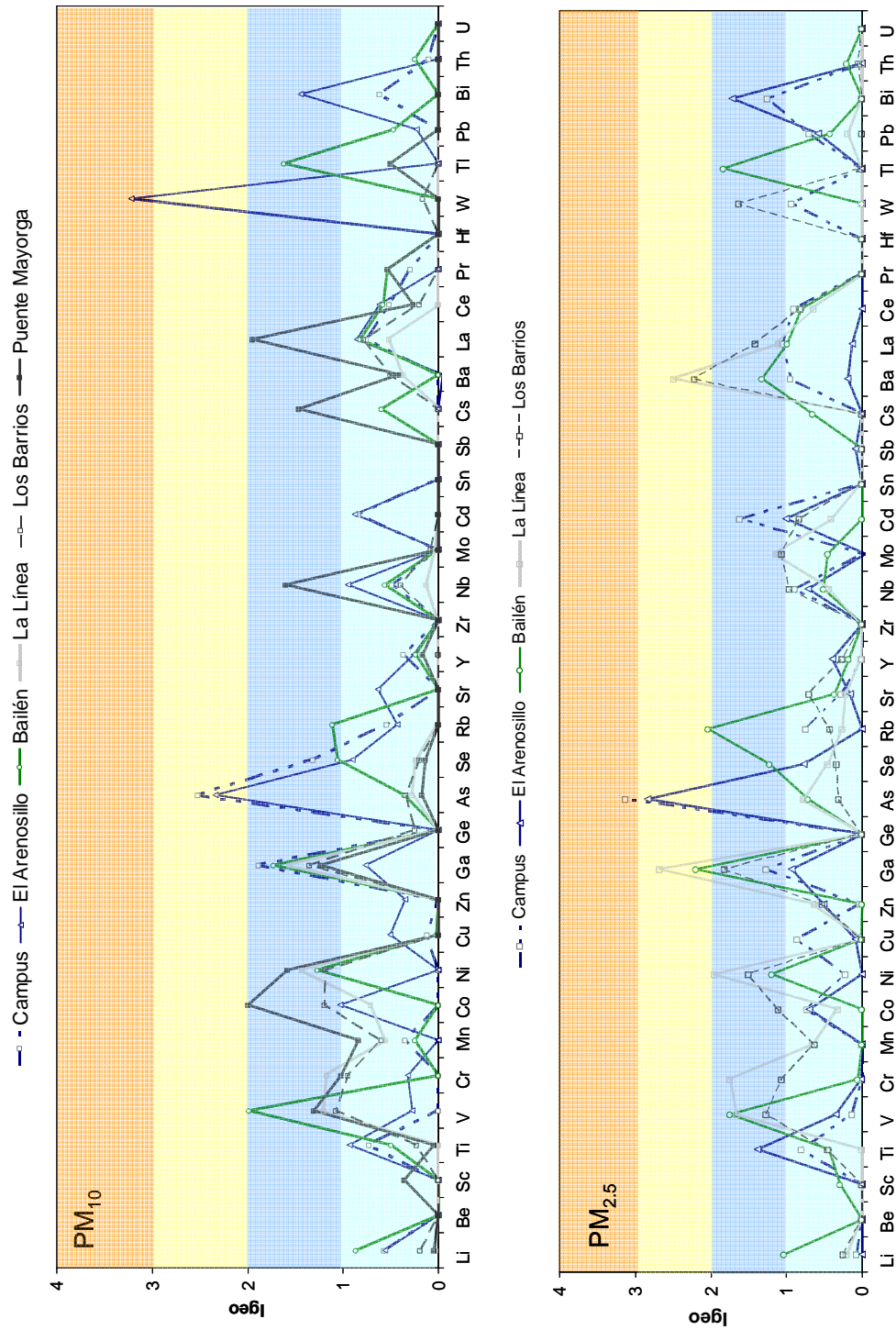


Figura 7.11.-Comparación de los índices de geoacumulación de los elementos traza en PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las estaciones de Huelva (Campus, El Arenosillo), Campo de Gibraltar (La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga) y Bailén.

Tabla 7.6.-Comparación de la concentración de elementos traza obtenidos en PM₁₀ y PM_{2.5} (µg/g) en Huelva (El Arenosillo y Campus), Campo de Gibraltar (La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga) y Bailén entre enero de 2006 y diciembre de 2007

µg/g	El Arenosillo		Campus		La Línea		Los Barrios		Puente Mayorga		Bailén	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM ₁₀	PM _{2.5}	
Li	15.2	5.12	21.3	7.22	12.4	8.16	14.6	8.55	12.58	28.5	18.6	
Be	0.54	0.58	0.73	0.46	0.43	0.37	0.50	0.39	0.84	0.94	0.40	
Sc	2.39	0.91	4.07	0.70	1.64	0.53	2.17	1.10	8.62	4.17	1.78	
Ti	1741	1221	1551	773	635	332	940	549	784	1237	536	
V	234	292	158	192	564	885	496	601	624	1229	970	
Cr	67.3	66.6	102	38.6	395	498	315	251	340	70.8	91.5	
Mn	186	125	318	121	391	355	410	345	521	289	140	
Co	11.2	18.7	8.99	24.7	23.0	16.6	37.3	36.4	83.5	8.33	4.98	
Ni	96.5	124	92.5	108	396	607	313	383	462	339	287	
Cu	482	469	1235	2020	519	701	585	725	641	1121	869	
Zn	1241	1811	1018	1421	1907	2591	1681	2318	1544	619	832	
Ga	12.8	10.1	30.9	9.47	22.3	38.5	18.0	16.5	16.0	26.4	24.0	
Ge	1.69	3.30	5.36	3.69	5.29	3.20	7.71	3.11	3.39	1.98	2.39	
As	158	238	191	289	20.3	27.5	21.6	17.1	18.3	22.0	25.9	
Se	41.1	47.3	44.6	54.8	15.2	16.7	14.7	14.9	13.8	34.7	36.3	
Rb	33.8	19.8	45.9	23.9	20.0	14.7	25.8	17.2	21.2	81.0	87.3	
Sr	109	48.6	118	57.9	119	54.7	136	88.2	115	128	63.4	
Y	7.78	5.93	10.6	3.99	5.82	5.42	7.30	6.94	8.65	9.28	6.39	
Zr	39.4	40.1	51.6	93.4	75.3	92.8	70.7	136	94.2	48.4	46.0	
Nb	6.90	4.11	5.45	3.24	3.79	2.08	4.96	3.49	16.5	5.83	2.23	
Mo	49.7	80.2	42.6	39.4	115	125	121	116	81.4	56.3	62.7	
Cd	14.4	23.6	23.1	36.9	6.21	11.0	5.18	16.90	7.86	4.89	5.99	
Sn	35.7	48.7	48.5	43.3	42.7	41.5	22.7	22.1	33.9	21.5	18.1	
Sb	20.9	23.9	40.0	34.6	27.8	26.9	23.8	29.4	32.1	30.1	28.5	
Cs	1.05	0.73	2.68	0.97	1.02	1.68	1.23	0.83	14.4	6.04	5.15	
Ba	265	320	504	316	786	1468	902	1115	824	416	459	
La	15.7	8.38	17.0	9.54	13.4	10.0	17.4	13.7	56.2	18.4	9.11	
Ce	24.8	11.79	29.1	16.4	17.1	12.6	21.3	15.05	22.7	31.5	15.4	
Pr	1.70	0.87	2.69	0.93	1.65	1.22	1.93	0.93	3.41	3.41	1.22	
Nd	9.85	4.10	11.6	5.46	6.52	4.55	8.30	5.36	9.08	13.1	5.69	
Sm	1.88	0.86	2.13	1.06	1.21	0.98	1.46	1.02	1.47	2.61	1.32	
Eu	0.42	0.57	0.32	0.37	0.17	0.24	0.20	0.23	0.24	0.32	0.21	
Gd	1.83	1.10	2.24	1.15	1.12	0.92	1.58	1.35	1.44	2.32	1.27	
Tb	0.46	0.65	0.24	0.42	0.15	0.22	0.17	0.21	0.21	0.20	0.20	
Dy	1.56	1.34	1.94	0.91	0.98	0.94	1.25	1.11	0.97	1.91	1.29	
Ho	0.46	0.64	0.22	0.42	0.15	0.22	0.17	0.20	0.16	0.17	0.17	
Er	0.74	0.76	0.94	0.52	0.45	0.41	0.58	0.45	0.51	0.85	0.51	
Tm	0.43	0.63	0.17	0.42	0.13	0.23	0.14	0.18	0.20	0.09	0.15	
Yb	0.61	0.63	0.79	0.45	0.38	0.31	0.48	0.37	0.43	0.66	0.38	
Lu	0.45	0.65	0.16	0.43	0.13	0.23	0.14	0.18	0.34	0.09	0.14	
Hf	2.44	2.97	3.03	4.64	2.60	3.29	2.93	4.52	2.63	2.70	2.84	
Ta	0.56	0.65	0.24	0.46	0.86	0.38	0.79	0.45	0.63	1.05	0.16	
W	33.3	1.72	4.04	11.8	3.51	3.77	10.3	23.8	2.07	2.23	2.75	
Tl	1.38	1.69	1.95	2.80	0.70	0.92	0.51	0.76	9.93	30.3	45.9	
Pb	383	618	390	763	306	460	206	261	218	678	579	
Bi	16.9	25.9	24.8	37.2	2.71	4.18	2.36	3.20	2.52	1.64	2.90	
Th	3.68	2.21	4.42	1.59	2.12	1.46	2.77	2.09	2.39	5.11	2.47	
U	2.55	2.96	3.80	1.97	1.39	1.94	1.42	2.08	1.14	2.49	2.82	

La concentraciones promedio más elevadas de Cr, Co, Nb y La en Andalucía se han registrado en las estaciones de muestreo del Campo de Gibraltar (Figura 7.12). Las concentraciones más elevadas de Cr, se han registrado en las estaciones de La Línea y Los Barrios y se deben al impacto de las emisiones de la industria del acero inoxidable. Las mayores concentraciones de La, Co y Nb se han obtenido en la estación de Puente Mayorga y se deben a las emisiones de la Refinería. En el caso de La se debe a los procesos FCC.

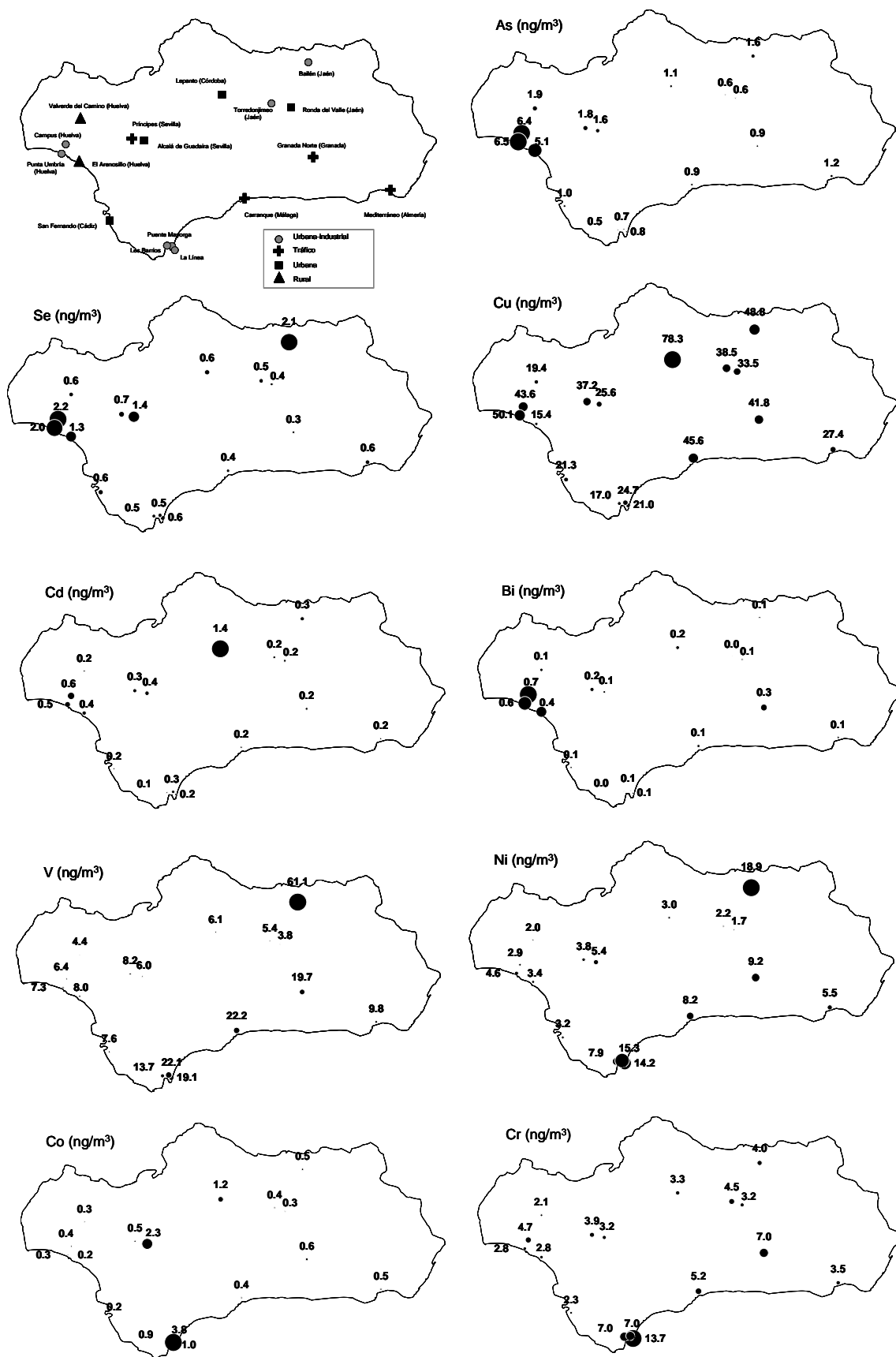


Figura 7.12.-Mapas geoquímicos de concentración de elementos trazas en PM_{10} en las estaciones de muestreo de Andalucía.

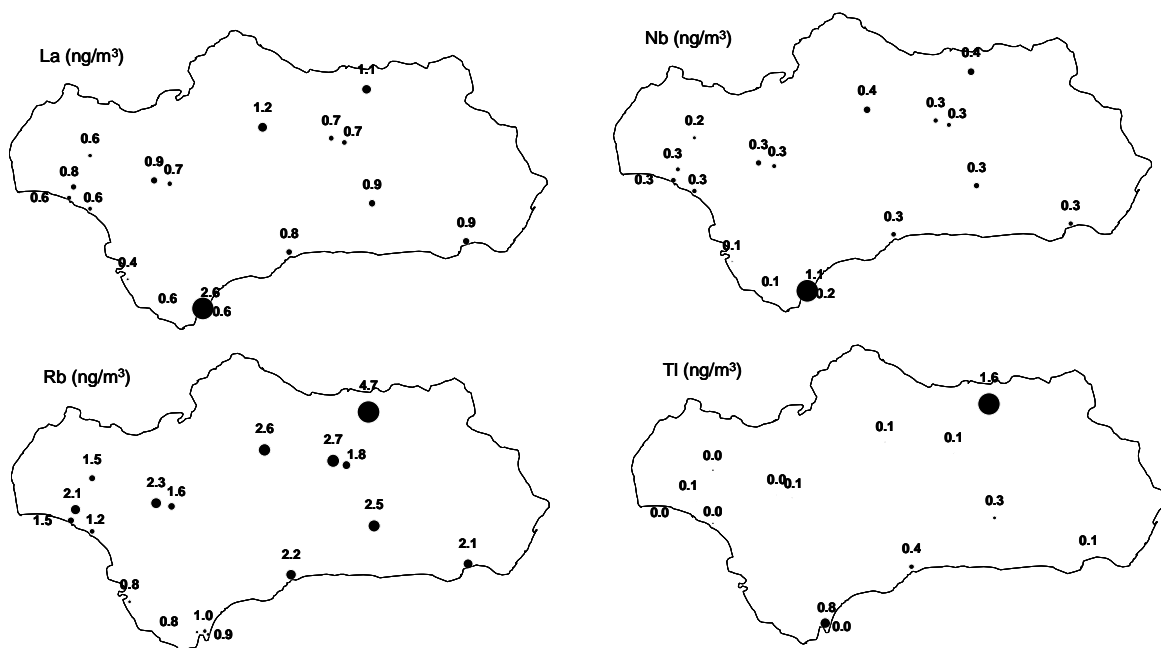


Figura 7.12 (continuación).- Mapas geoquímicos de concentración de elementos trazas en PM_{10} en las estaciones de muestreo de Andalucía.

La concentración media anual más elevada de V, Ni, Rb y Tl en PM_{10} en Andalucía se ha registrado en la estación de Bailén (Figura 7.12). Estos elementos fueron identificados en el perfil químico de la fuente identificada como Ladrilleras en la contribución de fuentes de MPA. Entre ellos el enriquecimiento en Rb y Tl es exclusivo de la industria cerámica de Bailén mientras que los niveles de V y Ni son elevados tanto en el Campo de Gibraltar como en la zona de producción cerámica. En ambas áreas industriales estos elementos se relacionan con la combustión de productos derivados del petróleo, fuel oil en El Campo de Gibraltar y coque de petróleo en Bailén. Además, en el Campo de Gibraltar una fracción del Ni se relaciona con las emisiones de la industria metalúrgica.

7.3.1.-Estudio detallado del enriquecimiento de La

El aporte crustal es la fuente más importante de lantánidos en el material particulado. Sin embargo, diversos estudios han demostrado que estos elementos también tienen un origen antrópico relacionado con el refinado del petróleo y la combustión de sus productos como fuel oil o coque. Las emisiones de las operaciones de FCC (Fluidized-Bed Catalytic Cracking) en las refinerías son la principal causa del enriquecimiento en REE (tierras raras), en el material particulado atmosférico (Moreno et al., 2008a). Así, elementos como La, Ce, Nd, Pr, Nd y Sm pueden ser utilizados como marcadores para determinar la contribución de los procesos FCC en

el material particulado (Olmez y Gordon, 1985). La emisión de REE en este tipo de procesos se debe al desgaste de los materiales empleados como catalizadores, principalmente zeolitas dopadas con tierras raras, entre ellas La, para aumentar la capacidad de refino.

El refino del petróleo es una importante actividad industrial en Andalucía. Según el Informe elaborado por AGI-AIQB (2007), el refino del petróleo representa el 49% del valor total de producción de las actividades industriales de las empresas de AGI y AIQB en 2007, lo que se traduce en una capacidad productiva de 11.5 millones de toneladas de crudo en 2007 en las refinerías de Gibraltar y La Rábida (Cepsa), equivalentes al 19.5% de las importaciones españolas de petróleo. Hay que señalar que ambas industrias incluyen en sus procesos de producción FCC.

Es muy importante caracterizar el catalizador utilizado en cada zona de estudio (Kulkarni et al., 2006), ya que las características químicas de los catalizadores están siendo modificadas continuamente para mejorar sus propiedades (Richardson, 1989). La secuencia de abundancia relativa de REE dominantes analizadas en emisiones de los focos de FCC de la Refinería de Algeciras es idéntica a las expuestas por otros autores. La secuencia de abundancia que presentan estas emisiones es $La > Ce > Nd > Pr > Gd > Sm > Dy$, siendo el La el elemento con mayor concentración (Kitto., 1992 y Kulkarni et al., 2006).

La identificación del origen de las concentraciones de Lantano y Lantonoides dominantes (Ce, Pr y Nd) en la zona de estudio se ha basado en el cálculo de la relación La/Ce promedio en cada estación y el estudio de la evolución temporal de este cociente durante el periodo de estudio. El ratio promedio de La/Ce ha sido calculado a partir de las concentraciones promedio, al igual que en Moreno et al 2010.

Según Rudnick y Gao, (2004) la relación La/Ce natural presenta valores entre 0.4 y 0.6, ya que el elemento Ce es habitualmente el doble de abundante que La, en la Corteza Continental. Por lo tanto, los ratios La/Ce mayores a este rango pueden ser considerados episodios de contaminación de La.

Las concentraciones diarias de La y Lantonoides analizadas en PM₁₀ y PM_{2.5}, se han representado en diagramas triangulares LaCeSm (Moreno et al., 2008 a,b ; Figura 7.7 y Figura 7.8). En estos gráficos se observa de manera muy sencilla la relación entre las concentraciones obtenidas y las consideradas como naturales o crustales. Los elementos La, Ce y Sm se han ponderado según su concentración relativa en la Corteza (Rudnick y Gao, 2003), de este modo

las concentraciones o relaciones crustales de estos elementos se sitúan en la zona central del triángulo. En el Campo de Gibraltar debido a las peculiares condiciones meteorológicas, se ha representado según los dos escenarios meteorológicos, dominio de vientos de Levante y Poniente.

La mayor concentración de lantánidos (sumatorio La-Lu) se ha registrado en la estación de Bailén (4.48 ng/m³ en PM₁₀ y 1.25 ng/m³ en PM_{2.5}) seguido de Puente Mayorga (3.98 ng/m³ en PM₁₀), Campus (1.88 ng/m³ en PM₁₀ y 0.62 ng/m³ en PM_{2.5}), Los Barrios (1.94 ng/m³ en PM₁₀ y 1.05 ng/m³ en PM_{2.5}) y La Línea (1.74 ng/m³ en PM₁₀ y 0.76 ng/m³ en PM_{2.5};Tabla 7.3).

La elevada concentración de lantánidos en la estación de Bailén se debe a la utilización de arcillas con ratios La/Ce comprendidos 0.5-0.55 como materia prima de la industria estructural ubicada en este municipio. El aporte de materia mineral está relacionado con las actividades de molienda, procesado y transporte de la materia prima de la industria cerámica. Por este motivo, los elementos La y Ce aparecían como trazadores en el perfil químico de la fuente materia mineral en la contribución de fuentes descrita en el apartado 6.3.7.

En las estaciones del Campo de Gibraltar se ha registrado una elevada concentración de lantánidos con dominio de vientos de Poniente. Destaca la estación de Puente Mayorga donde se ha obtenido la concentración máxima promedio de 8.25 ng (La-Lu)/m³, bajo este escenario.

Se observa como los elementos lantánidos se concentran fundamentalmente en la fracción gruesa (PM₁₀), con ratios comprendidos entre 0.3 y 0.4 en todas la estaciones de muestreo a excepción de Los Barrios donde la relación es algo mayor (PM_{2.5}/PM₁₀ es 0.5). El fraccionamiento de lantánidos en PM₁₀ observado en Bailén para el periodo de estudio (2006-2007) discrepa con lo descrito por Moreno et al, 2010 en el periodo 2003-2006 con un ratio PM_{2.5}/PM₁₀ (La-Lu) igual a 0.7 y donde las partículas finas concentran la mayoría de la concentración de lantánidos. Esto se debe a que durante el periodo 2006-2007 la proporción de partículas finas (PM_{2.5}) es mucho menor (PM_{2.5}/PM₁₀= 0.56) que en el periodo estudiado por Moreno et al. 2010 (0.93).

La relación La/Ce promedio registrado en PM₁₀ y PM_{2.5} en las estaciones de El Campo de Gibraltar es mayor al ratio medio crustal (La/Ce = 0.4-0.6; Rudnick y Gao, 2004). En Puente Mayorga el ratio registrado (La/Ce = 2.48) es mucho mayor al rango natural. Además se observa un importante aumento del valor La/Ce (5.48) con predominio de vientos de Poniente, debido a un enriquecimiento en La en el MPA bajo este escenario. En las estaciones de La Línea y Los

Barrios la relación La /Ce es ligeramente superior al rango descrito como natural con valores igual a 0.78 y 0.82 en PM₁₀ y 0.80 y 0.91 en PM_{2.5}, en La Línea y Los Barrios respectivamente. Según los datos obtenidos se observa un mayor enriquecimiento de La en las partículas finas en las estaciones de La Línea y Los Barrios. Al igual que en Puente Mayorga, en la estación de La Línea se observa un mayor enriquecimiento de La con predominio de vientos de Poniente (La/Ce (P) = 0.92-0.97 y La/Ce (L) = 0.65-0.81), mientras que en Los Barrios se ha registrado valores más elevados de La/Ce con predominio de vientos de Levante (0.86 en PM₁₀ y 0.81 en PM_{2.5}) que en Poniente (0.56 en PM₁₀ y 0.55 en PM_{2.5}), escenario en el cual pueden considerarse dentro del rango crustal y por lo tanto sin enriquecimiento de La.

Como ya se ha descrito anteriormente (Figura 5.21 en el capítulo 5), se observa un enriquecimiento de La respecto a las estaciones de referencia (Igeo) en todas la estaciones bajo ambos escenarios meteorológicos. Sin embargo, la relación La/Ce varía en función del viento.

Con vientos de Levante la relación La/Ce promedio es superior al rango crustal en las tres estaciones de muestreo y varía entre 0.65 en Puente Mayorga y 0.86 en Los Barrios. Este enriquecimiento de La se relaciona con las emisiones de refinería que son transportadas por el vientos de Levante hasta la población de Los Barrios.

En situación de Poniente el ratio La/Ce en La Línea asciende a 0.92 y en Los Barrios 0.56. En este escenario la Línea es influenciada por las emisiones de refinería mientras que en Los Barrios este ratio es natural.

En Bailén la relación promedio La/Ce registrada puede considerarse natural, con un valor ligeramente elevado de 0.59 en PM_{2.5} y 0.58 en PM₁₀ (Tabla 7.7). En las estaciones de la provincia de Huelva, el ratio obtenido en El Arenosillo (0.63 y 0.68) es ligeramente superior al rango crustal descrito por Rudnick y Gao, (2004) mientras que los valores obtenidos en Campus (0.58 en PM₁₀ y 0.57 en PM_{2.5}) están próximos al valor máximo del rango considerado como natural.

Tabla 7.7. Concentración promedio de Lantánidos (sumatorio La-Lu), ratio $PM_{2.5}/PM_{10}$ y ratio La/Ce promedio actual en PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las estaciones de El Arenosillo, Campus, La Línea, Los Barrios, Puente Mayorga y Bailén. L. vientos dominantes de Levante, P. vientos dominantes de Poniente

(ng/m ³)	El Arenosillo		Campus		La Línea		Los Barrios		Puente Mayorga		Bailén	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
n	78	70	79	65	73	68	70	46	74	16	68	65
La	0.49	0.15	0.68	0.19	0.53	0.23	0.61	0.51	2.30	0.56	59	33
Ce	0.76	0.22	1.17	0.32	0.68	0.29	0.75	0.91	0.93	0.85	1.09	0.30
Pr	0.05	0.02	0.11	0.02	0.07	0.03	0.07	0.09	0.14	0.08	1.86	0.52
Nd	0.30	0.08	0.48	0.11	0.26	0.11	0.29	0.35	0.37	0.30	0.20	0.04
Sm	0.06	0.02	0.09	0.02	0.05	0.04	0.05	0.06	0.06	0.05	0.77	0.19
Eu	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.15	0.04
Gd	0.06	0.02	0.09	0.02	0.04	0.05	0.06	0.06	0.06	0.05	0.02	0.01
Tb	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.14	0.04
Dy	0.05	0.03	0.08	0.02	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.03	0.01	0.01
Ho	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.11	0.04
Er	0.02	0.01	0.04	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01
Tm	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.05	0.02
Yb	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Lu	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.005	0.01	0.01	0.04	0.01
Σ La-Lu	1.88	0.62	2.82	0.76	1.74	0.76	1.94	2.12	3.98	1.99	4.47	1.24
PM _{2.5} /PM ₁₀	0.3	0.3	0.3	0.5	0.4	0.80	0.5	0.5	-	-	0.3	-
La/Ce	0.63	0.68	0.58	0.57	0.78	0.92	0.82	0.56	2.49	0.66	0.58	0.59

En las Figuras 7.13 y 7.14 se ha representado la evolución temporal de la relación La/Ce en PM₁₀ y PM_{2.5} durante el periodo enero de 2006 a diciembre de 2007.

En las tres estaciones de El Campo de Gibraltar se observa un patrón caracterizado por episodios de alta concentración de La durante todo el periodo de estudio. Estos días reflejan la influencia directa de las emisiones de FCC de la Refinería de San Roque ubicada en la Bahía de Algeciras, alcanzando valores La/Ce máximos diarios de hasta 14.7 en la estación de Puente Mayorga donde el impacto de las emisiones de la Refinería es mayor en comparación con La Línea y Los Barrios. Este patrón es característico de estaciones con impacto de emisiones procedentes de Refinería con la estación de Puertollano en Ciudad Real (Moreno et al., 2008b).

En Huelva, como se ha descrito anteriormente el ratio La/Ce promedio obtenido en Campus está dentro del rango natural. Sin embargo, el obtenido en El Arenosillo es ligeramente superior. En esta estación se han descrito episodios de enriquecimiento de La con una frecuencia relativamente elevada durante todo el periodo de estudio (Figura 7.13-7.14). La influencia de las emisiones de actividad de refino de petróleo se hace más patente en El Arenosillo que en Campus debido a la ubicación de la estación rural al sureste del complejo industrial, una de las tres direcciones predominantes del viento en el Entorno de la Ría de Huelva. Esta estación se caracteriza por un fondo elevado debido a la alta frecuencia de días con ratios ligeramente superiores al natural (Figura 7.13 y 7.14).

Por último en la estación de Bailén, donde el ratio promedio puede considerarse natural (0.58 en PM₁₀ y 0.59 en PM_{2.5}), no se han observado episodios de elevada contaminación de La pero si días en que el ratio La/Ce supera el rango natural. Estos episodios probablemente se relacionen con el uso del coque como combustible en los hornos Hoffman. El coque es un subproducto del petróleo cuyo ratio La/Ce típico es mayor a la unidad a pesar de su bajo contenido en La (Moreno et al, 2010).

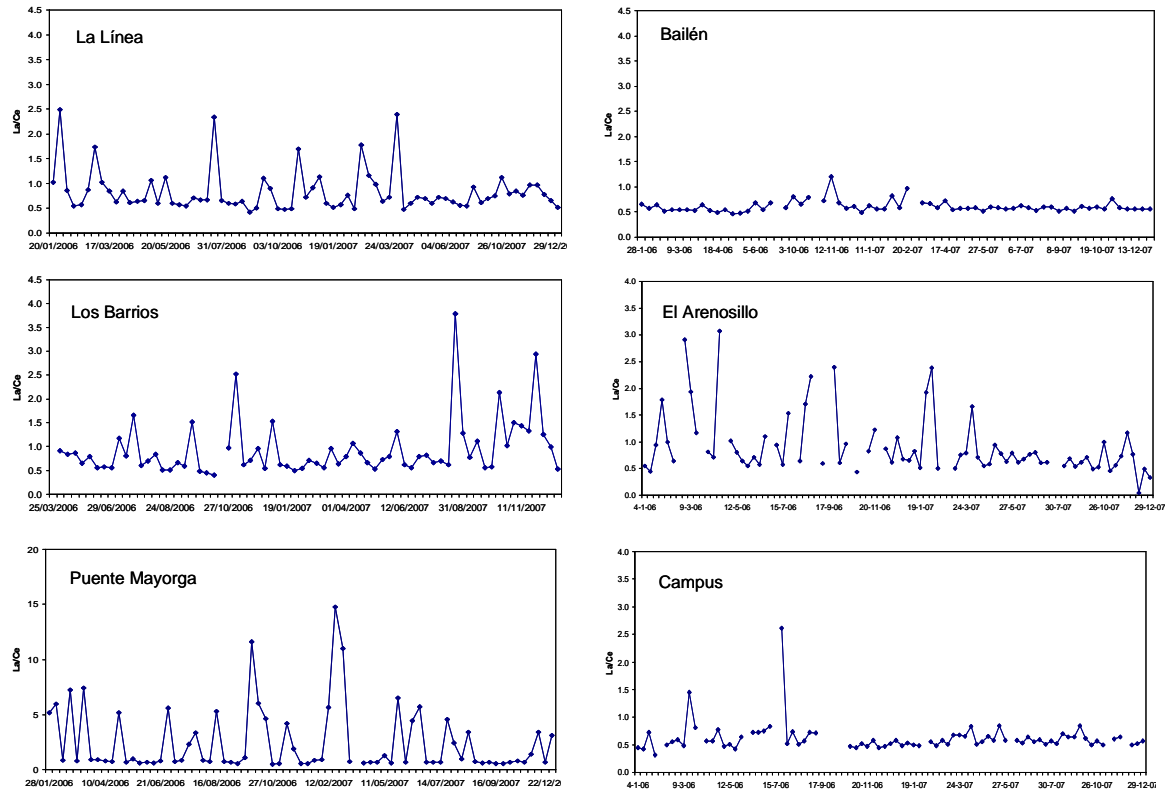


Figura 7.13.-Evolución temporal del ratio La/Ce en PM_{10} en las estaciones del entorno de la Ría de Huelva, El Campo de Gibraltar y Bailén.

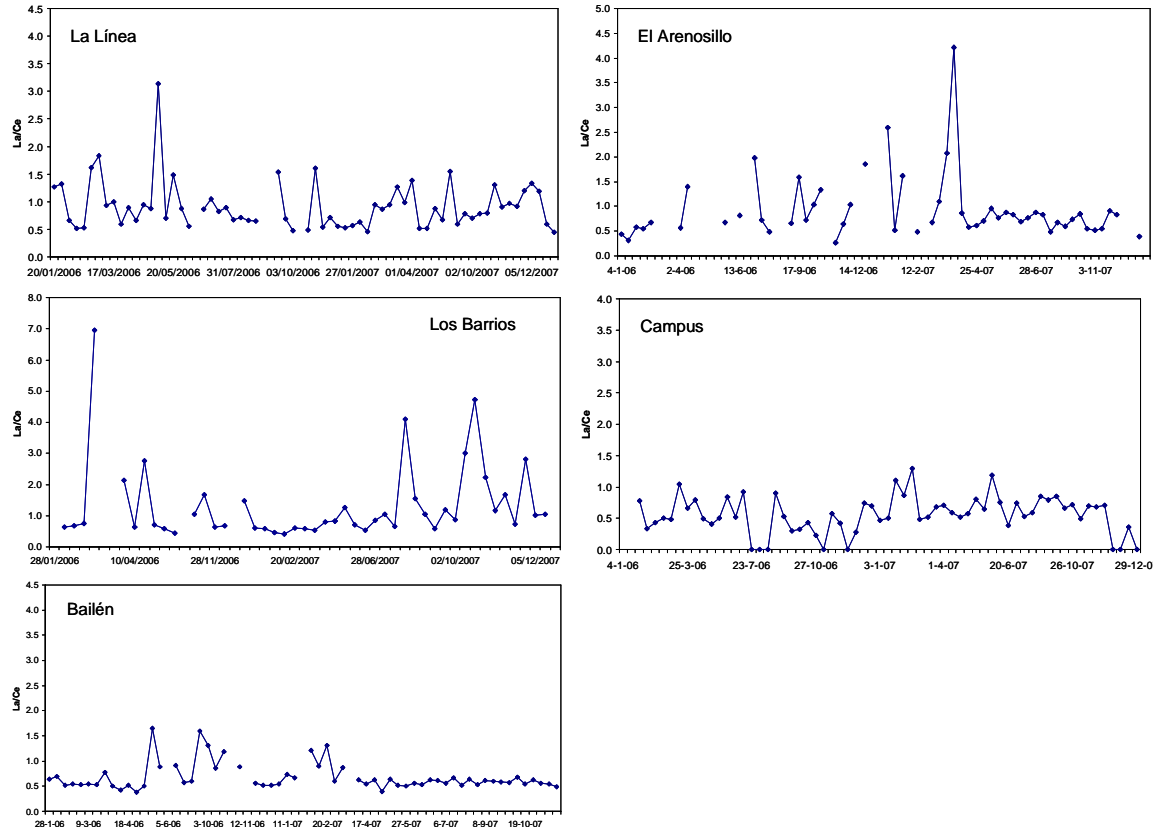


Figura 7.14.-Evolución temporal del ratio La/Ce en $PM_{2.5}$ en las estaciones del entorno de la Ría de Huelva, El Campo de Gibraltar y Bailén

En los diagramas triangulares se observan estas mismas tendencias. Como se observa en la Figura 7.16, existe un enriquecimiento de La en PM_{10} en las tres estaciones de El Campo de Gibraltar Hay que destacar la tendencia hacia el vértice de La en la estación de Puente Mayorga con vientos de Poniente. En las demás estaciones también se observa esta tendencia pero menos acusada, con vientos de Levante en La Línea y Poniente en Los Barrios. Igualmente, en la fracción $PM_{2.5}$ se observa una tendencia hacia La tanto en La Línea como en Los Barrios en los mismos escenarios descritos para la fracción PM_{10} , Poniente y Levante respectivamente. Estos resultados concuerdan con la ubicación espacial de las estaciones respecto a la fuente de emisión de La, La Línea y Puente Mayorga al oeste y Los Barrios al este del complejo refinero.

En el diagrama triangular la mayoría de las muestras analizadas en la estación de Campus se sitúan en el centro del triángulo mientras que en la estación de El Arenosillo se observa una tendencia hacia el vértice de La. Igualmente en la estación de Bailén, la mayoría de las muestras de PM_{10} y $PM_{2.5}$ analizadas se sitúan en el centro del triángulo con una relación predominantemente crustal de la proporción Ce, La y Sm.

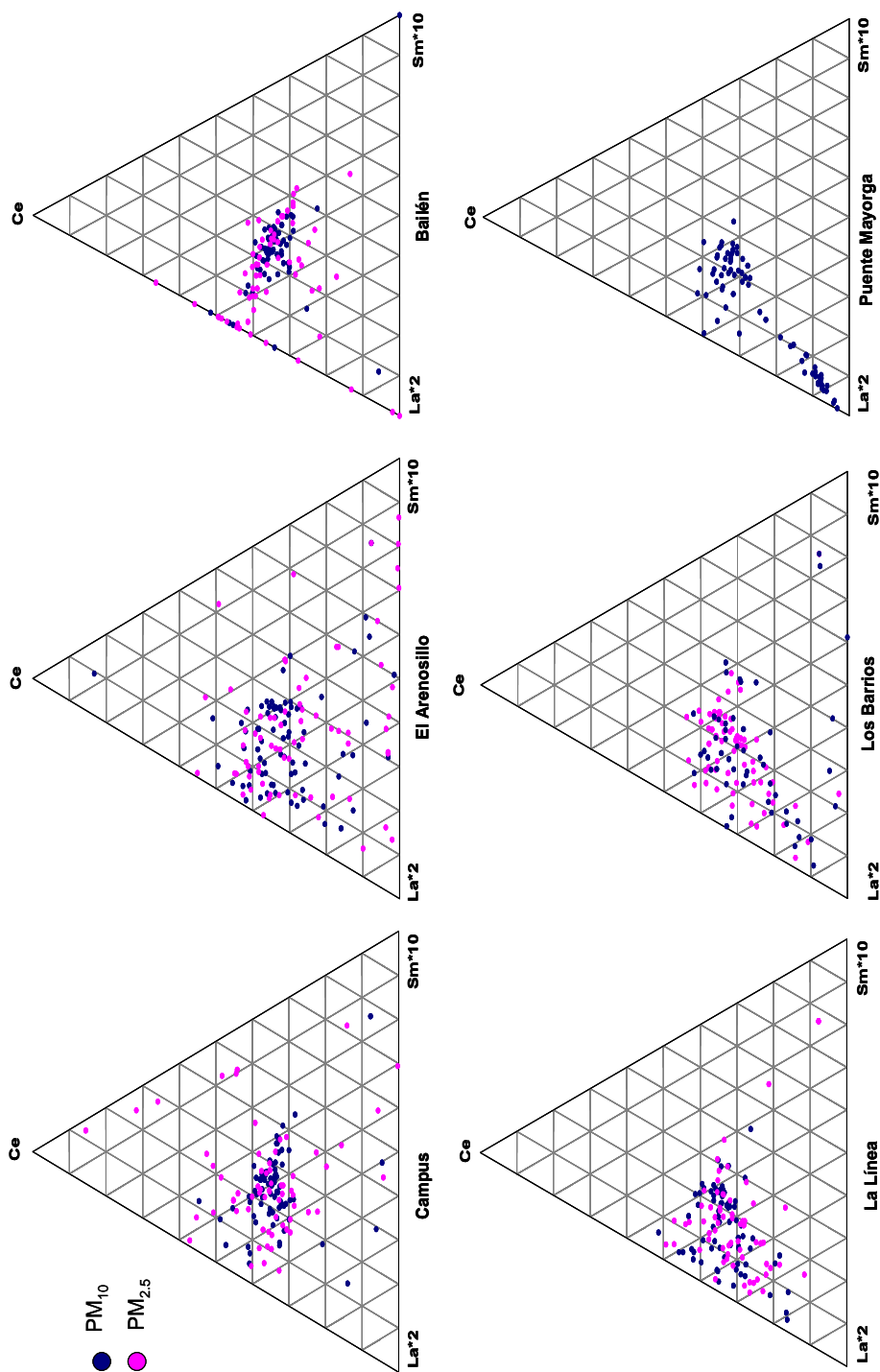


Figura 7.15.-Diagramas triangulares CeLaSm para concentraciones de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidas en las estaciones de Huelva, El Campo de Gibraltar y Bailén entre enero de 2006 y diciembre de 2007.

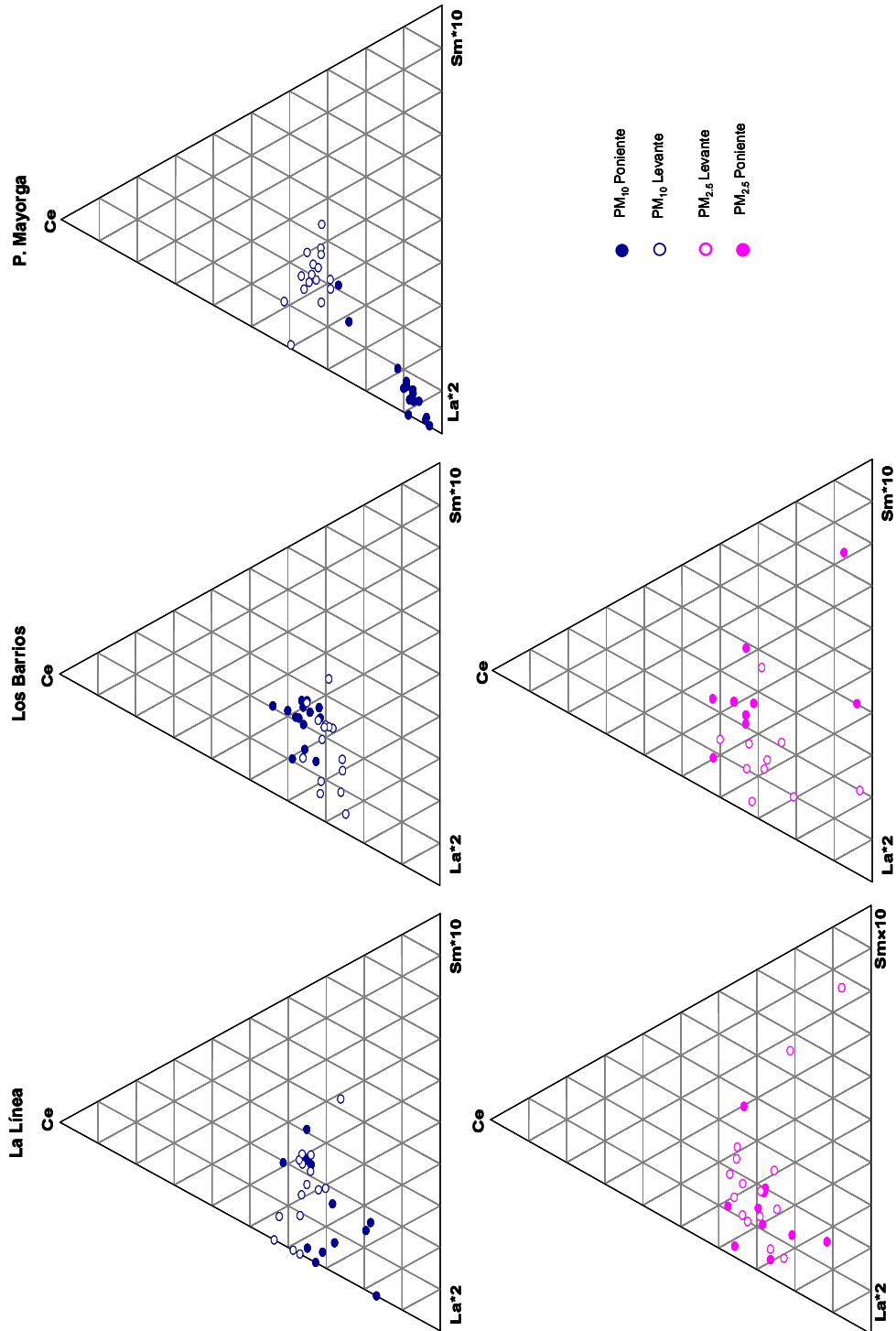


Figura 7.16.-Diagramas triangulares CeLaSm para concentraciones de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidas en las estaciones de La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga durante el periodo de estudio (enero 2006- enero 2007) en los dos escenarios considerados, Levante y Poniente.

7.4.-Contribución de fuentes de MPA en zonas industriales de Andalucía

A modo de resumen, en la Figuras 7.17 y 7.18 se presentan los diferentes fuentes de MPA identificadas mediante la aplicación del modelo PMF a las matrices de especiación química de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidas en las seis estaciones estudiadas en Andalucía: El Arenosillo y Campus (Entorno de la Ría de Huelva), La Línea, Los Barrios, Puente Mayorga (Campo de Gibraltar) y Bailén.

Se han identificado dos fuentes de MPA comunes en las tres zonas industriales estudiadas: Materia Mineral y Aerosol Marino.

Debido al origen fundamentalmente natural del **Aerosol Marino**, el perfil químico identificado en las diferentes estaciones de Andalucía es muy similar encontrándose siempre entre sus trazadores los principales elementos del agua marina (Na y Cl). Se ha observado un mayor aporte de Aerosol Marino en las estaciones ubicadas en El Campo de Gibraltar, con concentraciones diarias promedio de 7.87 µg/m³, 7.46 µg/m³ y 5.95 µg/m³ en PM₁₀ en La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga, respectivamente. Las contribuciones medias observadas en las estaciones del Entorno de la Ría de Huelva son inferiores (4.95 µg/m³ y 5.35 µg/m³ en Campus y El Arenosillo, respectivamente). Por último en la estación de Bailén la contribución de Aerosol Marino es negligible, debido a su ubicación en el interior alejada de la costa.

En todas las estaciones estudiadas en Andalucía se ha identificado el factor **Materia Mineral**. Su perfil químico se caracteriza por elevadas concentraciones de Al₂O₃, Ca, Mg, Fe, Li, Ti, Mn, Rb y Sr.

El aporte de Materia Mineral en las estaciones de Andalucía puede tener un origen natural como la resuspensión de los suelos y las intrusiones saharianas o un origen antropógeno relacionado con actividades humanas. La elevada frecuencia de intrusiones saharianas en el Sur Peninsular, con el consecuente aporte de MPA de composición fundamentalmente crustal se traduce en un aumento de los niveles de materia mineral en las todas las estaciones de muestreo de Andalucía. Las fuentes naturales de materia mineral explican en gran medida la fuente de materia mineral identificada en la estación rural de El Arenosillo. Sin embargo, en las demás estaciones urbanas-industriales estudiadas la materia mineral tiene un origen natural y antrópico donde se engloban las actividades de construcción y demolición, la resuspensión del tráfico o las fuentes industriales.

La mayor contribución de Materia Mineral en Andalucía se ha cuantificado en la estación de Bailén ($15.2 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $7.39 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, Figura 7.17), donde el aporte de elementos de origen crustal está principalmente relacionado con la actividad cerámica debido a la emisión de MPA en los procesos de tratamiento y transporte de materia prima. En el perfil químico del factor Materia Mineral destaca la presencia de Ce, no identificado en las demás zonas industriales. Probablemente este elemento se relacione con las emisiones de la actividad cerámica de la zona. Como ya se describió en el apartado anterior, en la estación de Bailén se registró la concentración promedio más elevadas de Ce y Rb en Andalucía, lo que apoya el origen industrial de estos elementos.

Otro factor que puede contribuir, aunque en menor medida, la elevada proporción de materia mineral en Bailén es el mayor aporte de MPA de origen sahariano en Andalucía Oriental que en Andalucía Occidental (de la Rosa et al., 2010). Como ya se ha descrito en el apartado 7.1, hay una diferencia de $1-2 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ de aporte promedio anual de PM_{10} debido a intrusiones saharianas entre Andalucía Oriental y Andalucía Occidental.

Tanto la contribución media de Aerosol Marino y Materia Mineral es mayor en PM_{10} que en la fracción $\text{PM}_{2.5}$ en todas la estaciones de muestreo, debido a la granulometría fundamentalmente gruesa de ambas fuentes.

También se han identificado fuentes de MPA de carácter secundario y regional, aunque en este caso existen diferencias marcadas entre las áreas industriales. El perfil químico de esta fuente se caracteriza por la presencia de compuestos inorgánicos secundarios fundamentalmente SO_4^{2-} , NH_4^+ y NO_3^- . En las estaciones del entorno de la Ría de Huelva, el perfil químico del factor **Secundario Regional** se caracteriza además por la presencia de V y Ni, elementos trazadores de la combustión de fuel oil. En el Campo de Gibraltar la aplicación del modelo PMF, ha permitido discriminar dos fuentes secundarias regionales caracterizadas por la presencia de:

- 1.-Compuestos secundarios de sulfato (sulfato amónico)
- 2.-Compuestos secundarios de nitrato (nitrato amónico o sódico dependiendo de la fracción granulométrica considerada).

El origen de este factor es el resultado de la oxidación fotoquímica de óxidos de azufre o nitrógeno emitidos inicialmente como gases por fuentes de tipo local como puede ser la

industria (petroquímicas, centrales térmicas...) o el tráfico marítimo o terrestre. Estos compuestos son buenos trazadores de la contaminación regional o a larga distancia.

Como se observa en la Figura 7.20 y Figura 7.21 el aporte de esta fuente representa un elevado porcentaje de la masa de MPA registrada en las estaciones de muestreo de Andalucía. En el Entorno de la Ría de Huelva el factor regional aporta entre el 19-22% de la masa de PM₁₀ y el 26 y 33% de la masa de PM_{2.5}. En El Campo de Gibraltar, sin considerar aquellas estaciones donde esta fuente no aparece de forma individual en un único factor, el aporte promedio de la Fuente Secundario Regional 1 y 2 representa entre el 29 y 32% de la masa de PM₁₀ y entorno al 40 % de la masa de PM_{2.5}. En la estación de Bailén la fuente Secundario Regional aporta el 25 % de la masa de PM₁₀. En PM_{2.5} el perfil químico de esta fuente aparece mezclado con el perfil de la fuente tráfico como se como se describirá en el siguiente apartado. Según los resultados obtenidos se observa como esta fuente de carácter regional aporta un elevado porcentaje del MPA registrado en las estaciones estudiadas.

La fuente **Tráfico** ha sido identificada en todas las estaciones aunque en algunas estaciones su perfil químico aparece mezclado con otras fuentes, lo que dificulta la comparación de la contribución de este aporte entre las diferentes áreas. Su perfil químico se caracteriza por la presencia de OC+EC, NO³⁻ y Sb.

En las estaciones del Entorno de la Ría de Huelva esta fuente se ha denominado más genéricamente Combustión, debido a que en su perfil químico aparecen trazadores de combustión de biomasa (Galán et al., 2002). Así en la estación de Campus, el origen de la fuente de combustión está relacionado con las emisiones domésticas y las emisiones del tráfico rodado mientras en El Arenosillo el aporte se debe principalmente a la combustión de biomasa.

Esta fuente sólo se ha identificado de forma individual en las estaciones de La Línea y Puente Mayorga en PM₁₀ donde representa el 13% y 11% de la concentración promedio anual. En la estación de Los Barrios la fuente Tráfico aparece mezclada con la fuente Secundaria Regional en un único factor para ambas fracciones mientras que en Bailén la fuente Tráfico aparece junto al aporte de Alfarería en PM₁₀ y la fuente regional en PM_{2.5}.

Por último en todas las estaciones industriales se ha identificado fuentes de MPA relacionadas con las actividades **industriales** desarrolladas en cada área. En el Entorno de la Ría de Huelva se ubican un gran número de industrias de diversos sectores (petroquímica, centrales térmicas, fertilizantes, metalurgia del Cu,...) en dos polígonos industriales: Punta del Sebo y Nuevo Puerto. A diferencia de trabajos anteriores realizados en la zona (Alastuey et al., 2006)

las emisiones procedentes de ambos polígonos se han identificado en un único factor denominado Fuente Industrial. Los elementos asociados a esta fuente son principalmente metales de emisiones primarias (As, Se, Cd, Cu, Pb y Zn) y compuestos como PO_4^{3-} . En el apartado 7.7 en la Figura 7.8, se observaba como la mayor concentración de As y PO_4^{3-} en Andalucía se registró en las estaciones ubicadas en Huelva.

En el Campo de Gibraltar la aplicación del modelo PMF ha permitido discriminar el aporte de las fuentes industriales denominadas Metalúrgica (Cr, Mn, Ni, Zn, Cd y Pb) y Combustión de Fuel oil. (SO_4^{2-} , V y Ni) que engloba tanto las emisiones del tráfico marítimo como las emisiones de las centrales térmicas y la industria metalúrgica y refinera. En la estación de Bailén se ha cuantificado el aporte de la industria Ladrillera (Ct, K, SO_4^{2-} , V, Ni, Rb y Tl) y la Alfarería (Ct, NO_3^- , Cl y Cr).

El aporte de las fuentes industriales locales representa entre el 6-9% en PM_{10} y 5-6% en $\text{PM}_{2.5}$ en las estaciones del Entorno de la Ría de Huelva. En el Campo de Gibraltar el porcentaje es superior con una contribución de las fuentes industriales entre 15-16% en PM_{10} y entorno 32% en $\text{PM}_{2.5}$. En Bailén la industria cerámica aporta el 48% de la concentración promedio de $\text{PM}_{2.5}$. En Bailén la fuente industrial en PM_{10} aparece asociada a la fuente Tráfico representado el 48% de la masa de PM_{10} .

Hay que destacar la diferente contribución de MPA de las fuentes industriales cuantificadas en Bailén y las demás áreas industriales. El aporte de las fuentes industriales en la estación de Bailén es mucho mayor, representando casi el 50% de la concentración de $\text{PM}_{2.5}$, que en las áreas industriales de Huelva y Gibraltar, donde el aporte de no supera el 10%.

Estos resultados podrían hacer pensar que el aporte de estas fuentes industriales no es muy importante debido a su pequeña contribución en masa, pero no hay que olvidar que su composición química básicamente constituida por metales, algunos de ellos considerados como peligrosos o cancerígenos para el ser humano (As, Ni, Cd o Pb) es lo que define la importancia de identificar y cuantificar este tipo de fuentes de MPA especialmente en zonas urbanas.

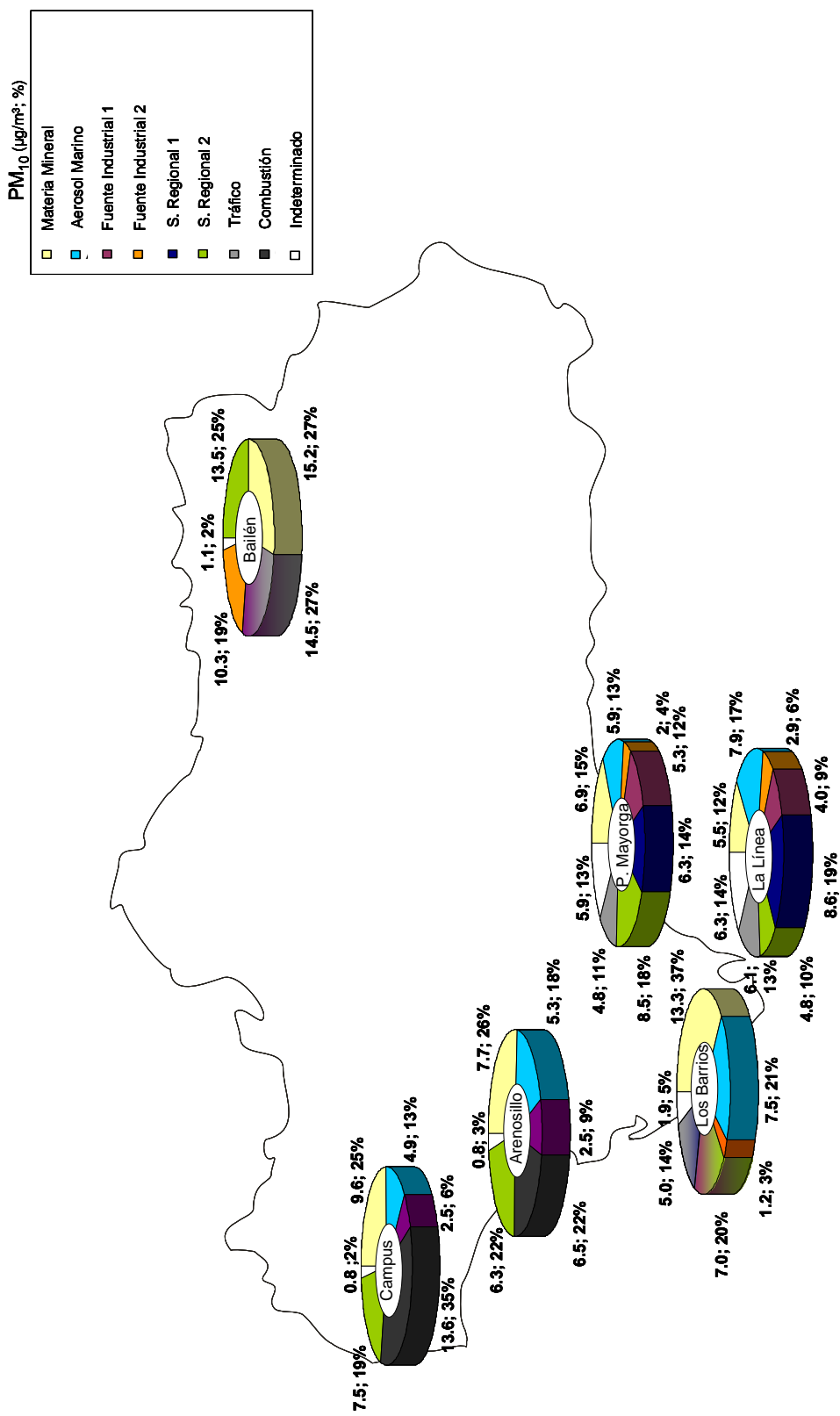


Figura 7.17-Aporte promedio anual (µg/m³, %) de las fuentes de PM₁₀ identificadas en Andalucía en el periodo 2006-2007

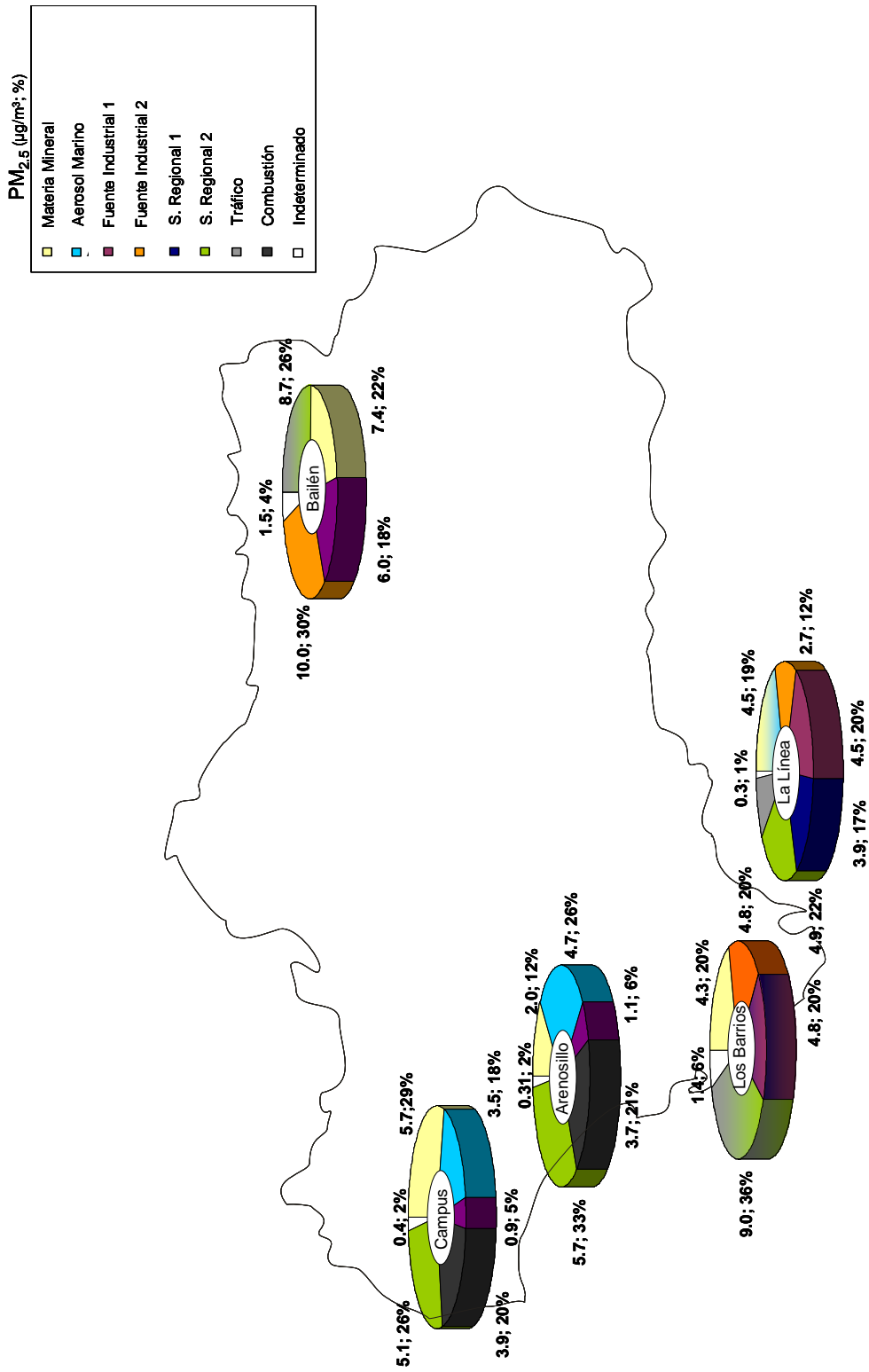


Figura 7.18.-Aporte promedio anual (µg/m³, %) de las fuentes de PM_{2.5} identificadas en Andalucía en el periodo 2006-2007.

8.- CONCLUSIONES FINALES

En el presente estudio se ha realizado la interpretación de la variabilidad de los niveles e material particulado atmosférico tanto en concentración másica como en composición química en dos fracciones granulométrica ($PM_{2.5}$ y PM_{10}) en las tres áreas industriales más importantes de Andalucía: entorno de la Ría de Huelva, Campo de Gibraltar y Bailén. Se han identificado y cuantificado las principales fuentes tanto naturales como antrópicas que aportan MPA mediante la aplicación del modelo PMF por primera vez en las zonas de estudio. La aplicación conjunta de métodos geoquímicos, de modelos de receptor de contribución de fuentes y la interpretación de las variables meteorológicas ha permitido identificar el origen y comprender la fenomenología de los elementos traza característicos de cada una de las tres zonas de estudio. A continuación se resumen las conclusiones más relevantes.

En cuanto a origen de masas de aire se refiere, Andalucía se caracteriza por la frecuente llegada de masas desde el Norte de África (25% y 27% en Andalucía Occidental y Oriental, respectivamente). La advección atlántica es el escenario más frecuente en Andalucía Occidental y Oriental (64% y 61%, respectivamente). Los escenarios de recirculación regional (4%) y la llegada de masas de aire desde el Continente Europeo (3%) y la cuenca mediterránea (4-5%) ocurren con una frecuencia mucho menor.

Los niveles más elevados de MPA tanto en PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 se han registrado en la estación de Bailén, donde se ubica uno de los núcleos de producción cerámica más importantes de España.

El aporte medio anual de PM₁₀ debido a intrusiones saharianas en 2006 y 2007 estimado mediante la metodología cuantitativa (MARM, 2010) es muy similar en todas las estaciones de muestreo (3-4 µg/m³) durante el periodo 2006-2007, excepto en la estación de Bailén donde el aporte natural de PM₁₀ de origen sahariano aumentó hasta una concentración de 6 µg/m³ en el año 2007. En Andalucía, donde la incidencia de intrusiones saharianas es muy elevada (30% anual) debido a su cercanía al Continente Africano, la aplicación de una metodología cuantitativa es crucial para la discriminación entre episodios naturales y antrópicos y el estudio de superación del valor promedio anual de PM₁₀.

En este estudio se detalla como en la estación de muestreo de Bailén se incumplen los dos criterios definidos por la Directiva 2008/50/CE, concentración media anual de PM₁₀ y número de superaciones del VLD, tanto en 2006 como en 2007. En el resto de estaciones, a excepción de la La Línea y Los Barrios en 2007, se supera el límite de 35 superaciones del VLD anuales pero no el promedio anual de 40 µg/m³.

Los elementos traza son clave para la identificación del perfil químico característico de cada zona industrial a pesar de su baja concentración (1-10³ ng/m³, Σ elementos traza ~ 1% de la masa de PM₁₀ o PM_{2.5}). El diferente grado de enriquecimiento de los elementos traza observado en las estaciones de muestreo, denotan las diferencias más importantes en la composición química del material particulado en las tres zonas industriales estudiadas en Andalucía: As, Se, Cu, Cd, y Bi son elementos representativos de la composición química del MPA en El Entorno de la Ría de Huelva; V, Cr, Co, Ni, Nb, Mo, Ba y La son elementos representativos de la composición química del MPA en el Campo de Gibraltar; y la composición química del MPA muestreado en el municipio de Bailén se caracteriza por un importante enriquecimiento de V, Ni, Se, Rb, Ba y Tl.

En el Entorno de la Ría de Huelva donde se ha observado un elevado enriquecimiento de As en comparación con el resto de zonas, se ha demostrado la importancia de determinar no sólo la concentración media diaria o anual sino el estado de oxidación en que se encuentra este elemento, ya que su toxicidad va a depender fundamentalmente de las especies de As presente en el MPA. La especie As (V) es claramente la más abundante representando el 95% y 96% del As total analizado en PM₁₀ y PM_{2.5}. Por tanto, la proporción promedio de As (III), especie más tóxica, es mucho menor tanto en PM₁₀ (5%) como en PM_{2.5} (4.3%). Ambas especies son de granulometría fundamentalmente fina, con una relación PM_{2.5}/PM₁₀ igual a 0.70 (As (III)) y 0.81

(As (V)). La proporción de la especie As (III) en el periodo 2006-2007 ha disminuido con respecto al periodo 2001-2002 (16-21% en PM₁₀ y 15-18% en PM_{2.5}).

La interpretación de la variabilidad de los niveles y la composición química de MPA a diferentes escalas temporales (diarias y horarias) ha puesto de manifiesto el efecto de dilución que puede ocasionar el considerar concentraciones medias diarias o anuales recogidas en las normativas vigentes (2008/50/CE). Así, durante la campaña intensiva de muestreo se ha registrado concentraciones promedio horarias de hasta 101 ng/m³ de As.

Solo mediante la aplicación conjunta del índice de geoacumulación, correlaciones (R²), diagramas triangulares CeLaV y datos de dirección de viento se ha conseguido discriminar las diferentes fuentes responsables del enriquecimiento de V observado en el Campo de Gibraltar. La similitud del perfil químico de fuentes asociadas a los procesos de combustión de fuel oil dificulta su identificación. El enriquecimiento de V observado en El Campo de Gibraltar tiene un origen industrial relacionados con la combustión de fuel oil en la central térmica y especialmente la petroquímica, el tráfico marítimo y el aporte regional debido al aporte de contaminantes desde el Mediterráneo.

El aporte crustal es la fuente más importante de lantánidos en el MPA. Sin embargo, en las estaciones estudiadas en Andalucía se ha podido comprobar como hay presentes otras fuentes que emiten especialmente La, como son los procesos FCC llevados a cabo en las refinerías de petróleo, la combustión de coque en los hornos o la resuspensión de las arcillas empleadas como materia prima en la industria cerámica. En la mayoría de las estaciones se hace difícil la identificación de episodios de contaminación de estos elementos debido principalmente a la baja concentración que emiten las fuentes y la variabilidad del impacto de las emisiones en las estaciones de muestreo. Así, puede ser que no se observe un enriquecimiento o concentraciones anómalo de La en una estación que pueda estar siendo impactada por una fuente de La. El empleo de la relación La/Ce y los diagramas triangulares han permitido observar concentraciones anómalas de La con respecto a la de Ce en las estaciones de Bailén, El Arenosillo, La Línea o Los Barrios donde en principio no se observaba un enriquecimiento significativo de La en el MPA.

La aplicación del modelo PMF a los datos de especiación química en PM₁₀ y PM_{2.5} ha permitido identificar dos fuentes de MPA comunes en las tres zonas industriales: Materia Mineral y Aerosol Marino. El mayor aporte de Aerosol Marino se ha cuantificado en las estaciones ubicadas en El Campo de Gibraltar (13-21% de la masa de PM₁₀). El aporte de Materia Mineral en las estaciones de Andalucía puede tener un origen natural debido a resuspensión de los suelos y las intrusiones saharianas o un origen antropogénico relacionado con actividades de construcción y demolición, la resuspensión del tráfico o emisiones fugitivas de la industria. El mayor aporte de Material Mineral se ha cuantificado en la estación de Bailén (27% de la masa de PM₁₀ y 22% de la masa de PM_{2.5}) debido a la emisión de MPA en los procesos de tratamiento y transporte de materia prima y al mayor aporte de MPA de origen sahariano en Andalucía oriental.

Las fuentes de MPA de naturaleza secundaria y regional resultado de la oxidación fotoquímica de óxidos de azufre y nitrógeno o amoníaco emitidos inicialmente como gases por fuentes de tipo local como puede ser la industria (petroquímicas, centrales térmicas...) o el tráfico rodado y marítimo, aportan el mayor porcentaje del MPA registrado en las estaciones estudiadas: Entorno de la Ría de Huelva (19-22% de la masa de PM₁₀ y el 26- 33% de la masa de PM_{2.5}), El Campo de Gibraltar (29-32% de la masa de PM₁₀ y 40 % de la masa de PM_{2.5}) y Bailén (25 % de la masa de PM₁₀).

La fuente Tráfico ha sido identificada en todas las estaciones de muestreo. En la estación rural de El Arenosillo se ha identificado una fuente de combustión que engloba las emisiones del tráfico procedente principalmente de la ciudad de Huelva y combustión de biomasa marcada por la presencia de K. La fuente Tráfico sólo se ha identificado de forma individual en las estaciones de La Línea y Puente Mayorga en PM₁₀ donde representa el 13% y 11% de la concentración promedio anual.

En todas las estaciones industriales se ha identificado fuentes de MPA relacionadas con las actividades industriales desarrolladas en cada área. En la estación de Bailén el aporte de las fuentes industriales es muy elevado representando el 46% (25 µg/m³) de la masa de PM₁₀ y el 48% (16 µg/m³) de la concentración de PM_{2.5}. Sin embargo, en el resto de áreas industriales el aporte de las fuentes industriales es mucho menor: 15-16% en PM₁₀ (7-7.3 µg/m³) y 31% (7.2 µg/m³) en PM_{2.5} en las estaciones del Campo de Gibraltar y entre 15-16% (2.5 µg/m³) en PM₁₀ y 5-6% (1 µg/m³) en PM_{2.5} en las estaciones del Entorno de la Ría de Huelva. Estos resultados

podrían hacer pensar que el aporte de las fuentes industriales no es muy importante debido a su pequeña contribución en masa de PM. No obstante, estas fuentes industriales están caracterizadas por la emisión de metales, algunos de los cuales están considerados como peligrosos o cancerígenos para el ser humano (As, Ni, Cd o Pb). Por tanto es de gran importancia identificar y cuantificar este tipo de fuentes de MPA especialmente en zonas urbanas.

En el entorno de la Ría de Huelva, las emisiones industriales ubicadas en los dos Polígonos Industriales (Punta del Sebo y Nuevo Puerto) se han identificado en un único factor. El modelo no ha podido diferenciar el aporte de cada industria debido a la concentración de las instalaciones en un área reducida favoreciendo que las emisiones impacten de manera conjunta en las estaciones de muestreo. Hay que destacar el elevado aporte de MPA de origen industrial cuantificado en la estación rural de El Arenosillo. El aporte de las fuentes locales es muy similar al obtenido en la estación de Campus. Las emisiones industriales (Punta del Sebo y Nuevo Puerto) son transportadas hasta esta estación con viento del noroeste, una de las direcciones predominantes en el área de estudio Sin embargo, es el factor Regional Secundario caracterizado por la presencia de SO_4^{2-} , NH_4^+ , V y Ni relacionado con los procesos de combustión el que aporta una mayor contribución a los niveles de MPA en El Arenosillo ($6.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $5.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, respectivamente) con concentraciones promedio en $\text{PM}_{2.5}$ incluso ligeramente superiores a las registradas en Campus ($7.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $5.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, respectivamente). Estas partículas son muchos más finas y tienen una vida media y un tiempo de residencia en la atmósfera más largo por lo que pueden impactar en áreas más extensas. En la estación de Bailén se ha cuantificado el aporte de la industria Ladrillera y la Alfarería. En el Campo de Gibraltar la aplicación del modelo PMF ha permitido discriminar el aporte de las fuentes industriales denominadas Metalúrgica y Combustión de fuel oil, la cual engloba tanto las emisiones del tráfico marítimo como las emisiones de la central térmica y refinería.

Dadas las peculiares condiciones meteorológicas de El Campo de Gibraltar, el estudio en conjunto de las contribuciones diarias de las fuentes de MPA identificadas con el modelo PMF y datos de dirección del viento en esta zona ha permitido cuantificar individualmente el aporte promedio de fuentes antrópicas con perfiles químicos muy similares asociadas a la combustión de fuel oil, que inicialmente el modelo no ha discriminado individualmente. De este modo, se ha observado como el tráfico marítimo, junto con otras fuentes de tipo regional

procedente del Mediterráneo, tienen un importante impacto en los niveles de MPA de El Campo de Gibraltar. Las emisiones de tráfico marítimo impactan en la estaciones de muestreo bajo el dominio de vientos de componente E (Levante), cuantificándose, un aporte de 4.3-4.6 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en La Línea y Puente Mayorga.

9.-FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Las conclusiones aportadas en esta Tesis Doctoral no marcan un fin en el conocimiento sobre la geoquímica del MPA en zonas industriales de Andalucía, sino nuevos retos y dudas que serán descritas en este apartado como futuras líneas investigación que podrían desarrollarse para completar los resultados obtenidos en este trabajo:

- Realización de **nuevos muestreo de PM₁₀ y PM_{2.5} en las tres áreas industriales de Andalucía**, especialmente es importante la determinación de la concentración de metales regulados por las Directivas Europeas, como es el caso del As en Huelva y Ni en Campo de Gibraltar y Bailén. La Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía desarrolla en estos momentos distintos Planes de Calidad Ambiental en las zonas de estudio los cuales promueven acciones en el descenso de emisiones de industrias contaminantes y acciones en la regulación del tráfico rodado. La actual crisis económica y posibles cambios meteorológicos también pueden influir en cambios de los niveles y composición química del MPA.
- Los muestreos horarios han mostrando ser una herramienta de gran interés en el estudio de la contaminación de origen industrial en la ciudad de Huelva. Se propone la **realización de estos tipos de estudios en las poblaciones de las áreas industriales de Bailén y Campo de Gibraltar**, los cuales servirán en la validación de modelos de alta resolución de metales (e.g. Ni) con HYSPLIT .

- Conocer los **procesos físico-químicos durante la interacción de MPA de origen industrial y norteafricano** en la ciudad de Huelva. Hasta este momento no se conoce la interacción del efecto acidificante y la capacidad de nucleación heterogénea de metales de origen industrial sobre partículas procedentes del Norte de África. Se estima que el MPA de las intrusiones saharianas neutraliza la atmósfera ácida de origen industrial, sin embargo puede actuar como trampas estabilizadoras de metales (e.g. As), los cuales son conducidos a la ciudad de Huelva y poblaciones metropolitanas.
- Realización de **estudio de especies de As y C en otras estaciones de muestreo** de la provincia de Huelva (e.g. Matalascañas) con objeto de evaluar el área de impacto de las emisiones industriales mediante la comparación de las concentraciones obtenidas en la ciudad y en entornos rurales como El Arenosillo o la estación del CIECEM (Matalascañas).
- **Aplicación de trazadores isotópicos sobre el origen del MPA de tipo natural (isótopos Sr, Nd y U-Th) y antropogenico (e.g. isótopos de Pb)**, con objeto de profundizar en el origen del MPA y su contribución en las zonas de estudio.
- Aplicación de otros **modelos de contribución de fuentes como Chemical Mass Balance (CMB)** que permitirían una mayor individualización de un mayor número de fuentes para lo que es necesario la determinación más exhaustiva de los perfiles químicos de las fuentes de MPA de origen antrópico y natural en la zona de estudio También se estudiará la contribución de fuentes en otros parámetros de aerosoles como puede ser el número de partículas.
- Utilización del **modelo HYSPLIT a alta resolución horario-temporal** con objeto de conocer la dispersión de metales de interés ambiental en zonas industriales (e.g. As, V, Ni).
- Desarrollar **ensayos de laboratorio de tipo microbiológico y ensayos con animales** que permitan evaluar la toxicidad del enriquecimiento en metales en la zona de estudio. La mayor parte de los elementos analizados no se encuentran legislados de forma

individual ni conjunta. Tampoco se tiene conocimiento del impacto de altas concentraciones de metales de forma puntual en vez de bajas de forma continua a lo largo de un año de muestreo.

10.- BIBLIOGRAFÍA

- Adame J.A., 2005. Caracterización y comportamiento del ozono superficial en la provincia de Huelva. Tesis Doctoral. Universidad de Huelva, 291pp.
- Adame J.A., Bolivar J.P., de la Morena B.A., 2009. Surface ozone measurements in the southwest of the Iberian Peninsula (Huelva, Spain). *Environmental Science & Pollution Research*. doi:10.1007/s11356-008-0098-9.
- AIQB, 2007. Asociación de Industrias Químicas y Básicas de Huelva, Informe de sostenibilidad. (http://www.aiqb.es/files/informes_otros/DIR_sostenibilidad_2007/informe_aiqb_07_07_08.pdf).
- AIQB-AGI, 2007. Informe para la Asociación de Industrias Químicas y Básicas de Huelva. Las Concentraciones Industriales de Huelva y el Campo de Gibraltar y su incidencia en la economía ndaluza. (http://www.aiqb.es/files/informes_otros/DIR_AUCUKE31191Y31HBUX5G/InformeAGIAIQBCompleto.pdf).
- Alastuey A., Querol X., Plana F., Viana M., Sánchez de la Campa A., de la Rosa J., 2006. Identification and chemical characterization of industrial particulate matter sources in Southwest Spain. *Journal of Air Waste Management*, 56, 993–1006.
- Alfaro S.C., Gaudichet A., Gomes L. and Maillé M., 1998. Mineral aerosol production by wind erosion: Aerosol particle sizes and binding energies. *Geophysical Research Letters*, 25, 991-994.
- Amato F., Pandolfi M., Escrig A., Querol X., Alastuey A., Pey J., Perez N., Hopke P.K., 2009a. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmospheric Environment*, 43, 2770-2780.
- Amato F., Pandolfi M., Viana M., Querol X., Alastuey A., Moreno T., 2009b. Spatial and chemical patterns of PM₁₀ in road dust deposited in urban environment. *Atmospheric Environment*, 43, 1650-1659.
- Analitis, A., Katsouyanni, K., Dimakopoulou, K., Samoli, E., Nikoloulopoulos, A.K., Petasakis, Y., Touloumi, G., Schwartz, J., Anderson, H.R., Cambra, K., 2006. Short-term effects of ambient particles on cardiovascular and respiratory mortality. *Epidemiology* 17, 230-233.

- Ballester F., Tenías J.M., Quénel F.Y., Pérez-Hoyos S., 1999. Efectos de contaminación atmosférica sobre la salud: una introducción. *Revista Española de Salud Pública*, 73, 109pp.
- Boyce S. G., 1954. The salt spray community. *Ecological Monographs*, 24, 29-67.
- Boyce S.G., 1951. Sources of atmospheric salts. *Science*, 113, 620-621.
- Cachier H., Bremond M.P., Buat-Menard P., 1989. Carbonaceous aerosols from different tropical biomass burning sources. *Nature*, 340, 371–373.
- Cachorro V. E., Toledano C., Vergaz R., de Frutos A.M., Sorribas M., Vilaplana J.M., de la Morena B.A., 2005. The PHOTONS-AERONET Network Stations in Spain. *Recent Advances in Multidisciplinary Applied Physics*, 173-177.
- Chester R., 2003. *Marine Geochemistry*. 2nd Blackwell Edition. 506 pp.
- Chiari M., Del Carmine P., García Orellana I., Lucarelli F., Nava S., Paperetti L., 2006a. Hourly elemental composition and source identification of fine and coarse PM10 in Italian urban area stressed by many industrial activities. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B* 249, 584–587.
- Chiari M., Lucarelli F., Migliori A., Nava S., Valli G., Vecchi R., Garcia Orellana I., Mazzei F., 2006b. Pixe análisis of PM10-2.5 and PM2.5 with hourly resolution from Michelozzo's Courtyard in Palazzo Vecchio (Florence, Italy). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B* 249, 552–555.
- CSIC, 2004. 2º Informe, Plan de Calidad Ambiental del Campo de Gibraltar.
- Dockery D.W., Pope C.A., Spengler J.D., Ware J.H., Fay M.E., Ferris B.G., Speizer F.E., 1994. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New England Journal of Medicine*, 329, 1753-1759
- Dockery D., Pope A., 1996. Epidemiology of acute health effects: summary of time-series studies. *Particles in Our Air: Concentration and Health Effects*. Harvard University Press, Cambridge, MA, USA, 123-147.
- Draxler R.R., Rolph G.D., 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>).
- Draxler R.R., 1995. Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories, Version 3.2, NOAA.
- Duker A.A., Carranza E.J.M., Hale M., 2005. Arsenic geochemistry and health. *Environment International*, 31, 631–641.
- Durant A.J., Bonadonna C., Horwell C.J., 2010. Atmospheric and Environmental Impacts of volcanic particulates. *Elements*, 6, Number 4.

- EC 6771/11, 2011. Commission Staff Working Paper establishing guidelines for demonstration and subtraction of exceedances attributable to natural sources under the Directive 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe. 18 February 2011. (<http://register.consilium.europa.eu/pdf/en/11/st06/st06771.en11.pdf>).
- EPA, 1979. US EPA 1979. Revised evaluation of health effects associated with carbon monoxide exposure: an addendum to the 1979 air quality criteria document for carbon monoxide. US EPA, Research Triangle Park, NC EPA Pub No. – 600/8 83-033 a.
- EPA, 2004. US. EPA. Air Quality Criteria for Particulate Matter (Final Report, Oct 2004). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA 600/P-99/002aF-bF, 2004.
- Ernie R. L., Stephen E.S., 2004. Sea Salt Aerosol Production, Mechanisms, Methods, Measurements. Geophysical Monograph, 152. American Geophysical Union, Washington, DC.
- Escudero M., Querol X., Pey J., Alastuey A., Perez N., Ferreira F., Alonso S., Rodriguez S., Cuevas E., 2007. A methodology for the quantification of the net African dust load in air quality monitoring networks. *Atmospheric Environment*, 41, 5516-5524.
- EU, 1999. 1999/30/EC Council Directive relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. *Official Journal L 163*, 29/06/1999 P. 0041 – 0060.
- EU, 2004. 2004/107/EC Council Directive relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Official Journal L 023*, 26/01/2005 P. 0003 – 0016.
- EU, 2008. 2008/50/EC Council Directive on ambient air quality and cleaner air for Europe. *Official Journal L 152*, 11/06/2008 P. 0001 – 0044.
- Farinha M.M., Slejkovec Z., Van Elteren J.T., Wolterbeek H. Th., Freitas M.C., 2004. Arsenic speciation in coarse and fine airborne particles. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 49, 343-353.
- Fehsenfeld F., Calvert J., Fall R., Goldan P., Guenther A.B., Herwitz C.N., Lamb B., Lin S., Trainer M., Westberg H., Zimmerman P., 1992. Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Global biogeochemical Cycles*, 6, 389-430.
- Fernández-Camacho R., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A.M., González-Castanedo Y., Alastuey A., Querol X., Rodríguez S., 2010. Geochemical characterization of Cu-smelter emission plumes with impact in an urban area of SW Spain. *Atmospheric Research*, 96, 590-601.
- Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N., 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications*. Academic Press. 969pp.
- 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.

- Gómez-Ariza J.L., Sánchez-Rodas D., Giráldez I., Morales E., 2000. A comparison between ICP-MS and AFS detection for arsenic speciation in environmental samples. *Talanta*, 51, 257–268.
- González I., Aparicio P., Galán E., Fabbri B., 2002. A proposal for reducing F and Cl emission in the brick industry using new formulations. *Applied Clay Science*, 22, 1-7.
- Harris J., 1992. An analysis of 5-day midtropospheric flux patterns for the South Pole: 1985–1989. *Tellus*, 44, 409-421.
- Harrison R.M., Pio C.A., 1983a. Size differentiated composition of inorganic aerosol of both marine and continental polluted origin. *Atmospheric Environment*, 17, 1733-1738.
- Harrison, R.M., Pio, C.A., 1983b. A comparative study of the ionic composition of rainwater and atmospheric aerosols: Implications for the mechanism of acidification of rainwater. *Atmospheric Environment*, 17, 2539-2543.
- Harrison R.M., Msibi I.M., 1994. Validation of techniques for fast response measurement of HNO₃ and NH₃ and determination of the [NH₃] [HNO₃] concentration product. *Atmospheric Environment*, 28, 247-255.
- Hayes R.B., 1997. The carcinogenicity of metals in humans. *Cancer Causes and Control*, 8, 371–385.
- Hermosin B., Saiz-Jimenez C., 2000. Characterization of the organic compounds deposited on monument surfaces. *Fresenius' Environ*, 9, 322-327.
- Hobbs P. V., 2000. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Cambridge University Press., 93.
- Houghton J.T., Jenkins G.J., Ephraums J.J., 1990. *Climate change: the IPCC scientific assessment*. Cambridge, MA: Cambridge University Press. 55pp.
- Husain L., Dutkiewicz V.A., Khan A.J., Ghauri B.M., 2007. Characterization of carbonaceous aerosols in urban air. *Atmospheric Environment*, 41, 6872–6883.
- INE, 2007. Instituto Nacional de Estadística (<http://www.ine.es/>).
- IPCC, 2001. Intergovernmental Panel on Climate Change. Houghton J.T. Ding, Y., Griggs D.J., Noguer M., Van der Linden, P.J., Xiaosu D. Cambridge University Press, United Kingdom.
- IPCC, 2007. *Climate change 2007: the physical science basis*. In: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. (Eds.), *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- Kallos G., Kotroni V., Lagouvardos K., 1997. The regional weather forecasting system.

- Khokhar M.F., Platt U., Wagner T., 2008. Temporal trends of anthropogenic SO₂ emitted by non-ferrous metal smelters in Peru and Russia estimated from Satellite observations. *Atmospheric Chemistry And Physics Discussions*, 8, 17393-17422.
- Kim E., Hopke P.K., 2008. Source characterization of ambient fine particles at multiple sites in the Seattle area. *Atmospheric Environment*, 42, 6047–6056.
- Kitto M.E., Anderson D., Gordon G., Olmez I., 1992. Rare earth distributions in catalysts and airborne particles. *Environment Science & Technology*, 26, 1368–1375.
- Kulkarni P., Chellam S., Fraser M.P., 2006. Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX. *Atmospheric Environment*, 40, 508-520.
- Lonati G., Ozgen S., Giugliano M., 2007. Primary and secondary carbonaceous species in PM_{2.5} samples in Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 41, 4599–4610.
- Malm W.C., Sisler J.F., Huffman D., Eldred R.A., Cahill T.A., 1994. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States. *Journal of Geophysical Research*, 99,1347-1370.
- Mészáros E., 1999. Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry. Akadémiai Kiado, Budapest.
- Minguillón M.C., Querol X., Alastuey A., Monfort E., Mantilla E., Sanz M.J., Sanz F., Roig A., Renau A., Felis, C., Miró J.V., Artiñano B., 2007. PM₁₀ speciation and determination of air quality target levels. A case study in a highly industrialized area of Spain. *The Science of the Total Environment*, 372, 382–396.
- Minguillón M.C., Monfort E., Querol X., Alastuey A., Celades I., Miró J.V., 2009. Effect of ceramic industrial particulate emission control on key components of ambient PM₁₀. *Journal of Environmental Management*, 90, 2558–2567.
- Mogo S.I., 2005. Técnicas ópticas para la medida de absorción por aerosoles atmosféricos, ejemplos de aplicación. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid, 173pp.
- Moreno T., Querol X., Alastuey A., Viana M., Salvador P., Sánchez de la Campa A., Artiñano B., de la Rosa J., Gibbons W., 2006. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Environment*, 40, 6791-6803.
- Moreno T., Alastuey A., Querol X., Font O., Gibbons W., 2007. The identification of metallic elements in airborne particulate matter derived from fossil fuels at Puertollano, Spain. *International. Journal of Coal Geology*, 71, 122-128.
- Moreno T., Querol X., Alastuey A., Gibbons W., 2008a. Identification of FCC refinery atmospheric pollution events using lanthanoid and vanadium bearing aerosols. *Atmospheric Environment*, 42, 7851–7861.

- Moreno T., Querol X., Alastuey A., Pey J., Minguillón M.C., Pérez N., 2008b. Lanthanoid geochemistry of urban atmospheric particulate matter. *Environmental Science Technology*, 42, 6502–6507.
- Moreno T., Querol X., Alastuey A., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A.M., Minguillón M., Pandolfi M., González-Castanedo Y., Monfort E., Gibbons W., 2010. Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air. *Science of the Total Environment*, 408, 4569-4579.
- MMA, 2006. Querol X., Alastuey A., Moreno T., Viana M.M., Castillo S., Pey J., Rodríguez S., Cristóbal A., Jiménez S., Pallarés M., de la Rosa J., Artiñano B., Salvador P., Sánchez M., García dos Santos S., Herce Garraleta M.D., Fernández-Patier R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillón M. C., Monfort E., Sanz M.J., Polomo-Marín R., Pinilla-Gil E., Cuevas E. *Material particulado en España: Niveles, Composición y Contribución de Fuentes*. Ministerio de Medio Ambiente.
- Muller G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2, 108–118.
- Na K., Sawant A.A., Song C., Cocker D.R., 2004. Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California. *Atmospheric Environment*, 38, 1345–1355.
- Oliveira V., Gómez-Ariza J.L., Sánchez-Rodas D., 2005. Extraction procedures for chemical speciation of arsenic in atmospheric total suspended particles. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 382, 335–340.
- Oliveira V., 2006. Especiación de arsénico en muestras medioambientales y alimenticias mediante acoplamiento HPLC-UV-HG-AFS. Tesis Doctoral. Universidad de Huelva, 244pp.
- Olmez I., Gordon G.E., 1985. Rare earths: atmospheric signatures for oil-fired power plants and refineries. *Science*, 6, 966–968.
- Osan J., Torok S., Fekete J., Rindby A., 2000. Case study of the emissions from a heavy-oil-fueled Hungarian power plant. *Energy and Fuels*, 14, 983–986.
- Paatero P., Tapper U., 1994. Positive matrix factorization: a nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5, 111–126.
- Paatero P., 1997. Least square formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 3, 23–35.
- Pandolfi M., Gonzalez-Catanedo Y., Alastuey A., de la Rosa J.D., Mantilla E., Querol X., Pey J., Amato F., Moreno T. Source apportionment of PM10 and PM2.5 at multiple sites in the Strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. *Environmental Science Pollution Research*, 18, 260-269.
- Park R.J., Jacob D.J., Chin M., Martin R.V., 2003. Sources of carbonaceous aerosols over the United States and implications for natural visibility. *Journal of Geophysical Research*, 108, 4355.

- Park S.S., Ondov J.M., Harrison D., Nair N.P., 2005. Seasonal and shorter-term variations in particulate atmospheric nitrate in Baltimore. *Atmospheric Environment*, 39, 2011-2020.
- Pershagen G., Lind B., Bjorklund N.E., 1982. Lung retention and toxicity of some inorganic arsenic compounds. *Environmental Research*, 29, 425-434.
- Pey J., Querol X., de la Rosa J., González-Castanedo Y., Alastuey A., Gangoiti G., Sánchez de la Campa A., Alados-Arboledas L., Sorribas M., Pio C., Cachorro V, Piñeiro M., López-Mahía P., García-Gacio D., 2008. Characterization of a long range transport pollution episode affecting PM in SW Spain. *Journal of Environmental Monitoring*, 10, 1158-1171.
- Pio C.A., Lopes D.A., 1998. Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 103, 25263-25272.
- Plan de Mejora de Calidad de Aire de Bailén, 2006. (http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/web/Bloques_Temáticos/Estrategias_Ambientales/Planes/Prevencion_y_calidad_ambiental/plan_de_calidad_de_bailen/c_r_definitivo_b_3.pdf2006)
- Prospero J.M., 1999. Long range transport of mineral dust in the global atmosphere: impact of African dust on the environment of the south-eastern United States. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 3396-3403.
- PRTR-España, 2007. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (<http://www.prtr.es/>).
- Pryor S., Steyn D., 1994. Visibility and ambient aerosols in southwestern British Columbia during REVEAL (Regional Visibility Experimental Assessment in the Lower Fraser Valley): application of analytical techniques for source apportionment and related visibility impacts of the REVEAL fine particulate optical and scene data. Victoria, BC, Canada: British Columbia Ministry of Environment, Lands and Parks. Available from: NTIS, Springfield, VA; MIC-96-00314/INS.
- Puxbaum H., König G., 1997. Observation of dipropenyl disulfide and other organic sulfur compounds in the atmosphere of a beech forest with *Allium ursinum* ground cover. *Atmospheric Environment*, 31, 291-294.
- Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Plana F., Puigcercas J.A., Ruiz C.R., Mantilla E., Juan R., 1998a. Seasonal evolution of atmospheric suspended particles around a coal-fired power chemical characterization. *Atmospheric Environment*, 32, 4, 719-731.
- Querol X, Alastuey A., Lopez-Soler A., Plana F., Mesas A., Ortiz L., Alzaga R., Bayona J.M., de la Rosa J. D., 1999. Physico-chemical characterisation of atmospheric aerosols in a rural area affected by the aznalcollar toxic spill, South-west Spain during the soil reclamation activities. *Science of the Total Environment*, 242, 89-104.
- Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Feliciá P., 2000. Levels and chemistry of atmospheric particulates induced by a spill of heavy metal mining wastes in the Doñana area, Southwest Spain. *Atmospheric Environment*, 34, 239-253.

- Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Plana F., Ruiz C.R., Cots N., Massagué G., Puig O., 2001. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan Area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35, 6407–6419.
- Querol X., Alastuey A., de la Rosa J.D., Sánchez de la Campa A., Plana F., Ruiz C.R., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment*, 36, 3113–3125.
- Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artiñano B., Salvador P., Mantilla E., García do Santos S., Fernández Patier R., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Menéndez M., Gil Ibarquichi J.I., 2004a. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *The Science of the Total Environment* 334–335, 59–376.
- Querol X., Alastuey A., Ruiz C.R., Artiñano B., Hansson H.C., Harrison R.M., Buringh E., ten Brink H.M., Lutz M., Bruckmann P., Straehl P., Schneider J., 2004b. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. *Atmospheric Environment*, 38, 6547–6555.
- Querol X., Alastuey A., Viana M.M., Rodríguez S., Artiñano B., Salvador P., García do Santos S., Fernandez Patier R., Ruiz C.R., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Menendez M., Gil J.I., 2004c. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. *Journal of Aerosol Science*, 35, 1151–1172.
- Querol X., Alastuey A., Pey J., Escudero M., Castillo S., González-Ortiz A. Pallarés M., Jiménez S., Cristóbal A., Ferreira F., Marqués F., Monjardino J., Cuevas E., Alonso S., Artiñano B., Salvador P., de la Rosa J., 2006. Procedimiento para la identificación de episodios naturales de PM10 y PM2.5, y la demostración de causa en lo referente a las superaciones del valor límite diario de PM10. Revisado enero de 2010. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, Spain. S.G. de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial (Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental, DGCEA) and Ministério do Ambiente, Ordenamento DO Território e Desenvolvimento Regional, Portugal Agência Portuguesa do Ambiente, 32 pp. (www.marm.es/es/calidad-y-evaluación-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/ Metodología).
- Querol X., Minguillón M.C., Alastuey A., Monfort E., Mantilla E., Sanz M.J., Sanz F., Roig A., Renau A., Felis C., Miró J.V., Artiñano B., 2007a. Impact of the implementation of PM abatement technology on the ambient air levels of metals in a highly industrialised area. *Atmospheric Environment*, 41, 1026–1040.
- Querol X., Viana M., Alastuey A., Amato F., Moreno T., Castillo S., Pey J., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Artinano B., Salvador P., Garcia Dos Santos S., Fernandez-Patier R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillon M.C., Monfort E., Gil J.I., Inza A., Ortega L.A., Santamaria J.M., Zabalza J., 2007b. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*, 41, 7219–7231.
- Querol X., Alastuey A., Moreno T., Viana M.M., Castillo S., Pey J., Rodríguez S., Artiñano B., Salvador P., Sánchez M., Garcia Dos Santos S., Herce Garraleta M.D., Fernandez-Patier R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillón M.C., Monfort E., Sanz M.J., Palomo-Marín R., Pinilla-Gil E., Cuevas E., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., 2008. Spatial and

- temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999–2005. *Atmospheric Environment*, 42, 3964–3979.
- RENPA, 2007. Red de Espacios Naturales de Andalucía. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía.
- Richardson J.T., 1989. *Principles of Catalyst Development*. Plenum Press, New York.
- Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Kallos G., Kakaliagou O., 2001. Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, 35, 2433-2447.
- Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Mantilla E., 2002. Origin of high summer PM10 and TSP concentrations at rural sites in Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, 36, 3101-3112.
- Roy P., Saha A., 2002. Metabolism and toxicity of arsenic: a human carcinogen. *Science*, 82 , 38–45.
- Rudnick RL, Gao S., 2004. Composition of the continental crust. In: Holland HD, Turekian KK, editors. *Treatise on Geochemistry*, 3. Amsterdam. Elsevier; 1-64.
- Sánchez de la Campa A.M., 2004. *Geoquímica del material particulado atmosférico de Huelva, SW de España*. Tesis Doctoral. Departamento de Geología. Universidad de Huelva, 283pp.
- Sánchez de la Campa A., de la Rosa J., Querol X., Alastuey A., Mantilla E., 2007. Geochemistry and origin of PM10 at rural background site in South-Western Spain. *Environmental Research*, 103, 305-316.
- Sánchez de la Campa A.M., de la Rosa J.D., Sánchez Rodas D., Oliveira V., Querol X., Alastuey A., Gómez Ariza J.L., 2008. Arsenic speciation study of PM2.5 in an urban area near a copper smelter. *Atmospheric Environment*, 42, 6487-6495.
- Sánchez de la Campa A.M., Pio C., de la Rosa J.D., Querol X., Alastuey A., González-Castanedo Y., 2009. Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Doñana National Park (SW Spain). *Environmental Research*, 109, 671–681.
- Sánchez de la Campa. AM, de la Rosa, J.D., González-Castanedo Y., Fernández Camacho R. Alastuey A., Querol X., Pio C., 2010. Assessment of the impact on the PM10 and PM2.5 level and chemical composition due to ceramic industries of bricks in Bailén (South of Spain). *Atmospheric Research*, 96, 633-644.
- Sanchez-Rodas D., Sanchez de la Campa A.M., de la Rosa J.D., Oliveira V., Gomez-Ariza J.L., Querol X., Alastuey A., 2007. Arsenic speciation of atmospheric particulate matter PM10 in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Chemosphere*, 66, 1485-93.
- Seinfeld J.H., Pandis Y, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*. John Wiley y Sons, Inc., 1323 pp.
- Slejkovec Z., Salma I, Van Elteren J.T., Zemple'n-Papp E., 2000. Speciation of arsenic in coarse and fine urban aerosols using sequential extraction combined with liquid

chromatography and atomic fluorescence detection. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 366, 830–834.

Stelson A.W., Seinfeld J.H., 1982. Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmospheric Environment*, 16, 983-992.

Schwartz J., 1994. What are people dying og on high air pollution days?. *Environmental Research*, 64, 26-35.

Thomaidis N.S, Bakeas E.B., Siskos P.A., 2003. Characterization of lead, cadmium, arsenic and nickel in PM2.5 particles in the Athens Atmosphere, Greece. *Chemosphere*, 52, 959-966.

Usero J., Gracia I., 1987a. Atmospheric concentration of metals and total suspended particulates in the 'Campo de Gibraltar' region, Spain. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 30, 87-95.

Usero J., Gracia I., 1987b. A quantitative determination of atmospheric deposition sources in the 'Campo de Gibraltar' region, using factor analysis and chemical element balance. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 30, 83-93.

Valdés R., 1995. Caracterización de las partículas emitidas a la atmósfera por las principales industrias del Campo de Gibraltar. Universidad de Cádiz. Tesis Doctoral.270pp.

Vergaz R., 2001 Propiedades ópticas de los aerosoles atmosféricos. Caracterización del Área del Golfo de Cádiz. Tesis doctoral, Departamento de Óptica y Física Aplicada, Universidad de Valladolid. 310pp.

Viana M., Kuhlbusch T.A.J., Querol X., Alastuey A., Harrison R.M., Hopke P.K., Winiwarter W., Vallius M., Szidat S., Prévôt A.S.H., Hueglin C., Bloemen H., Whalin P., Vecchi R., Miranda A.I., Kasper-Giebl A., Maenhaut W, Hitzenger R., 2008. Source apportioment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science*, 39, 827-849.

Viraraghavan T., Jin Y.C., Tonita P.M., 1992. Arsenic in water supplies. *International Journal of Environmental Studies*, 41, 159-167.

Wall S.M., John W., Ondo J.L., 1988. Measurement of aerosol size distribution for nitrate and major ionic species. *Atmospheric Environment*, 22, 1649-1656.

Whitby K.T., 1973. On the multimodal nature of atmospheric aerosols size distributions. VII International Conference on Nucleation. Lonnggrad, U.S.S.R.

Whitby K.T., 1978. The physical characteristics of sulphur aerosols. *Atmospheric Environment*, 12, 135-159.

WHO (World Health Organization), 2001. Air Quality Guidelines for Europe, second ed. WHO Regional Publications, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.

WHO (World Health Organization), 2006. Regional risks of particulate matter from long range transboundary air pollution. World Health Organization.

-
- Woodcock A.H., 1948. Note concerning human respiratory irritation associated with high concentrations of plankton and mass mortality of marine organisms. *Journal of Marine Research*, 7, 56-62.
- Woodcock A.H., 1953. Salt Nuclei in marine air as a function of altitude and wind force. *Journal of Meteorology*, 10, 362-371.
- Woodcock A.H., 1972. Smaller salt particles in oceanic air and bubble behaviour in the sea. *Journal of Geophysical Research*, 77, 362-371.
- Xuan J., Sokolik I.N., 2002. Characterisation of Sources and Emissions Rates of Mineral Dust of Northern China. *Atmospheric Environment*, 36, 4863-4876.
- Yang F., He K.F., Ye B., Chen X., Chan L., Cadle S.H., Chan T., Mulawa P.A., 2005. One-year record of organic and elemental carbon in fine particles in downtown Beijing and Shanghai. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 5, 217-24.
- Yaqin J., Yinchang F., Jianhui W., Tan Z., Zhipeng B., Chiqing D., 2008. Using geoaccumulation index to study source profiles of soil dust in China. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 571-578.
- Zappia G., Sabbioni C., Riontino C., Gobbi G., Favoni O., 1998. Exposure tests of building materials in urban atmosphere. *Science Total Environment*, 224, 235-244.

ANEXOS

ANEXO 1: Interpretación de los niveles horarios de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 registrados con el espectrómetro láser GRIMM en Campus (Figura 1), La Línea (Figura 2), Los Barrios (Figura 3) y Bailén (Figura 4) durante el periodo 2006-2007

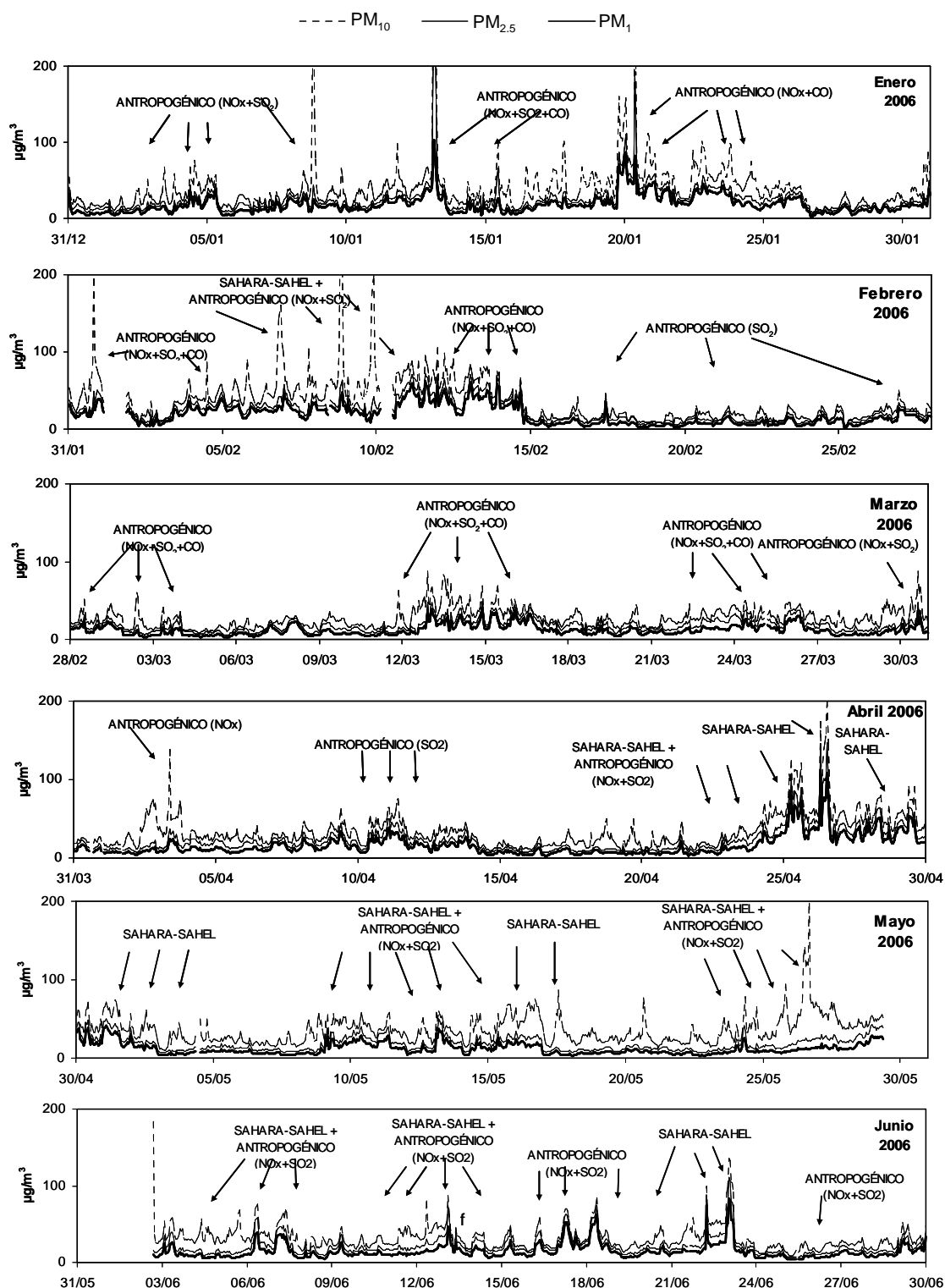


Figura 1.-Series temporales de valores medios horarios de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 en los años 2006 y 2007 en la estación Campus en Huelva. Se indican los eventos antropogénicos y las intrusiones saharianas (Sahara-Sahel). Entre paréntesis se indica si los episodios antropogénicos están relacionados con incrementos de los niveles de SO_2 , y NO_2 .

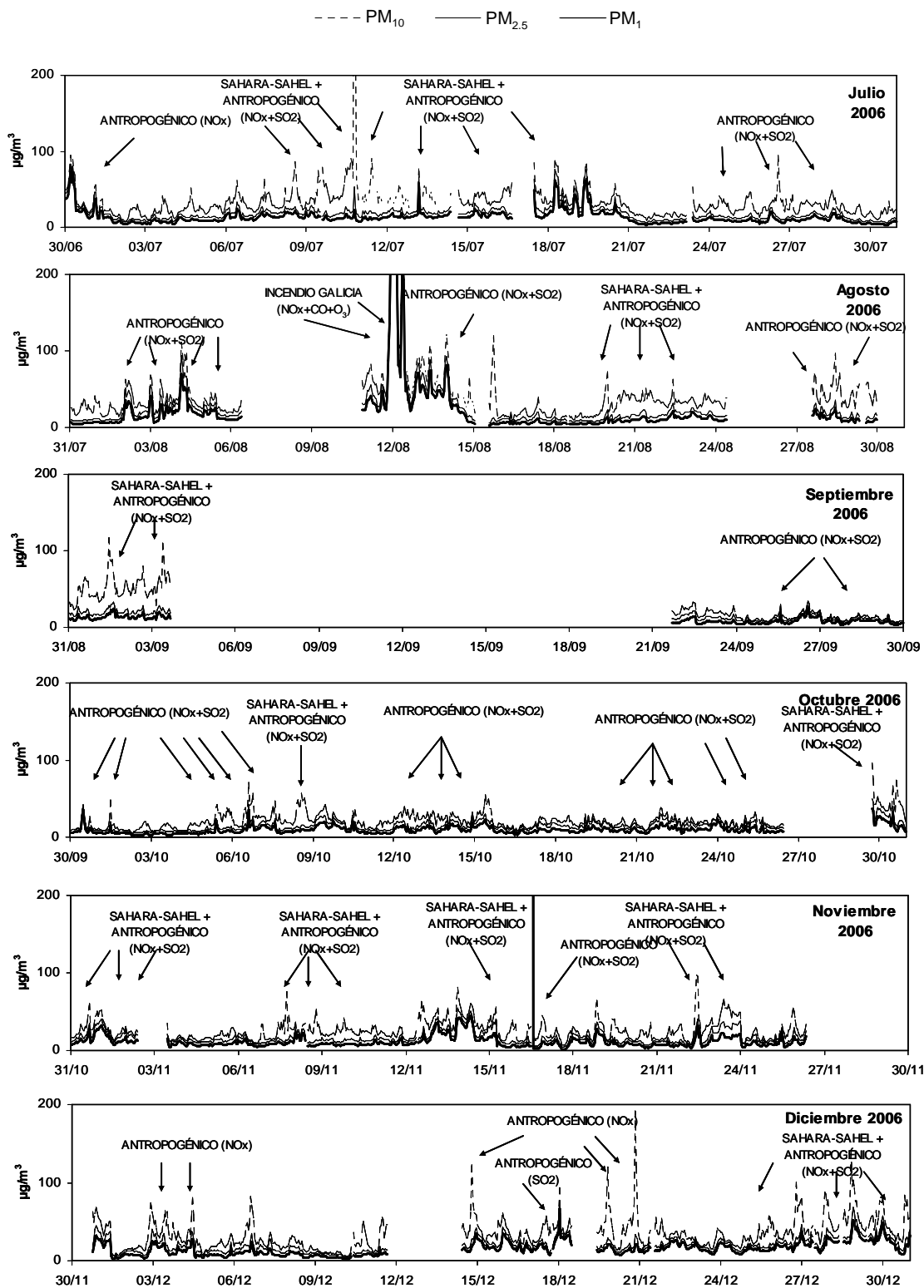


Figura 1 (continuación).-Series temporales de valores medios horarios de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 en los años 2006 y 2007 en la estación Campus en Huelva. Se indican los eventos antropogénicos y las intrusiones saharianas (Sahara-Sahel). Entre paréntesis se indica si los episodios antropogénicos están relacionados con incrementos de los niveles de SO_2 y NO_2 .

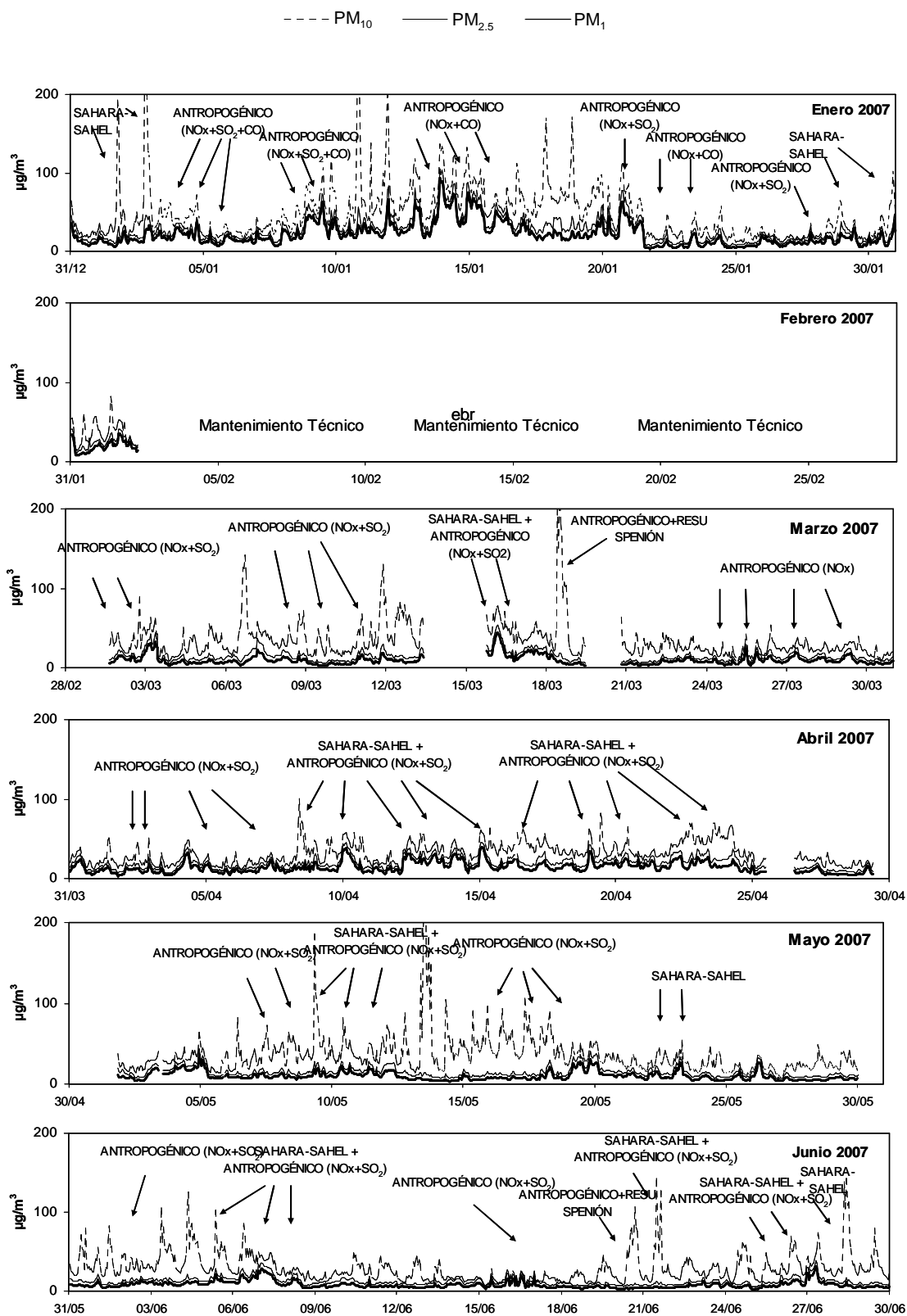


Figura 1 (continuación).-Series temporales de valores medios horarios de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 en los años 2006 y 2007 en la estación Campus en Huelva. Se indican los eventos antropogénicos y las intrusiones saharianas (Sahara-Sahel). Entre paréntesis se indica si los episodios antropogénicos están relacionados con incrementos de los niveles de SO_2 y NO_2 .

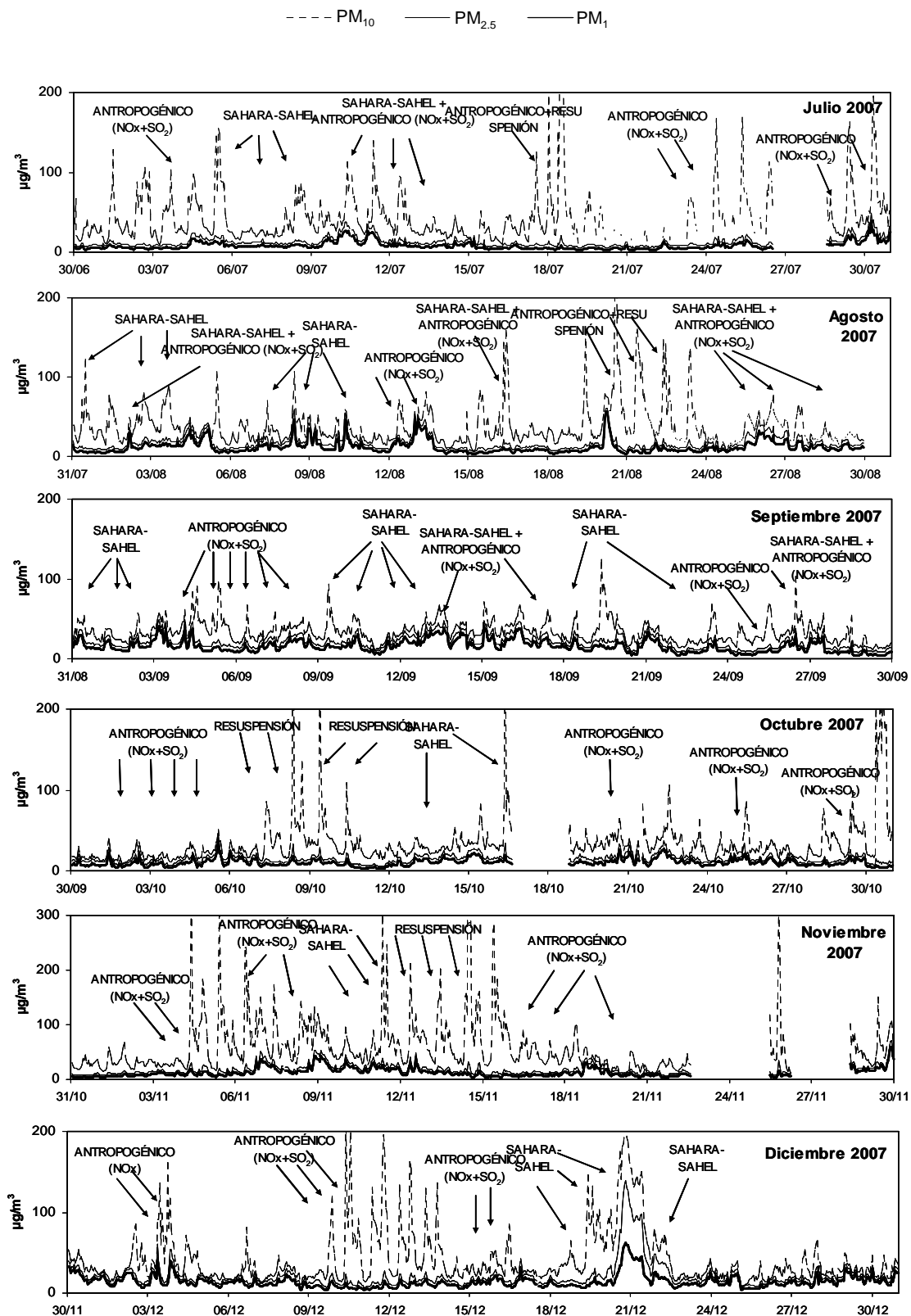


Figura 1 (continuación).-Series temporales de valores medios horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en los años 2006 y 2007 en la estación Campus en Huelva. Se indican los eventos antropogénicos y las intrusiones saharianas (Sahara-Sahel). Entre paréntesis se indica si los episodios antropogénicos están relacionados con incrementos de los niveles de SO₂, y NO₂.

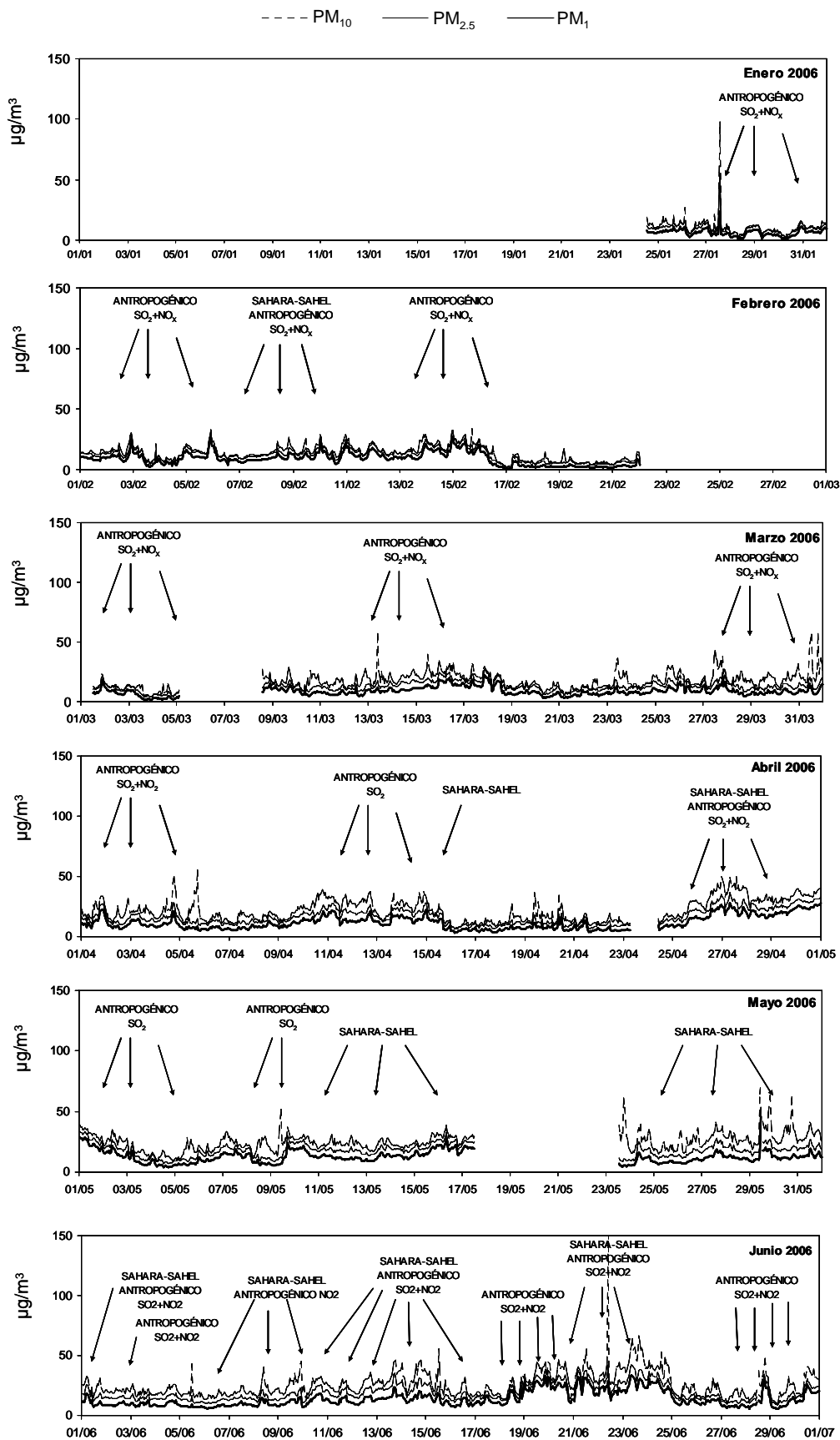


Figura 2.- Series temporales de valores medios horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en los años 2006 y 2007 en la estación La Línea (Campo de Gibraltar). Se indican los eventos antropogénicos y las intrusiones saharianas (Sahara-Sahel). Entre paréntesis se indica si los episodios antropogénicos están relacionados con incrementos de los niveles de SO₂ y NO₂

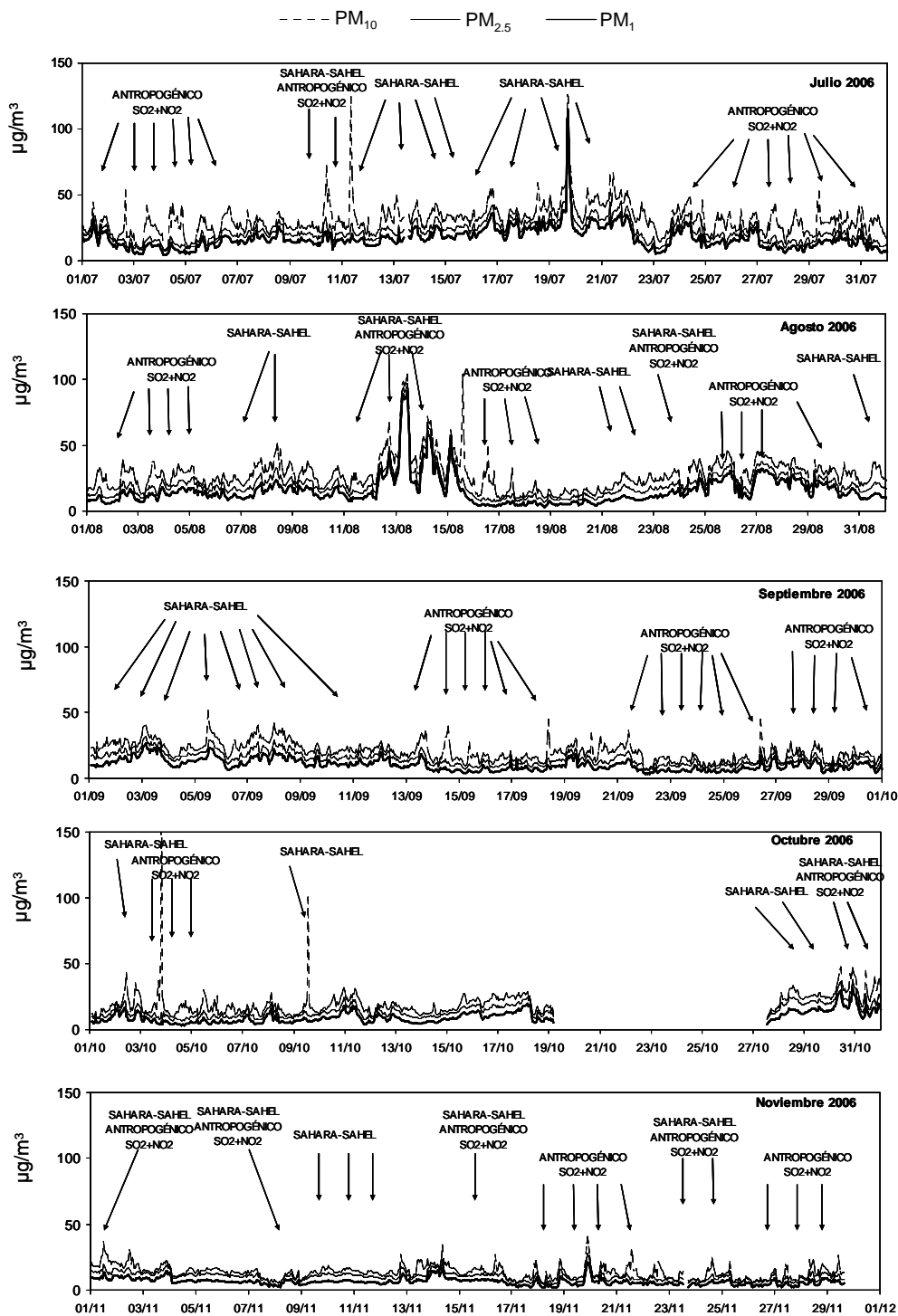


Figura 2 (continuación).-Series temporales de valores medios horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en los años 2006 y 2007 en la estación La Línea (Campo de Gibraltar). Se indican los eventos antropogénicos y las intrusiones saharianas (Sahara-Sahel). Entre paréntesis se indica si los episodios antropogénicos están relacionados con incrementos de los niveles de SO₂ y NO₂

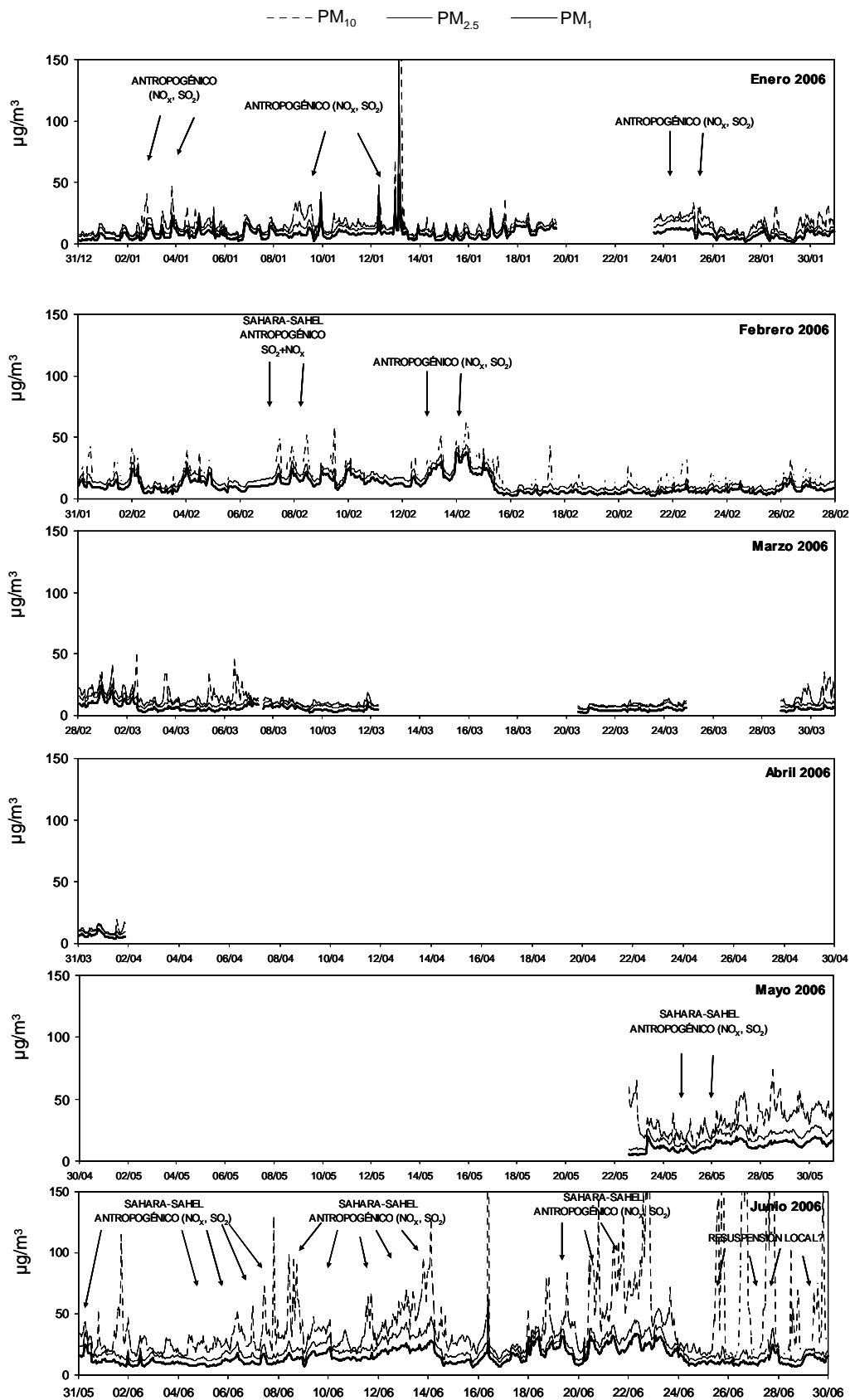


Figura 3.-Series temporales de valores medios horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en los años 2006 y 2007 en la estación Los Barrios (Campo de Gibraltar). Se indican los eventos antropogénicos y las intrusiones saharianas (Sahara-Sahel). Entre paréntesis se indica si los episodios antropogénicos están relacionados con incrementos de los niveles de SO₂ y NO₂

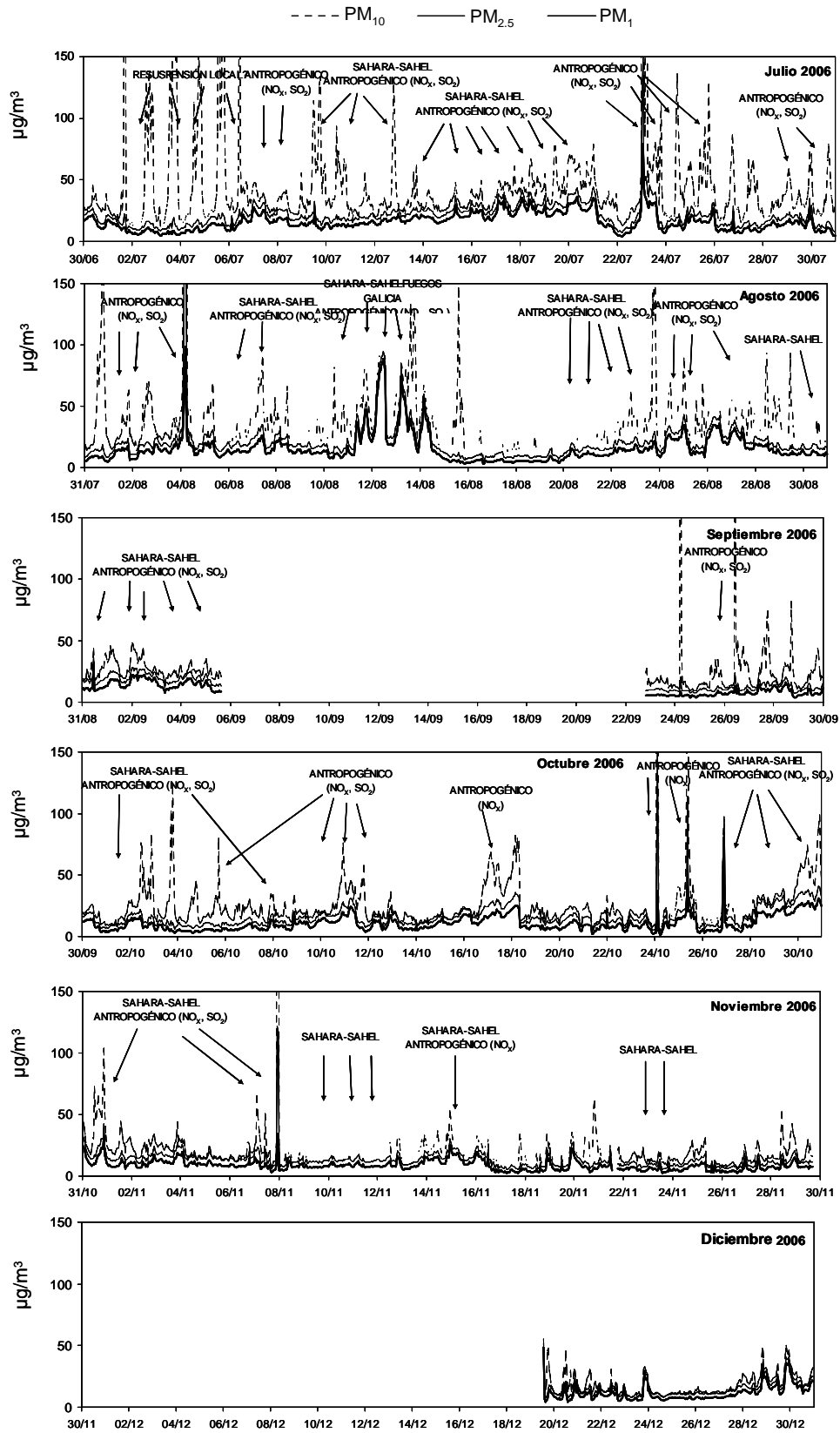


Figura 3 (continuación).-Series temporales de valores medios horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en los años 2006 y 2007 en la estación Los Barrios (Campo de Gibraltar). Se indican los eventos antropogénicos y las intrusiones saharianas (Sahara-Sahel). Entre paréntesis se indica si los episodios antropogénicos están relacionados con incrementos de los niveles de SO₂, y NO₂

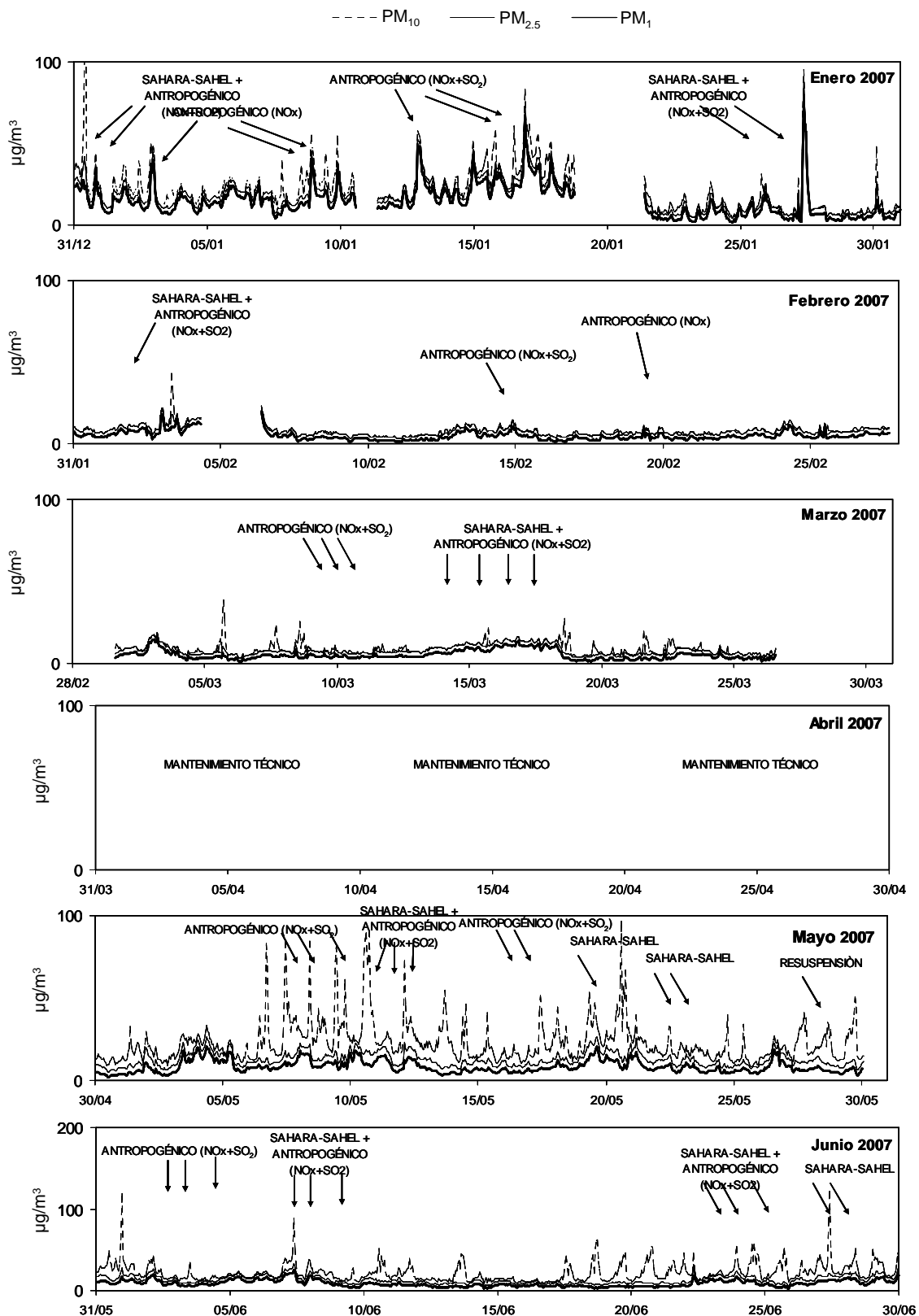


Figura 3 (continuación).-Series temporales de valores medios horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en los años 2006 y 2007 en la estación Los Barrios (Campo de Gibraltar). Se indican los eventos antropogénicos y las intrusiones saharianas (Sahara-Sahel). Entre paréntesis se indica si los episodios antropogénicos están relacionados con incrementos de los niveles de SO₂, y NO₂

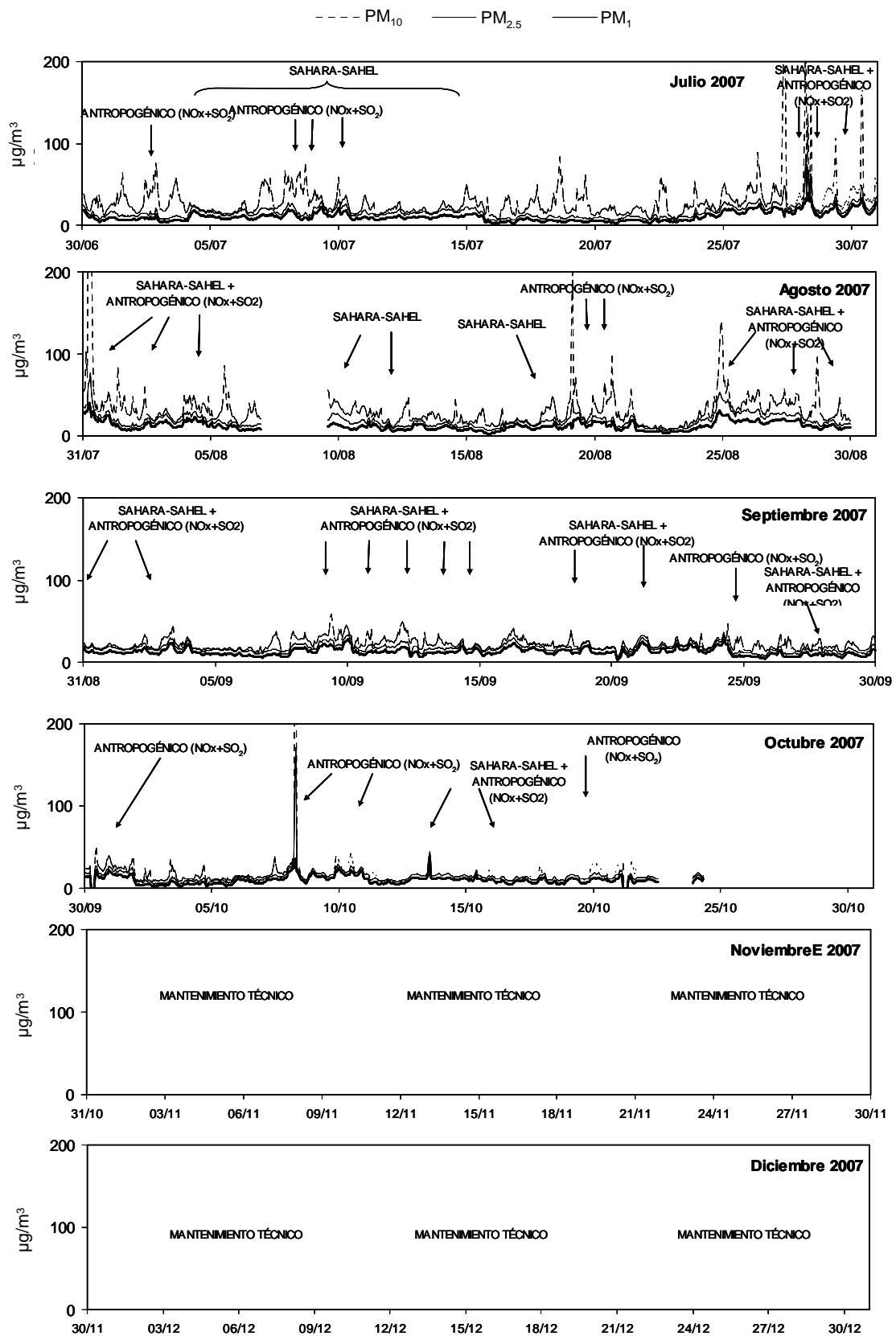


Figura 3 (continuación).-Series temporales de valores medios horarios de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 en los años 2006 y 2007 en la estación Los Barrios (Campo de Gibraltar). Se indican los eventos antropogénicos y las intrusiones saharianas (Sahara-Sahel). Entre paréntesis se indica si los episodios antropogénicos están relacionados con incrementos de los niveles de SO_2 , y NO_2

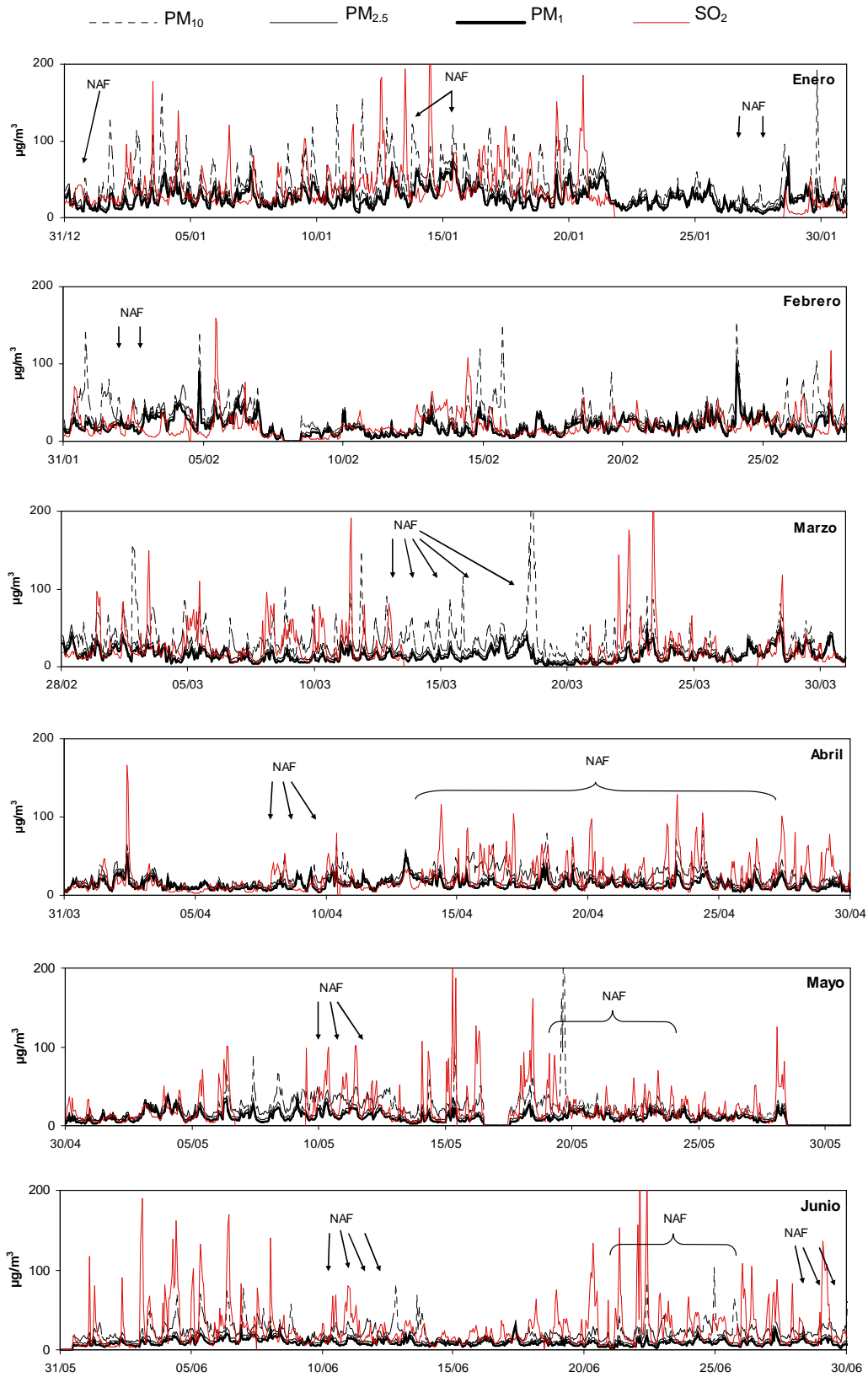


Figura 4.- Series temporales de valores medios horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en el año 2007 en la estación de Bailén. Se indican las intrusiones saharianas (NAF)

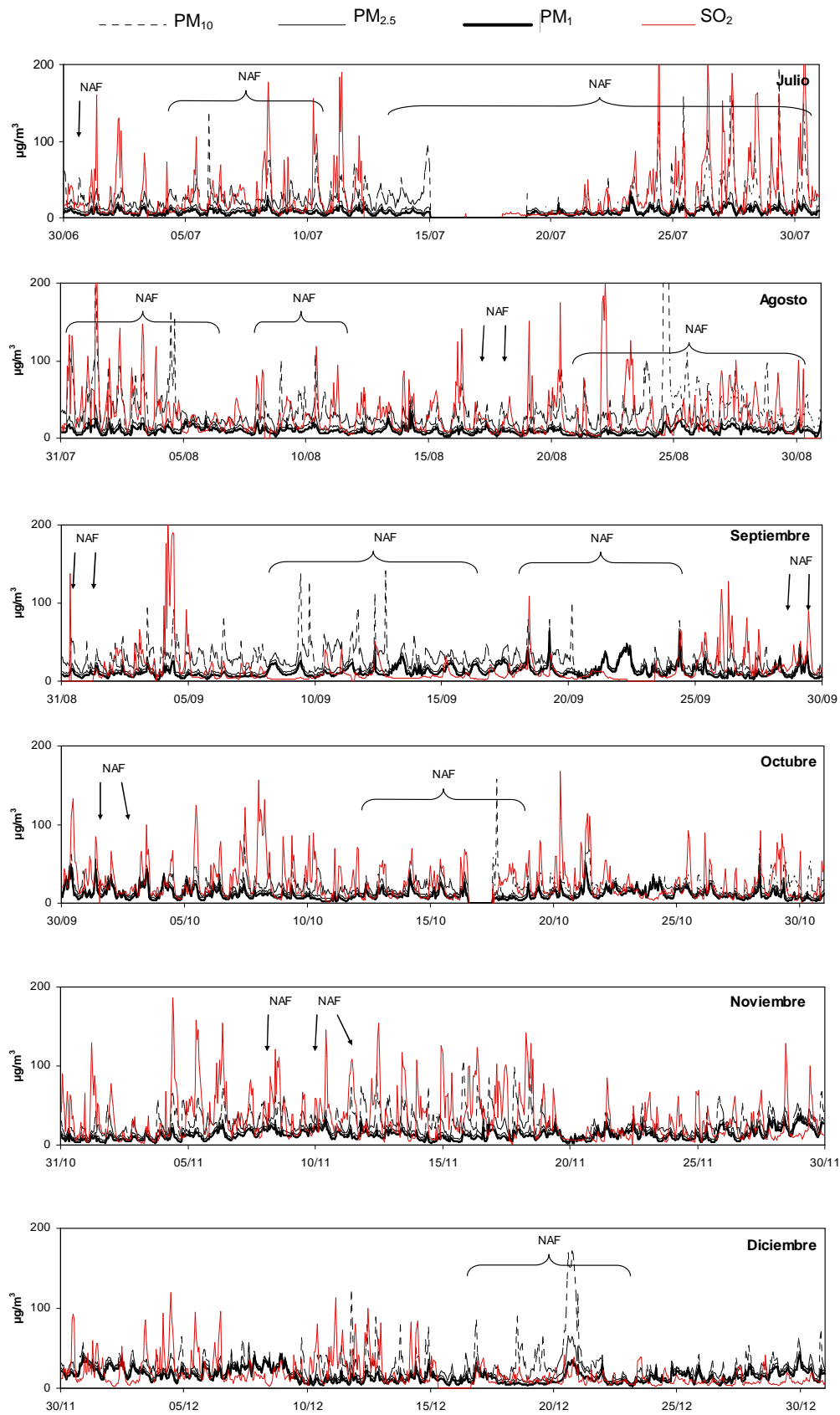


Figura 4 (continuación).-Series temporales de valores medios horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en el año 2007 en la estación de Bailén. Se indican las intrusiones saharianas (NAF)